

Étude du vieillissement de composites renforcés par des fibres naturelles : application bâtiment

Hajer Rabii

▶ To cite this version:

Hajer Rabii. Étude du vieillissement de composites renforcés par des fibres naturelles : application bâtiment. Matériaux. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT: 2016PESC1147. tel-01488060

HAL Id: tel-01488060 https://theses.hal.science/tel-01488060

Submitted on 13 Mar 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Structures et Matériaux

Par

Hajer RABII

ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT DE COMPOSITES RENFORCÉS PAR DES FIBRES NATURELLES : APPLICATION BÂTIMENT

Thèse soutenue publiquement le 25 mars 2016 devant le jury composé de :

M. Christophe BALEY M. Thierry CHAUSSADENT M. Peter DAVIES M. Bruno FAYOLLE Mme. Marielle GUEGUEN MINERBE Mme. Christine LORS Mme. Laetitia VAN SCHOORS Professeur des universités Directeur de recherche Chercheur HDR Professeur des universités Chargée de recherche Professeur des universités Chargée de recherche Rapporteur Directeur de thèse Directeur de thèse Rapporteur Invitée Président du jury Co-Encadrante de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (Ifsttar), dans le Département Comportement Physico-Chimique et Durabilité des Matériaux (CPDM), en collaboration avec le laboratoire Matériaux et Structure (RDT/LCSM) de Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer, (Ifremer). Je remercie d'abord Monsieur Loïc DIVET, chef du département CPDM de m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Je souhaite adresser mes sincères remerciements aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à l'évaluation de cette étude. Je remercie vivement Monsieur Christophe BALEY Professeur à l'Université de Bretagne-Sud et Monsieur Bruno FAYOLLE Maître de Conférences aux Arts & Métiers ParisTech pour le travail et le temps qu'ils ont consacré à la relecture du manuscrit et pour m'avoir transmis leurs remarques pertinentes en tant que rapporteurs. Je tiens à remercier également Madame Christine LORS Professeur des Universités à l'ENSM de Douai pour avoir examiné ce manuscrit et pour son regard critique qui m'a permis de prendre du recul sur mon travail ainsi que pour avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens ensuite à remercier mes deux directeurs de thèse Monsieur Thierry CHAUSSADENT Directeur de recherche à l'Ifsttar pour ses idées pertinentes et Monsieur Peter DAVIES chercheur à l'Ifremer pour avoir encadré cette thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour ses conseils avisés ainsi que ses explications données sans relâche toujours dans la bonne humeur. Je le remercie également pour sa disponibilité et son humilité. J'espère que nous serons de nouveau amenés à travailler ensemble.

J'adresse mes profonds remerciements à mes deux conseillères d'étude, Madame Laetitia VAN SHOORS Chargée de recherche à l'Ifsttar, pour sa grande implication et pour m'avoir transmis de la rigueur scientifique. Laetitia, je te remercie sincèrement pour ton expertise, tes conseils, et les nombreux échanges que nous avons eus, parfois malgré les distances, je te remercie de m'avoir toujours poussée au delà de ce que je pensais être mes limites. Tu as été un véritable exemple d'engagement, de justesse et de responsabilité et je te remercie pour ton honneteté qui m'a permis d'avancer. Je souhaite remercier également Madame Marielle GUEGUEN MINERBE Chargée de recherche à l'Ifsttar pour les échanges intéressants qu'on a pu établir ainsi que pour les nombreuses idées données du début jusqu'à la fin de ma thèse. Ta forte implication lors de nos fréquentes réunions a contribué à la réussite de ce travail et je t'en remercie.

Je souhaiterai également remercier le corps des chercheurs de CPDM qui, par les discussions qu'on a pu établir, ont contribué à la réussite de ce travail. J'exprime particulièrement ma reconaissance envers Fabienne FARCAS, Sandrine MARCEAU, Stéphane LAVAUD et Mickael SAILLIO. Je souhaite également remercier les ingénieurs à l'Ifremer Pierre-Yves et Maelen pour les échanges qu'on a eus lors de mes séjours à Brest.

Je souhaiterai maintenant remercier l'ensemble de mes collègues des laboratoires de l'Ifsttar et de l'Ifremer. Je remercie d'abord l'ensemble des permanents de CPDM Annie, Agnès, Béatrice, Julien, Nicolas, Franck, Bruno et Philippe, du côté de l'Ifremer je souhaiterai remercier Mickael et Nicolas pour leur aide si précieuse. Ces trois ans et demi passés à l'Ifsttar ont été une expérience unique en son genre car j'ai eu la chance de rencontrer des personnes qui m'ont beaucoup appris tant sur le plan technique que relationnel. Je vais d'abord remercier Sandrine Moscardelli, qui, par son expertise technique, sa rigueur et ses qualités humaines m'a beaucoup aidé à surmonter les difficultés que j'ai rencontrées. Sandrine, ça a été très enrichissant de collaborer avec toi, merci pour tout! Je voudrai aussi remercier Issam NOUR, pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa bonne humeur ainsi que pour son aide fournie sans faille lors des différentes étapes de ce travail. Et puis j'ai eu la chance de rencontrer deux filles super sympa, Dina et Nadia, qui m'ont beaucoup soutenue et qui sont aujourd'hui deux vraies copines que je garderai pour la vie.

Je vais m'adresser à présent à mes différents collègues doctorants et docteurs pour les remercier de ces quelques années partagées ensemble, je commencerai par les docteurs avec qui j'ai débuté cette aventure, Noureddine, Arnaud, Inès, Mathieu, Clément, Fabien, Jean, Carlota et plus particulièrement Manuela que je voudrai remercier pour m'avoir soutenue et pour les échanges scientifique et les discussions partagées pendant et après la thèse. Je tiens aussi à remercier les futurs docteurs, mes co-bureau Astrid, Jacques et Marie, qui, malgré leurs déplacements fréquents ont réussi à créer une ambiance chaleureuse, ainsi que le trio Marion, Anaïs et Guillaume, que je remercie pour leur bonne humeur, pour leurs encouragements et pour nos cafés, resto et discussions qui me manquent aujourd'hui. J'ai été également très ravie d'avoir rencontrée trois charmantes tunisiennes lors de cette aventure, Rim, Nadia et Hela, je vous remercie les filles d'avoir été là. Je remercie ma chère copine Myriam pour avoir toujours été à l'écoute.

Enfin, j'ai une pensée reconnaissante envers les personnes à qui je voudrai dédier ce travail, d'abord ma petite famille, mes chers parents Habib et Dalila, mon frère Houssem et ma petite soeur Nouha, je les remercie pour avoir cru en moi et pour m'avoir soutenue dans mes choix.

Si ce travail a pu être mené jusqu'au bout, c'est surtout grâce au soutien inconditionnel apporté par mon cher mari, je ne sais pas si je te remercierai assez Achraf, durant ces années de thèse tu as su me porter et me supporter, merci pour ta patience et ta confiance, merci pour avoir subi le quotidien d'une doctorante et pour l'avoir rendu si agréable. Ce travail, c'est le notre.

J'ai également une pensée particulière envers ma mamie, ma belle famille et tous mes amis qui m'ont soutenue et encouragée.

Sommaire

Introduction générale	
Chapitre I. Synthèse bibliographique	
Introduction	
I. Les composites biosourcés	
I.1. La matrice polyéthylène	
I.1.1. Description multi-échelle de l'architecture du polyéthylène	
I.1.2. Propriétés mécaniques du polyéthylène	
I.2. Les fibres de lin	
I.2.1. Extraction des fibres de lin à partir de la plante	
I.2.2. Structure de la fibre de lin : de l'échelle moléculaire à macroscopique	à l'échelle 32
I.3. Les composites biosourcés	
I.3.1. Caractéristiques chimiques	
I.3.2. Influence des fibres naturelles sur les propriétés microstructur matrice dans le composite	ales de la43
I.3.3. Propriétés mécaniques en traction uniaxiale des composites	
II. Vieillissement des composites biosourcés	
II.1. Processus d'absorption d'eau par les composites	
II.2. Caractéristiques cinétiques de la diffusion	
II.3. Réversibilité des phénomènes de sorption	
II.4. Effet du vieillissement hygrothermique sur les propriétés multi-é composites	Schelle des
II.4.1. Vieillissement de la matrice: Oxydation du PE	64
II.4.2. Effet du vieillissement hygrothermique sur l'évolution des propri échelle des composites	étés multi- 72
II.5. Biodétérioration des composites biosourcés	
II.5.1. Les micro-organismes	
II.5.2. Biodégradabilité du PE	
II.5.3. Biodégradabilité des fibres	
II.5.4. Biodégradabilité des composites	
III. Conclusion	
Références Bibliographiques	
Chapitre II – Matériaux et méthodes	
Introduction	

I. Matér	iaux d'étude	
I.1. L	es Fibres de lin	
I.2. L	a matrice PE	
I.3. L	es composites PE/fibres de lin	
II. Etude	s de durabilité	
II.1. V	ieillissements en cycles longs	106
II.1.1.	Choix des conditions de vieillissements	106
II.1.2.	Matériaux étudiés	
II.1.3.	Conditionnement des matériaux et mesures réalisées	107
II.1.4.	Temps de prélèvements	
II.2. V	ieillissement microbiologique	
II.2.1.	Conditions de vieillissement microbiologique	
II.2.2.	Matériaux étudiés	111
II.2.3.	Mesure de la croissance microbienne	111
III. Tec	hniques de caractérisation multi-échelle des matériaux	
III.1. A	nalyse chimique	
III.2. F	ractionnement des fibres	
III.3. S	tabilité oxydative et thermique	114
III.3.1	. Stabilité oxydative des composites	114
III.3.2	. Stabilité thermique par analyse thermogravimétrique ATG	114
III.4. A Haute Te	nalyse des macromoléculaires par Chromatographie de Perméat empérature (CPG-HT)	ion sur Gel 115
III.5. A	nalyse de la microstructure des fibres et des composites	116
III.5.1	. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage modulée	116
III.5.2	. Analyse par diffraction des rayons X aux Grands Angles	119
III.5.3	. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB	
III.6. D	ensimétrie	
III.7. C	aractérisation des propriétés mécaniques des composites	
III.7.1	. Analyse mécanique - Essais de traction	
III.7.2	. Traitement d'image des composites	
Références	3	
Chapitre 1	III. Analyse multi-échelles des propriétés des compo	sites PE /
fibres cour	tes de lin	
Introductio	on	131
I. Echell	e moléculaire: Composition chimique des matériaux	

I.1.	Le Polyéthylène
I.2.	Les fibres courtes de lin
I.3.	Effet du taux de fibres sur la composition chimique des composites147
I.4.	Effet de l'anhydride maléique sur la composition chimique des composites 150
I.5.	Influence du taux de fibres sur la stabilité thermique des composites151
I.6.	Influence du taux de fibres sur la stabilité oxydative des composites 155
II. Ech	elle microstructurale : cristallinité des matériaux156
II.1.	Echelle mésoscopique : Densité des matériaux
II.2.	Echelle macroscopique : Propriétés mécaniques en traction
II.3.	Evolution du module
II.3	.1. Effet des fibres courtes de lin sur l'évolution du module des composites 165
II.3	.2. Effet de l'anhydride maléique sur l'évolution du module du composite 167
II.4.	Evolution de la résistance à la rupture des composites172
II.4	.1. Effet des fibres courtes de lin sur la résistance à la rupture des composites 172
II.4	.2. Effet de la qualité à l'interface fibres/matrice sur la résistance à la rupture des
con	nposites
II.5.	Evolution de l'allongement à la rupture des composites
Conclus	ion
Référen	ces
Chapitro	e IV. Effet de vieillissements hydro et hygrothermiques sur la
réversib	ilité des évolutions cinétiques et fonctionnelles des composites
re/more	s de III
Introduc	tion
I. Etu	de de la cinetique de sorption d'éau dans les composites PE/fibres courtes de lin 185
I.I. caract	Determination des facteurs intrinseques et extrinseques influençant les
	éristiques de diffusion
I.1. con	éristiques de diffusion
I.1. con I.1. des	 éristiques de diffusion
I.1. con I.1. des I.2. sorpti	 éristiques de diffusion
I.1. con I.1. des I.2. sorpti I.2.	 éristiques de diffusion
I.1. con I.1. des I.2. sorpti I.2. I.2.	 éristiques de diffusion
I.1. con I.1. des I.2. sorpti I.2. I.2. I.3. sorpti	 éristiques de diffusion

I.3.2.	Absorption d'eau en humidité relative	
I.4. Eve	olution de la stabilité oxydative au cours des vieillissements à 30 et 8	0°C 210
II. Etude n fonctionnelle	nulti-échelle de la réversibilité ou non des évolutions des propriétés es lors des cycles de sorption/désorption/réabsorption	
II.1. Rév	versibilité des évolutions des propriétés mécaniques à 30°C	
II.1.1.	Evolution du module d'Young des composites	
II.1.2.	Evolution de la résistance à la rupture au cours du vieillissement à 3	30°C 226
II.2. Eve	olution des propriétés mécaniques à 80°C	
II.2.1.	Evolution du module d'Young au cours du vieillissement à 80°C	
II.2.2.	Evolution de la résistance à la rupture au cours du vieillissement à 8	30°C 242
Conclusion.		
Références .		
Chapitre V.	Vieillissement microbiologique	
Introduction		
I. Mise en longs	évidence d'un développement microbien au cours des vieillissements	s en cycles 255
II. Etude d PE/Lin	u vieillissement fongique sur les propriétés fonctionnelles des compo	osites 259
II.1. Dé	veloppement microbien à l'issu de 3 mois vieillissement	
II.2. Eve	olution de la composition chimique des fibres de lin lors de développe	ement
Iongique .	east du dévalormement misrohien à l'issu de 6 mais de visillissement	
II.3. IIII	pact du developpement intéroblen à l'issu de 6 mois de viennssement	272
Conclusion.	0 4	
Conclusion	& perspectives	
Annexes		
Annexe 1		
Annexe 2		
Annexe 3		
Résumé		

Liste des Figures

Figure 1 - Exemple de lame de terrasse composite bois (upmprofi.com)	19
Figure 2 - Démarche d'analyse des propriétés fonctionnelles	20
Figure 3 – Représentation de la polymérisation du polyéthylène	26
Figure 4 - Morphologie semi-cristalline du PE	27
Figure 5 - Maille cristalline du PE (Bunn et Daubeny, 1954)	27
Figure 6 - Schéma de l'organisation des lamelles cristallines (Haudin, 1995)	28
Figure 7 - La formation des cristaux sphérolitiques de polyéthylène à partir de lamelles cristall	ines
(Haudin, 1995)	28
Figure 8 - Diffractogramme de PE basse densité (Almanza et al., 2005)	29
Figure 9 - Mécanisme de déformation des polymères semi-cristallins lors d'une sollicita	ation
unidirectionnelle (Oudet, 1994)	30
Figure 10 - Courbe contrainte - déformation d'un polymère semi-cristallin en traction uniax	viale
(Narisawa et Ishikawa, 1990)	30
Figure 11 - Section d'une tige de lin observé par microscopie électronique à balayage: (a) Tige	non
rouie. (b) Tige rouie (Akin et al., 2001)	32
Figure 12 - Structure moléculaire de la cellulose	33
Figure 13 - Structure moléculaire d'un type de xyloglucane	33
Figure 14 - Structure typique des arabinoxylanes	33
Figure 15 - Structure moléculaire des pectines	34
Figure 16 - Formule chimique des trois principaux alcools qui donnent naissance à la lignit	ne :
coumarylique, coniferylique et sinapylique.	34
Figure 17 - Exemple d'une formule chimique d'une cire	35
Figure 18 - Analyse thermogravimétrique des fibres de lin lors d'un séchage à 105°C pendan	t 14
heures puis à 150°C pendant 5 heures, avec un zoom sur la partie initiale de perte de masse (Bale	y et
$\mathbf{E}_{\mathbf{r}} = 1 0 \mathbf{E}_{\mathbf{r}} = $	35
Figure 19 - Structure d'une fibre de lin: un empliement renforce par des fibrilles de cellulose: (A): 1 (D): Amos de fibres: (C): Fibre flóreenteire: (D): Parei S2 (Célling et al. 2014; Paley, 2011)	nge;
(B): Amas de hores; (C): Fibre elementaire; (D): Paroi S2 (Cenno et al., 2014; Baley, 2011)	וכ רכ
Figure 20 - Diffractogramme des rayons X des fibres de fin (Tserki et al., 2003)	37
Figure 21 - Anaryse mermogravimetrique de 7 varietes de im (vitesse de 10 C/mm) (Destaing, 20	
Figure 22 - Analyse thermogravimétrique de fibres brutes de lin: courbe TG en rouge, courbe DTC	G en
tirets (Bourmaud et al., 2010)	39
Figure 23 - Courbes types contrainte-allongement. Essai de traction fibre d'ortie et de lin (Bodro	os et
Baley, 2008)	39
Figure 24 - Observation par microscopie électronique à balayage de défauts transversaux sur des fi	bres
de lin issues du même faisceau (Baley, 2004)	41
Figure 25 - Dislocation des fibres de chanvre (a) par microscopie optique (x50), (b) par microsco	opie
électronique à balayage (x1500), (c) une fracture dans la zone de dislocation (x500) et (d) une frac	cture
dans la zone sans dislocation (x500) (Dai et Fan, 2011)	42
Figure 26 - Les liaisons interfaciales formées par: (A) Liaison chimique; (B) Enchevêtren	nent
moléculaire; (C) Attraction électrostatique (Kim et Mai, 1998).	43
Figure 27 - Variation de l'enthalpie (J/g) en fonction du taux de fibres dans le composite (Arrakhi	iz et
al., 2013)	45
Figure 28 - Thermogramme DSC de composite PE avec 20% en masse de fibres de kératine :	(a)
PEbd; (b): PEhd (Barone, 2005)	45

Figure 29 - Courbes de traction du PP pur, du PP mélangé à 3% en masse de PP-g-MA, et des composites chargés à 20 et 40% en masse de fibres Tencel®, lin et verre (Le Duc, 2013)...... 47 Figure 30 - Courbe de comportement en traction pour les éprouvettes injectées PP/lin, avec différents temps de rouissage (R1=1 jour, R3=9 jours, R4=14 jours, R5=16 jours, R6=19 jours) correspond à Figure 31 - Observation MEB des faisceaux de fibres après rouissage (A) et (B) R1= 1 jour ; (E) et (F) après R6= 19 jours. Agrandissement : (x500) à gauche et (x2000) à droite (Martin et al., 2013) ... 48 Figure 32 - Evolution de la contrainte à la rupture de composites PP / lin en fonction de la fraction Figure 33 - Evolution du rapport d'aspect moyen de fibres de lin après mise en forme (extrusion et Figure 34 - Structures de l'anhydride maléique greffé sur du polyéthylène linéaire (Zhu et al., 2004) 50 Figure 36 - Observation au MEB de faciès de rupture de composites PP/fibres de chanvre: (a) sans PP-Figure 37 - Images MEB des faciès de rupture des composites PP/fibres de lin 2mm de longueur avec Figure 38 – Images MEB montrant l'apparition de dommage après séchage de fibres de lin : (a) fibres Figure 39 - Modèle de la fermeture des pores : Lorsque l'eau s'évapore (a), la tensions surfacique tire Figure 40 - Mode d'action des molécules d'eau au sein du composite biosourcé (Azwa et al., 2012).. 55 Figure 41 - Prise de masse (%) en fonction du temps d'immersion pour le PLA seul (A) et le composite Figure 42 - Représentation schématique de l'absorption d'eau: (1) surface externe de la fibre, (2) région amorphe, (3) surface interne des vides, (4) cristallites (Okubayashi et al., 2004) 57 Figure 45 - Prises de masse des composite PP/ fibres de chanvre à différentes températures: (a) 23°C Figure 46 - Courbes de prise de masse de composites polyester insaturé/fibres de lin pour trois Figure 47 - Mise en évidence d'endommagement irréversible du matériau par des cycles de sorptiondésorption, les cinétiques sans endommagement sont représentées en trait pointillé (Fayolle et Verdu, Figure 48 - Comparaison des cinétiques de séchage de fibres de sisal obtenues par spectroscopie infrarouge (en noir, PLS-R: régression partielle des moindres carrés) et par gravimétrie (en gris) Figure 49 - Evolution de la propriété résiduelle de PEhd en fonction du temps de vieillissement (Hsuan Figure 50 - Evolution de l'efficacité des stabilisants avec la température d'utilisation (Fay et King, Figure 51 - Evolution de Tox pour des fibres à stabilisation de mise en œuvre exposées sous 5,0 MPa Figure 52 - Schéma du processus de chimicristallisation : épaississement des lamelles cristallines par diminution de la phase amorphe au cours d'un processus de coupures de chaînes (Fayolle, 2009) 70 Figure 53 - Courbes d'évolution du taux de cristallinité, déterminées par DSC et DRX, au cours du

Figure 54 - Schématisation 1 du Processus de recuit, réarrangement de la phase amorphe à la surface Figure 55 - Schématisation 2 du Processus de recuit, germination à partir d'un défaut ou coalescence Figure 56 - Exemple de cinétiques de gonflement avec seuil : évolution de la variation du volume de gonflement en fonction du volume de l'eau absorbée (Adamson, 1980)......73 Figure 57 - Isothermes d'adsorption d'eau des pectines aux températures: 30, 40, 50, 60 et 70°C 75 Figure 58 - Evolution de la libération des sucres totaux, de l'acide uronique et des sucres neutres (Le Figure 59 - Thermogrammes DSC de PLA (a) et de composites PLA/fibres de lin 30% en masse (b) au Figure 60 - évolution du taux de cristallinité du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion à 50°C......76 Figure 61 - Evolution de la température de transition vitreuse des hémicelluloses et de la lignine en fonction de la teneur en eau et de la température. Les 6 ronds correspondent aux 6 situations de l'étude de Beaugrand et Berzin (2012)......77 Figure 62 - Influence du séchage sur la résistance à la traction des fibres de lin (Baley et al., 2005) .. 79 Figure 63 - Effet de l'absorption de l'eau à 28°C sur l'évolution de la résistance à la rupture des Figure 64 - Variation de la résistance (en clair) et du module (en noir) des composites PP/fibres de lin Figure 65 - Evolution des propriétés mécaniques normalisées des fibres de lin en fonction du temps de vieillissement: (a) résistance à la traction (b): module d'Young (Thuault et al., 2014)...... 80 Figure 66 - Observation MEB de la surface de fibres de lin après immersion dans l'eau à 20°C Figure 69 - Schéma simplifié de l'hydrolyse enzymatique complète de microfibrilles de cellulose Figure 70 - Images MEB de composites PEhd avec 60% en bois: (a) avant et (b) après 28 jours d'incubation, et de composites PEhd avec 60% en bamboo: (c) avant et (d) après 28 jours d'incubation Figure 71 - Observation au MEB de la morphologie de la surface (B1) et de la fracture (B2) de composite PVC/farine de fibres de bois de la variété Cunninghamia lanceolata (Feng et al., 2015)....90 Figure 74 - Echantillons de composites avec différents taux massiques (%) de fibres de lin (a) Figure 75 - Dimensions (mm) d'une éprouvette haltère 1BA- norme ISO 527-2: $L=L_2+2$; $L_2=58\pm2$; $L_0=25\pm0.5$; $11=30\pm0.5$; 13>75; $b1=5\pm0.5$; $b2=10\pm0.5$; épaisseur >2......105 Figure 76 - Exemple d'échantillons de composites en vieillissement: (a) à 30°C et 96% H.R. (b) à 30°C Figure 77 - Exemples de points de prélèvement sur des courbes de 1^{ère} absorption- Séchage- 2^{ème} Figure 78 - Trois souches de micro-organismes, A, B et C ayant pu se développer 110 Figure 80 -Vérification du témoin positif après 7 jours d'incubation à 30°C et 96% H.R. 111

Figure 82 - Vue d'ensemble de la STA 409 E de Netzsch	114
Figure 83 - Principe de la chromatographie d'exclusion stérique.	115
Figure 84 - Déconvolution du thermogramme des fibres courtes de lin	118
Figure 85 - Organisation tri-périodique d'un cristal	119
Figure 86 - Principe de la loi de Wulff-Bragg	119
Figure 87 - Déconvolution par Origin TM du diffractogramme du PEbd	120
Figure 88 - Déconvolution par Origin Pro du diffractogramme des fibres de lin.	121
Figure 89 - Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de densité	122
Figure 90 - Pvcnomètre AccuPvc II 1340	122
Figure 91 - Courbes de traction du PE seul montrant la méthode de détermination de la contrainte	à la
rupture σ_r (MPa) et l'allongement à la rupture ε_r (%)	123
Figure 92 - Sections d'éprouvettes de composite PE+38% en masse lin pour observation au microso	cone
ontique	124
Figure 93 - Exemple de section transversale de composite PE+18% lin après reconstitution	124
Figure 94 - Exemple de composite $PE+18\%$ en masse de lin montrant les faisceaux de fibres	125
Figure 95 - Exemple de composite $PE+18\%$ en masse de lin montrant les fibres transverses	125
Figure 96 - Exemple de composite $PE+18\%$ en masse de lin montrant les fibres unitaires	125
Figure 07 Spectre IRTE ATP du PE	120
Figure 09 - Spectre IRTF-ATR du l'E.	132
Figure 98 - Spectre IRTF-ATR du FE centre sui la zone entre 1500 et 1400 cm	132
Figure 99 - Specifies IRTF-ATR des fibres de lin deus la rone (10, 1800 cm ⁻¹	133
Figure 100 - Spectres IRTF-ATR des fibres de fill dans la zone 610-1800 cm	155
Figure 101 - Spectre IRTF: (a) des cires et graisses extraites à partir des fibres courtes de lin;	; (D)
Superposition d'échantifions purs d'huiles: d'onve, de tournesoi, de coco, de soja et de noisette (Ler	127
Garcia et al., 2010)	13/
Figure 102 - Spectre IRTF de: (a) pectines HMI et FMI extraites à partir des fibres courtes de ling	; (D)
deux exemples de pectines desesterifiees sous forme de poudre et de film (winning et al., 2009)	139
Figure 103 - Spectre IRTF de (a) lignine extraite a partir des fibres courtes de lin; (b) lignine extra	ite a
partir des fibres de sisal et de lin, lignine de bois de feuillu HW, lignine de bois tendre extraite	par
solvant SW-kr-1, lignine de bois tendre sans sulfure SW-SF-2 (Boeriu et al., 2004)	141
Figure 104 - Spectre IRTF des hémicelluloses extraites: (a) à partir des fibres courtes de lin; (b) s	elon
un protocole sans delignification (Extrait Ia) et selon un protocole avec delignification (Extrait I	IIIa)
(Moine, 2005)	143
Figure 105 - (a) Spectre IRTF-ATR de la cellulose extraite à partir des fibres courtes de lin (b) Spe	ectre
IRTF de la cellulose entre 640 et 1700 cm ⁻¹ (Liang et Marchessault, 1959)	145
Figure 106 - Spectres IRTF-ATR des composites PE renforcés par 11, 18, 29, 38 et 54% en mass	e de
fibres courtes de lin	147
Figure 107 - Evolution du rapport des amplitudes A3310 cm ⁻¹ /A1157 cm ⁻¹ en fonction de la frac	ction
massique de fibres. (Point encerclé : Composite avec anhydride maléique)	148
Figure 108 - Exemple de courbe ATG/SM des composites PE renforcés par différents taux massic	ques
de fibres courtes de lin: (a) 18%; (b) 38%; (c) 42% avec anhydride maléique	149
Figure 109 - Evolution de la perte de masse d'eau totale (% en masse) entre 36 et 220°C déterm	inée
par ATG/SM. (Point en clair : Composite avec anhydride maléique)	150
Figure 110 - Spectres IRTF-ATR des composites PE renforcés par 38% en masse de fibres courte	s de
lin et 42% en masse de fibres courtes de lin avec anhydride maléique (A.C.)	150
Figure 111 - Perte de masse par thermogravimétrie (TG (%)) et Dérivée de perte de masse (T	DTG
(%.min ⁻¹)) du PE	150
	132
Figure 112 - Perte de masse par thermogravimétrie (TG(%)) et Dérivée de perte de masse (I	T52 DTG

Figure 113 - Evolution de la stabilité thermique des composites PE/fibres de lin (A): Perte de masse Figure 114 - Evolution du TIO des composites en fonction de la fraction massique des fibres, le point Figure 115 - Mécanismes d'action des antioxydants phénoliques (Leopoldini et al., 2011) 156 Figure 119 - Thermogramme des cires et graisses extraites des fibres courtes de lin. Signal non Figure 120 - Thermogramme des composites montrant l'évolution de l'enthalpie du composite dans Figure 121 - Evolution du taux de cristallinité du PE avec le taux de fibres courtes de lin......161 Figure 122 - Diffractogrammes des rayons X du PE et des composites PE/fibres courtes de lin Figure 123 - Densité des matériaux composites par poussée d'Archimède et par pycnomètre à 163 I'Hélium Figure 124 - Exemple de courbes contrainte - déformation des matériaux composites 164 Figure 125 - Evolution du module d'élasticité en fonction du taux de fibres des composites. En clair le Figure 126 - Reconstitution par le logiciel photoshop d'images observées au microscope optique (x5) de section polie transversale au sens d'injection d'une éprouvette de composite: (a): PE+18% en masse Figure 127 - Portion d'images au microscope optique de section polie de composite (a) PE+18% en Figure 128 - Mécanisme réactionnel possible entre les fibres et l'anhydride maléique montrant la Figure 129 - Observation MEB (x 1600) du faciès de cryo-rupture sur éprouvette de composite (a) Figure 130 - Evolution de la résistance à la rupture en fonction du taux de fibres des composites. En Figure 131 - Observations au MEB du faciès de rupture de composite PE avec18% en masse de fibres Figure 132 - Observation au MEB du faciès de rupture de composites (a) PE+38% en masse lin; (b) Figure 133 - Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du taux de fibres des composites. En Figure 134 - Observations MEB permettant d'analyser l'évolution de la ductilité de la matrice. A: PE; Figure 135 - Evolution de la prise de masse Mt(%) au cours du temps de vieillissement (jours) des Figure 136 - Mécanisme réactionnel possible entre les fibres et l'anhydride maléique montrant la Figure 137 - Evolution de la prise de masse normalisée en fonction de vtemps des composites PE renforcés par 18 et 38% en masse lin et par 42% en masse lin avec A.C. à : (a) 30°C; (b) 40°C; (c) Figure 138 - Evolution de la prise de masse normalisée à 30, 40, 60 et 80°C des composites PE

Figure 139 - Détermination de l'énergie d'activation de la sorption d'eau dans les composites....... 193 Figure 140 - Prise de masse de composites à 30°C en immersion 194 Figure 141 - Spectre IRTF-ATR de la solution de 1^{ère} absorption en immersion à 30°C 196 Figure 142 - Evolution de la prise de masse normalisée en fonction de $\sqrt{\text{temps lors de la 1}^{\text{ère}}}$ et la 2^{nde} absorption des composites PE renforcés par: (a) 18% en masse lin; (b) 38% en masse lin; (c) 42% en Figure 143 - Spectre IRTF-ATR de la solution de 2^{ème} absorption en immersion à 30°C...... 199 Figure 146 - Spectre IRTF-ATR du PE au cours du vieillissement à 80°C en immersion. 205 Figure 148 - Spectre IRTF-ATR du PE au cours du vieillissement à 80°C à 96% H.R...... 208 Figure 149 - Evolution de l'indice carbonyle du PE au cours du vieillissement à 80°C à 96% H.R... 209 Figure 150 - Evolution du TIO (min) des composites au cours des vieillissements : (a) à 30°C et 96% Figure 151 - Evolution du module d'Young (MPa) du PE et des composites avec 18 et 38% en masse de fibres de lin au cours du vieillissement à 30°C: (a) en immersion ; (b) à 96% H.R. 214 Figure 152 - Evolution du module d'Young (MPa) du PE seul à 30°C: (a) en immersion ; (b) à 96% Figure 153 - Evolution de la composition chimique du PE au cours des vieillissements à 30° C : (a): en Figure 154 - Evolution du taux de cristallinité du PE, Xc(%), au cours du vieillissement à 30°C Figure 155 - Evolution du spectre d'absorption IRTF-ATR du composite avec 38% en masse de lin au Figure 156 - Evolution de la densité des composites à 30°C: (a) en immersion; (b) à 96% H.R.; (1) PE Figure 157 - Evolution de l'enthalpie de fusion (J.g⁻¹) du PE et de l'enthalpie totale des composites avec 18 et 38% en masse de fibres de lin au cours du vieillissement à 30°C: (a) en immersion ; (b) à Figure 158 - Evolution du module d'Young (MPa) des composites avec 38% en masse de fibres de lin et 42% en masse de fibres de lin avec anhydride maléique au cours du vieillissement à 30°C : (a) en Figure 159 - Evolution de la densité du composite renforcé par 42% en masse fibres de lin avec un Figure 160 - Evolution de l'enthalpie totale des composites avec 38% en masse et 42% en masse de fibres de lin avec anhydride maléique à 30°C : (a) en immersion ; (b) à 96% H.R 224 Figure 161 - Observations au MEB du faciès de rupture en traction du composite PE+38% en masse Figure 162 - Observations au MEB du faciès de rupture en traction du composite PE+42% en masse Figure 163 - Evolution de la résistance à la rupture (MPa) des composites avec 18 et 38% en masse de fibres de lin au cours du vieillissement à 30°C: (a) en immersion ; (b) à 96% H.R...... 227 Figure 164 - Evolution du faciès de rupture à 30°C en immersion et à 96% H.R. des composites PE renforcé par 18% et 38% en masse de fibres de lin avant vieillissement et après désorption (x400). 229 Figure 165 - Evolution du faciès de rupture à 30°C en immersion et à 96% H.R. des composites PE

Figure 166 - Evolution de la résistance à la rupture (MPa) au cours du vieillissement à 30°C: (a) en
immersion; (b) à 96% H.R
Figure 167 - Evolution du module du PE et des composites PE avec 18 et 38% en masse de fibres de
lin vieillis à 80°C: (a): en immersion; (b) à 96% H.R
Figure 168 - Evolution du module d'Young (MPa) du PE au cours du vieillissement à 80°C: (a) en
immersion; (b) à 96% H.R
Figure 169 - Evolution de la densité du PE au cours du vieillissement à 80°C: (a) en immersion ; (b) à
96% H.R
Figure 170 - Exemple de l'évolution de l'indice carbonyle (%) du PE au cours du vieillissement à
80°C: (a) en immersion ; (b) à 96% H.R
Figure 171 - Evolution du taux de cristallinité du PE au cours du vieillissement à 80°C: (a) en
immersion ; (b) à 96% H.R
Figure 172 - Développement de micro-organismes observé sur les faciès de rupture des composites PE
renforcé par 18% en masse de fibres de lin lors du vieillissement à 30°C (x400, x600 et x1600) 238
Figure 173 - Evolution des spectres d'absorption IRTF-ATR des composites au cours de
vieillissements à 80°C: (a) en immersion; (b) à 96% H.R.; (1) PE avec 18% en masse fibres de lin ; (2)
PE avec 38% en masse fibres de lin
Figure 174 - Evolution de la densité des composites à 80°C: (a) en immersion; (b) à 96% H.R.; (1) PE
avec 18% en masse fibres de lin; (2) PE avec 38% en masse fibres de lin
Figure 175 - Evolution de l'enthalpie des composites avec 18 et 38% en masse de fibres de lin au cours
du vieillissement à 80°C: (a) en immersion; (b): à 96% H.R
Figure 176 - Evolution du module du PE et des composites PE avec 38% en masse de fibres de lin et
PE avec 42% en masse de fibres de lin vieillis à 80°C: (a) en immersion; (b) à 96% H.R 242
Figure 177 - Evolution de la résistance à la rupture à 80°C (a) en immersion (b) à 96% H.R 242
Figure 178 - Evolution du faciès de rupture du PE en fin de vieillissement à 80°C, en immersion et à
96% H.R. (x20) et (x400)
Figure 179 - Evolution du faciès de rupture du composite PE renforcé par18% en masse lin en fin de
deuxième absorption à 80°C (x600)
Figure 180 - Evolution du faciès de rupture du composite renforcé par 38% en masse de fibres de lin
en fin du cycle de désorption et en fin de la deuxième absorption à 80°C (x800)
Figure 181 - Evolution de la résistance à la rupture des composites avec et sans anhydride maléique (a)
en immersion (b) à 96% H.R
Figure 182 - Evolution du faciés de rupture du composite renforcé par 42% en masse de fibres de lin
avec un agent de couplage en fin du cycle de desorption et en fin de la deuxieme absorption a 80° C
$[182] \qquad \qquad$
Figure 183 - Exemple de developpement de moisissures en fin de vieillissement en cycles longs a
30°C et 96% H.R
Figure 184 - Observations au MEBE de la surface des composites: (a) PE ; (b) PE+18% en masse lin ; (a) $PE + 28\%$ en masse lin ; (d) $PE + 42\%$ en masse de lin even A C
(c) PE+38% en masse nn ; (d) PE+42% en masse de nn avec A.C.
Figure 185 - Observation au microscope electroinque a balayage de spores a la surface d'un composite $PE + 18\%$ on massa da lin
FE+10% en masse de mi
composites
Figure 187 - Dénombrement des mojoissures à la surface du DE DE 1904 DE 2004 et DE 1404 en
masse lin avec ΔC incubés 2 ans à 30°C · (Δ) · 06% H R · (R) en immersion 259
Figure 188 - Dénombrement sur PDA des moisissures à la surface du $PE\pm11\%$ $PE\pm20\%$ $PE\pm28\%$ et
PE+54% en masse de lin après 1 mois (A) et 3 mois (B) d'incubation à 96% HR et 30° C en conditions
stériles (en hleu) naturelles (en rouge) et ensemencées (en vert)
200 sterres (en sieu), nutrienes (en rouge) et enseniencees (en vert).

Figure 189 - Dénombrement (UFC.cm ⁻²) en fonction du taux massique de fibres de lin après 1 mois de
vieillissement en conditions ensemencées
Figure 190 - Souche microbienne développée à la surface du PE+11% en masse lin après 3 mois de
vieillissement en conditions ensemencées
Figure 191 - Evolution du module d'Young après 1 mois (A) et 3 mois (B) de vieillissement des
composites PE+11%, PE+29%, PE+38% et PE+54% en masse de lin en conditions stériles (en rouge),
naturelles (en vert) et ensemencées (en mauve). La valeur initiale est donnée en bleu. Moyenne ±
écart-types (n=3)
Figure 192 - Evolution du module d'Young après environ 3 mois de vieillissement à 30°C et 96% H.R.
(barres bleues) et concentration en moisissures (trait rouge) (UFC.cm ⁻²)
Figure 193 - Evolution du spectre infrarouge du composite PE renforcé par 38% en masse de fibres de
lin après 1 mois et 3 mois de vieillissement en conditions ensemencées
Figure 194 - Spectres IRTF-ATR des fractions de cellulose et de lignine extraite avant et après
vieillissement en conditions ensmencées pendant 14 mois
Figure 195 - Evolution de la morphologie du PE seul après 6 mois de vieillissement en conditions: (A)
stériles, (B) naturelles, (C) ensemencées (x3000)
Figure 196 - Observations MEBE (1600x) montrant l'évolution de l'état de surface des composites
après 6 mois de vieillissements aux différentes conditions. (A) : PE+11%lin; (B): PE+29%lin; (C):
PE+38%lin
Figure 197 - développement des moisissures à la surface des composites après 6 mois de
vieillissement en conditions: (A) stériles, (B) naturelles, (C) ensemencées (différents grossissement,
x1600, x800, x3000)
Figure 198 - Dénombrement (UFC.cm ⁻²) en fonction du taux massique de fibres de lin après 6 mois de
vieillissement en conditions ensemencées
Figure 199 - Identification d'une espèce : forme d'Aspergillus
Figure 200 - Observation des pinceaux de Penicillium sp. sur un composite PE+29% en masse de lin:
(A) en conditions ensemencées ; (B) en conditions naturelles
Figure 201 - Evolution du Module d'Young des composites après 6 mois de vieilissement aux trois
conditions stériles, naturelles et ensemencées

Liste des Tableaux

Tableau 1 - Propriétés mécaniques du Polyéthylène basse densité 29
Tableau 2 - Composition chimique de quelques fibres de plantes (Müssig et al. 2010 ; Peters, 1967) 32
Tableau 3 - Perte de masse d'eau (%) et température d'évaporation (°C) dans des fibres de lin brutes et
lavées à l'eau (Bourmaud et al., 2010)
Tableau 4 - Propriétés des fibres végétales comparées aux fibres de verre et carbone (Baley, 2004 ;
Bledzki et Gassan, 1999)
Tableau 5 - Types des antioxydants 65
Tableau 6 - Valeurs des énergies de liaison par type de liaisons présentes dans le PEHD oxydé
(Calvert et Pitts, 1966)
Tableau 7 - Limite inférieure de l'activité de l'eau pour la croissance de certains micro-organismes
(Scott, 1953)
Tableau 8 - Echéance de prélèvement (jours) pour les différents vieillissements
Tableau 9 - Conditionnement des matériaux pour chaque vieillissement
Tableau 10 - Préparation de 1L de solution de milieu minéral de culture
Tableau 11 - Calcul de la masse moléculaire movenne en nombre Mn. en poids Mp et de l'indice de
polydispersité Ip
Tableau 12 - Composition chimique des fibres de lin (% en masse, n=32)
Tableau 13 - Principales bandes d'absorbance des cires et graisses extraites à partir des fibres courtes
de lin
Tableau 14 - Principales bandes d'absorbance des pectines HM et FM extraites à partir des fibres
courtes de lin
Tableau 15 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la lignine extraite des fibres courtes de lin
r
Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibres
Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibres courtes de lin
142 Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibres courtes de lin 144 Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes de
142 Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibres courtes de lin 144 Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes de lin 146
142 Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibres courtes de lin 144 Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes de lin 146 Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin146Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin146Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et des
Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibres courtes de lin
Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibres courtes de lin
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin146Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 22 - Données d'entrée du modèle de Halpin-Tsai
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin146Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 22 - Données d'entrée du modèle de Halpin-Tsai170Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa, 171
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin146Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa. 171Tableau 24 - Pourcentage massigue d'eau dans les composites avant vieillissement
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin146Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 22 - Données d'entrée du modèle de Halpin-Tsai170Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa. 171Tableau 24 - Pourcentage massique d'eau dans les composites avant vieillissement186Tableau 25 - Prises de masse Mt (%) maximales des composites aux différentes températures
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin144Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa. 171Tableau 24 - Pourcentage massique d'eau dans les composites avant vieillissement186Tableau 25 - Prises de masse Mt (%) maximales des composites aux différentes températuresd'immersion dans l'eau186
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin144Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa. 171Tableau 24 - Pourcentage massique d'eau dans les composites avant vieillissement186Tableau 25 - Prises de masse Mt (%) maximales des composites aux différentes températuresd'immersion dans l'eau186Tableau 26 - Evolution du coefficient de diffusion D (x10 ⁻⁶ mm ² s ⁻¹) des composites aux différentes
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin146Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa. 171Tableau 24 - Pourcentage massique d'eau dans les composites avant vieillissement186Tableau 25 - Prises de masse Mt (%) maximales des composites aux différentes températuresd'immersion dans l'eau186Tableau 26 - Evolution du coefficient de diffusion D (x10 ⁻⁶ mm ² .s ⁻¹) des composites aux différentes
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin144Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa. 171Tableau 24 - Pourcentage massique d'eau dans les composites avant vieillissement186Tableau 25 - Prises de masse Mt (%) maximales des composites aux différentes températuresd'immersion dans l'eau186Tableau 26 - Evolution du coefficient de diffusion D (x10 ⁻⁶ mm ² .s ⁻¹) des composites aux différentes190Tableau 27 - Prises et pertes de masses maximales (%) des composites lors de la 1 ^{ère} absorption de la
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin144Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa. 171Tableau 25 - Prises de masse Mt (%) maximales des composites aux différentes températuresd'immersion dans l'eau186Tableau 26 - Evolution du coefficient de diffusion D (x10 ⁻⁶ mm ² .s ⁻¹) des composites aux différentestempératures d'immersion dans l'eau190Tableau 27 - Prises et pertes de masses maximales (%) des composites lors de la 1 ^{ère} absorption, de la
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin146Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa. 171Tableau 25 - Prises de masse Mt (%) maximales des composites aux différentes températuresd'immersion dans l'eau186Tableau 26 - Evolution du coefficient de diffusion D (x10 ⁻⁶ mm ² .s ⁻¹) des composites aux différentestempératures d'immersion dans l'eau190Tableau 27 - Prises et pertes de masses maximales (%) des composites lors de la 1 ^{ère} absorption, de ladésorption et de la 2 ^{ème} absorption à 30°C en immersion.195Tableau 28 - Coefficient de diffusion des composites lors de la 1 ^{ère} absorption et de
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin144Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa. 171Tableau 24 - Pourcentage massique d'eau dans les composites avant vieillissement186Tableau 25 - Prises de masse Mt (%) maximales des composites aux différentes températuresd'immersion dans l'eau190Tableau 27 - Prises et pertes de masses maximales (%) des composites lors de la 1 ^{ère} absorption, de ladésorption et de la 2 ^{ème} absorption à 30°C en immersion.195Tableau 28 - Coefficient de diffusion des composites lors de la 1 ^{ère} absorption et de
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin144Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres courtes delin144Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H1160Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g ⁻¹), selon H2160Tableau 20 - Pourcentage volumique de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et desfaisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)167Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite169Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa. 171Tableau 25 - Prises de masse Mt (%) maximales des composites aux différentes températuresd'immersion dans l'eau186Tableau 26 - Evolution du coefficient de diffusion D (x10 ⁻⁶ mm ² .s ⁻¹) des composites aux différentes190Tableau 27 - Prises et pertes de masses maximales (%) des composites lors de la 1 ^{ère} absorption, de ladésorption et de la 2 ^{ème} absorption à 30°C en immersion.195Tableau 28 - Coefficient de diffusion des composites lors de la 1 ^{ère} absorption et dela 2ème absorption à 30°C en immersion.195Tableau 29 - Quantité d'eau totale (%) dans les composites non vieillis et après désorption déterminée
142Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des fibrescourtes de lin

Tableau 30 - Prises et pertes de masses maximales (%) des composites lors de la 1 ^{ère} absorption, de la
désorption et de la 2 ^{ème} absorption à 30°C
Tableau 31 - Coefficient de diffusion des composites lors de la 1 ^{ère} absorption, de la désorption et de la 2 ^{ème} absorption à 30°C à 96% HR 201
Tableau 32 - Quantité d'eau totale (%) déterminée par ATG/SM dans les composites non vieillis et après désorption 202
Tableau 33 - Prises et pertes de masses maximales (%) des composites lors de la lère absorption, de la
désorption et de la 2ème absorption à 80°C en immersion
Tableau 34 - Quantité d'eau totale (%) dans le composite après désorption déterminée par ATG/SM 206
Tableau 35 - Coefficient de diffusion des composites lors de la 1 ^{ère} absorption, de la désorption et de la 2 ^{ème} absorption à 80°C en immersion
Tableau 36 - Prises et pertes de masses maximales (%) des composites lors de la 1 ^{ère} absorption, de la désorption et de la 2 ^{ème} absorption à 80°C à 96% H.R
Tableau 37 - Quantité d'eau totale (%) déterminée par ATG/SM dans le composite après désorption
Tableau 38 - Evolution de la masse moléculaire moyenne en masse du PE, Mw (Kg.mol ⁻¹), au cours du vieillissement à 30°C
Tableau 39 - Quantité d'eau (%) déterminée dans l'intervalle de températures de fusion du PE dans les
composites, non vieillis et vieillis à 30°C en fin de désorption
Tableau 40 - Evolution de l'enthalpie de fusion du PE dans le composite avant et après vieillissement (fin désorption)
Tableau 41 - Evolution de la masse moléculaire moyenne en masse du PE, Mw (Kg.mol ⁻¹), au cours du vieillissement à 80°C
Tableau 42 - Evolution de l'enthalpie de fusion du PE dans le composite avant et après vieillissement
(fin désorption)
Tableau 43 - Composition chimique (%) des fibres de lin initiale et après vieillissement pendant 14 mois 265
Tableau 44 - Quantité de chaque constituant dans les fibres de lin initiales et après vieillissement,
consommation (en%) des constituants au cours des 14 mois d'incubation 266

Introduction générale

Les matériaux biosourcés sont des matériaux issus de la biomasse d'origine végétale ou animale. Ils couvrent aujourd'hui une large gamme de produits et trouvent de multiples applications dans le domaine du bâtiment et de la construction, en tant qu'isolants (laines de fibres, ouate de cellulose, chènevotte, anas, bottes de paille, etc.), mortiers et bétons (béton de chanvre, de bois, etc.), chimie du bâtiment (colles, adjuvants, peintures, etc.), panneaux (particules ou fibres végétales, paille compressée, etc.), ou encore des matériaux composites (renforts, charges).

Les matériaux composites à matrice organique peuvent être utilisés pour des applications extérieures telles que les lames de terrasse (Figure 1) (Hodzic et Shanks, 2014). Ils ont connu un développement accru ces dernières décennies du fait de l'intérêt porté à la valorisation d'un important réservoir de fibres végétales, permettant ainsi de répondre à des enjeux forts au niveau environnemental, économique et sociétal.



Figure 1 - Exemple de lame de terrasse composite bois (upmprofi.com)

Selon un rapport publié par l'Ademe et le centre FRD (2011) basé sur les données fournies par la commission européenne, la France possède 80% environ des surfaces européennes de plantes à fibres implantées entre 2001 et 2008 dont 75% de culture de fibres de lin. Outre leur caractère renouvelable et biodégradable, l'utilisation des fibres végétales pour le renforcement des composites présente également des avantages techniques les rendant comparables aux fibres synthétiques (verre). De plus, les fibres végétales peuvent contribuer à la réduction du poids des structures composites du fait de leur faible densité autour de 1,5 soit près de 2 fois moins que les fibres de verre (Munawar, 2007). Ces fibres possèdent un rôle structural dans la plante pouvant indiquer un important potentiel pour la fonction de renfort (Baley, 2013). De plus, elles permettent d'améliorer l'efficacité énergétique lors de la production, avec des consommations énergétiques plus faible, soit de 9,55 MJ.kg⁻¹ pour des mats de fibre de lin contre 54,7 MJ.kg⁻¹ pour des mats de fibres de verre, tout en réduisant les émissions de gaz (CO₂, CO, SO_x, NO_x, DCO, DBO) ce qui leur confère un avantage environnemental (Joshia et al., 2004).

Cependant, les problèmes de compatibilité entre les fibres ligno-cellulosiques et les thermoplastiques peuvent limiter le transfert de charge entre fibre et matrice et impacter ainsi

les propriétés mécaniques des composites (Baley, 2013). De plus, les constituants de la fibre possèdent de nombreux groupements hydroxyles attribuant aux fibres un caractère hydrophile qui favorise l'absorption de l'eau, ceci peut éventuellement modifier les propriétés mécaniques des fibres. Par ailleurs, compte tenu des conditions de service, le comportement du matériau composite ainsi que de chacune de ses phases (matrice, fibres, interface) peut être impacté par la présence d'eau ainsi que par des contraintes thermiques et biologiques. Toutefois, peu d'études ont porté sur la prévision de la dégradation de ces matériaux dans le temps. Leur durabilité, au sens de la pérennité des performances, reste de ce fait mal connue notamment dans des conditions réelles d'utilisation extérieure.

L'objectif de cette thèse est d'apporter des éléments de réponse à cette problématique afin de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans le vieillissement hydrothermique, hygrothermique et microbiologique de ces composites pour justifier ou non leur utilisation en génie civil. La démarche consiste clairement à développer des méthodes d'étude du vieillissement couplées hydro et hygrothermique qui se rapprochent des conditions d'utilisation potentielles de ces matériaux et en utilisant la température en tant que facteur accélérateur des phénomènes de dégradation. Ce travail s'appuie sur une démarche de caractérisation multi-échelles, allant de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique (Figure 2).



Figure 2 - Démarche d'analyse des propriétés fonctionnelles

Pour atteindre cet objectif, cette thèse s'articule autour de cinq chapitres :

- Le **premier chapitre** est consacré à l'étude bibliographique :

Il vise à dresser un état de l'art permettant de se positionner par rapport aux connaissances actuelles sur les composites à fibres naturelles, plus spécifiquement sur les composites à matrice polyéthylène renforcée par des fibres de lin, mais aussi sur les composites à matrices polyoléfines de type polypropylène renforcées par différentes fibres naturelles de chanvre, de sisal ou de bois. Les principales caractéristiques chimiques, microstructurales et mécaniques de chacune des phases constituant le composite seront présentées. Ensuite, les phénomènes de vieillissement hydro- et hygrothermique seront analysés ainsi que les mécanismes impliqués dans le vieillissement de ces matériaux et leurs conséquences sur les propriétés multi-échelles. Un aperçu sur le vieillissement microbiologique de ces composites sera également exposé.

- Le deuxième chapitre correspond à la description du matériel et des méthodes :

En s'appuyant sur une approche multi-échelle, ce chapitre décrira les techniques et méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux étudiés et évaluer les effets du vieillissement hydro et hygrothermiques aux différentes échelles, ainsi que les protocoles de vieillissement utilisés.

- Le troisième chapitre présentera les propriétés initiales des matériaux étudiés :

Après une première analyse des fibres de lin et de la matrice PE pris indépendamment, les caractérisations multi-échelles seront présentées en mettant l'accent sur le rôle joué par les fibres de lin et de l'interface sur les propriétés du composite. Les principales conclusions tirées vont pouvoir mettre en évidence l'intérêt ou non d'utiliser ces fibres comme renfort pour les composites thermoplastiques. De plus, elles vont fournir un référentiel pour définir les conditions de vieillissement et suivre les évolutions des propriétés des composites lors des vieillissements.

- Le **quatrième chapitre** est consacrée à l'étude du vieillissement en cycles longs en conditions hydro et hygrothermiques :

Cette étude de durabilité a d'abord été conduite selon une approche cinétique, qui doit permettre de définir les paramètres impliqués dans les évolutions des caractéristiques cinétiques en termes de coefficient de diffusion et de prise de masse à saturation, ainsi que l'identification de la réversibilité de ces prises de masse à travers l'analyse des évolutions de ces paramètres après un cycle de désorption et lors d'un deuxième cycle d'absorption. L'influence de la température et des conditions physiques de l'eau seront spécifiquement étudiées. La réversibilité ou non de ces évolutions cinétiques peut se traduire par des évolutions des propriétés fonctionnelles. Les propriétés mécaniques en traction ont ainsi été analysées pour tous les composites au cours des différents vieillissements, et l'analyse a été appuyée par des observations aux différentes échelles.

- Le **cinquième chapitre** présente une étude de vieillissement microbiologique de ces composites :

Un développement microbien a été constaté lors du vieillissement en cycle long de ces composites, une étude a donc été menée de manière spécifique pour identifier et tenter de découpler l'effet liée au développement des micro-organismes de celui induit par les conditions de vieillissement hydro et hygrothermique. L'introduction des contraintes microbiologiques comme facteur supplémentaire de vieillissement a pour objectif d'étudier l'influence du développement microbien sur ces matériaux.

Références

Baley C. Fibres Naturelles De Renfort Pour Matériaux Composites. Techniques De L'ingénieur. Ref. Am. 5 130, 2013

Hodzic A., Shanks R., Natural Fibre Composites: Materials, Processes And Properties, Woodhead Publishing, (2014)

Joshia S.V., Drzal L.T., Mohanty A.K., Arora S., Are Natural Fiber Composites Environmentally Superior To Glass Fiber Reinforced Composites? Composites: Part A 35 (2004) 371–376

Munawar S.S., Kenji U., Kawai S., Characterization Of The Morphological, Physical And Mechanical Properties Of Seven Nonwood Plant Fiber Bundles. Journal Of Wood Science 53 (2007) 108-113

Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de Fibres Végétales à Usage Matériaux En France. Etude Réalisée Pour Le Compte de L'ADEME par Fibres Recherche Développement, FRD (2011)

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Introduction

Cette synthèse bibliographique a pour objectif de faire un état des lieux des connaissances actuelles sur la thématique des composites à base de fibres naturelles tels que les composites polyéthylène (PE)/fibres de lin et de leur vieillissement.

Dans un premier temps, une description multi-échelle des caractéristiques de la matrice polyéthylène (PE) et des fibres de lin est présentée afin d'appréhender l'influence de ces caractéristiques sur les performances globales du matériau composite. Pour cela, chacune des deux phases constituant le composite, à savoir la matrice polyéthylène et le renfort en fibres de lin a été décrite de manière indépendante. Ensuite, des études portant sur des composites avec des matrices polyoléfines et des fibres naturelles de lin, chanvre, sisal ou bois sont passées en revues. Cette partie vise à mieux comprendre l'influence de l'ajout des fibres sur les caractéristiques multi-échelles du composite.

La deuxième partie de cette étude s'intéresse au vieillissement des composites biosourcés. Après une introduction permettant de rendre compte du caractère hygroscopique des fibres naturelles, les principaux mécanismes et modèles rencontrés dans la littérature seront présentés afin d'expliquer l'absorption et la diffusion de l'eau au sein du composite. L'influence des facteurs de vieillissements sur chacune des phases des composites est ensuite détaillé. Les mécanismes et conséquences de la thermo-oxydation a été décrite spécifiquement pour la matrice PE, alors que le comportement en milieu humide a été présenté à l'échelle du composite en relation avec les fibres de lin. De plus, la dégradation microbiologique des matériaux a été présentée afin de mettre en évidence la sensibilité des ces composites à la présence des micro-organismes.

I. Les composites biosourcés

Cette partie de l'étude bibliographique détaille les principales caractéristiques chimiques, microstructurales, thermiques et mécaniques du polyéthylène (PE), des fibres naturelles, principalement de lin, et des composites biosourcés à matrice polyoléfines avec des fibres de lin, de chanvre, de sisal ou de bois.

I.1. La matrice polyéthylène

Plusieurs procédés de synthèse du polyéthylène ont été développés au cours de ces dernières décennies ce qui a conduit à la formation d'un large panel de matériaux avec des propriétés spécifiques. Ces procédés agissent sur l'architecture chimique du polyéthylène conditionnant ainsi l'ensemble de ses propriétés physiques et fonctionnelles.

Cette partie débute par un rappel des principaux modes de polymérisation du PE, ensuite, l'architecture de ce polymère est détaillée de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique et enfin ses principales propriétés physiques, thermiques et mécaniques sont présentées.

I.1.1. Description multi-échelle de l'architecture du polyéthylène

I.1.1.1. Echelle moléculaire

Le polyéthylène est une polyoléfine obtenue par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) (Figure 3).



Figure 3 – Représentation de la polymérisation du polyéthylène

L'architecture macromoléculaire du PE dépend de la façon dont il a été polymérisé. Ainsi, le polyéthylène peut être classé conventionnellement selon trois groupes en fonction de sa densité:

- Le polyéthylène haute densité PEhd est issu de la polymérisation du monomère éthylène selon un procédé à basse pression (<50 bars) de type Ziegler-Natta. Il est constitué de macromolécules de masses moléculaires moyennes en poids (Mw) de plusieurs centaines de milliers de g.mol-1, avec des longueurs des chaînes comprises entre 2000 et 50000 unités monomères.
- Le polyéthylène basse densité PEbd, est obtenu par polymérisation radicalaire à haute pression (>1000 bars) de l'éthylène conduisant à des chaînes ramifiées. Cette polymérisation consiste à faire réagir de l'éthylène avec divers comonomères (acétate de vinyle, esters acryliques...). Du fait de cette technique, le PEbd possède une architecture macromoléculaire présentant un grand nombre de ramifications d'où un taux de cristallinité plus faible, généralement inférieur à 40%.
 - Le polyéthylène basse densité linéaire est un copolymère contenant des monomères de butène, d'hexène ou d'octène. L'introduction de ces branchements courts sur une chaîne carbonée limite le processus de cristallisation, ce qui abaisse la densité du polyéthylène.

I.1.1.2. Echelle microstructurale

Le polyéthylène est un polymère semi-cristallin dont la structure cristalline est constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons faibles. Ces chaînes repliées sur elles-mêmes forment des segments réguliers qui s'empilent dans un réseau cristallin formant ainsi des cristallites. Les zones amorphes sont intercalées entres les lamelles cristallines (Figure 4).



Figure 4 - Morphologie semi-cristalline du PE

Le caractère semi-cristallin confère au PE une morphologie particulière détaillée cidessous.

Structure cristallographique

La structure la plus stable du PE est une maille cristalline orthorhombique dans laquelle l'axe de chaîne est parallèle à l'axe c de la maille correspondant à l'orientation des chaînes macromoléculaires (Figure 5). Les paramètres correspondant mesurés par Bunn et Daubeny (1954) sont : a = 7,4 Å, b = 4,93 Å et c = 2,53 Å.



Figure 5 - Maille cristalline du PE (Bunn et Daubeny, 1954)

Structure lamellaire

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires s'organisent pour former des lamelles cristallines. Les lamelles sont liées entre elles par des molécules de lien. La phase amorphe est constituée de chaînes désordonnées plus au moins enchevêtrées, de bouts de chaînes, de molécules de lien, et de tout ce qui n'a pas pu cristalliser et qui vient s'intercaler entre les lamelles cristallines (additifs, impuretés, etc...) (Haudin, 1995). Une représentation schématique de l'arrangement lamellaire est donnée par la Figure 6.



Figure 6 - Schéma de l'organisation des lamelles cristallines (Haudin, 1995)

L'épaisseur des cristallites Lc peut être obtenue par diffusion des rayons X et par calorimétrie différentielle à balayage. Elle est influencée par les conditions de cristallisation. Selon Wunderlich (1973) et Schultz (1984), la cristallisation se fait en deux étapes: une phase de germination et une phase de croissance. Dans le cas du PE, l'épaisseur de la phase cristalline (Lc) est située entre 14 et 16 nm (Da Cruz, 2015; Colin et al., 2011; Nitta et Tanaka, 2001; Pawlak et Galeski, 2010).

Superstructure sphérolitique

Au cours de leur étape de croissance, les lamelles s'organisent entre elles pour former des sphérolites (Figure 7). Un sphérolite est un arrangement polycristallin constitué d'un ensemble de cristallites radiales qui croissent à partir d'un centre pour occuper l'ensemble de l'espace disponible.



Figure 7 - La formation des cristaux sphérolitiques de polyéthylène à partir de lamelles cristallines (Haudin, 1995)

Almanza et al. (2005) ont étudié la structure lamellaire de polyéthylène basse densité par diffraction des rayons X aux grands angles WAXS. Le profil du diffractogramme obtenu sur des plaques de PEbd montre les pics associés à la structure orthorhombique du PE (Figure 8). D'après les auteurs, les plans (110) et (200) correspondent à la forme orthorhombique cristalline du PE.



Figure 8 - Diffractogramme de PE basse densité (Almanza et al., 2005)

Ces caractéristiques microstructurales ont un impact sur les propriétés mécaniques du PE. A température ambiante, le PE est au-dessus de sa température de transition vitreuse. La cristallinité et la fusion sont deux phénomènes thermiques largement étudiées pour le PE.

Les propriétés mécaniques sont dépendantes du taux de cristallinité et de la masse moléculaire moyenne. Ainsi, une augmentation du taux de cristallinité provoque une augmentation de la rigidité en termes de module d'Young mais entraine aussi une diminution de la ductilité et de la résistance à l'impact.

I.1.2. Propriétés mécaniques du polyéthylène

Le Tableau 1 présente quelques propriétés mécaniques en traction uniaxiale de polyéthylène basse densité.

Contrainte au seuil d'écoulement- Traction- (MPa)	7-10
Module d'élasticité en traction (MPa)	190-280
Résistance à la rupture (MPa)	8-15
Allongement à la rupture%	150-1000

Tableau 1 - Propriétés mécaniques du Polyéthylène basse densité

De nombreuses études ont été réalisées sur les caractéristiques en traction uniaxiale du PE (Narisawa et Ishikawa, 1990). D'une manière générale, le polyéthylène subit une importante déformation plastique avant rupture, celle-ci est liée à la présence d'une phase amorphe caoutchoutique.

La Figure 9 montre le mécanisme de déformation des thermoplastiques semicristallins. Selon Oudet (1994), la déformation est principalement conditionnée par les chaînes amorphes qui se réorientent et s'étirent selon la direction de chargement, ceci correspond à l'étape (b). Lorsque la contrainte augmente, une rotation des lamelles cristallines est initiée selon l'axe de sollicitation (c) puis intervient la séparation des différents domaines cristallins en structures lamellaires individuelles appelées microfibrilles (d). Ces mécanismes s'accompagnent d'une réorganisation de la distribution des microfibrilles (e).



Figure 9 - Mécanisme de déformation des polymères semi-cristallins lors d'une sollicitation unidirectionnelle (Oudet, 1994)

A l'échelle macroscopique, la déformation des thermoplastiques semi-cristallins lors des tests de traction uniaxiale est non homogène comme représentée sur la courbe contrainte élongation (Figure 10 ; Narisawa et Ishikawa, 1990).



Figure 10 - Courbe contrainte - déformation d'un polymère semi-cristallin en traction uniaxiale (Narisawa et Ishikawa, 1990)

Au cours de l'essai de traction, différents types de déformation apparaissent :

- D'abord, une déformation élastique réversible du matériau jusqu'au point A; cette déformation est liée à la phase amorphe dont le module est beaucoup plus faible que celui de la phase cristalline.
- Le point A indique le début de la striction dont le mécanisme a été largement étudié à l'échelle moléculaire par différents auteurs. L'idée proposée par Peterlin (1971) est la notion la plus largement admise. Elle suggère que :
 - La déformation initiale de la structure sphérolitique fait intervenir certains processus principalement des glissements interlamellaires, la rotation de

lamelles empilées induisant un changement dans l'orientation des plans de glissements cristallins.

- La déformation plastique est la transformation de la structure sphérolitique orientée en une structure fibrillaire, elle est le résultat de glissement lamellaire et est initiée dans la zone de concentration des défauts (dislocations, frontières intercristallines dans le cristal..).
- De B à C, la striction se propage jusqu'à un taux de déformation au-delà duquel la déformation redevient homogène du fait de l'orientation des chaines induisant un durcissement structural. (Peterlin, 1971; Narisawa et Ishikawa, 1990).

En général, la rupture des polymères se fait par fissuration ou cisaillement. Le premier mécanisme conduit à une rupture fragile, où la rupture est associée à une propagation de la fissure issue d'un défaut du matériau. Le second mécanisme abouti à une rupture ductile due à un écoulement plastique dont le temps est déterminé par le taux de fluage.

Ainsi, il apparaît que les caractéristiques chimiques et microstructurales comme les masses moléculaires en poids et le taux de cristallinité influencent directement le comportement mécanique en traction. Le prochain paragraphe portera sur les principales propriétés des fibres de lin susceptibles d'avoir un impact sur les propriétés et performances du composite final.

I.2. Les fibres de lin

I.2.1. Extraction des fibres de lin à partir de la plante

Les fibres de lin sont issues d'un tissu périphérique de la tige appelé le liber situé entre l'écorce et le bois de la tige qui constitue la partie ligneuse de la plante (Gorshkova et al., 2003). Les étapes d'extraction des fibres de lin à partir de la tige débutent lors de la récolte, les tiges sont arrachées et étalées sur le sol (Müssig et al., 2010). Plusieurs opérations s'enchainent et ont chacune un rôle spécifique dans l'obtention de fibres élémentaires.

La principale étape de séparation correspond au rouissage. Le rouissage est une dégradation partielle des tissus cellulaires de la tige permettant la séparation des faisceaux de fibres (Paridah et al., 2011 et Akin et al., 2001; Figure 11). Le processus et le degré de rouissage influencent le niveau de séparation des faisceaux ainsi que la couleur, la composition chimique et la résistance mécanique des fibres de lin (Bourmaud et al., 2010; Martin et al., 2013; Paridah et al., 2011; Pallesen, 1996).

Le rouissage peut être réalisé sur champs ou dans l'eau. Le processus de rouissage sur champs dure environ 3 semaines afin que les substances pectiques, qui seront définies dans la partie 1.2.2.1.3., soient dégradées par l'action des micro-organismes. Lors du rouissage dans le champ, les microchampignons colonisent la tige de la plante et secrètent des enzymes pour dégrader les pectines qui maintiennent les liaisons entre les faisceaux de fibres et les tissus de la tige (Müssig et al., 2012). Cette méthode de rouissage dans le champ est non contrôlable et est tributaire des conditions météorologiques. Le rouissage dans l'eau est basé sur l'action combinée de l'eau et des bactéries anaérobiques et pectinolytiques, il est de moins en moins utilisé en raison des risques de pollution (Akin et al., 2002).





Après leur rouissage, les tiges vont pouvoir être décortiquées et séparées par différents procédés mécaniques (Meirhaeghe, 2011) comme le teillage qui permet une meilleure séparation et affinage des fibres.

I.2.2. Structure de la fibre de lin : de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique

I.2.2.1. Caractéristiques chimiques

Les fibres de lin sont constituées de quatre composés majoritaires: la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et la lignine. Ces composés représentent 80 à 90% du contenu en matière sèche. Le reste est composé d'éléments minéraux, de cires et de composés hydrosolubles (Müssig et al., 2010). La structure des fibres révèle la présence de microfibrilles de cellulose dans une matrice composée essentiellement de pectines et d'hémicelluloses (Baley et al., 2012).

Les compositions chimiques des fibres végétales qui sont données dans la littérature sont présentées dans le Tableau 2. Les principales fractions de ces fibres ainsi que leur fonction au sein de la fibre sont présentées dans la suite.

valeurs moyennes en%	Lin	Chanvre	Sisal	Coton
Cellulose	64-71	70-78	66-67	90
Hémicellulose	16,5-17	16-19	12	4
Lignine	2-2,5	2-6	10	0,7
Pectines	1,8-2	1-2	2	4
Gras/cire	1,5	0,7-1	1	0,6
Cendre	1,5	1,5	0,3	1,4

Tableau 2 - Composition chimique de quelques fibres de plantes (Müssig et al. 2010 ; Peters, 1967)

I.2.2.1.1. La cellulose

La cellulose est un polymère linéaire composé de 10000 à 15000 unités monomère Dglucose (poly [β -1,4-D-anhydroglucopyranose], (C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1}). Deux unités adjacentes de glucose forment l'unité de répétition dans une chaine cellulosique. Ces unités sont liées entre elles par des liaisons β -1,4-glycosidiques (Figure 12). A l'échelle de la fibre, la cellulose permet d'assurer la cohésion des microfibrilles de cellulose grâce à ses fortes liaisons intermoléculaires.



Figure 12 - Structure moléculaire de la cellulose

I.2.2.1.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont un ensemble de polysaccharides très hydrophiles responsables de la prise d'eau dans la fibre (Joseleau, 1980). Elles sont composées de différents sucres neutres comme : le xylose, l'arabinose, le galactose, le glucomannose et le glucose (Joseleau, 1980). Les hémicelluloses sont associées à différentes fonctionnalités à l'échelle de la fibre comme l'hygroscopie, le gonflement et la plasticité.



Figure 13 - Structure moléculaire d'un type de xyloglucane



Figure 14 - Structure typique des arabinoxylanes

La nature chimique des hémicelluloses varie selon leur localisation dans la fibre. En couche primaire de la fibre, il s'agit principalement de xyloglucanes (Figure 13) ou d'arabinoxylanes (Figure 14), et en couche secondaire, ce sont des xylanes ou glucomananes. Les différentes couches seront présentées dans la Figure 19.

I.2.2.1.3. Les pectines

Les pectines sont des polymères de polysaccharides acides, composées d'une chaîne principale d'acide uronique lié en 1-4. Des molécules de rhamnose s'intercalent entre ces monomères par des liaisons 1-2 et 1-4 comme le montre la Figure 15.



Figure 15 - Structure moléculaire des pectines

Les pectines ont deux rôles différents selon leur emplacement (Baley et al., 2012):

- En couche primaire : ce sont de larges macromolécules qui assurent la cohésion entre les cellules.
- En couche secondaire : elles représentent l'assemblage de sucres élémentaires qui collent les microfibrilles de cellulose à la matrice formée par les hémicelluloses, considérées comme un ciment intercellulaire.

I.2.2.1.4. La lignine

La lignine est un polymère qui dérive de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques qui constituent l'unité de base de la lignine (Figure 16). Cette polymérisation est initiée par une oxydation enzymatique qui conduit à la formation de trois radicaux:

- un radical hydroxyphényle (H) ne comportant pas de groupement méthoxyle et formant ainsi l'alcool coumarylique,
- un radical guaiacyle (G) possédant un groupement méthoxyle et qui aboutit à la formation de l'alcool coniférylique,
- un radical syringyle (S) possédant deux groupements méthoxyles et qui aboutit à la formation de l'alcool sinapylique. L'association spontanée de ces radicaux conduit à la formation de polymères amorphes (Morot-Gaudry et Prat, 2012)



Figure 16 - Formule chimique des trois principaux alcools qui donnent naissance à la lignine : coumarylique, coniferylique et sinapylique.

La lignine possède une activité antioxydante due aux groupements phénols et à la structure phénylpropanoïque (Garcia et al., 2010 ; Pouteau et al., 2003 ; Dizhbite et al., 2004 ; Gregorova et al., 2005).

I.2.2.1.5. Cires et graisses

Les cires et graisses des fibres de lin sont composés majoritairement d'acides gras, d'alcools gras à longue chaine, d'aldéhydes et de stérols (Athukorala et al., 2009). Elles assurent la résistance aux agents pathogènes tels que les moisissures (Athukorala et al.,2009).

Figure 17 - Exemple d'une formule chimique d'une cire

I.2.2.1.6. Eau

Les fibres naturelles contiennent naturellement de l'eau sous sa forme libre et liée, Pour les fibres de lin, cette quantité d'eau varie entre 7 et 10% en masse (Velde et Baetens, 2001; Bourmaud et al., 2010). L'eau est principalement liée aux pectines à la surface des fibres, ou à l'intérieur de la matrice polymérique entre les fibrilles de celluloses (Morvan et al., 2003). Par des mesure thermogravimétriques, Baley et al., (2012) ont analysé les perte de masse de 100 mg d'échantillon de fibres de lin. Pour cela, les auteurs ont réalisé une rampe de 25 à 105°C à 20°C.min⁻¹ suivie par deux isothermes : le premier est à 105°C pendant 14h suivi par un deuxième isotherme à 150°C pendant 5h comme le montre la Figure 18. La perte totale de l'eau est de 7,1%. Cette perte d'eau a principalement lieu lors de la rampe de température (perte de 5,6%), puis augmente jusqu'à 6,2% après 14 heures à 105°C, et atteint les 7,1% après le second isotherme. Le premier isotherme à 105°C pendant 14 heures ne semble pas, d'après les auteurs, avoir permis d'éliminer toute l'eau liée dans la matrice polymérique. L'extraction de l'eau liée nécessite un apport thermique plus important et aurait eu lieu après le second isotherme.



Figure 18 - Analyse thermogravimétrique des fibres de lin lors d'un séchage à 105°C pendant 14 heures puis à 150°C pendant 5 heures, avec un zoom sur la partie initiale de perte de masse (Baley et al., 2012).

La quantification de la quantité d'eau dans les fibres naturelles a été réalisée par des analyses thermogravimétriques et par calorimétrie différentielle à balayage. A titre d'exemple,
Le Troedec et al. (2008) ont caractérisé par analyse thermique différentielle des fibres de chanvre. Les auteurs ont noté la présence d'un pic endothermique entre 50 et 175°C qu'ils ont attribué à l'évaporation de l'eau. Yang et al. (2007) ont déterminé également par DSC sous azote sur 10mg de fibres de chanvre la présence d'un pic endothermique à 100°C qu'ils ont attribué à la perte d'eau.

Bourmaud et al., (2010) ont étudié par analyse thermogravimétrique l'influence du rouissage à l'eau sur la perte de masse d'eau des fibres de lin. Pour cela, l'analyse a été menée sur des fibres de lin brutes et ayant subi un lavage selon deux méthodes: le premier lavage est réalisé à 23°C pendant 72 heures, et le deuxième lavage est réalisée à 100°C pendant 1 heure. Les auteurs ont constaté une légère diminution de la quantité d'eau avec la quantité de sucres éluée du fait du rouissage (Tableau 3). Ceci peut indiquer, d'après les auteurs, une interaction moins importante entre l'eau et le tissu cellulaire à la surface des fibres du fait du rouissage. Ce tissu constitue le parenchyme cortical résiduel à la surface des fibres brutes. De plus, il a été constaté que les fibres lavées présentent une plus faible température d'évaporation d'eau. Ces évolutions indiquent selon les auteurs une diminution des interactions entre l'eau et les composants à la surface des fibres du fait du rouissage

Tableau 3 - Perte de masse d'eau (%) et température d'évaporation (°C)) dans des f	ibres de lin
brutes et lavées à l'eau (Bourmaud et al., 2010)		

	Fibres de lin brutes	Fibres de lin-lavées à 23°C pendant 72h	Fibres de lin-lavées à 100°C pendant 1h
Perte de masse (%)	7,4	6,9	5,8
Température (°C)	63,2	49,6	59,5

A la suite de cette partie, un aperçu sur l'organisation structurale des fibres sera donné dans le but d'identifier les conséquences de cette organisation sur les propriétés fonctionnelles des fibres.

I.2.2.2. Description de la microstructure

La Figure 19 présente une description multi-échelle de la structure d'une fibre de l'échelle de la tige (A) jusqu'à la fibre élémentaire (C). Le faisceau de fibres (B) est un assemblage de fibres élémentaires collées les unes aux autres par des pectines, formant ainsi ce qu'on appelle la lamelle mitoyenne d'une dizaine de micromètres d'épaisseur (Morvan et al., 2003). La fibre élémentaire possède une paroi cellulaire multi-couche. La paroi extérieure constitue la paroi cellulaire primaire, elle est essentiellement composée de pectines, de cellulose, d'hémicelluloses et de cires et graisses (Gorshkova et al., 2003). La paroi secondaire représente 90% de la section totale de la fibre élémentaire et est divisée en trois couches qui se différencient par leur composition chimique, leur épaisseur ainsi que par l'orientation de l'angle microfibrillaire. La paroi la plus épaisse correspond à la couche S2. Elle représente à elle seule 70 à 80% de l'épaisseur totale de la paroi secondaire (Célino et al., 2014), elle influence les propriétés des fibres élémentaires et par conséquent celles des composites.

Dans une certaine mesure, il est possible d'assimiler les fibres unitaires à des matériaux composites constitués de matrice d'hémicellulose renforcée par des microfibrilles de cellulose orientées parallèlement et formant un angle d'hélice θ selon l'axe principal des fibres (**D**). Pour les fibres de lin, cet angle est de l'ordre de 10° pour la couche S2, alors que les microfibrilles des couches S1 et S3 sont orientées sous des angles différents comme le montre le schéma proposé par Baley (2011). Il est aussi possible d'observer la présence d'une partie creuse appelée lumen.



Figure 19 - Structure d'une fibre de lin: un empilement renforcé par des fibrilles de cellulose: (A): tige; (B): Amas de fibres; (C): Fibre élémentaire; (D): Paroi S2 (Célino et al., 2014 ; Baley, 2011)

Plusieurs auteurs ont étudié la cristallinité des fibres naturelles (chanvre, bois et lin) par diffraction des rayons X aux grands angles (Tserki et al., 2005 ; Pickering et al., 2007). La Figure 20 correspond à un exemple de diffractogramme obtenus par Tserki et al. (2005) pour des fibres de lin.



Figure 20 - Diffractogramme des rayons X des fibres de lin (Tserki et al., 2005)

Tserki et al., (2005) se sont basés sur la structure cristalline native de la cellulose I afin d'attribuer les pics positionnés à $2\theta = 15,1, 16,8, 22$ et $34,4^{\circ}$. Ainsi, les plans de réflexion à $15,1^{\circ}$ et $16,8^{\circ}$ correspondent respectivement aux plans cristallographiques ($1\overline{10}$) et (110), le pic à 22° correspond au plan (002) et le pic à $34,4^{\circ}$ peut être associé aux plans (023) ou (004).

De plus, il apparait que lorsque le contenu en cellulose est élevé, comme dans le cas des fibres de lin, deux pics apparaissent aux environs de 16°, toutefois, quand les fibres présentent des proportions de lignine et d'hémicellulose plus importantes, ces deux pics

deviennent confondus comme dans le cas des fibres de bois et apparaissent comme un seul pic large (Pickering et al., 2007).

En conclusion, il apparait que les fibres naturelles présentent une composition chimique variée et une organisation structurale complexe, ceci n'est pas sans conséquences sur l'ensemble des propriétés fonctionnelles. Dans les deux prochains paragraphes, quelques cas d'étude de la stabilité thermique des fibres naturelles sont présentés, et les principales propriétés mécaniques des fibres naturelles sont exposées.

I.2.2.3. Stabilité thermique

Les fibres végétales sont sensibles aux températures requises pour la préparation des composites thermoplastiques. Des analyses thermogravimétriques (ATG) réalisés par Destaing (2012) sur des fibres de lin à une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹ ont montré que ces fibres commencent à se dégrader thermiquement à partir de 250 à 300°C, d'autres auteurs (Bourmaud et al., 2010) ont montré des dégradations à des températures bien inférieures. D'après Destaing (2012), la décomposition de la cellulose commencerait dans la zone amorphe et interviendrait à partir de 300 à 350°C, ces mêmes températures sont caractéristiques du début de dégradation de la lignine, alors que la décomposition des hémicelluloses se déroulerait à des températures inférieures à partir de 250°C. Il est aussi observé que la décomposition du lin ne dépend pas de sa variété (Figure 21).



Figure 21 - Analyse thermogravimétrique de 7 variétés de lin (vitesse de 10°C/min) (Destaing, 2012)

Bourmaud et al., (2010) ont analysé le comportement thermique sous air d'un échantillon de 40 mg de fibres brutes de lin. Les courbes d'évolution de masse (%) (En rouge) et de dérivée d'évolution de masse (mg⁻¹) (En tirets) sont présentées dans la Figure 22 et montrent l'existence de trois pics endothermiques. Après une première perte de masse à 63,2°C associée à l'évaporation de l'eau, les auteurs ont constaté une perte de masse de 59,7% à 329,6°C qu'ils ont attribué à dégradation des composants cellulosiques, soit la cellulose et les hémicelluloses. La troisième perte est de 28,3% à une température de 432,5°C, elle est attribuée à une dégradation de la matière non cellulosique comme la lignine.



Figure 22 - Analyse thermogravimétrique de fibres brutes de lin: courbe TG en rouge, courbe DTG en tirets (Bourmaud et al., 2010).

De même, Le Troedec et al. (2008) ont mis en évidence sur des fibres de chanvre la présence de trois pics exothermiques. Le premier pic est situé entre 320 et 370°C attribué par les auteurs à la dépolymérisation de l'hémicellulose et des pectines. Le deuxième pic situé entre 390 et 420°C a été attribué à la dégradation de la cellulose, et le pic à plus haute température non précisé par les auteurs a été associé à la décomposition des résidus de lignine.

Après avoir présenté les principales caractéristiques chimiques, microstructurale et thermiques des fibres naturelles, le prochain paragraphe traitera des propriétés mécaniques en traction de ces fibres.

I.2.2.4. Propriétés mécaniques des fibres de lin

Le comportement mécanique en traction des fibres végétales a été étudié par différents auteurs (Bodros et Baley, 2008; Charlet, 2008). Les courbes contrainte - déformation relèvent souvent un comportement non linéaire comme observé par Bodros et Baley (2008) pour des fibres de lin en début de sollicitation jusqu'à une déformation d'environ 1,5% (Figure 23). Baley (2011) explique ce comportement lors de l'essai de traction par la rotation des microfibrilles et leur cisaillement entre elles qui entraînent une diminution de l'angle microfibrillaire, responsable de la non linéarité. Par ailleurs, une fibre végétale contient une fraction d'eau initiale qui peut jouer un rôle de plastifiant ce qui influence la non linéarité du comportement (Baley et al., 2005).



Figure 23 - Courbes types contrainte-allongement. Essai de traction fibre d'ortie et de lin (Bodros et Baley, 2008)

Les fibres naturelles présentent des performances mécaniques pouvant être comparables à celles des fibres synthétiques. Les valeurs portées dans le Tableau 4 montrent que le module d'Young des fibres de lin et de chanvre est proche de celui des fibres de verre (~70 MPa) et qu'il est trois fois plus faible que celui des fibres de carbone. Baley (2004), en prenant en compte la densité des fibres naturelles de lin et de chanvre, considère ainsi que leurs propriétés spécifiques sont comparables à celles du verre. Ainsi, les fibres de chanvre possèdent une rigidité spécifique E/ ρ (rapport du module d'élasticité longitudinal sur la masse volumique du matériau) supérieure à celle du verre.

Propriétés moyennes	Lin	Chanvre	Verre E	Carbone
Contrainte à la rupture σ (MPa)	400-2000	389-1100	2300-2500	4000
Module d'Young E (GPa)	30-110	60-70	72-74	230 - 240
Elongation à la rupture ε (%)	1,2-3	1,6-1,8	3,2-3,5	1,4 - 1,8
Densité ρ en Kg/m ³	1,53	1,42	2,54	1,4
Module spécifique E/p	20-72	42-50	28-29	164 – 171
Référence	Baley (2004)	Baley (2004)	Baley (2004)	Bledzki et Gassan., (1999)

Tableau 4 - Propriétés des fibres végétales comparées aux fibres de verre et carbone (Baley,2004 ; Bledzki et Gassan, 1999).

I.2.2.5. Relation structure-propriété mécanique en traction

L'objectif de ce paragraphe est d'identifier l'influence de l'organisation structurale comme la cristallinité et l'orientation fibrillaire et des caractéristiques morphologiques sur les propriétés mécaniques des fibres naturelles.

> Effet des défauts sur les caractéristiques mécaniques des fibres

L'étude de la morphologie des fibres naturelles relève les défauts présents à la surface des fibres (Figure 24). Ces défauts sont qualifiés de dislocations, nœuds, bandes de glissements ou de cisaillement. Ils correspondent à des zones où l'angle micro fibrillaire diffère par rapport à celui des parois cellulaires avoisinantes ce qui crée une discontinuité dans l'alignement des microfibrilles. Baley (2004) a déterminé une longueur moyenne de $101\mu m (\pm 39\mu m)$ entre deux défauts apparents d'une fibre de lin.



Figure 24 - Observation par microscopie électronique à balayage de défauts transversaux sur des fibres de lin issues du même faisceau (Baley, 2004)

Dai et Fan (2011) ont tenté de déterminer l'indice de cristallinité de fibres de chanvre dans une zone avec et sans dislocation. Par des analyses infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF), ils ont déterminé l'indice de cristallinité en calculant le ratio d'absorbance A_{1368}/A_{662} des bandes d'absorption présentes à 1368 et 662 cm⁻¹ qu'ils ont attribué respectivement aux déformations de flexion dans le plan de groupement C-H de la cellulose et des hémicelluloses (correspondant aux phases cristallines et amorphes) et aux déformations de flexion hors plan de groupement C-OH de la cellulose (uniquement attribuée à la phase cristalline). Les auteurs ont montré que l'indice de cristallinité déterminé par IRTF dans une zone de dislocation est de 41% alors qu'il est de 48% en dehors de cette zone. La diminution de la cristallinité dans la zone de dislocation est attribué par les auteurs à la diminution des liaisons hydrogènes inter-et intramoléculaires en zone de dislocation.

Toutefois, l'impact des défauts des fibres sur leurs propriétés mécaniques n'a pas été établi de façon évidente et les résultats des différentes études ne sont pas toujours concordants. Ainsi, Bos et al. (2002) ont déterminé une résistance à la traction moyenne de 1834 ± 900 MPa pour des fibres de lin sans dislocation et une résistance plus faible soit égale à 1522 ± 400 MPa pour des fibres avec dislocation. Ces auteurs concluent alors que les zones de dislocations des fibres naturelles semblent induire une diminution de la résistance en traction des fibres unitaires. En revanche, compte tenu de la dispersion des valeurs, ces évolutions semblent ne peuvent pas être concluantes.

Dai et Fan (2011) ont uniquement signalé une différence dans la nature de la rupture entre deux zones avec et sans dislocation. La Figure 25 montre des fractures en zone de dislocation (c) et en dehors de cette zone (d). Ainsi, ces auteurs considèrent que la rupture est fibrillaire dans la zone de dislocation.



Figure 25 - Dislocation des fibres de chanvre (a) par microscopie optique (x50), (b) par microscopie électronique à balayage (x1500), (c) une fracture dans la zone de dislocation (x500) et (d) une fracture dans la zone sans dislocation (x500) (Dai et Fan, 2011)

> Effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques des fibres

Beckermann et Pickering (2008) ont constaté sur des fibres de chanvre traitées chimiquement une augmentation de l'indice de cristallinité qui s'accompagne par une augmentation des propriétés mécaniques en traction. Cette tendance est attribuée selon les auteurs à la cellulose majoritairement cristalline. De plus, selon Beckermann et Pickering (2008), l'augmentation du module d'Young des fibres de lin serait due à une diminution de l'angle spiral et une augmentation de l'orientation moléculaire des chaines de cellulose des fibres. En effet, pour un pourcentage de cellulose donné, plus l'angle micro-fibrillaire est faible et plus la rigidité et la résistance de la fibre sont améliorées.

Bourmaud et al., (2009) ont déterminé par nanoindentation un module d'élasticité des fibres de lin dans le sens transversal de l'ordre de 6 GPa et un module d'Young en traction de 54 GPa soit un rapport d'anisotropie d'environ 9. Le taux de cristallinité élevé des microfibrilles de cellulose dans le lin lié au faible angle microfibrillaire (10°) est en partie responsable de la rigidité des fibres sollicitées en traction dans le sens longitudinal. Cette orientation des microfibrilles peut expliquer les faibles propriétés mécaniques des fibres dans le sens transversal.

En conclusion de ce paragraphe dédié à établir un bilan des principales caractéristiques des fibres naturelles, il s'avère que celles-ci possèdent une composition chimique principalement constituée de sucres et dérivés, de composés phénoliques et d'eau ainsi qu'une organisation structurale multi-couche. De plus, les propriétés mécaniques de ces fibres sont influencées par cette structure complexe et variée, ainsi certains traitements chimiques des fibres entrainent une augmentation du taux de cristallinité par dissolution des composés amorphes. L'augmentation du taux de cristallinité s'accompagne par une augmentation de propriétés mécaniques intrinsèques des fibres comme le module et la résistance.

Le prochain paragraphe présente les principaux aspects chimiques, physico-chimiques et mécaniques liés à l'association et l'interaction des deux phases dans un matériau composite.

I.3. Les composites biosourcés

L'usage des fibres naturelles comme renfort des matériaux composites se justifie par l'intérêt de valoriser des ressources végétales locales et développer des matériaux et technologies permettant de concilier les performances recherchées à leur impact environnemental. Cependant, malgré le développement croissant des matériaux composites renforcés par des fibres végétales, les applications sont encore limitées du fait de la compatibilité entre fibres hydrophiles et matrice hydrophobe.

I.3.1. Caractéristiques chimiques

Les propriétés d'un composite PE/fibres de lin dépendent des liaisons qui s'établissent entre les fibres de lin polaires et la matrice PE apolaire. Ces forces d'adhésion correspondent au sens large aux interactions possibles entre les fibres et la matrice. Des aspects chimiques et physiques s'interfèrent, telles que les réactions chimiques entre des groupements chimiques présents à la surface des deux phases, les enchevêtrements moléculaires ainsi que les attractions électrostatiques (Figure 26) (Kim et Mai, 1998).

Les liaisons chimiques peuvent être des liaisons fortes comme les liaisons covalentes, ou faibles comme les liaisons polaires, hydrogène, ou de van der Waals. La force de la liaison va également dépendre du nombre de liaisons par unité de surface.



Figure 26 - Les liaisons interfaciales formées par: (A) Liaison chimique; (B) Enchevêtrement moléculaire; (C) Attraction électrostatique (Kim et Mai, 1998).

Comme le présente la Figure 26, le cas A correspond aux liaisons chimiques entre les chaines. En plus du nombre de liaisons, la longueur des chaines au niveau de l'interface détermine également la force d'adhésion fibre/matrice (Park et al., 2006). Dans le cas présenté (Figure 26 B), l'interdiffusion entre deux chaines de polymères crée un enchevêtrement de molécules pour former une zone intermédiaire. Le cas C correspond à l'attraction électrostatique qui n'est possible que lorsqu'il y a une différence de charge électrostatique entre les constituants au niveau de l'interface. La force de liaison dépend dans ce cas de la densité surfacique de charge. Cette force est généralement faible et participe peu à la liaison finale fibre/matrice (Bouzouita, 2011).

I.3.2. Influence des fibres naturelles sur les propriétés microstructurales de la matrice dans le composite

Certains auteurs (Zafeiropoulos et al., 2011; Joseph et al., 2003) constatent une augmentation du taux de cristallinité et de la température de cristallisation des matrices polymères avec l'addition de fibres naturelles. A titre d'exemple, Joseph et al. (2003) ont étudié l'influence de trois taux massiques de fibres courtes de sisal sur l'évolution du taux de cristallinité de composite à matrice polypropylène. Ces auteurs ont mis en évidence une

augmentation du taux de cristallinité avec le taux de fibres. Ainsi le taux de cristallinité du PP seul qui est initialement à 53,2% augmente respectivement à 57, 58,9 et 60,6% avec 10, 20 et 30% en masse de fibres de sisal. Globalement, les auteurs expliquent cette évolution par le fait que les fibres naturelles favoriseraient les phénomènes de nucléation ayant pour conséquence l'apparition de zone transcristalline.

En revanche, d'autres auteurs (Avérous et al., 2001; Stark et Matuana, 2004) ont mis en évidence sur différents composites à matrice polyéthylène ou polypropylène que l'ajout des fibres naturelles (cellulose, bois, kératine) pourrait gêner la croissance des cristallites du fait de la diminution de la mobilité moléculaire des chaines du polymère. Dans ce cas, une diminution du taux de cristallinité de la matrice dans le composite serait observée. Stark et Matuana, (2004) ont montré que l'ajout de 50% de farine de fibres de bois à une matrice PEhd a entrainé une diminution du taux de cristallinité du PEhd de 73,5% à 69,5%.

L'influence de l'ajout des fibres naturelles sur le taux de cristallinité et la température de fusion des matrices polymériques semble être donc un sujet à controverses. Pour cela, les influences spécifiques des paramètres liés aux fibres comme le taux (Arrakhiz et al., 2013; Xie et al., 2002) ou la taille des fibres (Avérous et al., 2001), à l'architecture de la matrice (Barone, 2005) et à la modification des propriété rhéologiques (Sdrobis et al., 2012) sont présentées.

Arrakhiz et al. (2013) ont analysé par DSC les propriétés thermiques des composites PEbd renforcés par différents taux massiques de fibres de palmier dattier (5, 10, 15, 20, 25 et 30%). Pour le composite avec 5% de fibres, les auteurs ont pu noter une légère augmentation de l'enthalpie de fusion du composite dans l'intervalle de fusion du PE, ce qui a été attribué par les auteurs au rôle d'agent nucléant des fibres naturelles contribuant ainsi à la formation de nouveaux cristaux. Au-delà de cette concentration en fibres, l'enthalpie de fusion diminue considérablement notamment pour des taux plus élevés en fibres soit à 30% en masse (Figure 27). D'après les auteurs, les fibres peuvent être considérées comme des barrières à la croissance des sphérolites, et de ce fait la croissance des cristaux serait limitée par la diminution de la mobilité des chaines macromoléculaires. De même, Xie et al., (2002) définissent un taux massique de 20% pour les fibres de sisal au delà duquel ils ont constaté une diminution de la cristallinité du Polypropylène (PP). En effet, le taux de cristallinité du PP seul est de 36,7% et augmente avec 10 et 20% en masse de fibres de sisal respectivement à 40,2 et 39,6%. A partir de 20% en masse de fibres, le taux de cristallinité diminue pour atteindre 35,8% avec un taux de fibres de 30% en masse.



Figure 27 - Variation de l'enthalpie (J/g) en fonction du taux de fibres dans le composite (Arrakhiz et al., 2013)

Par DSC également, Avérous et al., (2001) ont constaté une diminution du taux de cristallinité du PEbd avec l'augmentation du taux de fibres courtes de cellulose de bois (20 μ m de diamètre, 60 μ m et 300 μ m de longueur). Le taux de cristallinité de 35,9% pour le PEbd seul passe à 32,9 et 30,7% respectivement avec 10 et 13% en masse de fibres courtes de cellulose (de longueur 60 μ m). Pour ce qui est des fibres plus longues (300 μ m) pour les mêmes taux de fibres (10 et 13% en masse), les taux de cristallinité obtenus sont légèrement supérieurs soit 34,3 et 34,1% respectivement avec de fibres de cellulose.

Barone (2005) ont analysé l'influence de l'architecture de la matrice sur l'évolution du taux de cristallinité des composites PE/fibres courtes de kératine. Ces fibres de 0,1cm de long et de 5µm de diamètre, ont été rajoutées à hauteur de 20% en masse à un PEbd (0,923g.cm⁻³) et un PEhd (0,952g.cm⁻³). Par DSC, les auteurs ont déterminé un taux de cristallinité du PEbd seul de 45% qui diminue à 37% dans le composite. Pour le PEhd, le taux de cristallinité déterminé pour le polymère seul est de 71% et il est de 77% dans le composite. L'addition des fibres semble avoir influencé différenment la cristallisation du PEbd et PEhd. Les auteurs attribuent cette différence de comportement à la différence de densité entre les deux polymères, ainsi la cristallinité du PEbd, qui contient plus de ramifications, est limitée par la présence des fibres. Les auteurs confirment toutefois qu'au delà de 50% en masse de fibres, le taux de cristallinité du PEbd dans le composite semble augmenter, mais ils ne précisent pas les nouvelles valeurs obtenues.



Figure 28 - Thermogramme DSC de composite PE avec 20% en masse de fibres de kératine : (a) PEbd; (b): PEhd (Barone, 2005)

Sdrobis et al. (2012) ont étudié les propriétés rhéologiques de composite PEbd renforcé par 10% en masse de fibres de cellulose blanchies. Par des mesures rhéologiques, les

auteurs ont observé une augmentation de la viscosité avec le taux de fibres. Ils attribuent cette évolution à une diminution de la mobilité moléculaire des chaînes du polymère du fait de la formation d'un réseau polymère-fibre. De plus, ils ont observé une diminution de l'enthalpie de fusion des composite dans l'intervalle de fusion du PEbd, celle-ci passe de 182,4J.g⁻¹ pour le PEbd seul à 136J.g⁻¹ pour le composite avec 10% en masse de fibres blanchies.

Regazzi (2013) a analysé par DSC le comportement thermique de composite en acide polylactique (PLA) renforcé par 10 et 30% en masse de fibres de lin (6 mm de longueur). L'auteur a constaté la présence d'un simple pic de fusion entre 130 et 160°C dans le cas d'un PLA seul et d'un double pic de fusion dans le cas d'un composite PLA avec 10% en fibres. D'après l'auteur, la présence de fibres pourrait engendrer l'apparition de ce double pic dont l'amplitude décroît d'autant plus que le taux de fibres est élevé. Selon l'auteur, il peut s'agir de la présence d'une population cristalline d'épaisseurs de lamelles ou de perfection de cristaux différentes. Ces observations ont été également soulignées par Barone (2005) qui a observé l'apparition d'un deuxième pic endothermique aux alentours de 140°C (Figure 28 (a)) qu'il a attribué à l'apparition d'une population de cristaux de PE de taille plus large que les lamelles principales.

L'intérêt de l'utilisation des fibres naturelles pour le renforcement des matériaux composites se justifie par une amélioration des propriétés mécaniques globales par rapport à la matrice seule sur différents composites étudiés. Ceci fera l'objet du prochain paragraphe.

I.3.3. Propriétés mécaniques en traction uniaxiale des composites

I.3.3.1. Influence des fibres naturelles

Plusieurs auteurs (Bos et al., 2006; Abdelmouleh et al., 2007; Le Duc, 2013; Martin et al., 2013; Essabir et al., 2013) ont constaté une augmentation du module de composite avec le taux de fibres. Cette évolution a été attribuée au module élevé des microfibrilles de cellulose. De plus, plusieurs auteurs ont souligné la diminution de l'allongement à la rupture des composites avec l'introduction des fibres naturelles (Bos et al., 2006; Abdelmouleh et al., 2007; Essabir et al., 2013; Arbelaiz et al., 2006 et Martin et al., 2013).

Le Duc (2013) s'est intéressée à l'analyse des propriétés en traction uniaxiale du PP pur, du PP mélangé à 3% en masse d'un agent de couplage qui est le PP-g-MA, qui sera présenté dans le paragraphe I.3.3.2, et des composites chargés à 20 et 40% en masse de fibres Tencel® , lin et verre. Les fibres Tencel® sont des fibres synthétiques pures en cellulose préparées par un procédé de filage à chaud (80-120°C) à partir de solutions de pulpes de bois dissoutes dans le solvant N-methylmorpholine-N-Oxide (NMMO). Tous ces composites contiennent 3% en masse d'agent couplant PP-g-MA excepté un composite 40% en masse Tencel®. Trois éprouvettes sont au minimum testées en traction à une vitesse de 5 mm.s⁻¹.



Figure 29 - Courbes de traction du PP pur, du PP mélangé à 3% en masse de PP-g-MA, et des composites chargés à 20 et 40% en masse de fibres Tencel®, lin et verre (Le Duc, 2013)

A partir des courbes contrainte-déformation (Figure 29), Le Duc constate que l'augmentation du taux de fibres permet d'augmenter le module d'Young et la contrainte à la rupture des composites. Par contre, une réduction de l'allongement à la rupture est observée avec l'augmentation du taux de fibres. L'auteur explique cette influence du taux de fibres sur la diminution de l'allongement par l'effet des contraintes plus fortes à l'extrémité des fibres qui amèneraient la matrice à se fissurer localement. La rupture du composite intervient alors une fois que la matrice et les fibres ne peuvent plus supporter l'augmentation de la charge créée par cette rupture locale. L'auteur conclue qu'une proportion plus importante en fibres engendrerait de plus fortes concentrations en sites initiateurs de la rupture et donc à un allongement plus faible du composite.

Al Maadeed et al., (2014 a) quant à eux considèrent que les fibres présentes au sein d'un composite sont des défauts, lieux de concentrations de contraintes qui réduisent la capacité des chaines du polymère à se réorienter. Enfin, Arrakhiz et al. (2013) attribuent la diminution de l'allongement à la rupture à la perte de ductilité et au caractère fragile des fibres.

Martin et al., (2013) ont analysé le comportement en traction uniaxiale sur des éprouvettes injectées de PP renforcé par 20% en volume de fibres courtes de lin ayant subi un rouissage dans le champs à différentes durées (R1= 1 jour, R3= 9 jours, R4= 14 jours, R5= 16 jours, R6=19jours). Les résultats de l'évolution du module d'Young et de la résistance à la rupture (**Figure 30**) montrent que celles-ci sont améliorées en fonction de la durée de rouissage après ajout des fibres de lin et ce en dépit d'une orientation aléatoire des fibres au sein du composite. De plus, cette augmentation des propriétés a été constatée pour les différents degrés de rouissage, mais qu'elle est d'autant plus importante avec des durées du rouissage plus longues. Les auteurs attribuent cette augmentation à l'amélioration de l'état de surface des fibres par l'élimination des substances pectiques ce qui faciliterait la cohésion entre fibre et matrice.



Figure 30 - Courbe de comportement en traction pour les éprouvettes injectées PP/lin, avec différents temps de rouissage (R1= 1 jour, R3= 9 jours, R4= 14 jours, R5= 16 jours, R6=19 jours) correspond à un degré de rouissage des fibres) (Martin, 2014)



Figure 31 - Observation MEB des faisceaux de fibres après rouissage (A) et (B) R1= 1 jour ; (E) et (F) après R6= 19 jours. Agrandissement : (x500) à gauche et (x2000) à droite (Martin et al., 2013)

Même si l'influence du taux de fibres naturelles sur le module d'Young et l'allongement à la rupture des composites constitue un point consensuel entre plusieurs auteurs, l'évolution de la résistance à la rupture est influencée par une concentration seuil à partir de laquelle une amélioration de la résistance est observée. A titre d'exemple, Park et Balatinecz (1997) ont observé une augmentation de la résistance à la traction des composites fibres de bois/PP pour une fraction volumique des fibres de bois supérieure à 0,14. Al Maadeed et al., (2014 b) expliquent cet effet par une double influence de la concentration des fibres sur la résistance à la traction, ainsi :

- Pour des faibles taux de fibres, la résistance du composite serait équivalente à celle du polymère seul. La présence des fibres, serait considérée comme des défauts noyés dans la matrice qui limiterait l'orientation des chaines de la phase amorphe. De ce fait, l'effet de renforcement des fibres serait contrebalancé par la moins bonne orientation de la matrice.
- Un effet de renforcement serait obtenu à des taux de fibres élevés, où l'augmentation de la capacité à reprendre les charges entrainerait une augmentation de la résistance.

Ausias et al., (2013) ont analysé l'évolution de la contrainte à la rupture pour des composites PP renforcés par différents taux volumiques de fibres de lin.

Ils ont constaté qu'il existe un seuil maximum correspondant à une fraction volumique de 30% (40% en masse) à partir duquel la contrainte diminue. Les auteurs expliquent cette évolution par une diminution de l'efficacité du transfert de contraintes de la matrice vers les fibres. Ce comportement, observé au-delà d'une proportion de 30% volumique en fibres, pourrait s'expliquer par la diminution du rapport d'aspect des fibres (longueur/diamètre) après injection du fait des cisaillements plus importantes. Cet effet provient donc du procédé de mise en œuvre qui induit une dégradation des fibres (Figure 32 et Figure 33). En effet, les fibres de lin ont été séchées sous vide à 60°C pendant 12 heures et le polypropylène a ensuite été extrudé avec le PPgMA en utilisant une extrudeuse à vis unique à une température de 190°C et une vitesse d'extrusion de 20 tpm. Après une étape de granulation, les échantillons ont été injectés à une température de 190°C et une pression de 1100 bars avec un temps de refroidissement de 20 s (Ausias et al., 2013).



Figure 32 - Evolution de la contrainte à la rupture de composites PP / lin en fonction de la fraction volumique en lin (Ausias et al., 2013)



Figure 33 - Evolution du rapport d'aspect moyen de fibres de lin après mise en forme (extrusion et injection) avec une matrice PP en fonction de la fraction volumique en lin (Ausias et al., 2013)

Les propriétés d'un composite ne se limitent pas à celles des fibres et de la matrice prisent indépendamment mais dépendent également des liaisons qui s'établissent entre elles. Le prochain paragraphe traite de l'effet de la qualité de l'interface sur les propriétés mécaniques des composites biosourcés.

I.3.3.2. Influence de l'interface - greffage d'un anhydride maléique

L'interface fibre/matrice joue un rôle primordial dans l'optimisation des propriétés mécaniques du composite final (Fink et Mc Cullough, 1999). L'intérêt porté à cette zone se justifie par son rôle crucial dans le transfert de charge entre la matrice et le renfort. De plus, elle peut être un siège de concentration de contraintes résiduelles lors de la mise en œuvre du composite (Fink et Mc Cullough, 1999).

Dans le but d'améliorer l'adhésion fibre matrice, il existe aujourd'hui différentes méthodes de modification de nature chimique ou physique des fibres ou de la matrice. Parmi ces techniques, le greffage de groupements chimiques fonctionnels présente la particularité d'améliorer les interactions interfaciales. Ceci peut se réaliser soit par la modification de surface de fibres pour les rendre plus compatibles avec la matrice, soit par la modification de la matrice en utilisant des agents de couplage qui adhèrent aussi bien aux fibres qu'à la matrice (Beckermann et Pickering, 2008 ; La Mantia et al., 2011). Dans le prochain paragraphe, la méthode de greffage par de l'anhydride maléique sera détaillée.

Les agents de couplage à base d'anhydride maléique MA sont utilisés dans le cas des composites à matrice polymère thermoplastique, le polypropylène, MA-g-PP, ou le polyéthylène, MA-g-PE. La Figure 34 présente les principaux mécanismes réactionnels reportés dans la littérature concernant le greffage des anhydrides maléiques à un polyéthylène. Brièvement, les deux premiers mécanismes correspondant à la réaction de dismutation dans laquelle l'anhydride maléique est l'espèce oxydante et réductrice et à la réaction d'élimination d'hydrogène conduisant à la formation de structure branchée, alors que pour les mécanismes basés sur un couplage ou une réticulation, l'anhydride maléique greffé possède une structure pont. Zhu et al., (2004) rapportent que ces mécanismes sont largement influencés par la méthode de greffage (solution, état solide ou fondu..) et les conditions de réaction (température, pression, concentration, solvants, additifs..).



Figure 34 - Structures de l'anhydride maléique greffé sur du polyéthylène linéaire (Zhu et al., 2004)

Selon Beckermann et Pickering (2008), l'addition d'un agent de couplage améliore l'adhésion du fait de la formation de liaisons esters entre les groupements anhydride de l'anhydride maléique et les groupements hydroxyles à la surface des fibres (Figure 35). Li et Matuana (2003) ont suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectrométrie photoélectronique X les modifications chimiques induites par traitement de la poudre de la cellulose de coton et de la farine de bois par de l'anhydride maléique greffé au PE. A partir des variations des intensités des bandes spectrales et des ratio Oxygène/Carbone corrélés aux changements à la surface des matériaux cellulosiques, les auteurs ont montré que les liaisons chimiques entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les groupements fonctionnels de l'anhydride maléique sont des liaisons covalentes principalement formées par réaction d'estérification, ce résultat a également été mise en évidence par Felix et Gatenholm (1991). Lu et al., (2001) indiquent que les liaisons covalentes, mais aussi de liaisons faibles type hydrogène et Van der Waals.



Figure 35 - Réaction entre les groupements anhydride et hydroxyles

De plus, il semblerait que l'anhydride maléique influence la microstructure du composite. A titre d'exemple, Amash et Zugenmaier (2000) ont mis en évidence sur des composites PP-g-MA avec des fibres courtes de cellulose de bois (300µm de longueur), une augmentation du taux de cristallinité lorsque l'anhydride maléique est ajouté. D'après les auteurs, l'anhydride maléique favoriserait la germination de nouveaux cristaux.

De plus, beaucoup de données de la littérature s'accordent sur le fait que l'ajout des anhydrides maléiques permettrait d'améliorer le propriétés mécaniques en traction (El Sabbagh, 2014; El Khaoulani et al., 2013; Marcovitch et al., 2003; Bikiaris et al., 1998). En effet, de bonnes propriétés d'adhésion sont primordiales pour améliorer le transfert des contraintes de la matrice vers les fibres et pour que les fibres puissent jouer pleinement leur rôle de renfort.

Le Duc (2013) s'est intéressée à l'influence de l'addition de l'anhydride maléique sur l'évolution des propriétés mécaniques en traction de différents composites (Figure 29). Il semblerait que cet agent de couplage, ajouté à 3% en masse n'ait pas entrainé de modifications des propriétés mécaniques du PP pur. Pour le composite PP avec 40% en masse Tencel®, la contrainte à la rupture est augmentée de plus de 50% en présence d'agent de

couplage (3% en masse). Les auteurs concluent alors que le PP-g-MA a facilité le transfert des contraintes de la matrice vers les fibres.

Beckerman et Pickering (2008) ont étudié l'influence du taux d'anhydride maléique sur les propriétés mécaniques de composites PP renforcés par 40% en masse de fibres de chanvre (1 à 3 mm de long). Les auteurs ont montré que l'ajout de 2% en masse d'anhydride maléique augmente la résistance à la traction des composites de 19% (\pm 1). Ils ont également montré que l'augmentation du taux d'anhydride maléique de 2% à 5% n'a pas impacté la résistance à la traction, les auteurs expliquent ce résultat par la saturation de la majorité des groupements OH libres disponibles à la surface des fibres avec seulement 2% de PP-g-MA.

Yan et al., (2012) se sont intéressés spécifiquement aux faciès de rupture de composite PP/fibres de chanvre avec différents taux d'anhydride maléique PP-g-MA 0, 2,5 et 5% en masse). Les images obtenues par MEB (Figure 36) montrent qu'en absence d'anhydride maléique, la rupture se fait par arrachement de fibres. Pour un taux de PP-g-MA de 2,5%, des déchirures à l'intérieur des fibres seraient également observées comme le montre la Figure 36 (b) alors qu'après un ajout de 5% en masse en PP-g-MA, Figure 36 (c), le mécanisme de rupture serait essentiellement dû à une rupture des fibres. Ces différences seraient liées d'après ces auteurs à une meilleure adhésion fibre/matrice en présence d'une plus grande quantité d'anhydride maléique comme le montrent les observations au MEB de la zone interfaciale. Ainsi, il apparaît qu'à partir de 2,5% en masse d'anhydride maléique, la rupture ne se fait plus au niveau de l'interface mais plutôt au niveau des fibres ce qui signifierait que la résistance de l'interface est supérieure à celle des fibres.



Figure 36 - Observation au MEB de faciès de rupture de composites PP/fibres de chanvre: (a) sans PP-g-MA; (b) avec 2,5% en masse PP-g-MA; (c) avec 5% en masse PP-g-MA (Yan et al., 2012)

La qualité de l'adhésion entre les fibres et la matrice a également été étudiée par MEB sur des faciès de rupture de composites PP/fibres de lin (Le Duc, 2013). La Figure 37 montre le faciès de rupture à l'interface fibres/matrice avec 3% en masse d'anhydride maléique. La rupture se ferait principalement au sein des fibres. La présence de quelques trous (Figure 37 (a)) peut attester d'un déchaussement des fibres. D'après les auteurs, la rupture se ferait principalement au sein des fibres par déchirement des parois cellulaires (Figure 37 (b)) et au niveau d'une dislocation, zone de concentration des contraintes (Figure 37 (c)).



Figure 37 - Images MEB des faciès de rupture des composites PP/fibres de lin 2mm de longueur avec PP-g-MA (Le Duc, 2013)

I.3.3.3. Influence de la mise en œuvre: traitement thermique

L'utilisation des fibres végétales dans les composites biosourcés pose question du fait de la température de la mise en œuvre des composites qui pourrait modifier l'intégrité des parois cellulaires. Cette question a été soulevée par (Baley et al., 2005; Le Duigou et al., 2010, Awal et al., 2011).

Baley et al., (2005) ont montré qu'un traitement thermique prolongé à 105°C (pendant 14 heures) des fibres de lin conduit à un endommagement irréversible à l'échelle des fibres comme le montre les photographies prises par MEB (Figure 38). La comparaison entre fibres séchées ou non a permis de montrer qu'une fibre de lin contenant 8% en masse d'eau présente seulement de légères fissures lorsqu'elle est agencée sous forme de nœud (Figure 38) alors que les fibres séchées à 105°C pendant 14h présentent un endommagement accru et visible à la surface du fait de la désorption d'eau. Les auteurs expliquent cet endommagement par une décohésion entre les macrofibrilles de cellulose et la matrice de constituants amorphes. Ainsi, l'endommagement accru sous contraintes serait dû à la désorption d'eau.





Une étape de séchage des fibres avant la mise en œuvre à 105°C pourrait donc être responsable de dégradations irréversibles de la structure des fibres. Cette irréversibilité peut être également expliquée par la fermeture de pores dans la structure des fibres. Comme le montre la Figure 39, lorsque l'eau s'évapore de la surface des fibres, la tension superficielle

augmente, ce qui entraine un rapprochement des parois des pores sous l'effet des forces capillaires créées par la forte tension de l'eau. Des liaisons hydrogènes formées à la surface empêcheraient ainsi la réouverture des pores (Park et al., 2006). Ce phénomène appelé hornification pourrait être responsable de la fragilisation des fibres de bois.



Figure 39 - Modèle de la fermeture des pores : Lorsque l'eau s'évapore (a), la tensions surfacique tire les parois cellulaires des fibres (b), la taille du pore se rétrécit (c) (Park et al., 2006)

Après avoir passé en revue les principaux aspects liés aux propriétés des composites biosourcés, il apparait que le taux de fibres a une influence sur les caractéristiques microstructurales et le comportement mécanique des composites. Ainsi, les fibres permettent d'améliorer les propriétés mécaniques en traction comme le module d'Young et la résistance à la rupture et diminuent l'allongement à la rupture. A l'échelle microstructurale, l'influence du taux de fibres sur le taux de cristallinité de la matrice polymère présente des différences selon les auteurs. Le rôle de l'interface a été présenté en relation avec le greffage de l'anhydride maléique à la matrice PP ou PE. Globalement, l'ajout d'un agent comptabilisant permet d'améliorer le module d'Young et de la résistance à la rupture.

Ainsi, après avoir présenté les principales caractéristiques de la matrice polyéthylène et des fibres naturelles notamment celles du lin, l'influence de chacune de ces phases sur les propriétés finales du composite ainsi que sur les performances mécaniques en traction a pu être identifiée. Dans la prochaine partie de cette étude bibliographique, le comportement à long terme de ces composites sera présenté en mettant l'accent sur la tenue de chacune des phases au diverses facteurs d'agression environnementale (eau, température, oxygène, microorganismes).

II. Vieillissement des composites biosourcés

Dans cette partie, le comportement des composites biosourcés face aux diverses agressions environnementales et microbiologiques est traité. Il est alors essentiel de rappeler dans un premier temps la notion de durabilité appliquée aux matériaux composites. Mortaigne (2005) définit la durée de vie d'un matériau comme étant « le temps pendant lequel le matériau, ou plus précisément une de ses propriétés, va conserver sa fonctionnalité dans des conditions bien définies ». Dans le cas des composites, l'auteur précise que « le vieillissement peut agir sur chacun des constituants de manière individuelle ou combinée, mais également à l'interface entre les fibres et la matrice qui est très souvent un lieu privilégié de dégradation ». L'évaluation du comportement dans le temps des composites biosourcés nécessite également d'aborder la question de leur colonisation par les micro-organismes. La colonisation peut entraîner des changements dans les propriétés chimiques, physiques ou mécaniques du

matériau, regroupés sous les termes de «biodégradation» et «biodétérioration» (Guillitte, 1995). En effet, Hueck (1965; 1968) donna la première définition de la biodétérioration comme étant «tout changement indésirable dans les propriétés d'un matériau causé par l'activité vitale d'organismes». La biodégradation est généralement associée à «l'exploitation, par l'homme, des capacités de décomposition d'organismes pour rendre un déchet plus utile ou plus acceptable» (Hueck, 1965 ; Allsopp et al, 2003).

Selon le milieu, le vieillissement peut agir sur les fibres et/ou la matrice, et également à l'interface. Ainsi, pour mieux comprendre les mécanismes de vieillissement des composites biosourcés, il est nécessaire de pouvoir identifier les paramètres cinétiques ainsi que les facteurs physico-chimiques pouvant affecter les différentes phases de manière individuelle ou combinée.

Dans un premier temps, le processus d'adsorption d'eau dans les composites biosourcés ainsi que les principales lois de diffusion capables de régir la cinétique de diffusion de l'eau dans les composites biosourcés sont présentés. Ensuite, l'influence des facteurs de vieillissement (température, eau, micro-organismes) sur les propriétés multiéchelles des composites et analysée.

II.1.Processus d'absorption d'eau par les composites

Le contact entre un matériau hydrophile et les molécules d'eau entraine l'absorption de l'eau par les surfaces puis dans le volume du matériau selon les lois de diffusion. D'après différents auteurs (Azwa et al., 2012 ; Beg et Pickering, 2008; Chevali et al., 2010; Dhakal et al., 2007), la diffusion de l'eau dans les composites biosourcés à matrice organique est gouvernée par des mécanismes différents et successifs schématisés par la Figure 40.



Figure 40 - Mode d'action des molécules d'eau au sein du composite biosourcé (Azwa et al., 2012)

D'abord, les molécules d'eau pénètrent par capillarité entre les chaines polymériques de la fibre et à l'interface fibres/matrice résultant le plus souvent d'une mauvaise adhésion durant les étapes de mise en œuvre du composite (Azwa et al., 2012). Les molécules d'eau forment alors des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles de la cellulose et des hémicelluloses. Ensuite, les molécules d'eau diffusent à l'interface et dans la matrice (Dhakal et al., 2007; Beg et Pickering, 2008). A ce niveau, certains composants des fibres peuvent être également hydrolysés, entraînant ainsi une décohésion à l'interface fibres/matrice qui peut être responsable de la diminution des propriétés fonctionnelles.

Le Duigou et al., (2015) ont évalué l'effet d'une immersion dans l'eau distillée à 23°C pendant deux mois d'un composite PLA renforcé par 50% en masse de fibres de lin sur l'évolution de sa prise de masse.



Figure 41 - Prise de masse (%) en fonction du temps d'immersion pour le PLA seul (A) et le composite PLA renforcé par 50% en masse de fibres de lin (B) (Le Duigou et al., 2015)

Alors que la prise de masse du PLA seul ne dépasse pas les 0,5%, celle du composite augmente avec le temps de vieillissement pour atteindre 14% après 8 semaines de vieillissement (Figure 41). Les auteurs expliquent la prise de masse d'eau élevée pour le composite par la forte hydrophilie et la structure des fibres de lin. L'accessibilité de l'eau serait de plus influencée par le degré d'estérification des pectines, la taille des chaines macromoléculaires de l'hémicellulose ainsi que par la cristallinité de la cellulose (Davies et Bruce 1998; Morvan et al., 2003). D'autres auteurs (Hill et al., 2009) ont souligné l'influence de microcapillarité ou de la taille du lumen sur la diffusion de l'eau.

Les fibres sont très sensibles aux environnements humides du fait de la présence de nombreux groupements hydroxyles dans les molécules les constituant. Le mécanisme d'absorption d'eau par la cellulose tel qu'il a été proposé par Okubayashi et al., (2004) est présenté dans la Figure 42. D'après ces auteurs, l'eau peut être absorbée par les groupements hydroxyles des fibres par voie directe ou indirecte. Par voie directe, les molécules d'eau s'absorberaient facilement sur les hydroxyles présents à la surface des fibres ou sur les hydroxyles des zones amorphes. Cette eau « libre » s'évaporerait facilement. Les molécules d'eau seraient également absorbées à la surface interne des vides et pourraient être de ce fait piégées et liées au squelette de la fibre. Ces molécules d'eau s'intercaleraient entre les chaînes de cellulose favorisant ainsi leur glissement les unes par rapport aux autres provoquant un gonflement des fibres. Cette eau dite « liée » correspond à des processus d'absorption et

désorption plus lents que pour l'eau « libre ». De plus, d'autres molécules d'eau peuvent aussi se combiner à l'eau déjà liée à la fibre (Figure 42).



Figure 42 - Représentation schématique de l'absorption d'eau: (1) surface externe de la fibre, (2) région amorphe, (3) surface interne des vides, (4) cristallites (Okubayashi et al., 2004)

Pour ce qui est des composés tels que les hémicelluloses, la lignine et les pectines, le comportement hygroscopique varie d'un composant à l'autre. Les hémicelluloses sont très hydrophiles du fait de leurs nombreux groupements hydroxyles et de leurs longues chaines ramifiées dans lesquelles l'eau peut plus facilement diffuser. D'après Okubayashi et al. (2004), la lignine est moins hydrophiles ce qui lui permet d'exercer un effet barrière à l'eau.

Célino et al. (2014) considèrent que la diffusion de l'eau est influencée par la structure de la fibre à différentes échelles. A l'échelle de la fibre unitaire, la structure est multi-couche, le comportement hygroscopique de la fibre est gouverné en première approximation par celui de la couche la plus épaisse, soit la couche S2 qui représente 80% du diamètre final de la fibre (Figure 19) (Gorshkova et al., 2003). Cette couche est un matériau composite avec une matrice amorphe renforcée par des microfibrilles de cellulose. La diffusion des molécules d'eau à l'échelle de la fibre unitaire se situe principalement dans la phase amorphe composée essentiellement d'hémicellulose et lignine. A l'échelle de l'amas de fibres, la diffusion se fait à travers l'interface entre les fibres unitaires (lamelle mitoyenne) (Figure 19 B). Cette diffusion est favorisée par la nature chimique de ces lamelles mitoyennes, en effet elles sont principalement composées de pectines qui sont constituées d'un grand nombre de fonctions carboxyles hautement polaires, siège privilégié des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, d'où l'augmentation de la sorption d'eau. De plus, l'eau peut être piégée dans les pores des fibres (Park et al., 2006).

Le phénomène d'absorption d'eau s'accompagne par une prise de masse au cours du temps comme décrit sur la Figure 41. Dans le prochain paragraphe, les principaux modèles de diffusion des molécules d'eau au sein des composites biosourcés sont étudiés.

II.2. Caractéristiques cinétiques de la diffusion

La diffusion correspond à un transport moléculaire gouverné par l'existence d'un gradient de concentration du solvant vers le matériau.

Le modèle le plus simple permettant de décrire la diffusion d'un solvant dans un solide est donné par la loi de Fick (1855) (équation 1). Cette loi stipule l'existence d'une relation entre le gradient de concentration C du solvant (kg.m⁻³), qui induit un flux φ lui étant proportionnel. Le facteur de proportionnalité D correspond à la vitesse de diffusion (mm².s⁻¹) qui caractérise la capacité des molécules de solvant à se déplacer dans le milieu solide.

La première loi de Fick est donnée par l'équation (1):

$$\vec{\varphi} = -D \,\overline{grad}\,\vec{C} \tag{1}$$

La seconde loi de Fick fait intervenir le temps, l'eau pénètre ainsi sans interaction avec les composants du solide. Selon la loi de conservation de la masse, on a l'équation (2)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div \left(\vec{\varphi}\right) \tag{2}$$

En combinant les équations 1 et 2, on obtient l'équation 3

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div \left(-D \ \overrightarrow{grad} \ \overrightarrow{C}\right) \tag{3}$$

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, suivant x, et en admettant que D est indépendant de la concentration, on a :

$$\vec{\varphi} = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{4}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \, \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{5}$$

Crank (1983) a présenté des solutions mathématiques de ces équations pour des géométries et des conditions aux limites variées. La géométrie la plus utile dans la suite de notre étude est celle d'une plaque mince. Soit alors une plaque mince d'épaisseur 2h, au sein de laquelle diffuse le solvant initialement à la concentration C_0 , et dont les surfaces sont gardées à la concentration uniforme C_1 . L'évolution spatiale et temporelle de la concentration de solvant C est donnée par :

$$\frac{C-C_0}{C_1-C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cdot \exp\left(-D \cdot \frac{(2n+1)^2}{h^2} \cdot \pi^2 \cdot t\right) \cdot \cos(\frac{(2n+1)\cdot\pi}{h})$$
(6)

Où C_0 est la concentration initiale du solvant C_1 est la concentration aux surfaces de la plaque considérée constante D: coefficient de diffusion (mm².s⁻¹) t: durée du vieillissement (s)

h: épaisseur de la plaque (mm)

Pour une aire A du matériau soumise au flux de molécules du solvant, et par intégration de la concentration variable C sur l'épaisseur h du matériau, la masse totale d'eau M_t dans le matériau à l'instant t est obtenue comme suit:

$$M_t = \int_0^h A. C(x, t) dx$$
⁽⁷⁾

La masse de solvant absorbée après un temps infini est appelée en masse à saturation et traduit l'équilibre du matériau avec le milieu environnant. La résolution de cette intégration est donné par :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{j=1}^n \frac{1}{(2j+1)^2} \cdot \exp\left(-D \cdot \frac{(22+1)^2}{h^2} \cdot \pi^2 \cdot t\right)$$
(8)

L'équation (9) est la base des modèles cinétiques de diffusion. Elle peut être simplifiée aux temps courts ou aux temps longs en utilisant les approximations suivantes:

$$\text{Lorsque } \frac{Mt}{Ms} < 0.5 \text{ , soit aux temps courts :}$$

$$\frac{Mt}{Ms} = \frac{4}{h} \frac{\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}$$
(9)

Selon Assarar et al., (2011), la masse d'eau absorbée varie linéairement en fonction de la racine carrée du temps d'immersion tant que la concentration d'eau au centre de la plaque est nulle (Figure 43).



Figure 43 - Cinétique de prise de masse selon la loi de Fick (Mercier, 2006)

> Lorsque $\frac{Mt}{Ms}$ > 0,5 , soit aux temps longs, Shen et Springer (1981) proposent l'approximation suivante à l'équation (9):

$$\frac{Mt}{Ms} = 1 - \exp(-7.3 \left(\frac{Dt}{h^2}\right)^{0.75})$$
(10)

L'absorption d'eau est ainsi caractérisée par deux grandeurs :

- La masse à saturation Ms correspondant à la quantité maximale d'eau que peut absorber le matériau.
- Le coefficient de diffusion D, correspondant à la cinétique de diffusion des molécules d'eau.

Il est largement admis que la diffusion est un phénomène thermiquement activé. Ainsi, le coefficient de diffusion D varie avec la température selon le modèle d'Arrhénius (Shen et Springer, 1981) :

$$D = D_0 \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT}) \tag{11}$$

Avec :

 D_0 = constante (indice de perméabilité) E_a = énergie d'activation de la diffusion (kJ.mol⁻¹) T = température d'essai (K) R = constante des gaz (8,314 10⁻³ kJ.mol⁻¹.K⁻¹)

Sous certaines conditions de vieillissement, les cinétiques d'absorption d'eau peuvent présenter des déviations par rapport au modèle de Fick, qui est le plus simple et le plus largement utilisé. La Figure 44 schématise les principaux modèles de diffusion rencontrés dans la littérature et qui ont été repris par une revue bibliographique réalisée par Weitsman (1991) au sujet des effets du conditionnement hygroscopique sur le comportement des composites fibreux.

La courbe (1) sur cette figure correspond à un comportement pseudo-fickien caractérisé par une augmentation continue de la prise de poids. La courbe (2) représente une cinétique selon le modèle de Langmuir pour l'adsorption sur des surfaces. Ce modèle a été expliqué quantitativement par Carter et Kibler (1978) en divisant la diffusion en deux composantes, une composante dite « mobile » et une autre dite « liée ». Les molécules de la phase mobile diffusent avec une concentration indépendante du coefficient de diffusion et sont absorbées dans certains sites de nature non spécifiée (par exemple dans les vides du polymère, par des liaisons hydrogène..). Les molécules sont émises de la phase liée et deviennent mobiles. Célino et al., (2014) ont proposé l'utilisation du modèle de Langmuir pour expliquer la cinétique de diffusion de l'eau des fibres naturelles en immersion à la température ambiante. Les auteurs considèrent que ce modèle s'adapte bien avec la structure et la composition chimique des fibres comme il tient compte de la présence d'une fraction d'eau libre et liée.

Les courbes (3) et (4) peuvent indiquer un endommagement du matériau. Mercier (2006) précise que le cas (3) correspond à une accélération rapide de l'absorption d'eau, qui est généralement accompagnée de déformations importantes. Ce type de comportement a été rapporté par Chateauminois (1991) sur des systèmes époxy/verre dans des conditions de vieillissement en immersion à 90°C pendant 500 jours, ainsi cette déviation est d'autant plus marquée que la température est élevée. De même, la courbe (4) présente une perte de poids pouvant indiquer des dégradations chimiques associées à l'hydrolyse des liaisons chimiques

avec solubilisation de courtes chaines du matériau dans le solvant, ce qui explique la perte de matière et la baisse de la masse globale, malgré l'absorption d'eau (Bouzouita, 2011).

Ces écarts peuvent être engendrés par des phénomènes d'extraction des molécules libres, de décohésion fibre-matrice ou même d'hydrolyse des fonctions esters, dans tous les cas par des dégradations chimiques irréversibles. L'apparition de dégradations de type décohésion fibre-matrice peut permettre des infiltrations d'eau par des chemins privilégiés et éventuellement le lessivage du matériau (perte de matière).



Figure 44 –Exemples de cinétique d'absorption d'eau non-fickienne (Mercier, 2006)

Bouzouita (2011) a par exemple étudié le vieillissement hygrothermique à 24, 70 et 90°C, en immersion et à 80% d'humidité relative (H.R.) pendant 3 mois de composite PP/fibres de chanvre sur des échantillons (75mm x 7mm x 4mm). La prise de masse M(%) a été déterminée par gravimétrie et le coefficient de diffusion D a été calculé en utilisant l'approximation de Shen et Springer (1981) (équation 10).



Figure 45 - Prises de masse des composite PP/ fibres de chanvre à différentes températures: (a) 23°C (b) 70°C et (c) 90°C (Bouzouita, 2011)

Les résultats obtenus (Figure 45) montrent des masses à saturation qui varient entre 6 et 12% selon la température d'étude. L'auteur a constaté une augmentation de la masse à saturation des composites avec la température. De plus, les courbes de sorption obtenues à 70°C et 90°C montrent une chute de prise de masse avec un écart entre les résultats expérimentaux et le modèle fickien survenant 7 jours après l'immersion à 70°C et 3 jours après l'immersion à 90°C. Cette perte de masse est attribuée selon l'auteur à la dissolution de composants des fibres, mais aucune analyse n'a été réalisée pour vérifier cette hypothèse et identifier les composants solubilisés.

L'influence de l'humidité relative du milieu de vieillissement sur la cinétique de prise de masse de composites a été étudiée par Roudier (2012) pour des plaques de composites à matrice polyester insaturé renforcée par 30% en masse de fibres de lin (50mm x 20mm x 2mm). Ces composites ont été vieillis à une température de $20,5\pm1,5^{\circ}$ C et trois humidités relatives: 33, 50 et 75% (Figure 46). La détermination des coefficients de diffusion par la loi de Fick montre l'augmentation de la cinétique d'absorption d'eau avec l'humidité relative du milieu. Ces coefficients sont respectivement de $1 \pm 0,05.10^{-6} \text{ (mm}^2.\text{s}^{-1})$ et $1,86 \pm 0,08.10^{-6} \text{ (mm}^2.\text{s}^{-1})$ pour 33 et 75% H.R.

Comparée aux fibres de lin seules vieillies dans les mêmes conditions (5 heures), l'auteur considère que la résine ralentit l'absorption en eau des fibres au sein du composite (600h) mais en aucun cas ne l'empêche.



Figure 46 - Courbes de prise de masse de composites polyester insaturé/fibres de lin pour trois humidités relatives: 33, 50 et 75% (Roudier, 2012)

II.3. Réversibilité des phénomènes de sorption

Afin de mettre en évidence des phénomènes d'endommagement irréversibles, des cycles d'absorption-désorption peuvent être réalisés. En effet, le suivi de la cinétique de séchage du matériau préalablement vieilli et de la cinétique de réabsorption lors d'un deuxième cycle de vieillissement permet d'évaluer la réversibilité de la diffusion (Figure 47). Cependant, peu d'auteurs mentionnent ce type d'approche dans la littérature.



Figure 47 - Mise en évidence d'endommagement irréversible du matériau par des cycles de sorption-désorption, les cinétiques sans endommagement sont représentées en trait pointillé (Fayolle et Verdu, 2005)

Les travaux de Célino et al., (2014) sur les fibres de sisal seules ont permis de caractériser le comportement au cours et après désorption. Ces auteurs ont étudié par suivi gravimétrique la cinétique de séchage de fibres de sisal. Ces fibres ont été préalablement placées à 95% d'H.R. à température ambiante. Lors de cette étape elles ont absorbées 20% en masse d'eau. Ces fibres ont ensuite été séchées à température ambiante à une humidité relative de $(45 \pm 2\%)$. La Figure 48 met en évidence un temps de latence pour que le phénomène de désorption se produise (5 min environ). De plus, une masse résiduelle de 8% a été constatée après séchage. Les auteurs expliquent ce comportement par le fait qu'à une humidité relative de 50%, la fibre contient une fraction massique d'eau de 8% par rapport à l'échantillon sec. Les auteurs considèrent que cette allure de courbe peut être décrite par le modèle de Carter et Kibler, où la phase d'eau liée se serait fixée lors de l'absorption au réseau macromoléculaire sur des sites spécifiques comme les fonctions hydroxyles de la cellulose et de l'hémicellulose ou les fonctions carboxyliques des pectines. L'eau libre s'insèrerait d'après les auteurs dans la structure poreuse des fibres sous forme de clusters. Les liaisons établies par l'eau libre et l'eau liée présentes dans les fibres retarderaient la désorption.



Figure 48 - Comparaison des cinétiques de séchage de fibres de sisal obtenues par spectroscopie infrarouge (en noir, PLS-R: régression partielle des moindres carrés) et par gravimétrie (en gris) (Célino et al., 2014)

Après avoir mis en exergue la sensibilité de ces matériaux composites vis-à-vis de l'eau et de la température, le prochain paragraphe traitera de l'influence du vieillissement thermique et hygrothermique sur les propriétés multi-échelles des matériaux. Ces vieillissements peuvent induire des évolutions réversibles, où les propriétés pourraient être restituées en supprimant le facteur du vieillissement, et des évolutions irréversibles avec une modification irrémédiable des propriétés.

II.4. Effet du vieillissement hygrothermique sur les propriétés multi-échelle des composites

Dans le cas de composites à matrice polyéthylène renforcée par des fibres de lin, l'eau est un facteur de vieillissement qui impacterait préférentiellement les fibres naturelles très hydrophiles. Pour ce qui est de la matrice PE, elle est hydrophobe et de ce fait est peu sensible à la dégradation hydrolytique. Cependant, l'eau peut participer à l'extraction de stabilisants,

rendant ainsi le polymère sensible à la dégradation thermo-oxydative. Dans un premier temps, les principales évolutions de la matrice PE sont présentées.

II.4.1. Vieillissement de la matrice: Oxydation du PE

Selon Hsuan et Koerner (1998), le processus de vieillissement du PE peut être considéré comme une combinaison du vieillissement physique et du vieillissement chimique. Pour le PE, le vieillissement physique peut être associé à une perte des stabilisants et le vieillissement chimique correspond à un processus de dégradation qui implique la rupture de liaisons covalentes comme dans le cas de la thermo-oxydation qui entraine une dégradation des propriétés initiales du polymère.

Hsuan et Koerner (1998) expliquent le phénomène de dégradation du PE en trois étapes successives, A, B et C, comme le montre la Figure 49:



Figure 49 - Evolution de la propriété résiduelle de PEhd en fonction du temps de vieillissement (Hsuan et Koerner, 1998)

- La première étape A correspond à la perte totale des antioxydants par consommation chimique ou par perte physique par diffusion, extraction par un solvant ou évaporation. Elle ne génère pas de modification de propriétés.
- La deuxième étape B correspond au temps d'induction à l'oxydation du matériau non stabilisé et à l'apparition de quelques produits d'oxydation comme les hydroperoxydes. La décomposition des hydroperoxydes génère des radicaux responsables de l'accélération des mécanismes d'oxydation.
- La troisième étape C correspond à la dégradation du polymère avec diminution de ses propriétés. Des changements de nature physico-chimique et mécanique ont lieu au cours de l'étape C, ce qui a pour conséquence la fragilisation du matériau.

Dans la suite, les pertes des antioxydants seront d'abord abordées, ensuite les mécanismes de thermo-oxydation du PE seront détaillés pour qu'enfin, les principales évolutions constatées sur le PE thermo-oxydé aux différentes échelles puissent être présentées.

II.4.1.1. Stabilisation du PE et perte des antioxydants

Afin de le protéger au cours des différents stades de sa vie, soit lors de l'utilisation, le stockage et à fortiori la mise en œuvre, le polyéthylène est stabilisé par différents types

d'antioxydants qui retardent l'oxydation du polymère. Les antioxydants sont souvent employés en combinaisons du fait des effets synergiques que ça peut générer. Ils appartiennent principalement à quatre familles de composés chimiques, qui peuvent se décliner en antioxydants primaires ou secondaires (Tableau 5).

	Nature chimique	Exemples de produits commercialisés
Antioxydants	Phénols encombrés,	Irganox 1076, Irganox 1010,
primaires	Amines encombrées (HALS)	Santonox R, Sanhtowhite Crystals
Antioxydants	Phosphites organiques	Irgafox 168
secondaires	Les organosoufrés (Thiosynergists)	Alkanox P-24

Tableau 5 - Types des antioxydants

Par ailleurs, les antioxydants ont des domaines d'efficacité différents suivant la température (Figure 50). Hsuan et Koerner (1998) précisent les phosphites organiques sont actifs à partir de 150°C et sont utilisés comme stabilisants de mise en œuvre. Pour ce qui est des phénols encombrés, ils sont actifs sur une large gamme de température. Enfin, les composés organosoufrés ainsi que les amines encombrées sont ajoutés à la formulation afin d'augmenter la durabilité notamment à des températures d'utilisation peu élevées.





La perte des antioxydants dans le PE peut se faire soit par voie physique qui traduit la migration des antioxydants vers l'environnement extérieur, soit par voie chimique avec la consommation des antioxydants.

II.4.1.2. Perte physique des antioxydants

D'après Sangam et Rowe (2002) et Hsuan et Koerner (1998) qui ont déterminé la durée de vie du PE par mesures du temps d'induction à l'oxydation, le processus de perte physique peut se décomposer en deux étapes: Une première étape correspondant à la diffusion du stabilisant vers l'extrême surface du polymère dans la direction du gradient de concentration, et une seconde étape correspondant au passage du stabilisant de l'extrême surface vers le milieu extérieur. Colin et al., (2011) considèrent que cette perte peut s'effectuer par deux processus distincts selon le milieu dans lequel se trouve le matériau, soit

par évaporation dans un environnement gazeux, soit par extraction dans un environnement liquide.

> Diffusion des antioxydants

Le phénomène de diffusion est dû à un gradient de concentration entre le centre et la surface du matériau (Hsuan et Koerner, 1998 ; Sangam et Rowe, 2002). Il est gouverné par la seconde loi de Fick détaillée dans la section de diffusion de l'eau dans le composite. Möller et Gevert (1998) ont étudié par spectroscopie IRTF l'évolution de la concentration de l'antioxydant Irganox 1076 dans un PEbd ayant servi pendant 15 ans comme barrière à l'air et aux vapeurs d'eau derrière un panneau de bois mural. Les auteurs ont constaté une perte d'environ 75% de la concentration initiale en antioxydants estimée à partir de la diminution de la bande située à 2019 cm⁻¹. Les auteurs ont attribué cette diminution à la diffusion de l'antioxydant vers le panneau de bois mural.

La structure du polymère a également une influence sur la migration des antioxydants notamment par le taux de cristallinité qui limite leur vitesse de diffusion. En effet, les cristaux sont généralement imperméables rendant ainsi la diffusion des antioxydants d'autant plus difficile que le taux de cristallinité est élevé.

> Perte physique par évaporation

Fayolle et Verdu (2005) considèrent que la perte des antioxydants par évaporation dépend de la pression de vapeur saturante au-dessus de la surface du polymère ainsi que de la géométrie de l'échantillon. Elle a lieu lorsque la concentration de l'antioxydant est inférieure à son seuil de solubilité dans le polymère. Calvert et Billingham (1979) ont défini trois paliers correspondant à la perte en antioxydants pour un échantillon caractérisé par le paramètre L tel que L = 1 H/D, avec 1 : la demi-épaisseur de l'échantillon, H : la constante de transfert de masse et D : le coefficient de diffusion. En utilisant comme critère de fragilisation une concentration critique en antioxydants de 10%, ils ont décrit trois régimes de perte des antioxydants:

- Pour L>10, soit un échantillon épais: la perte est gouvernée par la diffusion.
- Pour 0,6<L<10: la perte est contrôlée par la vitesse de diffusion et d'évaporation
- Pour L< 0,6: la perte est contrôlée par la vitesse d'évaporation.

Ainsi, pour un PEbd stabilisé par du BHT (2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol), ces mêmes auteurs ont mis en évidence que :

- dans le cas de fibres et films minces d'épaisseur $2l < 10 \mu m$: la perte physique est contrôlée par la vitesse d'évaporation.
- dans le cas d'échantillons épais 2l>1mm: la perte physique est contrôlée par la vitesse de diffusion.

Dans le cadre de cette étude de vieillissement, l'action de l'eau sur les composites se traduirait par une extraction des antioxydants.

> Perte physique par extraction

L'eau peut extraire les antioxydants soit par dissolution soit par plastification du polymère. Richaud (2007) a étudié l'impact de solution aqueuse au contact des fibres de stabilisation de mise en œuvre en polypropylène isotactique contenant des antioxydants phénoliques sur l'accélération du vieillissement oxydant. Ces fibres ont été exposées à 80°C sous haute pression d'oxygène pur (5 MPa), en milieu sec et en milieu aqueux pH=6 ou pH=10. L'auteur a suivi au cours du temps de vieillissement l'évolution de la température de dégradation sous oxygène, Tox, déterminée par DSC, qui est supposée être liée à la concentration résiduelle en stabilisants (Figure 51). Cette température est de 212°C pour les fibres de PP non vieillies et de 185°C pour le PP pur non oxydé.





Richaud (2007) considère que le domaine où Tox est comprise entre 212°C et 185°C correspond à la phase où les stabilisants disparaissent par extraction ou évaporation. Les résultats obtenus dans la Figure 51 confirment selon l'auteur que la présence d'une solution aqueuse accélère notablement l'oxydation. Ainsi, le milieu aqueux favorise la migration du stabilisant hors du polymère.

La perte physique par extraction ou évaporation est fonction de la solubilité de l'antioxydant, de la vitesse à laquelle il s'évapore ou s'extrait de la surface du polymère et de son coefficient de diffusion au sein du polymère (Calvert et Billingham, 1979). Il a été montré qu'en dessous d'une certaine épaisseur L=D/ β , avec D le coefficient de diffusion et β la constante de vitesse d'extraction par unité de surface, la vitesse de perte est uniquement contrôlée par l'extraction (Colin et al., 2011, Djouani et al., 2012).

II.4.1.3. Perte par consommation chimique

L'oxydation du PE conduit à la formation d'espèces radicalaires telles que les radicaux peroxyles (POO°) et hydroperoxydes (POOH). La consommation chimique des antioxydants est liée à leur réaction avec ces deux espèces et a pour conséquence une diminution de la concentration des antioxydants au cours du temps. Les antioxydants primaires (Tableau 5) sont inhibiteurs de réactions d'oxydation, ils stabilisent le polymère par piégeage ou désactivation des radicaux libres. Certains antioxydants primaires sont donateurs d'électrons, ainsi les radicaux libres POO°, PO° et °OH seront transformés respectivement en molécules

plus stables POOH, POH, et H_2O . D'autres antioxydants primaires sont accepteurs d'électrons, ils stabiliseront les radicaux alkyls R°. Les antioxydants secondaires ont un rôle de décomposition des hydroperoxydes ROOH en des produits plus stable comme les alcools (Hsuan et Koerner, 1998).

Smith et al. (1992) ont étudié les pertes en antioxydant de tuyaux en polyéthylène moyenne densité exposés sous air et immergés dans l'eau par des mesures de temps d'induction à l'oxydation (TIO), les auteurs prédisent une perte par consommation chimique qui ne dépasse pas 0,005 mol/l à 95°C après 3660h d'exposition. Selon les auteurs, la consommation par la réaction chimique reste négligeable face aux pertes physiques par extraction ou évaporation.

Les mécanismes de la thermo-oxydation du PE sont détaillés dans le prochain paragraphe.

II.4.1.4. Thermo-oxydation du PE

Le PE est un polymère sensible à l'oxydation qui peut se produire même à des températures modérées. Bolland et Gee (1946) ont établi le schéma standard d'auto-oxydation. Il s'agit d'une réaction radicalaire en chaîne pouvant être simplifiée en sept étapes élémentaires:

(I)	Amorçage	2 POOH	\rightarrow	$PO_2^{\circ} + PO^{\circ} + H_2O$
(II)	Amorçage	Polymère (PH)	\rightarrow	P°
(III)	Propagation	$P^{\circ} + O_2$	\rightarrow	PO_2°
(IV)	Propagation	$PO_2^{\circ} + PH$	\rightarrow	$POOH + P^{\circ}$
(V)	Terminaison	$P^{\circ} + P^{\circ}$	\rightarrow	produits inactifs
(VI)	Terminaison	$P^{\circ} + PO_2^{\circ}$	\rightarrow	produits inactifs
(VII)	Terminaison	$PO_2^{\circ} + PO_2^{\circ}$	\rightarrow	produits inactifs $+ O_2$

L'amorçage :

Au cours de cette première étape, la création de radicaux P° peut se faire soit par décomposition directe du substrat PH, soit par décomposition des hydroperoxydes POOH. Les hydropéroxydes formés lors de la réaction d'oxydation sont des entités instables qui peuvent spontanément se décomposer sous l'effet de la température.

La propagation

Les réactions de propagation ont un caractère radicalaire en chaîne et se produisent par arrachement d'atomes d'hydrogène. La réaction (II) est très rapide, alors que la réaction (III) est nettement plus lente : sa vitesse dépend de l'énergie de dissociation de la liaison C-H. il apparait aussi que le phénomène d'oxydation produit son propre amorceur : les hydroperoxydes POOH.

La terminaison

En l'absence de stabilisants, les réactions de terminaison résultent de combinaisons bimoléculaires de radicaux. Ces recombinaisons créent des espèces stables, insensibles à l'oxydation. Calvert et Pitts (1966) précisent que lors d'un vieillissement thermo-oxydatif du PEhd, l'amorçage résulterait d'éléments extrinsèques : impuretés, irrégularités de la structure, ou d'éléments extrinsèques liés à la décomposition des liaisons covalentes les plus faibles du polymère. Les trois types de liaison susceptibles de se rompre dans le cas du polyéthylène sont rassemblés dans le Tableau 6.

Tableau 6 - Valeurs des énergies de liaison par type de liaisons présentes dans le PEHD oxydé (Calvert et Pitts,1966)

Type de liaison	Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)
- C- C-	350
- C- H-	390
- 0- 0-	150

A partir de ces valeurs, l'amorçage des radicaux serait dû à la décomposition des hydroperoxydes car ils sont beaucoup plus instables que le motif régulier du polymère (CH₂-CH₂).

L'autre spécificité du mécanisme d'oxydation du polyéthylène réside dans ses étapes de terminaison. En 1973, Decker *et al.* ont montré que dans le cas du PE, il était nécessaire de considérer trois modes de combinaison bimoléculaire des radicaux peroxydes (PO2[°]) selon le mécanisme suivant :

(VI.0)	$PO_2^{\circ} + PO_2^{\circ} \rightarrow [PO^{\circ\circ}OP]_{cage} + O_2$
(VI.1)	$[PO^{\circ \circ}OP]_{cage} \rightarrow P-O-O-P$
(VI.2)	$[PO^{\circ \circ}OP]_{cage} \rightarrow P = O + P - OH$
(VI.3)	$[PO^{\circ \circ}OP]_{cage} \rightarrow 2 P^{\circ}$

La formation d'un dialkylperoxyde [PO^{$\circ\circ$}OP] _{cage} conduit à la formation d'un carbonyle (réaction VI.2) et d'une scission de chaîne β (réaction VI.3).

II.4.1.5. Principales évolutions multi-échelle sur le PE thermooxydé

II.4.1.5.1. A l'échelle moléculaire

La thermo-oxydation du polyéthylène mène à la formation de produits de dégradation comme les hydroperoxydes, des composés carbonylés, les alcools, les vinyles... (Lacoste et al., 1991 ; Gugumus, 1995 ; Costa et al., 1997; Zanetti et al., 2004; Iring et al.,1980). Ces familles de composés peuvent être identifiées par la technique de spectroscopie infrarouge. Ainsi, selon Zanetti et al., (2004), le massif des carbonyles est constitué de la superposition de plusieurs pics liés aux lactones (1778 cm⁻¹), esters (1770-1740 cm⁻¹), cétones saturées et insaturées (1718 cm⁻¹ et 1698 cm⁻¹) ainsi qu'aux acides carboxyliques (1710 cm⁻¹).

L'oxydation à l'air à 80°C de films de PEhd d'épaisseur 500 µm a été étudiée par Gugumus (1995). L'analyse du spectre infrarouge du PE vieilli a révélé l'apparition d'un

massif vers 1715 cm⁻¹ attribué aux composés carbonylés ainsi que deux pics situés à 3350 et 3410 cm^{-1} attribués respectivement aux hydroperoxydes libres et liés.

II.4.1.5.2. A l'échelle macromoléculaire

La thermo-oxydation du PE conduit à des changements de la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) liés principalement à des phénomènes de coupures de chaînes et de réticulation inter-chaînes. Albertsson et al. (1995) ont étudié le vieillissement d'échantillons de PEBD thermo-oxydés à 70°C et 95°C dans l'air, ils ont observé que la masse moléculaire moyenne en poids du PE dégradé varie entre 200 000 et 640 g.mol⁻¹. Cette diminution de la masse molaire est associée à des coupures de chaînes et précisément à la coupure β des radicaux alkoxyl. Au contraire, la réticulation des chaînes a pour conséquence une augmentation de la masse moléculaire moyenne. D'après Costa et al., (1997), dans le cas de la thermo-oxydation, le processus de réticulation peut être négligé par rapport au processus de coupures de chaînes. Les travaux de Da Cruz (2015) ont par contre permis d'identifier deux périodes distinctes au cours de la thermo-oxydation du PE. Durant la première période, les processus de coupure de chaîne semblent prédominants, et une seconde période où la décomposition des hydroperoxydes conduit à la formation d'espèces chimiques porteuses de doubles liaisons, qui sont responsables des phénomènes de réticulation dans la phase amorphe.

II.4.1.5.3. A l'échelle microstructurale

D'après Fayolle et al., (2008), la thermo-oxydation du PE s'accompagne d'une augmentation du taux de cristallinité due au phénomène de coupures de chaînes qui se produit essentiellement dans la phase amorphe. Les coupures de chaînes dans la phase amorphe favorisent la libération de courts segments. Ces derniers, possédant une plus grande mobilité que les macromolécules initiales, auraient la capacité de migrer vers la surface de la phase cristalline et de participer à une cristallisation secondaire appelée également « chimicristallisation » (Figure 52).



Figure 52 - Schéma du processus de chimicristallisation : épaississement des lamelles cristallines par diminution de la phase amorphe au cours d'un processus de coupures de chaînes (Fayolle, 2009)

Tireau (2011) a observé une augmentation du taux de cristallinité déterminé par DSC et DRX du PE pur exposé à 100°C dans l'air. Les résultats obtenus (Figure 53) montrent une augmentation de 11% du taux de cristallinité entre 0 et 120 h à 100°C, ensuite le taux de cristallinité atteint un palier stable entre 120 h et 300 h. Finalement, le vieillissement au-delà de 300h présente une nouvelle augmentation du taux de cristallinité. Selon l'auteur, deux phénomènes pourraient être à l'origine de ces évolutions du taux de cristallinité intervenant au cours du vieillissement thermique : le recuit et la chimi-cristallisation.



Figure 53 - Courbes d'évolution du taux de cristallinité, déterminées par DSC et DRX, au cours du vieillissement thermique du PE à 100°C dans l'air (Tireau, 2011)

Afin d'analyser lequel des deux phénomènes est prépondérant, l'auteur a déterminé par des mesures de viscosité un temps d'induction de 75 heures à 100°C au bout duquel une diminution rapide de la viscosité newtonienne est observée, ce qui se traduit par une chute brutale de Mw à la vitesse de 0,43 kg.mol⁻¹.h⁻¹ à 100°C. Tireau (2011) conclut alors que le mécanisme prédominant pendant les 120 premières heures de vieillissement à 100°C est celui du recuit. Au-delà de 120h, cet effet devient limité probablement, selon l'auteur, du fait des enchevêtrements rendant moins possible le réarrangement de la phase amorphe. Au-delà de 300h, les coupures de chaînes seraient alors suffisamment importantes pour détruire le réseau d'enchevêtrement de la phase amorphe et ainsi permettre l'augmentation du taux de cristallinité par chimi-cristallisation.

Le processus de recuit est lié principalement à l'augmentation de la température qui favoriserait la mobilité des macromolécules dans la phase amorphe, ainsi deux mécanismes sont possibles:

- mécanisme 1: la mobilité des macromolécules apporte un degré de liberté supplémentaire qui permet à certaines chaînes situées au voisinage de la phase cristalline d'adopter une conformation plus stable en cristallisant à la surface des lamelles primaires préexistantes (Figure 54).
- mécanisme 2 : la mobilité des macromolécules conduit au développement de nouvelles lamelles secondaires entre les lamelles primaires préexistantes, soit par germination au contact de défauts ou par coalescence des lamelles les plus fines dont le point de fusion est plus bas que la température d'exposition (Figure 55).



Figure 54 - Schématisation 1 du Processus de recuit, réarrangement de la phase amorphe à la surface des lamelles cristallines (Fayolle, 2009)


Figure 55 - Schématisation 2 du Processus de recuit, germination à partir d'un défaut ou coalescence des lamelles cristallines les plus fines (Fayolle, 2009)

II.4.1.5.4. A l'échelle macroscopique: Fragilisation du matériau

La fragilisation résulte de modifications du comportement mécanique du matériau qui le rendent incapable de supporter sans rupture les différents changements inhérents à son utilisation. Les travaux de Fayolle et al. (2007), ont montré que dans le cas de films de PE, la transition ductile/fragile a lieu pour une concentration en carbonyles voisine de 0,1mol.L⁻¹, ou pour une valeur critique de la masse molaire moyenne en poids Mw de l'ordre de 90 kg.mol⁻¹. Des études plus récentes réalisées par Da Cruz (2015) ont permis d'affiner cette valeur critique à 60 ± 10 kg.mol⁻¹.

Fayolle et al. (2007) ont tenté d'expliquer l'origine de la fragilisation du PE en se basant sur des données de la littérature collectées sur des polyéthylènes vierges qui diffèrent uniquement par leurs structures, leurs densités et leurs cristallinités initiales (PEbd, PEbd linéaire, PEhd, etc.). Les auteurs ont déduit la présence de trois domaines:

- Pour Mw > 100 kg.mol⁻¹: le PE serait ductile avec un allongement à la rupture supérieur à 200% dans la plupart des cas.
- > Pour $M_w < 50 \text{ kg.mol}^{-1}$: le PE serait fragile. Il se fissurerait dans le domaine viscoélastique avant son élongation maximale.
- L'intervalle de 50 à 100 kg.mol⁻¹ serait considéré comme le domaine de transition.

D'après ces résultats, la masse molaire moyenne critique serait donc indépendante de la structure du PE.

Après avoir introduit les principales évolutions multi-échelle des propriétés du PE, le prochain paragraphe présentera les principales conséquences de ces évolutions à l'échelle du composite et des fibres de lin.

II.4.2. Effet du vieillissement hygrothermique sur l'évolution des propriétés multi-échelle des composites

La pénétration de l'eau dans les matériaux composites biosourcés peut entrainer aussi bien une dégradation physique (gonflement et plastification) que chimique (hydrolyse des liaisons chimiques), ce qui peut faire chuter fortement les propriétés mécaniques (Chevali et al., 2010; Dhakal et al., 2007). Ainsi, du fait de la forte sensibilité à l'eau, ce sont les fibres qui vont subir en premier ces phénomènes de variation dimensionnelle (Le Moigne, 2008). Sous certaines conditions de vieillissement, certains composants des fibres peuvent être aussi partiellement dissous. Les mécanismes associés à l'action physique et chimique de l'eau seront brièvement rappelés:

- Action physique de l'eau: plastification et gonflement

La plastification est une conséquence directe de l'absorption de l'eau par un polymère hydrophile. Les molécules d'eau se fixent sur les groupes hydrophiles des chaînes macromoléculaires et conduisent à une augmentation de la mobilité moléculaire. Ce phénomène se traduit par un comportement plus ductile du matériau et une diminution de la température de transition vitreuse. Le gonflement des polymères est lié à l'absorption d'un solvant dont les molécules vont pouvoir s'insérer entre les chaines polymères dans le volume libre. Lorsque la quantité d'eau va fortement augmenter entre les chaines, le volume total du polymère va s'accroitre (Adamson, 1980). Ces phénomènes réversibles initialement peuvent s'accompagner de phénomènes irréversibles notamment lié à des phénomènes de gonflement différentiels dans les composites. La Figure 56 montre que le début d'absorption entraîne un très faible gonflement, ce qui peut être assimilé au remplissage du volume libre correspondant à une prise de masse sans variation de volume. Par la suite, l'écartement important des chaînes va augmenter le volume total du polymère. La vitesse du gonflement va s'approcher de celle du volume absorbé (Adamson, 1980).





- Action chimique de l'eau: hydrolyse

Outre les mécanismes physiques précédemment cités, le processus prépondérant dans un milieu aqueux est celui de l'hydrolyse. Il s'agit d'une réaction chimique contrôlée par la diffusion de l'eau. Le mécanisme a pour conséquence une coupure de chaine comme le montre l'équation de la réaction:

$$\sim X - Y \sim +H_2O \rightarrow \sim X - OH + HY \sim$$
 (12)

(10)

Cette réaction est généralement lente à la température ambiante et peut devenir rapide avec l'élévation de la température. Elle entraine une dégradation irréversible qui se traduit entre autre par une diminution de la masse moléculaire.

II.4.2.1. Effet du vieillissement hygrothermique sur la composition chimique des composites

Pour les composites PE/fibres de lin, l'action de l'eau sur la matrice PE aura pour principale conséquence l'extraction des stabilisants comme présenté dans le paragraphe II.4.1. Concernant les fibres naturelles, des phénomènes d'hydrolyse des différents composants de la fibre peuvent être rencontrés. Cependant, ils semblent se produire principalement lorsque les fibres sont exposées à des milieux agressifs tels que les milieux acides ou basiques et à des températures élevées. A titre d'exemple, Rezzoug et al., (2008) ont réussi à hydrolyser les pectines extraite à partir de l'écorce d'orange dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N portée à ébullition dans un système à reflux à 90°C pendant 45 minutes. Ces conditions ne sont pas représentatives de notre cas d'étude. Ainsi, les principales évolutions constatées sur des fibres seules soumises à des vieillissements hygrothermique seront uniquement présentées pour des conditions proches de celles de cette étude.

Des auteurs ont mis en évidence des phénomènes de solubilisation de composants à partir des fibres. Basu et al., (2013) ont étudié le comportement hygrothermique des pectines faiblement méthylées en réalisant des vieillissements à différentes températures (30, 40, 50, 60 et 70°C) et en utilisant des solutions salines saturées pour maintenir une activité d'eau a_w constante dans l'échantillon permettant d'obtenir ainsi la prise de masse à l'équilibre à température constante comme le montre la Figure 57. Il apparaît que la prise de masse à saturation des pectines aux différentes températures augmente avec l'activité de l'eau. Pour les plus hautes températures, les auteurs distinguent une évolution de la prise de masse à saturation en fonction de l'activité de l'eau, a_w . Ainsi, pour $a_w < 0.6$, la prise de masse est la plus faible pour les hautes températures (notamment à 60 et 70°C). Pour $a_w > 0.6$, les prises de masse à l'équilibre présentent des zones d'intersection entre les différentes températures étudiées, notamment pour a_w aux alentours de 0,7. Ceci indique, d'après les auteurs, une augmentation de la prise de masse à l'équilibre avec la température. Ce phénomène d'intersection des températures à plus haute activité de l'eau est associé à une plus importante absorption d'eau par la fraction soluble des pectines, en même temps que l'effet de dissolution de cette fraction soluble des pectines du fait d'une plus haute température. A partir de ces résultats, les pectines commenceraient à se solubiliser dans l'eau à 60°C.



Figure 57 - Isothermes d'adsorption d'eau des pectines aux températures: 30, 40, 50, 60 et 70° C

Par des analyse colorimétriques, Le Duigou et al., (2015) ont analysé la solution d'eau distillée dans laquelle des composites PLA renforcé par 50% en masse de fibres de lin ont été vieillis pendant deux mois à 23°C. La Figure 58 montre l'évolution au cours du temps des sucres totaux, de l'acide uronique ainsi que des sucres neutres libérés dans la solution d'immersion. La libération rapide de ces composants est observée durant les 20 premiers jours de vieillissement puis la concentration est stabilisée autour de 0,07mg de matière libérée/ml de solution, cette perte est estimée à 1% de la masse des fibres. D'après les auteurs, ce processus de libération des sucres en deux étapes peut être expliqué entre autres par l'influence de l'association des pectines avec la cellulose et les hémicelluloses sur leur solubilité dans l'eau.



Figure 58 - Evolution de la libération des sucres totaux, de l'acide uronique et des sucres neutres (Le Duigou et al., 2015)

Le composant majoritaire des fibres, qui est la cellulose, est formé de molécules linéaires et neutres avec de fortes interactions intermoléculaires. De plus, son organisation en microfibrilles hautement cristalline le rend peu accessible à la pénétration de l'eau. Ces propriétés structurales font que la cellulose ne peut pas être dissoute dans l'eau (Moine, 2005).

A partir de ces évolutions à l'échelle des fibres seules et de leur fractions notamment les pectines, il est possible de constater que l'hygrométrie du milieu impactera les propriétés chimiques des fibres de manière qualitatives et quantitatives.

II.4.2.2. Effet du vieillissement hygrothermique sur les propriétés microstructurales des composites

Peu d'études se sont intéressées à l'influence du vieillissement en milieu humide sur les caractéristiques cristallines des composites biosourcés. Regazzi (2013) a étudié l'évolution des caractéristiques du pic de fusion des composite PLA renforcés par 30% en masse de fibres de lin. Ces composites présentent initialement deux pics de fusion dans l'intervalle de fusion de la matrice. Lors du vieillissement en immersion à 50°C, l'auteur a constaté que l'amplitude du premier pic de fusion décroît et que celle du deuxième pic augmente (Figure 59).



Figure 59 - Thermogrammes DSC de PLA (a) et de composites PLA/fibres de lin 30% en masse (b) au cours du vieillissement en immersion à 50°C (Regazzi, 2013)

De plus, Regazzi (2013) a mis en évidence une augmentation du taux de cristallinité au cours du vieillissement d'autant plus rapide que le taux de fibres est élevé (Figure 60).



Figure 60 - évolution du taux de cristallinité du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion à 50°C

L'auteur attribue cette augmentation globale de la cristallinité mis en évidence après 144 heures de vieillissement à l'effet combiné de l'eau et de la température favorisant une cristallisation par voie physique et/ou par voie chimique. La cristallisation par voie physique telle que l'explique l'auteur serait liée à l'effet de plastification de la matrice par les molécules d'eau qui augmenteraient la mobilité des chaines macromoléculaires. Celles-ci pourraient de ce fait se réorganiser en conformations cristallines.

La cristallisation par voie chimique est liée à la température de vieillissement qui est proche de la température de transition vitreuse du PLA, une dégradation hydrolytique dans la zone amorphe aurait entraîné des coupures de chaines macromoléculaires, ce qui augmente leur mobilité et favoriser leur chimi-cristallisation comme expliqué dans la Figure 52.

Beaugrand et Berzin (2012) ont analysé l'effet de la température et de la teneur en eau sur la rupture des fibres de chanvre en faisant l'hypothèse que l'état des constituants amorphes des parois, tels que les hémicelluloses et la lignine, aurait un impact sur leur mécanisme de rupture aussi bien à l'échelle de la fibre que dans le composite. L'évolution de la température de transition vitreuse (Tg) des hémicelluloses et de la lignine est représentée dans la Figure 61 en fonction de la teneur en eau. L'impact de l'eau est nettement visible sur les hémicelluloses, leur Tg devient inférieure à la température ambiante lorsque elles sont saturées en eau. En revanche, la lignine est plus hydrophobe et l'augmentation de la teneur en eau au-delà de 15% n'a plus d'influence sur son comportement et sur sa Tg qui avoisine les 85°C en condition saturante.





La Tg de la cellulose cristalline n'est pas affectée par le teneur en eau. Sa structure cristalline est très stable avec des liaisons hydrogènes et n'est pas accessible par l'eau. Ainsi, les microfibrilles de cellulose restent cristallines et très rigides, même à température et humidité élevées. Par contre, la cellulose amorphe va jouer un rôle dans le comportement hygromécanique des fibres. Ainsi, la présence d'eau dans les fibres affecte les composés amorphes et a probablement un impact sur le comportement à la rupture des fibres. Ceci fait l'objet du prochain paragraphe.

II.4.2.3. Effet du vieillissement hygrothermique sur les propriétés mécaniques des composites

Dans le cas de vieillissement hygrothermique de composites biosourcés, les propriétés mécaniques dépendent entres autres de la quantité d'eau absorbée. Pour évaluer l'influence de ce vieillissement, des essais mécaniques ont été réalisés sur des matériaux ayant été soumis à des vieillissements à différentes températures, en immersion ou sous des atmosphères

contrôlées en humidité relative. Dans les composites, les phases qui conditionnent la réponse mécanique semblent être à priori les phases les plus sensibles à la dégradation hydrothermique: Il s'agit principalement des fibres et de l'interface.

Le Duigou et al., (2012) ont étudié l'influence de traitement d'humidification et de séchage sur les propriétés mécaniques des fibres de lin. Ces fibres ont été immergées dans l'eau distillée à 23°C pendant 72h afin de nettoyer leur surface. Les essais de traction menés sur les fibres seules ont permis de montrer que le traitement à l'eau n'a pas influencé la rigidité des fibres, mais qu'il a plutôt entraîné une légère chute de la contrainte à la rupture (perte de 5%) et de l'allongement à la rupture (-18%). Les auteurs expliquent cette chute de propriétés par la pénétration de l'eau dans la zone amorphe des fibres. Les molécules d'eau vont rentrer en compétition avec les liaisons hydrogène préexistantes, ce qui entraîne la perte de cohésion entre les zones cristallines constituées de microfibrilles de cellulose et les zones amorphes constituées de la matrice en pectines et hémicelluloses. De plus, cette insertion d'eau va induire un élargissement de l'espace inter-chaînes qui correspond à l'espace entre les fibrilles de cellulose et la matrice pectique. Cet effet plastifiant s'accompagnerait, d'après les auteurs, par une relaxation structurale des contraintes de compression au niveau des microfibrilles.

Après un cycle de séchage à 105°C pendant 14 heures de ces fibres, les propriétés mécaniques de ces fibres ont chuté, ainsi le module d'Young diminue de 20%, la résistance et l'allongement à la rupture diminuent respectivement de 45 et 33%. Les auteurs considèrent que le séchage aurait induit une réorganisation de la microstructure et une modification des interactions entre la matrice pectique et les microfibrilles de cellulose.

L'influence de cycle séchage/absorption de l'eau pour des fibres de lin a également été étudié par Baley et al., (2005). Ces fibres ont été séchées à 105°C pendant 14 heures ce qui a entraîné une perte de masse d'eau de 8,3%, ensuite, une exposition à l'humidité ambiante de l'air a permis à ces fibres de reprendre leur taux d'humidité initial après 5 heures d'exposition. La résistance à la traction des fibres a été déterminée après séchage et absorption comme le montre la Figure 62. Les fibres ne semblent pas reprendre leurs valeurs initiales, ce qui a été expliqué par les auteurs par un endommagement irréversible et une modification des propriétés du matériau.



Figure 62 - Influence du séchage sur la résistance à la traction des fibres de lin (Baley et al., 2005)

A l'échelle du composite, Joseph et al., (2002) ont analysé l'évolution des propriétés mécaniques en traction de composites PP renforcés par différents taux massiques de fibres de sisal (10, 20 et 30%) après immersion dans l'eau à 28°C. Les résultats obtenus montrent que la résistance à la rupture des composites a diminué au cours du temps de vieillissement, et ce pour tous les composites (Figure 63). Cette évolution est attribuée à la plastification du composite. De plus, certains composites ont été modifiés chimiquement à l'interface pour avoir une meilleure adhésion fibre/matrice. L'analyse de l'évolution de la contrainte à la rupture après immersion dans l'eau à 28°C des composites non modifiés. Les auteurs n'expliquent pas l'origine de cette dégradation de l'interface.



Figure 63 - Effet de l'absorption de l'eau à 28°C sur l'évolution de la résistance à la rupture des composites PP/fibres de sisal (Joseph et al., 2002)

Arbelaiz et al. (2005) ont suivi l'évolution de la résistance mécanique et du module de composites PP renforcé par différents taux massiques de fibres de lin après 7 mois d'immersion dans l'eau à température ambiante. Ils ont constaté une diminution du module de traction d'environ 50% après 7 mois d'immersion (Figure 64). Cette diminution est d'autant plus importante que le taux de fibres est élevé. Ce comportement a été attribué à l'effet de

plastification induit par les molécules d'eau. Les auteurs n'ont cependant pas noté de variation de la résistance à la traction.



Figure 64 - Variation de la résistance (en clair) et du module (en noir) des composites PP/fibres de lin avant et après immersion dans l'eau (Arbelaiz et al., 2005)

Ces évolutions des propriétés mécaniques peuvent être corrélées à l'évolution des propriétés à l'échelle de la fibre. Les études de Thuault et al., (2014) permettent de donner un aperçu sur le comportement mécanique des fibres dans un milieu humide.

Thuault et al. (2014) ont étudié l'évolution des propriétés mécaniques en traction de fibres de lin de la variété Hermès (15 à 30 mm de long). Ces fibres ont été soumises à des vieillissements à 20°C et 70°C, à 85% H.R. et en immersion dans l'eau distillée. Après deux mois de vieillissement, les auteurs ont mis en évidence une diminution de 55% du module d'Young des fibres et de 60% de la résistance à la traction, celle-ci présente des valeurs légèrement plus élevées en immersion qu'en humidité relative (Figure 65).



Figure 65 - Evolution des propriétés mécaniques normalisées des fibres de lin en fonction du temps de vieillissement: (a) résistance à la traction (b): module d'Young (Thuault et al., 2014)

Par analyse morphologique des surfaces des fibres (Figure 66), Thuault et al. (2014) ont montré qu'après un jour d'immersion à 20°C, une légère dégradation apparaît à la surface des fibres mais reste limité à la paroi primaire. Après 7 jours d'immersion à 20°C, les auteurs ont observé l'apparition de cloques à la surface des fibres du fait de la pression osmotique exercée par l'eau. Ces cloques s'éclateront au bout de 4 semaines de vieillissement s'accompagnant d'une fissuration de la paroi primaire.



Figure 66 - Observation MEB de la surface de fibres de lin après immersion dans l'eau à 20°C pendant: (a) 1 jour, (b) 1 semaine (c) 4 semaines (Thuault et al., 2014)

Après avoir présenté les principale évolutions des propriétés fonctionnelles à l'échelle du composite puis passé en revue les origines potentielles de ces évolutions à l'échelle de la fibre et de l'interface, l'impact d'un vieillissement microbiologique sur les propriétés des composites est abordé dans le prochain paragraphe.

II.5.Biodétérioration des composites biosourcés

De nombreux matériaux de construction sont sujets à la colonisation par les microorganismes. Selon la norme ISO 846 : 1997 sur l'évaluation de l'action des micro-organismes sur les plastiques, la biodétérioration est définie comme étant la « variation des propriétés chimiques ou physiques d'un matériau provoquée par l'action d'un micro-organisme ». En ce qui concerne la biodégradation, d'après la définition du journal officiel (JORF n°0087 texte 38), elle correspond au processus conduisant à la décomposition de la matière organique en un ensemble de molécules simples et non dangereuses pour le milieu naturel. Ce phénomène est induit par des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les micro-algues. Il peut être assimilé à une bioconversion ou à une biotransformation du matériau.

La biodétérioration d'un matériau fait intervenir trois paramètres : un matériau, des micro-organismes et un milieu favorable (Figure 67). Des interactions interviennent entre ces différents paramètres lors du processus de biodétérioration. Ainsi, la surface du matériau est en interaction avec le milieu extérieur, les micro-organismes présents sous forme de biofilm réagissent avec la surface du matériau et le biofilm est dépendant du milieu extérieur.



Figure 67 - Paramètres impliqués dans la biodétérioration

Nous allons donner dans la suite de cette partie quelques éléments liés à chacun des paramètres et à leurs interactions.

Généralement, tous les micro-organismes qu'il s'agisse de bactéries, de cyanobactéries, d'algues, ou de champignons sont capables d'attaquer et/ou de dégrader les matériaux (Sand, 1997). Ils peuvent également coexister sur un même matériau. La biodétérioration est généralement le résultat d'interactions microbiennes complexes (Warscheid et Braams, 2000).

II.5.1. Les micro-organismes

II.5.1.1. Les différents micro-organismes et leur mode de vie

Le terme micro-organismes est utilisé pour désigner l'ensemble des êtres vivants microscopiques. Ces micro-organismes peuvent être des cellules procaryotes ou eucaryotes et se distinguent par certains aspects liés à leur morphologie, structure, voie respiratoire et critères d'adaptabilité (besoin en nutriment, métabolisme..). On retrouve les archées, les bactéries, les levures, les moisissures, les algues...

Les micro-organismes existent soit sous forme planctonique libre, ce qui peut correspondre aux études menées dans les milieux liquides en laboratoire, soit sous forme de biofilm. Cette dernière organisation permet aux micro-organismes de se créer un environnement encore plus favorable en termes d'activité de l'eau, de nutriment et d'association entre différentes espèces. De plus, elles peuvent développer une forme de résistance aux conditions du milieu environnant telles que les chocs thermiques ou hydriques, la présence d'inhibiteur de croissance, de radiations lumineuses ou d'antibiotiques.

Les biofilms correspondent à des communautés complexes de micro-organismes enveloppés dans un mucus. Une fois fixés, les micro-organismes commencent à libérer des substances polymériques extracellulaires (EPS) constituées de polysaccharides, de protéines, d'cides nucléiques. Le biofilm, décrit comme des assemblages organisés de cellules microbienne associées de manière irréversible à une surface et enrobées dans une matrice de polysaccharides synthétisés par les micro-organismes permet un métabolisme plus important des micro-organismes que lorsqu'ils sont sous forme planctonique (Kirchman et Mitchell, 1982).

II.5.1.2. Influence des facteurs environnementaux sur la croissance des microorganismes

Les facteurs de l'environnement comme l'activité de l'eau, le pH, la température, la concentration en oxygène et les nutriments ont des effets importants sur la croissance microbienne.



Figure 68 - Effet de facteurs environnementaux sur le taux de croissance (Scott, 1953)

De manière générale, au-dessus et au-dessous de la valeur optimale, la structure cellulaire et les fonctions des micro-organismes sont affectées (Figure 68).

Effet de l'activité de l'eau

Le développement des différentes espèces de micro-organismes est lié à l'activité de l'eau (aw) qui correspond à la quantité d'eau absorbée par les matériaux car les micro-organismes peuvent utiliser uniquement l'eau disponible (Scott, 1953). L'activité de l'eau traduit le degré de disponibilité de l'eau d'une solution et est définie comme le 1/100 de l'humidité relative de la solution, elle est aussi équivalente au rapport de la pression de vapeur de la solution (P_{sol}) à celle de l'eau pure (P_{eau}).

Une faible activité de l'eau indique que la plus grande partie de l'eau du milieu est fixée chimiquement ou structurellement à d'autres composés. Quelques valeurs de la limite inférieure de l'activité de l'eau (a_w) de certains micro-organismes sont listées dans le Tableau 7.

Tableau 7 - Limite inférieure de l'activité de l'eau pour la croissance de certains micro-
organismes (Scott, 1953)

Groupe de micro-organismes	Exemple	a _w
Bactérie	Salmonella	0,91
	Clostridium botulinum	
Levure	Torulopsis candida	0,88
Moisissure	Aspergillus	0,8

Le développement des micro-organismes dans un milieu à faible a_w nécessite des efforts supplémentaires afin de pouvoir maintenir une concentration interne élevé de soluté pour retenir l'eau. Par exemple, la levure *Saccharomyces rouxii* se développe dans les solutions sucrées, dont les valeurs de a_w sont faibles ($a_w = 0.6$) (Scott, 1953).

<u>Effet du pH</u>

Chaque espèce se développe dans une gamme définie de pH et montre un pH optimum de croissance. En général, la plupart des champignons préfèrent un milieu généralement acide, avec un pH au environ de 4 à 6 (Rouxel et Davet, 1997). Lorsque le pH externe est très faible, la concentration en ion H^+ est plus élevée à l'extérieur qu'à l'intérieur entrainant ainsi des

variations du pH cytoplasmique pouvant détruire la membrane cytoplasmique ou inhiber l'activité des enzymes et des protéines de transport membranaire.

Effet de la température

La température est très importante pour les micro-organismes, car elle influe sur l'efficacité des réactions catalysées par les enzymes. En effet, chaque enzyme a une température optimale de fonctionnement. Aux faibles températures, une élévation de la température de 10°C double la vitesse de réaction catalysée par une enzyme. Puisque la vitesse de chaque réaction augmente, le métabolisme sera plus actif aux températures plus élevées et le micro-organisme se développera plus vite. A des températures suffisamment élevées, les augmentations de température diminuent la croissance et peuvent être létales car elles dénaturent les enzymes et les autres produits du métabolisme microbien, elles peuvent entraîner aussi une destruction des membranes microbiennes avec une fonte et désintégration de la bicouche lipidique.

II.5.1.3. Influence de facteurs intrinsèques au matériau sur la croissance des microorganismes

En 1995, Guillite introduit la notion de bioréceptivité des matériaux, il considère ainsi que « Tout matériau support possède des caractéristiques qui déterminent sa bioréceptivité et qui influencent le développement biologique », il s'agit de :

- L'hygroscopie, qui détermine la capacité du matériau à capter l'humidité de l'air,

- La porosité, qui correspond au volume occupé par les pores en pourcentage du volume total du matériau. Elle détermine l'aptitude du matériau à conserver l'humidité, et également à permettre la fixation des micro-organismes. La porosité d'un matériau est liée à la capacité d'absorption capillaire et de rétention d'eau,

- L'état de surface, définit comme étant l'ensemble des irrégularités d'une surface, est un des paramètres les plus importants concernant le développement biologique, puisqu'elle influe à la fois sur la capacité d'absorption de l'eau et son temps de rétention à la surface du matériau, et sur l'adhésion et la fixation des micro-organismes sur le support,

- La composition chimique du support influe sur le type de micro-organismes et sur la cinétique d'adhésion. Ainsi, certaines espèces supportent la présence d'ions ou de pH de surface élevés, alors que ces mêmes facteurs retardent l'implantation d'autres espèces. L'implication de la composition chimique du matériau support dans l'activité biologique des micro-organismes sera mieux développée dans le prochain paragraphe.

A partir de ces données, la bioréceptivité d'un matériau évolue en même temps que les altérations qu'il subit sous l'effet de facteurs climatiques et des micro-organismes dont la présence va modifier la bioréceptivité.

Cette partie fait l'objet d'une évaluation de l'impact de la colonisation microbienne sur la durabilité des matériaux: PE, fibres naturelles et composites. L'origine de la biodétérioration des composites biosourcés est principalement liée à la présence des fibres lignocellulosiques. Ceci n'empêche pas d'examiner les conditions dans lesquelles la matrice PE peut éventuellement être dégradée biologiquement. Ensuite, quelques cas d'études menées sur les fibres seules et les composites biosourcés seront donnés.

II.5.2. Biodégradabilité du PE

La biodégradation du PE est une conséquence de son vieillissement, en effet il existe une synergie entre l'état d'oxydation du polymère et sa dégradation, plus le polymère est oxydé plus il s'apprête à la biodégradation. Celle-ci correspond à une dégradation générée par les enzymes des micro-organismes dans des conditions aérobies ou anaérobies qui entraînent à son tour un changement significatif dans la structure chimique du matériau (Farcas et Touze-Foltz, 2013). Le polyéthylène est un matériau souvent considéré comme inerte vis-àvis de la biodégradation en raison de ses caractéristiques chimiques et structurales rendant sa consommation par les micro-organismes difficile et complexe (Satlewal et al., 2007; Wiles et Scott, 2006). En effet, le PE est constitué de chaines macromoléculaires trop grosses pour être directement assimilées par le système d'enzymes intracellulaires. En revanche, de nombreuses études montrent qu'une fois oxydé, le polyéthylène peut être attaqué par des microorganismes (Albertsson et al., 1995-1998 ; Bonhomme et al., 2003; Jakubowicz, 2003 ; Koutny et al. 2006) et qu'il existe un effet synergique entre l'état d'oxydation du polymère et sa biodégradation (Albertsson et al., 1987; Koutny et al., 2006).

Lors d'un processus de thermo-oxydation et/ou de photo-oxydation, la formation de groupements carbonyle et ester est accompagnée de ruptures de chaînes dans la zone amorphe. Le polymère devient vulnérable aux attaques des enzymes extracellulaires produites par les micro-organismes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons carbonyle et ester (Marten et al., 2003). Ces évolutions ont été mises en évidence par Koutny et al. (2006) qui ont suivi la libération de produits d'oxydation de faibles masses moléculaires d'échantillons de PEhd et PEbd photo- et thermo-oxydés dans un milieu aqueux par la technique de spectroscopie RMN. Après 4 jours d'incubation dans un milieu contenant la souche bactérienne *Rhodococcus rhodochrous* et *Nocardia asteroides*, les produits carbonylés extraits ont été entièrement consommés. Les auteurs précisent que cette consommation est à l'origine de la croissance bactérienne rapide observée en début de biodégradation. Des essais complémentaires réalisés en fin d'incubation ont montré que la biodégradation n'avait qu'un effet surfacique.

II.5.3. Biodégradabilité des fibres

II.5.3.1. A l'échelle de la plante

Les premières interactions entre fibres végétales et organismes vivants ont lieu à l'échelle de la plante. Ces micro-organismes peuvent provenir du sol qui constitue un important réservoir de communautés microbiennes qui conditionnent la croissance de la plante et qui sont aussi responsables de certaines pathologies. En ce qui concerne la plante du lin, plusieurs études (Beaudoin, 1989 ; Brown et Sharma, 1984 ; Mercer, 1992) ont montré qu'elle peut être dégradée par différentes espèces de moisissures comme *Alternia alternata* ou *Fusarium culmorum* qui s'attaquent préférentiellement à la tige et aux fibres stockées. Selon Vlotoglu et al. (1995) et Harold et al. (1997), l'agent pathogène fongique *Alternaria linicola* peut hiverner dans les graines de lin naturellement infectées, dans les débris végétaux et dans

les herbes. Le semis de graines infectées par *Alternaria linicola* peut entraîner une mauvaise germination, une fonte des semis ou des taches foliaires. La maladie du flétrissement causée par *Fusarium oxysporum* peut entraîner une perte de 90% du rendement, ce qui constitue l'une des pathologies les plus sévères affectant les cultures de lin à travers le monde (Kroes et al., 1999). En plus des moisissures, des bactéries, des virus ou des insectes (les coléoptères et les thysanoptères) peuvent dégrader la plante du lin (Beaudoin, 1989).

Plusieurs interactions entre fibres et micro-organismes peuvent survenir au cours des étapes de séparation et de transformation des fibres, conduisant dans certains cas à des contaminations spécifiques qui influencent la qualité microbiologique des fibres :

II.5.3.2. De la plante à la fibre

Le rouissage enzymatique utilise principalement les pectinases extracellulaires produites par les bactéries et les moisissures. Yu et al. (2007) ont pu enlever 91,3% de pectines à partir de fibres de kenaf en utilisant des enzymes extraites d'une souche fongique isolée de l'eau de rouissage. Les conditions optimales utilisées sont : une température de culture de 32°C, un pH initial de milieu de culture égal à 6, un temps de culture de 24 heures, un temps de rouissage de 21 heures. Evans et al. (2002) ont étudié le rouissage enzymatique des fibres de lin et ont montré que les enzymes secrétées par *Aspergillus niger* permettent une augmentation de 62% du rendement en fibres fines, comparées aux fibres non rouies et rouies avec d'autres espèces de moisissures.

Selon Kymalainen et Sjoberg (2008), si la quantité d'eau résiduelle dans les fibres de chanvre est supérieure à 16%, le processus de rouissage enzymatique peut se poursuivre. L'objectif du séchage des fibres est alors d'éviter toute altération biologique pouvant survenir lors du stockage.

II.5.3.3. La fibre et ses constituants

Très peu d'études quantitatives sont disponibles sur la qualité microbiologique des fractions de fibres. L'étude de Buick et Magee (1999) a porté sur la contamination microbiologique de la poussière de lin dans le moulin et a montré que cette poussière est contaminée par des bactéries de coloration Gram + et - avec une moyenne de $2,2.10^9$ UFC.g⁻¹ ainsi que par des moisissures (UFC = Unité Formatrice de Colonie).

La cellulose constitue une importante source de carbone. Les champignons ainsi que certaines bactéries (*Streptomyces, Bacillus..*) produisent des cellulases extracellulaires qui décomposent la cellulose en fragments de deux ou trois unités de glucose, soit respectivement la cellobiose et la cellotriose. Ces composés plus petits sont dégradés et assimilés sous forme de monomères de glucose.

Selon Malherbe et Cloete (2002), trois enzymes sont capables de dégrader la cellulose (Figure 69) : d'abord, l'endoglucanase qui est une enzyme permettant de couper aléatoirement les liaisons intermonomères dans les zones amorphes de la cellulose. Ceci a pour effet la création de nouveaux sites d'attaque. Les dimères de cellobiose sont alors coupés par l'exoglucanase qui élimine les mono- et dimères de l'extrémité de la chaîne de glucose et la

 β -glucosidase qui hydrolyse les dimères de glucose. Les monomères de glucose ainsi obtenus sont transportés à travers la membrane pour participer à des réactions énergétiques.



Figure 69 - Schéma simplifié de l'hydrolyse enzymatique complète de microfibrilles de cellulose (Malherbe et Cloete, 2002)

La lignine présente une structure très complexe dont l'élément de base est l'unité phénylpropène. Une molécule de lignine peut comporter jusqu'à 600 unités de phénylpropène pontées. Cette composition phénolique confère à la lignine un caractère anti-pathogène qui peut protéger la plante contre les herbivores. Malherebe et Cloete (2002) considèrent que l'absence de chaînes contenant des sous-unités de répétition explique la dégradation plus lente de la lignine par les micro-organismes.

II.5.3.4. Lors de la mise en œuvre des composites

La mise en œuvre de fibres dans les composites biosourcés met en jeu des températures élevées. La chaleur peut empêcher la croissance des micro-organismes par dénaturation des protéines, ce qui limite les activités enzymatiques et les métabolismes associés (Kymalainen et Sjoberg, 2008). Ceci va dépendre également du type de micro-organismes, de la température utilisée et du temps de chauffage.

II.5.4. Biodégradabilité des composites

L'attaque biologique des composites biosourcés a déjà été constatée pour les applications extérieures et elle est d'autant plus amorcée par les conditions environnementales (Stephan et Plarre, 2008). Cependant, très peu d'études microbiologiques ont été menées de manière spécifique sur les composites biosourcés. Souvent le développement microbien est perçu comme étant une conséquence de l'exposition à des conditions environnementales particulières.

En général, les études rencontrées dans la bibliographie sont menées sur des composites en fibres de bois et se limitent à une mise en évidence d'un développement microbien avec une évaluation des modifications de couleur ou d'évolution de masse des composites. A titre d'exemple, Naumann et al. (2012) ont étudié la résistance aux champignons Trametes versicolor des composites PP renforcés par 55% en masse de bois de hêtre massif. La croissance de mycélium fongique a été observée par microscopie optique et la perte de masse a été déterminée après 16 semaines d'incubation à 21,5°C sur des échantillons préalablement séchés à 103°C. Les auteurs ont estimé une perte de masse de 2,2% pour les composites alors qu'elle est de 45% pour le bois de hêtre massif. Les auteurs ont constaté un développement fongique surfacique suite au vieillissement mais qui est sans conséquences sur les propriétés chimiques et mécaniques des composites. D'autres auteurs (Novak et Holan, 2013) ont montré que les composites PVC/fibres de bois présentent une résistance vis-à-vis de Serpula lacrymans, ce champignon est en cause de la dégradation de la moitié des bâtiments construits en bois en Europe. Ainsi, ils ont enregistré une perte de masse après 16 semaines de vieillissement d'environ 0,8% contre une prise de masse d'eau de 9,2%, les auteurs ne précisent pas les conditions d'incubation.

L'influence du taux de fibres sur le développement microbien ainsi que la localisation préférentielle des micro-organismes au niveau de l'interface des composites ont été analysés par Feng et al., (2014). Ces auteurs ont évalué le développement de moisissures sur des composites de PEhd renforcés par différents taux massiques de farine de fibres de bois et de bamboo, soit 40, 50, 60 et 70% en masse, les dimensions des échantillons sont 20 x 40 x 4,5 (mm). La résistance au développement de moisissures a été suivie comme indiqué dans la norme ASTM G21-09. Les composites ont été inoculés avec une suspension de spores (1 x 10⁷ spores.mL⁻¹) constituée de quatre moisissures: *Aspergillus niger, Trichoderma viride, Aureobasidium pullulans* et *Penicillium funiculoum*. L'incubation des composites s'est faite à 28°C et 80% H.R. pendant 28 jours. Les résultats obtenus ont mis en évidence une augmentation progressive du développement des moisissures avec le taux de fibres, avec une meilleure résistance pour les composites avec des fibres de bois (Figure 70). Par microscopie électronique à balayage, les auteurs ont observé une concentration préférentielle du mycélium dans la zone interfaciale entre fibres et matrice des composites. De plus, il apparait que la croissance microbienne a permis une plus importante prise de masse d'eau.



Figure 70 - Images MEB de composites PEhd avec 60% en bois: (a) avant et (b) après 28 jours d'incubation, et de composites PEhd avec 60% en bamboo: (c) avant et (d) après 28 jours d'incubation (Feng et al., 2014)

Récemment, certains auteurs (Feng et al., 2015) se sont intéressés à l'évaluation de la biodétérioration des composites en PVC renforcés par des fibres de bois. L'intérêt développé à l'étude de ces composites réside dans le type d'application envisagé pour les matériaux, il s'agit le plus souvent de matériaux pour des applications extérieures dont il est crucial de déterminer leur résistance aux moisissures, micro-algues et champignons. Plus récemment, Feng et al., (2015) ont comparé la résistance du composites conventionnels en bois uniquement, type panneau de fibres de bois (MDF, medium density fibre) et Plywood, et de composite en PVC renforcé par de la farine de fibres de bois (taux non précisé) au développement de quatre espèces d'algues : Chlorella vulgaris, Ulothrix sp., Scenedesmus quadricauda et Oscillatoria sp.. La concentration de chacune de ces espèces dans la suspension mère a été ajustée à 10⁶ UFC.mL⁻¹ et un même volume, non précisé par les auteurs, a été inoculé à la surface des composites. Ces matériaux ont été incubés à 25±2°C et 80% d'H.R. pendant 4 semaines. Par inspection visuelle, les auteurs ont constaté une meilleure résistance au développement des algues pour les composites 100% bois, ceci a été expliqué par l'existence de composants chimiques hautement toxiques tels que les formaldéhydes, qui inhibent le développement naturel des algues. De plus, les auteurs ont défini un pH optimal de développement des algues situé entre 4 et 5. Il apparaît globalement que la colonisation des composites PVC/ farine de fibres de bois par les algues n'a induit qu'une légère modification esthétique c'est à dire un effet de surface. Ceci est confirmé par des observations au MEB de la surface des composites ainsi que du faciès de rupture (Figure 71). Ces images MEB montrent que la présence de spores et filaments d'algues est essentiellement localisée à la surface des composites et qu'elle n'est pas visible à l'intérieur du composite. Ceci peut être lié également à une contamination extérieure.



Figure 71 - Observation au MEB de la morphologie de la surface (B1) et de la fracture (B2) de composite PVC/farine de fibres de bois de la variété Cunninghamia lanceolata (Feng et al., 2015).

III. Conclusion

La première partie de cette synthèse bibliographique a permis d'étudier l'influence des fibres naturelles sur les propriétés multi-échelles du composite.

D'abord, la composition chimique des fibres révèle la présence de quatre composants principaux: cellulose, hémicelluloses, lignine et pectines. La cellulose est le composant majoritaire avec 64 à 71% en masse pour les fibres de lin. Les fibres contiennent naturellement une fraction d'eau de l'ordre de 10% en masse qui s'évapore entre 50 et 175°C. Les fibres de lin s'organisent en structure multi-couche, pouvant être assimilée à un matériau composite avec une matrice en pectines et en hémicelluloses, représentant ainsi la phase amorphe, et comme renfort les microfibrilles de cellulose constituant ainsi la phase cristalline. Enfin, les propriétés mécaniques de fibres naturelles semblent être influencées par l'orientation des microfibrilles de cellulose et du taux de cristallinité, lui-même est caractéristique de la composition chimique des fibres et notamment du contenu en cellulose.

A l'échelle du composite, les caractéristiques de microstructure ont permis de montrer que les évolutions du taux de cristallinité et de la température de fusion peuvent être liées au taux de fibres, à la nature de la matrice mais également aux interactions entre fibres et matrice. Les fibres naturelles peuvent jouer selon le cas soit un rôle d'agents de nucléation favorisant la cristallisation du polymère soit au contraire, gêner la croissance des cristallites en limitant la mobilité des chaînes. Les propriétés mécaniques des composites montrent que le module d'Young augmente avec le taux de fibres. L'évolution de l'allongement à la rupture montre un effet inverse en présence des fibres. Pour ce qui est de la résistance à la rupture, il semblerait qu'elle n'augmente qu'à partir de taux de fibres seuils. La qualité de l'interface a été étudiée en relation avec la présence de l'anhydride maléique. Ce dernier semble faciliter le transfert de charge entre fibres et matrice et augmente de ce fait la résistance à la rupture mais aussi le module d'Young longitudinal des composites.

La deuxième partie est dédié aux études de vieillissement réalisées aussi bien sur la matrice PE seule que sur les fibres et les composites. Globalement, ces études montrent que la stabilité du polymère PE est influencée par les réactions de thermo-oxydation induisant des modifications structurales pouvant être à l'origine d'une fragilisation du matériau.

De plus, il apparaît que l'exposition à un environnement humide peut représenter le talon d'Achille des fibres naturelles. Elle peut influencer aussi bien les caractéristiques des

fibres que celles du composite. Compte tenu du caractère hydrophile de ces fibres, l'eau est absorbée à la surface des fibres, elle peut être également piégée ou intercalée entre les chaines des fibres. L'eau peut avoir une action physique comme la plastification induisant des variations volumiques liées au gonflement ou une action chimique irréversible correspondant à l'hydrolyse. Globalement, les études s'accordent sur la solubilisation des fractions de la matière pectique ou des hémicelluloses.

De plus, les études microbiologiques révèlent la sensibilité des fibres de lin à l'attaque par les micro-organismes. A l'échelle du composite, la matrice PE, de par sa composition chimique, est suffisamment inerte pour être colonisée par les micro-organismes. Ainsi, si l'on tient compte de l'ensemble des facteurs liés à l'hygrométrie, à la température, à la porosité du matériau et à la présence de nutriment, ces composites peuvent être sujets à une dégradation biologique.

Cette revue bibliographique a également permis de mettre en évidence certaines lacunes dans le traitement de la problématique de vieillissement de composites biosourcés.

- D'abord, les conséquences du caractère hydrophile des fibres naturelles, largement souligné par les auteurs, sur les caractéristiques multi-échelles du composite sont extrêmement simplifiées. Par exemple, l'impact de la masse d'eau naturellement présente dans les fibres sur les propriétés multi-échelles de la matrice dans le composite n'a pas été bien défini.

- De plus, il s'avère que l'eau peut extraire des fractions hydrosolubles à partir des fibres, il serait alors intéressant de tenter de comprendre l'influence de cette perte de composés sur l'évolution des propriétés à l'échelle des composites.

- La réversibilité des phénomènes de sorption et des évolutions de propriétés associées sont relativement peu citées dans la littérature. Pourtant, il serait intéressant de pouvoir déterminer si les évolutions constatées indiqueraient des phénomènes d'endommagement irréversible ou pas.

- Les études microbiologiques réalisées sur des composites biosourcés se limitent à des inspections visuelles des modifications de l'état de surface du fait de sa colonisation par les micro-organismes. Une étude des conséquences de cette action biologique, inévitable pour des applications extérieures, sur les propriétés multi-échelles des composites constituerait un élément clé dans la compréhension du phénomène de vieillissement hygrothermique dans sa globalité.

Dans le prochain chapitre, les matériaux et méthodes expérimentales ainsi que les méthodes de vieillissement utilisés dans cette étude sont présentés.

Références Bibliographiques

Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem M., Dufresne A., Short Natural-Fibre Reinforced Polyethylene And Natural Rubber Composites: Effect Of Silane Coupling Agents And Fibres Loading. Composites Science And Technology 67(7/8) (2007) 1627–1639

Adamson M. J., Thermal Expansion And Swelling Of Cured Epoxy Resin Used In Graphite/Epoxy Composite Materials. Journal Of Materials Science 15 (7) (1980) 1736-1745

Akin D.E., Foulk J.A., Dodd R.B., Influence on flax fibers of components in enzyme retting formulations. Textile Research Journal 72 (6) (2002) 510–514

Akin D.E., Foulk J.A., Dodd R.B., Mcalister D.D., Enzyme-Retting Of Flax And Characterization Of Processed Fibers. Journal Of Biotechnology 89 (2–3) (2001) 193–203

Al Maadeed M.A., Nógellová Z., Micusik M., Novák I., Krupa I., Mechanical, Sorption And Adhesive Properties Of Composites Based On Low Density Polyethylene Filled With Date Palm Wood Powder. Materials And Design 53 (2014 b) 29–37

Al Maadeed M.A., Ouederni M., Noorunnisa Khanam P., Mechanical, Sorption And Adhesive Properties Of Composites Based On Low Density Polyethylene Filled With Date Palm Wood Powder, Materials And Design (53) (2014 a) 29–37

Albertsson A.C., Andersson S.O., Karlsson S., The Mechanism Of Biodegradation Of Polyethylene. Polymer Degradation And Stability 18 (1987) 73–87

Albertsson A.C., Barenstedt C., Karlsson S., Lindberg T., Degradation Product Pattern And Morphology Changes As Means To Differentiate Abiotically And Biotically Aged Degradable Polyethylene. Polymer 36 (16) (1995) 3075–3083

Albertsson A.C., Erlandsson B., Hakkarainen M., Karlsson S., Molecular Weight Changes And Polymeric Matrix Changes Correlated With The Formation Of Degradation Products In Biodegraded Polyethylene. Journal Of Environmental Polymer Degradation 6(4) (1998) 187–195

Allsopp D., Seal J.K., Gaylarde C.C., Introduction To Biodeterioration, Cambridge University Press Second Edition (2003) 1–6

Almanza O., Rodríguez-Pérez M.A., Chernev B., De Saja J.A., Zipper P., Comparative Study On The Lamellar Structure Of Polyethylene Foams. European Polymer Journal 41 (3) (2005) 599–609

Amash A., Zugenmaier P., Morphology And Properties Of Isotropic And Oriented Samples Of Cellulose Fibre-Propylene Composites. Polymer 41 (2000) 1589–1596

Arbelaiz A., Fernández B., Ramos J.A., Retegi A., Llano-Ponte R., Mondragon I., Mechanical Properties Of Short Flax Fibre Bundle/Polypropylene Composites: Influence Of Matrix/Fibre Modification, Fibre Content, Water Uptake And Recycling. Composites Science And Technology 65(10) (2005) 1582–1592

Arrakhiz F.Z., El Achaby M., Malha M., Bensalah M.O., Fassi-Fehri O., Bouhfid R., Benmoussa K., Qaiss A., Mechanical And Thermal Properties Of Natural Fibers Reinforced Polymer Composites: Doum/Low Density Polyethylene. Materials And Design 43 (2013) 200–205

Athukorala Y., Mazza G., Oomah B. D., Extraction, Purification And Characterization Of Wax From Flax (Linum Usitatissimum) Straw. European Journal Of Lipid Science And Technology 111(7) (2009) 705–714

Ausias G., Bourmaud A., Coroller G., Baley C., Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites. Polymer Degradation and Stability 98 (2013) 1216–1224

Avérous L., Fringant C., Moro L., Plasticized Starch-Cellulose Interactions In Polysaccharide Composites. Polymer 42 (2001) 6565-6572

Awal A., Cescutti G., Ghosh S.B., Müssig J., Interfacial Studies Of Natural Fibre/Polypropylene Composites Using Single Fibre Fragmentation Test (SFFT). Composites Part A: Applied Science And Manufacturing 42 (1) (2011) 50–56

Azwa Z.N., Yousif B.F., Manalo A.C., Karunasena W., A Review On The Degradability Of Polymeric Composites Based On Natural Fibres. Materials And Design 47 (2013) 424–442

Baley C., Influence Of Kink Bands On The Tensile Strength Of Flax Fibers. Journal Of Materials Science 39 (2004) 331–334

Baley C., Le Duigou A. Eco-Design, Life Cycle Analysis (LCA) And Recycling. Flax And Hemp Fibre: A Natural Solution For The Composite Industry. JEC Composites (2012) 163–178

Baley C., Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P., Influence Of Drying On The Mechanical Behavior Of Flax Fibres And Their Unidirectional Composites. Composites Part A: Applied Science And Manufacturing 43(8) (2012) 1226–1233

Baley C., Morvan C., Grohens Y., Influence of the Absorbed Water on the Tensile Strength of Flax Fibers. Macromolecular Symposia 222 (2005) 195-201

Baley C., Renforcement Des Polymères Par Des Fibres Végétales. Eléments Clés. Mecamat-Aussois (2011)

Barone J.R., Polyethylene/Keratin Fiber Composites With Varying Polyethylene Crystallinity. Composites Part A: Applied Science And Manufacturing 36(11) (2005) 1518–1524

Basu S., Shivhare U.S., Muley S., Moisture Adsorption Isotherms And Glass Transition Temperature Of Pectin. Journal Of Food Science And Technololgy 50(3) (2013) 585–589

Beaudoin X., Disease And Pet Control. In:G. Marshall (Ed): Flax : Breeding And Utilization. Advances In Agricultural Biotechnology 25, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (1989) 81–88

Beaugrand J., Berzin F., Lignocellulosic Fiber Reinforced Composites : Influence Of Compounding Conditions On Defibrization And Mechanical Properties. Journal Of Applied Polymer Science (2012) 1–12

Beckermann G.W., Pickering K.L., Engineering And Evaluation Of Hemp Fibre Reinforced Polypropylene Composites: Fibre Treatment And Matrix Modification. Composites Part A: Applied Science And Manufacturing 39(6) (2008) 979–988

Beg M.D.H., Pickering K.L., Reprocessing Of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites. Part Ii: Hygrothermal Ageing And Its Effects. Composites Part A: Applied Science And Manufacturing, 39(9) (2008) 1565–1571

Bikiaris D., Panayiotou C. LDPE/Starch Blends Compatibilized With PE-g-MA Copolymers. Journal Of Applied Polymer Science 70 (1998) 1503–1521

Bledzki, A. K., Gassan J., Composites Reinforced With Cellulose Based Fibres. Progress In Polymer Science 24 (1999) 221–274

Bodros E., Baley C., Study Of The Tensile Properties Of Stinging Nettle Fibres (Urtica Dioica). Materials Letters 62 (2008) 2147–2149

Bolland J.L., Gee G., Kinetic Studies In The Chemistry Of Rubber And Related Materials. III. Thermochemistry And Mechanisms Of Olefin Oxidation. Transactions Of The Faraday Society 42 (1946) 244–252

Bonhomme S., Cuer A., Delort A.M., Lemaire J., Sancelme M., Scott G., Environmental Biodegradation Of Polyethylene. Polymer Degradation And Stability 81(3) (2003) 441–452

Bos H.L., Müssig J., Van Den Oever M.J.A., Mechanical Properties Of Short-Flax-Fibre Reinforced Compounds. Composites Part A: Applied Science And Manufacturing 37(10) (2006) 1591–1604

Bos H.L., Van Den Oever M.J.A, Peters O.C.J.J., Tensile And Compressive Properties Of Flax Fibres. Journal Of Materials Science 37 (2002) 1683-1692

Bourmaud A., Morvan C., Apport De La Nanoindentation Pour La Caractérisation Mécanique De Fibres Végétales. Journées Nationales Sur Les Composites (JNC16) (2009) Toulouse

Bourmaud A., Morvan C., Baley C., Importance Of Fiber Preparation To Optimize The Surface And Mechanical Properties Of Unitary Flax Fiber. Industrial Crops And Products 32 (3) (2010) 662–667

Bouzouita, S., Optimisation Des Interfaces Fibre/Matrice De Composites A Renfort Naturel. Thèse De L'école Centrale De Lyon (2011)

Brown A.E., Sharma H.S.S., Production Of Polysaccharide-Degrading Enzymes Par Saprophytic Fungi From Glycophosate-Treated Flax And Their Involvement In Retting. Annals Of Applied Biology 105 (1984) 65– 74

Buick J.B., Magee T.R.A., Microbial Contamination Of Flax Dust. Resources, Conservation And Recycling 27 (1999) 99-104

Bunn C.W., Daubeny R.P., The Polarizabilities of Carbon Carbon Bonds. Transactions Of The Faraday Society 50 (1954) 1173–1177

Calvert J. G., Pitts J.N., Photochemistry. John Wiley And Sons Inc. (1966) 8150-827

Calvert P.D., Billingham N.C., Loss Of Additives From Polymers: A Theoretical Model. Journal Of Applied Polymer Science 24 (1979) 357

Carter H.G., Kibler K.G., Langmuir-Type Model For Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. Journal Of Composite Materials 12 (2) (1978) 118–131

Célino A., Gonçalves O., Jacquemin F., Fréour S., Qualitative And Quantitative Assessment Of Water Sorption In Natural Fibres Using ATR-FTIR Spectroscopy. Carbohydrate Polymers 101 (2014) 163–170

Charlet K., Contribution A L'étude De Composites Unidirectionnels Renforcés Par Des Fibres De Lin: Relation Entre La Microstructure De La Fibre Et Ses Propriétés. Thèse De Doctorat, Université De Caen (2008)

Chateauminois A., Comportement Viscoélastique Et Tenue En Fatigue Statique De Composites Verre/Epoxy. Influence Du Vieillissement Hydrothermique. Thèse De Doctorat De L'université De Lyon 1 (1991)

Chevali V.S., Dean D.R., Janowski G.M., Effect Of Environmental Weathering On Flexural Creep Behavior Of Long Fibre-Reinforced Thermoplastic Composites. Polymer Degradation And Stability 95 (2010) 2628–2640

Colin X., Monchy-Leroy C., Verdu J.. Effect Of Gamma Irradiation On Tensile Properties Of Low Molecular Weight Polyethylene Samples. Radiation Physics And Chemistry 80 (2011) 895-901

Colin X., Verdu J., Rabaud B., Stabilizer Thickness Profiles In Polyethylene Pipes Transporting Drinking Water Disinfected By Bleach. Polymer Engineering And Science (2011) 1541–1549

Costa I., Luda M.P., Trossarelli L.. Ultra High Molecular Weight Polyethylene-II. Thermal- And Photo-Oxidation. Polymer Degradation And Stability 58 (1997) 41–54

Crank J., The Mathematics Of Diffusion. Oxford University Press, 2nd Edition Reprinted (1983)

Da Cruz M., Approche Multi-Échelle Du Vieillissement Thermo-Oxydatif Du Polyéthylène Haute Densité Utilisé Dans Les Applications De Génie Civil Et BTP. Thèse De L'université Paris-Est (2015)

Dai D., Fan M., Investigation Of The Dislocation Of Natural Fibres By Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. Vibrational Spectroscopy 55(2) (2011) 300–306

Davies G.C., Bruce D.M., Effect of environmental relative humidity and damage on the tensile properties of flax and nettle fibres. Textile Research Journal 68 (1998) 623–629

Decker C., Mayo F.R., Richardson H., Ageing And Degradation Of Polyolefins. III. Polyethylene And Ethylene-Propylene Copolymers. Journal Of Polymer Science 11 (1973) 2879–2898

Destaing F., Contribution à l'étude du comportement mécanique de matériaux composites biosourcés lin/PA11 élaborés. Thèse de doctorat, Université de Caen (2012)

Dhakal H., Zhang Z., Richardson M., Effect Of Water Absorption On The Mechanical Properties Of Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites. Composites Science And Technology 67 (7/8) (2007) 1674–1683

Dizhbite T., Characterization Of The Radical Scavenging Activity Of Lignins Natural Antioxidants. Bioresource Technology 95 (3) (2004) 309–317 Djouani F., Patel B., Richaud E., Fayolle B., Verdu J., Antioxidants Loss Kinetics In Polyethylene Exposed To Model Ethanol Based Biofuels, Fuel (93) (2012) 502–509

Douminge L., Etude Du Comportement Du Poyéthylène Haute Densité Sous Irradiation Ultraviolette ou Sollicitation Mécanique Par Spectroscopie De Fluorescence. Thèse De L'université De La Rochelle (2010)

Elkhaoulani A., Arrakhiz F.Z., Benmoussa K., Bouhfid R., Qaiss A., Mechanical And Thermal Properties Of Polymer Composite Based On Natural Fibers: Moroccan Hemp Fibers/Polypropylene. Materials And Design 49 (2013) 203–208

El-Sabbagh A., Effect Of Coupling Agent On Natural Fibre In Natural Fibre/Polypropylene Composites On Mechanical And Thermal Behaviour. Composites: Part B 57 (2014) 126–135

Essabir H., Elkhaoulani A., Benmoussa K., Bouhfid R., Arrakhiz F.Z., Qaiss A, Dynamic Mechanical Thermal Behavior Analysis Of Doum Fibers Reinforced Polypropylene Composites. Materials and Design 51 (2013) 780–788

Evans J.D., Akin D.E., Foulk J.A., Flax-Retting By Polygalacturonase-Containing Enzyme Mixtures And Effects On Fiber Properties. Journal Of Biotechnology 97 (2002) 223–231

Farcas F., Touze-Foltz N., Vers Une Evaluation De La Durabilité Des Géomembranes En Polyéthylène Haute Densité (PEHD) Dans Les Installations De Stockage De Déchets Non Dangereux (Isdnd), Comité Français Géosynthétique (2013)

Fay J., King R.E., Antioxidants For Geosynthetic Resins And Applications. Hsuan And Koerner (Eds.) Geosynthetic Resins, Formulations And Manufacturing, Ifai, (1994) 77–96

Fayolle B., Colin X., Audouin L., Verdu J., Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 231–238

Fayolle B., Fragilisation Des Polymères Induite Par Dégradation, Aspects Cinétiques. Habilitation A Diriger Des Recherche (2009) ENSAM ParisTech

Fayolle B., Richaud E., Colin X., Verdu J., Review: Degradation-Induced Embrittlement In Semi-Crystalline Polymers Having Their Amorphous Phase In Rubbery State, Journal Of Material Science 43 (2008) 6999–7012

Fayolle B., Verdu J., Vieillissement Physique Des Matériaux Polymères. Techniques De L'ingénieur, Am(3150) (2005) 1–19

Felix J.M., Gatenholm P., The Nature Of Adhesion In Composites Of Modified Cellulose Fibers And Polypropylene. Journal Of Applied Polymer Science 42 (1991) 609–620

Feng J., Shi Q., Chen Y., Huang X., Mold Resistance And Water Absorption Of Wood/HDPE And Bamboo/HDPE Composites. Journal Of Applied Sciences 14 (8) (2014) 776–783

Feng J., Xu K., Shi Q., Chen Y., Huang X., Li K., Algal Decay Resistance Of Conventional And Novel Wood-Based Composites. BioResources 10 (4) 52015° 6321–6331

Fink B.K., Mc Cullough R.L., Interphase Research Issues. Composites Part A 30 (1999) 1-2

Garcia A., Toledano A., Andrés M.A., Labidi J., Study Of The Antioxidant Capacity Of Miscanthussinensis lignins. Process Biochemistry 45 (2010) 935–940

Gorshkova T., Sal'nikov V., Chemikosova S., Ageeva M., Pavlencheva N., Van Dam J., The Snap Point: A Transition Point In Linum Usitatissimum Bast Fiber Development. Industrial Crops And Products 18 (3) (2003) 213–221

Govin A., Aspects Physico-Chimiques De L'interaction bois - Ciment. Modification De L'hydratation Du Ciment Par Le Bois. Thèse De L'école Nationale Supérieure des Mines De Saint-Etienne Et de L'université Jean Monnet De Saint-Etienne (2004)

Gregorova A., Cibulkova Z., Kosikova B., Simon P., Stabilization Effect Of Lignin In Polypropylene And Recycled Polypropylene. Polymer Degradation And Stability 89 (2005) 553–558

Gugumus F., Re-Examination Of The Role Of Hydroperoxides In Polyethylene And Polypropylene: Chemical And Physical Aspects Of Hydroperoxides In Polyethylene. Polymer Degradation And Stability 49 (1995) 29–50

Guillitte O., Bioreceptivity: A New Concept For Building Ecology Studies. The Science Of The Total Environment 167 (1995) 215–20

Harold J.F.S., Fitt B.D.L., Landu S., Temperature And Effects Of Seed-Borne Botrytis Cinerea Or Alternaria Linicola On Emergence Of Linseed (Linum Usitatissimum) Seedlings. Journal Of Phytopatholgy 145 (1997) 89–97

Haudin J. M., Structures et morphologies des polymères semi-cristallins. In G'Sell C. et Haudin J.M. (éditeurs), Introduction à la mécanique des polymères, Presses de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1995) 97-115

Hill C.A.S., Norton A., Newman G., The Water Vapor Sorption Behavior Of Natural Fibers. Journal Of Applied Polymer Science 112 (2009) 1524–1537

Hsuan Y.G., Koerner R.M., Antioxidant Depletion Lifetime In High Density Polyethylene Geomembranes. Journal Of Geotechnical And Geoenvironmental Engineering 124 (1998) 532–541

Hueck H. J., The Biodeterioration Of Materials - An Appraisal. In Biodeterioration Of Materials. Eds Walters A.H. et Elphick J.S., Elsevier London (1968) 6–12

Hueck H. J., The Biodeterioration Of Materials As Part Of Hylobiology. Mater Org 1 (1) (1965) 5-34

Iring M., Tüdos F., Fodor Z., Kelen T., The Thermo-Oxidative Degradation Of Polyolefines–Part 10. Correlation Between The Formation Of Carboxyl Groups And Scission In The Oxidation Of Polyethylene In The Melt Phase. Polymer Degradation And Stability 2(2) (1980) 143–153

ISO 846: 1997, Plastiques - Evaluation De L'action Des Micro-Organismes. Norme ISO

Jakubowicz I., Evaluation Of Degradability Of Biodegradable Polyethylene (Pe). Polymer Degradation And Stability 80 (2003) 39–43

JORF N°0087 Texte 38, Vocabulaire De L'environnement (Liste De Termes, Expressions Et Définitions Adoptés)

Joseleau J.P., Les Hémicelluloses, Les Polymères Végétaux, Les Polymères Pariétaux Et Alimentaires Non Azotés. Edition Monties, Bordas- Paris (1980) 87–12

Joseph P.V., Joseph K., Thomas S., Pillai C.K.S., Prasad V.S., Groeninckx G., Sarkissova M., The Thermal And Crystallisation Studies Of Short Sisal Fibre Reinforced Polypropylene Composites. Composites: Part A 34 (2003) 253–266

Joseph P.V., Rabello M.S., Mattoso L.H.C., Joseph K., Thomas S., Environmental Effects On The Degradation Behaviour Of Sisal Fibre Reinforced Polypropylene Composites. Composites Science And Technology 62 (2002)1357–1372

Kim J.K., Mai Y.W., Engineered Interfaces In Fibre Reinforced Composites, Elsevier Science Ltd (1998)

Kirchman D.L., Mitchell R., Contribution Of Particle Bound Bacteria To Total Microheterotrophic Activity In Five Ponds And Two Marshes. Applied Envionmental Microbiology 43 (1982) 200-209

Koutny M., Sancelme M., Dabin C., Pichon N., Delort A.M., Lemaire J., Acquired Biodegradability Of Polyethylenes Containing Pro-Oxidant Additives. Polymer Degradation And Stability 91 (7) (2006) 1495–1503

Kroes G.M.L.W., Löffler H.J.M., Parlevliet J.E., Keizer L.C.P., Lange W., Interactions Of Fusarium Oxysporum F. Sp Lini, The Flax Wilt Pathogen, With Flax And Linseed. Plant Pathology 48 (1999) 491–498

Kymalainen H.R., Sjoberg A.M., Flax And Hemp Fibres As Raw Materials For Thermal Insulations, Building And Environment 43 (2008) 1261–1269

La Mantia F., Tzankova Dintcheva N., Morreale M., Vaca-Garcia C., Green Composites Of Organic Materials And Recycled Post-Consumer Polyethylene. Polymer International 53 (11) (2004) 1888–1891

Lacoste J., Carlsson D.J., Falicki S., Wiles D.M., Polyethylene Hydroperoxide Decomposition Products. Polymer Degradation And Stability 34(1/3) (1991) 309–323

Le Duc A., Comportement Et Rupture De Fibres Cellulosiques Lors De Leur Compoundage Avec Une Matrice Polymère. Thèse De L'école Nationale Supérieure Des Mines De Paris (2013)

Le Duigou A., Bourmaud A., Baley C., In-Situ Evaluation Of Flax Fibre Degradation During Water Ageing. Industrial Crops And Products 70 (2015) 204–210

Le Duigou A., Bourmaud A., Balnoisa E., Davies P., Baley C., Improving The Interfacial Properties Between Flax Fibres And PLLA By A Water Fibre Treatment And Drying Cycle. Industrial Crops And Products 39 (2012) 31–39

Le Duigou, A., Davies, P., Baley, C., Macroscopic Analysis Of Interfacial Properties Of Flax/PLLA Biocomposites. Composites Science and Technology 70 (2010) 1612–1620

Le Moigne M.N., Mécanismes De Gonflement Et De Dissolution Des Fibres De Cellulose. Thèse De L'école Nationale Supérieure Des Mines De Paris (2008)

Le Troedec M., Sedan D., Peyratout C., Bonnet J.P, Smith A., Guinebretière R., Gloaguen V., Krausz P., Influence Of Various Chemical Treatments On The Composition And Structure Of Hemp Fibres. Composites: Part A 39 (2008) 514–522

Li Q., Matuana L.M., Effectiveness Of Maleated And Acrylic Acid-Functionalized Polyolefin Coupling Agents For HDPE–Wood-Flour Composites. Journal Of Thermoplastic Composite Materials 16 (2003) 551–564

Lu J.Z., Wu Q., Negulescu I.I., The Influence Of Maleation On Polymer Adsorption And Fixation, Wood Surface Wettability And Interfacial Bonding Strength In Wood-PVC Composites. Wood Fibre Science 34 (2001) 434–459

Malherbe S., Cloete T.E., Lignocellulose Biodegradation: Fundamentals And Applications. Reviews In Environmental Science And Biotechnology 1 (2) (2002) 105–14

Marcovitch N.E., Villar M.A., Thermal And Mechanical Characterization Of Linear Low-Density Polyethylene/Wood Flour Composites. Journal Of Applied Polymer Science 90 (2003) 2775–2784

Marten E., Müller R.J., Deckwer W.D., Studies On The Enzymatic Hydrolysis Of Polyesters, Part I : Low Molecular Mass Model Esters And Aliphatic Polyesters. Polymer Degradation And Stability 80 (2003) 485–501

Martin N., Contribution A L'étude De Paramètres Influençant Les Propriétés Mécaniques De Fibres Elémentaires De Lin. Corrélation Avec Les Propriétés De Matériaux Composites. Thèse De L'université De Bretagne-Sud (2014)

Martin N., Mouret N., Davies P., Baley C., Influence Of The Degree Of Retting Of Flax Fibers On The Tensile Properties Of Single Fibers And Short Fiber/Polypropylene Composites. Industrial Crops And Products 49 (2013) 755–67

Meirhaeghe C., Evaluation De La Disponibilité Et De L'accessibilité De Fibres Végétales A Usages Matériaux En France. Rapport Ademe/FRD (Fibres Recherche Développement) (2011)

Mercer P.C., Diseases And Pests Of Flax. In: H.S.S. Sharma &C; Van Sumere (Eds.): The Biology And Processing Of Flax. M Publications, Belfast (1992) 111–155

Mercier J., Prise En Compte Du Vieillissement Et De L'endommagement Dans Le Dimensionnement De Structures En Matériaux Composites. Thèse De L'école Nationale Supérieure des Mines De Paris (2006)

Moine C., Extraction, Caractérisation Structurale Et Valorisation D'une Famille D'hémicelluloses Du Bois. Obtention De Matériaux Plastiques Par Modification Des Xylanes. Thèse De L'université De Limoges (2005)

Möller K., Gevert T., A Solid-State Invesigation Of The Desorption/Evaporation Of Hindred Phenols From Low Density Polyethylene Using Ftir And Uv Spectroscopy With Integrating Sphere: The Effect Of Molecular Size On The Desorption. Journal Of Applied Polymer Science 61 (1998) 1149–1162 Morot-Gaudry J.F., Prat R., Biologie Végétale, Croissance Et Développement. Dunod, 2ème édition (2012)

Mortaigne B., Vieillissement Des Composites - Évolution Des Propriétés Et Modélisation. Techniques De L'ingénieur (2005)

Morvan C., Andème-Onzighi C., Girault R., Himmelsbach D.S., Driouich A., Akin D.E., Building Flax Fibres: More Than One Brick In The Walls. Plant Physiology And Biochemistry 41(11–12) (2003) 935–944

Müssig J., Fischer H., Graupner N., Drieling A., Testing Methods For Measuring Physical And Mechanical Fibre Properties (Plant And Animal Fibres). In Industrial Application Of Natural Fibres: Structure, Properties And Technical Applications. John Wiley And Sons. (2010) 269–309

Müssig J., Hughes M., Reinforcements: Fibres; In Flax And Hemp Fibres: A Natural Solution For The Composite Industry. JEC Composites (2012) 39–60

Narisawa I., Ishikawa M., Crazing in Semicrystalline Thermoplastics, In : Kausch H.H., Crazing in Polymers vol 2. Advances in Polymer Science 91/92, Springer (1990) 353–390

Naumann A., Stephan I., Noll M., Material Resistance Of Weathered Wood-Plastic Composites Against Fungal Decay. International Biodeterioration and Biodegradation 75 (2012) 28–35

Nitta K.H., Tanaka A., Dynamic Mechanical Properties Of Metallocene Catalyzed Linear Polyethylenes. Polymer 42 (3) (2001) 1219-1226

Novak P., Holan J., Estimation Of Weight Decrease Of Wood-Polymer Composite Caused By Wood Destroying Fungus Serpula Lacrymans (Wulfen) J. Schröt. Wood Research 58 (2) (2013) 173–180

Okubayashi S., Griesser U., Bechtold T., A Kinetic Study Of Moisture Sorption And Desorption On Lyocell Fibers. Carbohydrate Polymers 58 (2004) 293–299

Oudet C., Polymères Structure Et Propriétés, Introduction, Ed. Masson (1994) 123-142

Pallesen B.E., The Quality Of Combine-Harvested Fibre Flax For Industrial Purposes Depends On The Degree Of Retting. Industrial Crops And Products 5 (1996) 65–78

Paridah M.T., Ahmed A.B., SaifulAzry S.O.A., Ahmed Z., Retting Process Of Some Bast Plant Fibres And Its Effect On Fibre Quality: A Review. Bioresources 6 (4) (2011) 5260–5281

Park B.D., Balatinecz J.J., Mechanical Properties Of Wood-Fiber Toughened Lsotactic Polypropylene Composites. Polymer Composites 18 (1) (1997) 79–89

Park J.M., Quang S.T., Hwang B.S., Lawrence K.D.V., Interfacial Evaluation Of Modified Jute And Hemp Fibres/Polypropylene (PP)-Maleic Anhydride Polypropylene Copolymers (PP-PP-G-MA) Composites Using Micromechanical Technique And Nondestructive Acoustic Emission. Composites Science And Technology 66 (2006) 2686–2699

Park S., Venditti R.A., Jameel H., Pawlak J.J., Changes In Pore Size Distribution During The Drying Of Cellulose Fibers As Measured By Differential Scanning Calorimetry. Carbohydrate Polymers 66 (2006) 97–103

Pawlak A., Galeski A., Cavitation During Tensile Drawing Of Annealed High-Density Polyethylene. Polymer 51 (2010) 5771-5779

Peterlin A., Molecular Model Of Drawing Polyethylene And Polypropylene. Journal Of Material Science 6 (1971) 490–508

Peters R.H., Textile Chemistry Vol.II (Impurities in Fibres: Purification of Fibres). Elsevier Applied Science, Amsterdam (1967)

Pickering K.L., Beckermann G.W., Alam S.N., Foreman N.J., Optimising Industrial Hemp Fibre For Composites. Composites Part A: Applied Science And Manufacturing 38 (2) (2007) 461–468

Pouteau C., Dole P., Cathala B., Averous L., Boquillon N., Antioxidant Properties Of Lignin In Polypropylene. Polymer Degradation And Stability 81 (1) (2003) 9–18

Regazzi A., Contribution À L'étude Du Vieillissement Couplé Thermo-Hydro-Mécanique De Biocomposite PLA/Lin. Thèse De L'école Nationale Supérieure Des Mines De Paris (2013)

Rezzoug S.A., Maache-Rezzoug Z., Sannier F., Allaf K., A Thermomechanical Preprocessing For Pectin Extraction From Orange Peel. Optimisation By Response Surface Methodology. International Journal Of Food Engineering, De Gruyter 4 (1) (2008)

Richaud E., Durabilité Des Géotextiles En Polypropylène. Thèse De L'école Nationale Supérieure D'arts Et Métiers (2007)

Roudier A., Analyse Multi-Echelle Du Comportement Hygro-Mécanique Des Fibres De Lin. Thèse De L'université Blaise Pascal - Clermont Ii (2012)

Rouxel F., Davet P., Détection Et Isolement Des Champignons Du Sol. (1997) Editeur: INRA

Sand W., Microbial Mechanisms Of Deterioration Of Inorganic Substrates: A General Mechanistic Overview. International Biodeterioration & Biodegradation 40 (1997) 183-190

Sangam H.P, Rowe R.K., Effects Of Exposure Conditions On The Depletion Of Antioxidants From High-Density Polyethylene (HDPE) Geomembranes. Canadian Geotechnical Journal 39 (2002) 1221–1230

Satlewal A., Soni R., Zaidi M., Shouche Y., Goel R., Comparative Biodegradation Of HDPE And LDPE Using An Indigenously Developed Microbial Consortium. Journal Of Microbiology And Biotechnology 18 (2007) 477–482

Scheffert C., Cowling E.B., Natural Resistance Of wood To Microbial Deterioration. Annual Review Of Phytopathology 4 (1966) 147–170

Schultz J. M., Microstructural Aspects Of Failure In Semicrystalline Polymers. Polymer Engineering and Science 24 (10) (1984) 770–785

Scott W.J., Water Relations Of Staphylococcus Aureus At 30°C. Australian Journal Of Biological Science 6 (1953) 549-564

Sdrobis A., Darie R.N., Totolin M., Cazacu G., Vasile C., Low Density Polyethylene Composites Containing Cellulose Pulp Fibers. Composites: Part B 43 (2012) 1873–1880

Shen C.H., Springer G.S., Moisture Absorption And Desorption Of Composite Materials. Environmental Effects On Composites Materials, Editions G.S. Springer, Technomic (1981) 15

Smith G.D., Karlsson K., Gedde U.W., Modeling Of Antioxidant Loss From Polyolefins In Hot-Water Applications. I: Model And Application To Medium Density Polyethylene Pipes. Polymer Engineering And Science 32 (10) (1992) 658–667

Stark N.M., Matuana L.M., Surface Chemistry Changes Of Weathered HDPE/Wood-Flour Composites Studied By Xps And Ftir Spectroscopy. Polymer Degradation And Stability 86(1) (2004) 1–9

Stephan I., Plarre R., Biodeterioration-Tests On Wood-Plastic Composite Surfaces Using Ftir Spectroscopy, Contact Angle And Xps. Polymer Degradation And Stability 92 (2008) 1883–1890

Thuault, A., Eve S., Blond D., Breard J., Gomina M., Effects Of The Hygrothermal Environment On The Mechanical Properties Of Flax Fibres. Journal Of Composite Materials 48 (14) (2014) 1699–1707

Tireau J., Propriétés A Long Terme Des Gaines De Polyéthylène Haute Densité Utilisées Pour Les Ponts A Haubans. Arts Et Métiers Paristech (2011)

Tserki V., Zafeiropoulos N.E., Simon F., Panayiotoua C., A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. Composites: Part A 36 (2005) 1110–1118

Velde K.V.D., Baetens E., Thermal And Mechanical Properties Of Flax Fibres As Potential Composite Reinforcement. Macromolecular Materials and Engineering 286 (6) (2001) 342–349

Vlotoglu I., Fitt B.D.L., Lucas J.A., Survival And Seed To Seedling Transmission Of Alternaia Linicola On Linseed. Annals Of Applied Biology 127 (1) (1995) 33–47 Warscheid T., Braams J., Biodeterioration Of Stone: A Review. International Biodeterioration & Biodegradation 46 (2000) 343-368

Weitsman Y.J., Moisture In Composites, Sorption And Damage, Fatigue Of Composites Materials, Elsevier Science Pub. (1991) 385–429

Wiles D.M., Scott G., Polyolefins With Controlled Environmental Degradability. Polymer Degradation And Stability 91 (2006) 1581–1592

Wunderlich B., Macromolecular Physics, Vol 1: Crystal Structure, Morphology, Defects. New York Academic Press 388 (1973)

Xie X.L., Li R.K.Y., Tjong S.C., Mai Y.-W., Structural Properties and Mechanical Behavior of Injection Molded Composites of Polypropylene and Sisal Fiber. Polymer Composites 23 (3) (2002) 319–328

Yan Z.L., Wang H., Lau K.T., Pather S., Zhang J.C., Lin G., Din Y., Reinforcement of polypropylene with hemp fibres. Composites: Part B (2012)

Yang, H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C., Characteristics Of Hemicellulose, Cellulose And Lignin Pyrolysis. Fuel 86 (12/13) (2007) 1781–1788

Yu H., Yu C., Study On Microbe Retting Of Kenaf Fiber. Enzyme And Microbial Technology 40 (2007) 1806–1809

Zafeiropoulos N.E., Baillie C.A., Matthews F.L., Study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials. Composites: Part A 32 (2001) 525–543

Zanetti M., Bracco P., Costa L., Thermal Degradation Behaviour Of Pe/Clay Nanocomposites. Polymer Degradation And Stability 85(1) (2004) 657–665

Zhu Y., Zhang R., Jiang W., Grafting Of Maleic Anhydride Onto Linear Polyethylene: A Monte Carlo Study. Journal Of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 42 (2004) 5714–5724

Chapitre II – Matériaux et méthodes

Introduction

Cette étude porte sur la caractérisation multi-échelle des propriétés de composites à base de polyéthylène renforcé par différents taux massiques de fibres de lin. Ces matériaux ont été soumis à des cycles de vieillissements accélérés contrôlés en température et en humidité. Dans un premier temps, les matériaux étudiés et les conditions de vieillissements seront présentés. Ensuite, les différentes techniques et méthodes de caractérisations multi-échelle seront détaillées.

I. Matériaux d'étude

Les matériaux étudiés sont des fibres courtes et longues de lin (la variété n'est pas précisée par le fournisseur et des composites à matrice polyéthylène (PE) renforcée par différents taux massiques (% en masse) de fibres courtes de lin. Ces matériaux modèles ont été fournis par le Groupe Depestele.

I.1. Les Fibres de lin

Les fibres courtes de lin ont une longueur de 3 mm. D'après Depestele, ces fibres n'ont subi aucun traitement mis à part la coupe et le rouissage sur champs pendant 2 mois (Juin-Juillet).



Figure 72 - Fibres de lin (a): longues (b): courtes

I.2. La matrice PE

Le polyéthylène étudié est un polyéthylène basse densité, injecté par Depestele à une température de 180°C et à une pression d'injection de 50 bars avec une presse à injection hydraulique Babyplast 6/10P.

I.3. Les composites PE/fibres de lin

Les composites étudiés sont à matrice polyéthylène basse densité renforcée par différents taux massiques de fibres courtes de lin. Ces taux massiques ont été vérifiés par des essais de densité après avoir déterminé la densité des fibres courtes de lin. Les composites étudiés contiennent 11%, 18%, 29%, 38% et 54% en masse de fibres de lin. En plus, un composite renforcé à 42% en masse de fibres de lin contiennent également 1% en masse d'anhydride maléique (Figure 73) qui est un agent comptabilisant type Licocène PE MA 4351. L'ajout de l'anhydride maléique a pour but d'améliorer la compatibilité entre la matrice hydrophobe et les fibres hydrophile grâce à des réactions d'estérification entre les

groupements anhydrides maléiques contenus dans la matrice en PE et les groupements hydroxyles de la cellulose.



Figure 73 - Anhydride maléique

La mise en œuvre des composites diffère selon le taux de fibres. Pour un taux de fibres inférieur ou égal à 29% en masse, l'injection se fait à 180°C sous une pression de 50 bars. Pour des taux de fibres de 38, 42 et 54% en masse, les composites sont injectés à 190°C sous une pression de 55 bars. L'augmentation des paramètres d'injection a pour conséquence une moins bonne dispersion des fibres qui affleurent à la surface du composite et deviennent moins protégées par la couche du polymère.

Notre étude a été menée sur des plaques et éprouvettes de composites (Figure 74). Les caractérisations multi-échelles ont été réalisées au cœur de plaque de composite de dimensions 60 x 60 x 2mm. Les essais mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes haltères de dimensions conformes à la norme ISO 527-2 1BA (Figure 75).



Figure 74 - Echantillons de composites avec différents taux massiques (%) de fibres de lin (a) éprouvettes (b) plaques. A.C : Agent de couplage



 $\label{eq:L2} \begin{array}{l} \mbox{Figure 75 - Dimensions (mm) d'une éprouvette haltère 1BA- norme ISO 527-2:} \\ \mbox{L=L}_2+2 \ ; \ \mbox{L}_2=58\pm2 \ ; \ \mbox{L}_0=25\pm0,5; \ \mbox{l}1=30\pm0,5 \ ; \ \mbox{b}1=5\pm0,5 \ ; \ \mbox{b}2=10\pm0,5 \ ; \ \mbox{e}2=10\pm0,5 \ ; \ \mbox{e}2=10\pm0,$

II. Etudes de durabilité

Deux études de durabilité ont été menées sur les matériaux composites PE/fibres de lin:

- La première étude concerne les vieillissements hygro et hydrothermiques en cycles d'absorption- désorption- réabsorption. Elle a pour objectif d'évaluer la réversibilité ou non des évolutions cinétiques de prise de masse et d'essayer de comprendre, par des analyses multi-échelles, les mécanismes associés à ces évolutions.
- La deuxième étude concerne le vieillissement microbiologique. Elle est axée sur l'impact du développement des micro-organismes sur ces matériaux biosourcés.

Dans un premier temps, l'étude de vieillissement en cycles longs sera présentée.

II.1. Vieillissements en cycles longs

Ces vieillissements ont été réalisés selon un cycle d'absorption, un cycle de désorption et un cycle de réabsorption.

II.1.1. Choix des conditions de vieillissements

Nous avons choisi deux conditions de températures et deux conditions d'humidité:

- Les températures choisies sont 30 et 80°C.
- Les conditions d'humidité: en humidité relative (H.R.) de 96%±3 et en immersion dans l'eau distillée.

Le choix d'un vieillissement à 30°C et 96% H.R se justifie par la sensibilité des composites biosourcés à l'action des micro-organismes dans ces conditions de température et d'humidité, favorisant de ce fait les phénomènes de biodétérioration comme il a été constaté dans le chapitre 1. Les vieillissements à 80°C ont été réalisés pour accélérer fortement les cinétiques de dégradation.

Afin de favoriser une diffusion homogène des molécules d'eau en tout point du matériau, les échantillons sont disposés de façon équidistante dans les dessiccateurs. En condition hygrothermique, les dessiccateurs contenant un fond d'eau distillée sont maintenus à la température de vieillissement (Figure 76 a). Le niveau de l'humidité est réglé par l'enceinte de vieillissement.

En condition hydrothermique (Figure 76 b), les échantillons sont immergés dans l'eau distillée portée à 30°C ou à 80°C.



Figure 76 - Exemple d'échantillons de composites en vieillissement: (a) à 30°C et 96% H.R. (b) à 30°C en immersion. La flèche indique le niveau d'eau dans le dessiccateur

II.1.2. Matériaux étudiés

Les matériaux soumis à ces cycles de vieillissement sont des plaques (n=2) et éprouvettes (n=3 à 5) de composites contenant différents taux massiques de fibres courtes de lin. Il s'agit de la matrice PE seule, et des composites en PE renforcé par 18% en masse en fibres courtes de lin, PE renforcé par 38% en masse en fibres courtes de lin et PE renforcé par 42% en masse en fibres courtes de lin et un agent de couplage qui est l'anhydride maléique (Figure 73).

II.1.3. Conditionnement des matériaux et mesures réalisées

Avant vieillissement, les composites ont été préalablement séchés dans une étuve à 30°C jusqu'à en masse constante, le but de ce séchage est d'essayer d'éliminer l'humidité résiduelle notamment présente dans les fibres. La variation de masse enregistrée est située entre 1 et 2,5% pour tous les composites.

L'absorption, ou désorption, est suivie au cours du temps par mesure gravimétrique. Les pesées sont réalisées sur une balance électronique METTLER AE100 (précision à 0,1 mg).

Au cours du vieillissement, la prise de masse d'un échantillon de composite au temps t exprimée en pourcentage, Mt(%), a été déterminée selon l'équation suivante :

$$Mt(\%) = \frac{(mt - m0)}{m0} \times 100$$
(13)

Avec mt : en masse du composite au temps t ; m0 : en masse initiale de l'échantillon sec.

Les coefficients de diffusion ont été calculés pour chaque cycle en utilisant l'approximation suivante :

Pour Mt/Ms <0,5

$$\frac{Mt}{Ms} = \frac{4}{h} \frac{\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}$$
(14)

Avec : **Mt** la prise de masse à l'instant t en (%) ; **Ms** la prise de masse à saturation en (%) ; **h** l'épaisseur de la plaque soit 2 mm ; **D** le coefficient de diffusion en ($mm^2.s^{-1}$) ; **t** le temps de vieillissement (s).

II.1.4. Temps de prélèvements

Les caractérisations multi-échelles des matériaux vieillis ont été réalisées sur des matériaux prélevés aux temps correspondants au point d'inflexion et en fin de saturation de chaque cycle de vieillissement. La Figure 77 illustre les points de prélèvement désignés par une croix (*).


Figure 77 - Exemples de points de prélèvement sur des courbes de 1^{ere} absorption-Séchage- 2^{eme} absorption.

Les échéances de prélèvement en jours pour chaque vieillissement sont présentées dans le Tableau 8.

Température		30°C		80°C	
Humidité		Immersion	96% H.R.	Immersion	96% H.R.
1 ^{ère} absorption	Point d'inflexion	86	86	30	53
Temps en jours	Fin de saturation	170	137	42	71
Séchage Temps en jours	Point d'inflexion	239	204	70	87
	Fin de saturation	276	254		99
2 ^{ème} absorption Temps en jours	Point d'inflexion	311	311	85	107
	Fin de saturation	679	679	107	122

Tableau 8 - Echéance de prélèvement (jours) pour les différents vieillissements

II.2. Vieillissement microbiologique

L'intérêt d'une étude microbiologique spécifique sur ces matériaux composites s'est développé du fait de leur sensibilité à l'action des micro-organismes telle que présenté dans l'étude bibliographique (chapitre 1). En effet, si l'on tient compte de l'ensemble des facteurs liés à l'hygrométrie, la température et la présence de nutriment, ceci suppose que ces composites pourraient être sujets à une dégradation d'origine biologique.

Le premier objectif de cette étude est de pouvoir identifier le ou les paramètres favorisant le développement des micro-organismes sur ces composites. La deuxième finalité consiste à déterminer les éventuelles conséquences de ce développement microbien sur les propriétés mécaniques des composites et les caractéristiques chimiques des fibres courtes de lin et des composites.

II.2.1. Conditions de vieillissement microbiologique

Le vieillissement microbiologique a été fait à 30° C et $96\% \pm 3$ H.R. ce qui correspond à titre d'exemple aux conditions optimales de croissance des moisissures mésophiles (Fu et al., 2001). L'utilisation d'une enceinte climatique CTS-132001 a permis la vérification des réglages de conditions de température et d'humidité relative.

De plus, des traitements spécifiques ont été réalisés sur les matériaux étudiés. Ainsi, trois conditions de vieillissement ont été étudiées:

(i) **En conditions stériles** pour découpler les évolutions dues à l'effet des micro-organismes de celles dues aux conditions physico-chimiques (température et humidité).

(ii) **En conditions naturelles** pour estimer la capacité de développement microbien sur les composites.

(iii) En conditions ensemencées afin d'accélérer la croissance microbienne.

Ces conditions de vieillissement microbiologique sont détaillées dans le Tableau 9, avec la précision des matériaux étudiés, de la nature du traitement subi au préalable ainsi que de la durée du vieillissement.

Condition de vieillissement	Matériaux	Nature du traitement	Durée du vieillissement
	Composites.	 Nettoyage à l'éthanol Radiation UV pendant 30min. 	1, 3 et 6 mois.
Stériles	10 g de Fibres courtes de lin.	Fibres stérilisée à l'autoclave: 15min à 125°C.	3 mois
Naturelles	Composites.	Nettoyage rapide à l'éthanol.	1, 3 et 6 mois.
Ensemencées	Composites.	-Nettoyage rapide à l'éthanol. - Inoculation avec une suspension mère de concentration 1,4.10 ⁴ UFC [*] .ml ⁻¹ , soit 1,3.10 ³ UFC [*] .cm ⁻² de composites. * Unité Formatrice de Colonie	1, 3 et 6 mois.
	14 g de Fibres courtes de lin.	Fibres inoculées avec 4ml de milieu de culture constituée de 3 souches microbiennes.	14 mois.

Tableau 9 - Conditionnement des matériaux pour chaque vieillissement

Les échéances de prélèvement sont différentes selon les matériaux. Pour les matériaux composites, les prélèvements sont effectués au bout de 1 mois, 3 mois et 6 mois de vieillissement en conditions stériles, naturelles et ensemencées. Les composites étudiés sont renforcés par 11, 29, 38 et 54% en masse de fibres de lin. Concernant les fibres, elles sont caractérisées après 3 mois de vieillissement en conditions stériles et après 14 mois dans le cas du vieillissement en conditions ensemencées.

Concernant le vieillissement en conditions ensemencées, un protocole de vieillissement fongique de matériaux biosourcés a été appliqué. Ce protocole est basé sur les normes MIL-STD-810F et NF EN 60068-2-10. Ces normes ne sont pas spécifiques aux

matériaux biosourcés pour l'habitat, mais elles permettent d'évaluer l'action directe ou indirecte de microchampignons sur la durabilité des matériaux biosourcés.

La première étape de ce protocole consiste à récupérer des souches qui se sont naturellement développées dans la solution de vieillissement physico-chimique. La récupération de ces souches se fait après séchage de la solution de vieillissement physicochimique à 30°C, les souches fongiques déposées au fond du récipient sont ensuite prélevées et introduites dans un bouillon dénommé "Potatoes Dextrose". A partir de cette culture liquide, les souches ont été isolées sur un milieu de culture solide "Potatoes Dextrose Agar", PDA, puis incubée à 30°C pendant 48h.

Trois espèces de morphologie différentes ont réussi à se développer comme le montre la Figure 78. Les trois boites A, B et C (Figure 78) présentent des colonies avec un centre de couleur foncée. Les micro-organismes qui se développement dans les boites A et C possèdent une forme ovale et poussent en surface. La souche présente dans la boite B présente plus de filaments, avec un centre de colonie brunâtre et, contrairement aux boites A et C, les colonies poussent beaucoup plus en hauteur. Ces espèces ont été repiquées en milieu liquide et cultivées (Figure 79).



Figure 78 - Trois souches de micro-organismes, A, B et C ayant pu se développer



Figure 79 - Repiquage en milieu liquide des trois souches de micro-organismes

Les composites ont été ensuite inoculés par immersion rapide (30 secondes environ) dans une suspension microbienne composée de 200 ml de milieu minéral, dont la composition est présentée dans le Tableau 10, et de 2 ml de chaque espèce (une suspension mère de 1,4.10⁴ UFC.ml⁻¹). L'utilisation de ce milieu minéral dépourvu de carbone a pour but d'inciter les micro-organismes à utiliser une source de carbone en provenance du matériau.

Composant chimique	En masse
KH ₂ PO ₄	0,7g
K ₂ HPO ₄	0,7g
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,7g
NH ₄ NO ₃	1,0g
NaCl	0,005g
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,002g
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,002g
MnSO ₄ .7H ₂ O	0,002g

Tableau 10 - Préparation de 1L de solution de milieu minéral de culture

Afin de vérifier la capacité des micro-organismes à se développer, un témoin positif en coton est imbibé de la suspension microbienne et est examiné 7 jours après incubation. Au bout de cette période, un développement microbien sur le témoin positif a pu être observé (Figure 80), ce qui prouve que les micro-organismes ont réussi à se développer dans ces conditions d'étude.





II.2.2. Matériaux étudiés

Comme présenté dans le Tableau 9, les matériaux étudiés sont des fibres courtes de lin et des composites. Les fibres courtes de lin ont été séchées à 30°C pendant une semaine avant vieillissement. Les composites étudiés sont des plaques (n=2) et éprouvettes (n=3) contenant différents taux massiques de fibres de lin soit : PE seul, PE avec 11% en masse de lin, PE avec 29% en masse de lin, PE avec 38% en masse de lin et PE avec 54% en masse de lin.

II.2.3. Mesure de la croissance microbienne

La croissance microbienne a été examinée d'abord par observation au microscope optique des plaques et éprouvettes de composites vieillis. Le nombre de colonies de microorganismes ayant pu se développer au temps de prélèvement (1, 3 et 6 mois) a été dénombré sur gélose après dilutions successives. Pour cela, les micro-organismes sont prélevés avec un coton tige sur toute la surface de chaque éprouvette vieillie. Des séries de dilutions sont réalisées à partir de l'échantillon initial afin de réduire la charge microbienne et pouvoir ainsi dénombrer le nombre de cellules présentes.

La formule appliquée est la suivante :

$$N = \frac{\sum c}{V (n \ 1 + 0.1n2)d}$$
(15)

Avec :

 $\sum c$: somme des colonies comptées sur toutes les boites retenues de deux dilutions successives et dont au moins une contient au moins 10 colonies.

V : volume d'inoculum en ml ou cm^3

 n_1 ; n_2 : le nombre de boites retenues respectivement à la première et la deuxième dilution

d : première dilution retenue

Ce nombre est exprimé en Unités Formant Colonie (UFC.ml⁻¹) qui correspond au nombre de micro-organismes pouvant former des colonies, lorsqu'ils sont étalés en surface ou en profondeur dans des boites de milieux gélosés. Il peut être également exprimé par unité de surface (cm²), indiquant ainsi la quantité de micro-organismes viables à la surface d'un échantillon.

Après avoir présenté les études de vieillissements réalisées, les techniques de caractérisation multi-échelle des matériaux initiaux et vieillis sont détaillées dans le prochain paragraphe.

III. Techniques de caractérisation multi-échelle des matériaux

III.1. Analyse chimique

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet de caractériser à l'échelle moléculaire les fibres courtes de lin ainsi que les principaux constituants de ces fibres et des composites les constituants. Cette analyse permet de déterminer initialement la composition chimique des matériaux étudiés et de suivre leurs évolutions au cours du vieillissement.

L'analyse infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle permet, à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier des fonctions chimiques présentes dans le matériau. En raison de l'opacité des échantillons de composites, l'analyse en mode Réflexion Totale Atténuée a été utilisée. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Nicolet impact 380 associé à un dispositif ATR Diamant Durascope. Ces essais ont été effectués au cœur des plaques de composites. L'enregistrement des spectres a été réalisé dans un domaine de nombres d'ondes s'étendant entre 4000 et 400 cm⁻¹, avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹. Pour chaque échantillon, au moins trois essais ont été effectués sur la base d'une accumulation de 32 spectres chacun. Ces spectres ont été traités par le logiciel Omnic 3.1. Les intensités des

absorbances des spectres des composites ont été normalisées à 2915 cm⁻¹, cette bande correspond à la plus haute intensité d'absorption du polyéthylène seul (Gulmine et al., 2002).

III.2. Fractionnement des fibres

La composition chimique des fibres courtes de lin a été déterminée à partir d'une succession d'extraction, de purification et de concentration de polysaccharides, en se basant sur le protocole décrit par Bailey (1967). Ce protocole nécessite une masse connue de fibres courtes de lin préalablement séchées.

Comme le montre la Figure 81 qui schématise les étapes de fractionnement réalisées, les cires et graisses sont obtenus par solvatation dans l'éthanol. Les pectines sont séparées à l'aide de deux extractions : La première est une extraction à l'eau chaude qui permet d'isoler les pectines hautement méthylées (HM). La seconde est à l'oxalate d'ammonium afin d'ôter les pectines faiblement méthylées (FM). Le résidu dépectinisé va subir une délignification permettant de récupérer la lignine. Les hémicelluloses sont ensuite extraites du résidu délignifié sous atmosphère inerte afin d'éviter toute dégradation. Suite à ces extractions, le matériau insoluble restant est alors considéré comme le résidu cellulosique. Les pesées successives permettent d'obtenir le pourcentage massique de chaque constituant.



Figure 81 - Etapes de fractionnement et de quantification des fibres courtes de lin

Les caractérisations à l'échelle moléculaire qui doivent permettre de mieux comprendre les caractéristiques de stabilité thermique et oxydative des matériaux par des analyses calorimétriques et thermogravimétriques sont présentées dans la partie suivante.

III.3. Stabilité oxydative et thermique

III.3.1.Stabilité oxydative des composites

L'objectif de cette analyse est la quantification de la stabilité oxydative des composites. La détermination des temps d'induction à l'oxydation (TIO) a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). En se basant sur la norme ASTM-D3895 (2007), ce TIO a été déterminé à une température de 190°C.

Des échantillons de composite de 6,05 \pm 0,5 mg environ sont placés dans des coupelles en aluminium. L'échantillon est chauffé sous azote de 50 à 190°C à une vitesse de 10°C.min⁻¹. Après un isotherme de 3 minutes à 190°C permettant de stabiliser la température, l'azote est remplacé par de l'oxygène à un même débit de 50 ml.min⁻¹et la variation du flux de chaleur au cours du temps est enregistrée. Le point de changement de gaz est considéré comme le début du temps d'induction à l'oxydation. L'échantillon est soumis ensuite à un isotherme à 190°C.

La valeur du TIO est déterminée par la méthode de la tangente à partir du thermogramme obtenu. Le TIO final du matériau représente la moyenne de trois essais et est exprimé en minute.

III.3.2. Stabilité thermique par analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère réactionnelle. Les analyses ont été effectuées au moyen d'une thermo-balance Netzsch STA 409 E, sous azote ou sous air synthétique à un débit de 80 mL.min⁻¹. L'augmentation de la température du four a été enregistrée de 25°C jusqu'à 1150°C à une vitesse de 10°C. min⁻¹. Les données ont été traitées avec le logiciel Proteus Analysis.



Figure 82 - Vue d'ensemble de la STA 409 E de Netzsch

De plus, l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse a permis d'identifier et de quantifier la présence de l'eau dans les composites en suivant le pic associé à la molécule H_2O de masse molaire 18 g.mol⁻¹. Les analyses sont effectuées avec une ATG QMS de STA 449F₁ Jupiter couplé à la spectroscopie de masse QMS 403C. Le gaz utilisé est l'argon, à un débit de 80 mL.min⁻¹. La vitesse de chauffe est de 10°C.min⁻¹ ou 1°C.min⁻¹ selon l'analyse. La quantité d'eau totale dans le composite est déterminée entre 36 et 220°C.

Le prochain paragraphe détaille une technique d'analyse qui a été spécifiquement utilisée pour caractériser à l'échelle macromoléculaire le polyéthylène seul, permettant de déterminer la distribution en masse de ses chaines macromoléculaires.

III.4. Analyse des macromoléculaires par Chromatographie de Perméation sur Gel Haute Température (CPG-HT)

Cette analyse est une méthode chromatographique en phase liquide basée sur la séparation des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. La colonne de la phase stationnaire est constituée de particules ou d'un gel présentant une structure poreuse. Le mécanisme d'exclusion repose sur l'équilibre thermodynamique entre le solvant interstitiel dans le volume mort V₀ et le solvant contenu dans le volume poreux V_p. Le volume d'élution V_e d'une macromolécule est défini de la manière suivante :

$$V_{e} = V_{0} + KV_{p} \tag{16}$$

Avec K le coefficient de partage qui dépend de la taille et de la topologie de la chaine macromoléculaire ainsi que de la distribution en taille des pores des particules de la colonne. Les macromolécules dont le diamètre est supérieur à celui des pores de la phase stationnaire sont éluées en premier au niveau du volume mort V_0 , alors que les petites et moyennes macromolécules s'incluent dans les pores et elles sont éluées tardivement. Le principe de la Chromatographie d'Exclusion Stérique est présenté dans la Figure 83.



Figure 83 - Principe de la chromatographie d'exclusion stérique.

Cette technique permet de déterminer les masses moléculaires moyennes en nombre Mn, en poids Mw et l'indice de polydispersité Ip, à partir de courbes d'étalonnages universelles de polystyrènes étalons de masses molaires et d'Ip connues. Le principe de calcul de ces différents paramètres est rappelé dans le Tableau 11.

$\overline{M_n}$	\overline{M}_{w}	Ip
$\overline{M_n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$	$\overline{M_w} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$	$Ip = \frac{M_p}{M_n}$

Tableau 11 - Calcul de la masse moléculaire moyenne en nombre Mn, en poids Mp et de l'indice de polydispersité Ip

Avec: \mathbf{n}_i le nombre de macromolécules ayant un degré de polymérisation i (i est le nombre de monomères dans la macromolécule); \mathbf{M}_i leur en masse molaire.

Ces analyses ont été effectuées grâce à un chromatogramme Agilent équipé de deux colonnes PL gel connectées en série et d'un système de triple détection (indice de réfraction, viscosimètre et diffusion de lumière). Les échantillons de PE ont été dissous à une concentration de 2g.L⁻¹, dans du 1,2,4– Trichlorobenzène (TCB) stabilisé par du Butylhydroxytoluène (BHT) à 0,025% en masse, à 140°C pendant 60 min. Puis 100 μ L de solution sont injectés à 145°C, sous un flux TCB de 1 mL.min⁻¹. A partir des chromatogrammes obtenus, les valeurs de Mw, de Mn et d'Ip ont été calculées en utilisant le logiciel GPC Cirrus (Polymer Labs).

Après avoir exposé les caractérisations à l'échelle moléculaire et macromoléculaire, l'analyse de la microstructure des matériaux par différentes techniques sera présentée.

III.5. Analyse de la microstructure des fibres et des composites

L'analyse de la microstructure des matériaux est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage modulée, par diffraction des rayons X aux grands angles ainsi que par microscopie électronique à balayage.

III.5.1. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage modulée

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo et exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique ou une réaction chimique. Le principe de la DSC consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer, dans le cas de polymères semi-cristallins notamment, l'enthalpie et la température de fusion. L'enthalpie de fusion est représentative de la quantité de phase cristalline présente dans l'échantillon.

En raison de la superposition des évènements thermiques, la calorimétrie différentielle à balayage modulée DSCm a été utilisée, elle permet de découpler les signaux réversibles et irréversibles d'un signal total. L'analyse a été réalisée avec une DSC Q100 de TA Instruments.

Des masses de 3 à 4 mg correspondant à la masse du PE dans les différents composites ont été introduites dans des capsules hermétique en aluminium avant d'être chauffées de 20 à 150°C sous azote à une vitesse de 1°C.min⁻¹, avec une amplitude de 0,159 et une période de 60 s. Seul le signal irréversible a été exploité.

> Composites initiaux

L'analyse des événements thermiques ayant lieu dans le domaine de température de fusion du PE dans le composite montre une interférence entre l'enthalpie de fusion du PE et de quelques composants des fibres ainsi que celle de l'évaporation de l'eau.

Pour déterminer l'enthalpie de fusion du PE dans les composites, et ainsi s'affranchir de l'interférence de l'évaporation de l'eau et de la fusion des composants de fibres, deux hypothèses, H1 et H2, ont été indépendamment considérées:

- Selon la première hypothèse (**H1**): L'eau dans le composite provient uniquement des fibres. L'enthalpie totale du composite est comparée à celle d'un mélange biphasique avec la somme de l'enthalpie des fibres et de celle du PE.
- Selon la deuxième hypothèse (H2): L'apport des fibres dans l'intervalle de fusion du PE est associé à la présence de fraction cireuse. L'eau évaporée dans cet intervalle de température est présente dans les fibres et à l'interface. Elle peut être déterminée par ATG/SM. L'enthalpie totale du composite dans la zone de fusion du PE est dans ce cas la somme de l'enthalpie d'évaporation de l'eau, de l'enthalpie de fusion des cires et graisses et de l'enthalpie de fusion du PE.

Ces deux hypothèses conduisent à deux approches différentes de calcul de l'enthalpie de fusion du PE et de son taux de cristallinité, elles sont détaillées ci-dessous.

> <u>Hypothèse H1: Toute l'eau provient des fibres</u>

Selon cette hypothèse, l'enthalpie du composite peut être décrite par une loi de mélange biphasique selon l'équation (17):

$$\Delta H(\text{composite}) = \Delta Hf_{\text{PE}} \times xPE + \Delta H(\text{fibres}) \times x(\text{fibres})$$
(17)

Avec :

 Δ H(composite) l'enthalpie totale du composite dans l'intervalle de fusion du PE ; Δ Hf_{PE} l'enthalpie de fusion du PE ; *x*PE la fraction massique du PE dans le composite ; Δ H(fibres) l'enthalpie liée aux fibres dans l'intervalle de fusion du PE dans le composite ; *x*(fibres) la fraction massique des fibres dans le composite.

L'enthalpie liée aux fibres dans le composite est obtenue entre les bornes de température Tf onset et Tf endset de fusion du PE dans le composite. Pour cela, le thermogramme des fibres courtes de lin a été déconvolué par le logiciel OriginTM entre les bornes T_f onset = 17,5°C et T_f endset =168,5°C avec une largeur de pic de 1°C comme présenté dans la Figure 84.



Figure 84 - Déconvolution du thermogramme des fibres courtes de lin

L'enthalpie de fusion PE dans le composite peut être obtenue en utilisant l'équation (18).

$$\Delta H f_{PE} = \frac{\Delta H(\text{composite}) - (\Delta H(\text{fibres}) \times x(\text{fibres}))}{xPE}$$
(18)

> <u>Hypothèse H2: L'eau évaporée provient des fibres et de l'interface</u>

L'enthalpie du composite dans l'intervalle de fusion du PE est la somme de l'enthalpie de fusion du PE, de l'enthalpie d'évaporation de l'eau dans le composite déterminée par ATG/SM et de l'enthalpie de fusion des cires et graisses des fibres déterminée par DSC modulée après fractionnement des fibres. L'enthalpie de fusion du PE est alors obtenue selon l'équation (19).

$$\Delta Hf_{PE} = \frac{\Delta H(\text{composite}) - ((\Delta Hf(\text{cires}) \times x(\text{cires}) + (\Delta H\text{évap. (eau)} \times x(\text{eau})))}{xPE}$$
(19)

Avec :

 Δ H(composite) l'enthalpie totale du composite dans l'intervalle de fusion du PE ; Δ Hf_{PE} l'enthalpie de fusion du PE ; *x*PE la fraction massique du PE dans le composite ; Δ Hf(cires) l'enthalpie de fusion des cires et graisses des fibres dans l'intervalle de fusion du PE ; *x*(cires) la fraction massique des cires dans le composite ; Δ Hévap.(eau) l'enthalpie d'évaporation de l'eau ; *x*(eau) la fraction massique de l'eau dans le composite dans l'intervalle de fusion du PE déterminée par ATG/SM à une vitesse de 1°C.min⁻¹.

Le taux de cristallinité Xc (%) du PE dans le composite a été calculée selon la formule suivante :

$$Xc (\%) = \frac{\Delta H f_{PE}}{\Delta H f_{\infty}} \times 100$$
⁽²⁰⁾

Où ΔHf_{PE} est l'enthalpie de fusion du PE obtenue par les hypothèses H1 et H2, ΔHf_{∞} est l'enthalpie de fusion théorique du PEbd 100% cristallin égale à 288 (J.g⁻¹) (Almanza et al., 2005).

> Composites vieillis

Pour les composites vieillis, il n'a pas été possible de déterminer un taux de cristallinité du PE dans le composite compte tenu des éventuelles évolutions du PE et des fibres au cours du vieillissement. L'analyse de la microstructure s'est basée sur le suivi de l'évolution de l'enthalpie totale du composite dans l'intervalle de fusion du PE.

III.5.2. Analyse par diffraction des rayons X aux Grands Angles

La structure cristalline des matériaux a été étudiée par Diffraction des Rayons X aux Grands Angles. Les matériaux cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires de densité atomique plus ou moins élevée. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques notées «d», appelées distances interréticulaires. Les notations de la Figure 85 donnent quelques notions élémentaires concernant l'organisation d'un cristal.



Figure 85 - Organisation tri-périodique d'un cristal

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires. Cette réflexion est d'autant plus intense que le plan est dense, c'est-à-dire riche en atomes. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ comprise entre 0,1 Å et 50 Å. Le rayon n'est réfléchi par une famille de plans (hkl) que s'il rencontre ces plans sous un certain angle θ , dit angle de Bragg, défini par la loi de Wulff-Bragg :

$$2d_{h,k,l}\sin\theta = n\lambda \tag{21}$$

Avec: λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X ; **n** l'ordre de diffraction ; **d** la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant ; **θ** étant l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. La Figure 86 représente les possibles interférences entre les différents ordres de diffraction.



Figure 86 - Principe de la loi de Wulff-Bragg

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisés au moyen d'un générateur PHILIPS PW 1830 fonctionnant à une tension de 40 kV et une émission de 30 mA (radiation

CoK α 1, λ =1,79). Ainsi l'intensité diffractée du rayonnement a été enregistrée avec un angle 2 θ variant entre 4° et 70°. Les échantillons ont été disposés sur une plaque en silicium. Les pics de diffraction ont été déconvolués avec Origin TM en utilisant la fonction Pearson VII.

Pour le PE seul, connaissant les aires des pics correspondants à la phase cristalline et l'aire de l'halo amorphe, il a été possible de calculer le taux de cristallinité Xc (%), celui-ci s'exprime comme étant le rapport des aires des pics cristallins sur l'aire totale (cristalline et amorphe):

$$Xc (\%) = \frac{A(110) + A(200) + A(020)}{A(110) + A(200) + A(020) + A (halo amorphe)} \times 100$$
(22)

Avec:

A(110); A(200); A(020) respectivement l'aire du pic correspondant à la diffraction des plans (110), (200) et (020); A (halo amorphe) est l'aire de la phase amorphe.



Figure 87 - Déconvolution par OriginTM du diffractogramme du PEbd

A partir du diffractogramme du PE, le taux de cristallinité a ainsi été déterminé après déconvolution (Figure 87).

Pour les fibres de lin, un ordre de cristallinité global a été déterminé dans un premier temps, en utilisant la méthode décrite par Segal (1959). Cette méthode empirique repose sur la détermination d'un indice de cristallinité Ic en utilisant l'équation suivante:

$$Ic(\%) = \frac{(I(002) - I(am))}{I(002)} \times 100$$
(23)

Avec: I(002) l'intensité de pic à 2 θ proche de 26° ; I(am) l'intensité du halo amorphe situé aux environs de 2 θ = 22°

Dans un second temps, le diffractogramme des fibres séchées à 30°C pendant une semaine a été déconvolué et le taux de cristallinité a été calculé comme étant le rapport des aires des pics cristallins sur l'aire totale.



Figure 88 - Déconvolution par Origin Pro du diffractogramme des fibres de lin.

III.5.3. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Le principe consiste à utiliser les électrons émis par la surface d'un échantillon lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons transmis par un filament de tungstène. Lorsque l'électron incident interagit avec l'échantillon, plusieurs émissions d'électrons ont lieu. Ils résultent d'une interaction inélastique des électrons incidents avec le matériau analysé et sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les images obtenues en mode Electrons Secondaires résultent d'un contraste topologique de la surface de l'échantillon. Les observations ont été réalisées à l'aide du microscope FEI QUANTA 400 en mode conventionnel avec une tension d'accélération de 10 à 15 kV et une distance de travail de 10 mm. Les échantillons analysés ont été préalablement métallisés au carbone afin de les rendre conducteurs.

Pour éviter les contraintes liées au vide notamment pour les fibres de lin ou pour l'observation de matière vivante comme les micro-organismes, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage FEI Philips XL30 opérant en mode environnemental avec un vide partiel de 0,6Torr. Les échantillons étudiés par MEB environnemental ne nécessitent pas de préparation préalable. La tension d'accélération est de 10 à 15 kV et la distance de travail est de 10 mm.

Dans le prochain paragraphe, l'analyse à l'échelle mésoscopique des matériaux composites et des fibres de lin est présentée. Il s'agit principalement de la détermination de la densité par différentes techniques.

III.6. Densimétrie

La densité des matériaux étudiés a été déterminée par deux techniques: la poussée d'Archimède et le pycnomètre à l'Hélium.

La méthode de détermination de la densité est fondée sur le principe de la poussée d'Archimède. Les pesées sont réalisées par une balance Mettler Toledo (précision à \pm 0,1mg) sur laquelle un dispositif de pesée est installé comme le montre la Figure 89.

Les échantillons sont successivement pesés dans l'air et dans le dodécane, dont les masses volumiques sont respectivement ρ air et ρ dodécane. La température de la salle est de 22,5°C ± 1.



Figure 89 - Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de densité

La densité du matériau, d matériau, a été calculée selon la formule suivante :

d matériau =
$$\frac{M1 \times \rho \text{ dodécane} - M2 \times \rho \text{ air}}{M1 - M2}$$
(24)

Avec : M1 la masse de l'échantillon dans l'air ; M2 la masse de l'échantillon dans le dodécane ; ρ air = 6.10⁻⁴ et ρ dodécane =0,7487

La deuxième technique de détermination de la densité est basée sur l'utilisation d'un pycnomètre à l'hélium. Le pycnomètre utilisé est celui de micromeritics AccuPyc II 1340 (Figure 90).



Figure 90 - Pycnomètre AccuPyc II 1340

Le dispositif comporte deux chambres dont les volumes sont connus et communicant par un système de vanne. L'échantillon, placé dans la première, est mis en contact avec un gaz inerte, l'hélium, à pression et température ambiante connues. La seconde chambre est aussi sous atmosphère hélium, à pression et température ambiante connues. Après ouverture de la vanne reliant les deux chambres, l'hélium contenu dans la première chambre se détend afin d'occuper la totalité du volume disponible. Conformément à la loi des gaz parfaits, la mesure de la pression avant et après l'ouverture de la vanne permet de déduire le volume réel d'un échantillon (hors porosité fermée non accessible à l'hélium) et donc sa en masse volumique (connaissant la masse de l'échantillon analysé). La masse analysée est de $4,8\pm0,2g$ pour les composites et de 0,6g environ pour les fibres. Après avoir présenté les différentes techniques de caractérisation à l'échelle moléculaire, microstructurale et mésoscopique, l'analyse des propriétés fonctionnelles des composites est présentée dans le prochain paragraphe. Il s'agit principalement des propriétés mécaniques en traction.

III.7. Caractérisation des propriétés mécaniques des composites

Dans un premier temps, l'analyse des propriétés en traction des composites est introduite. Par la suite, afin de mieux comprendre l'impact des fibres et de l'interface sur ces propriétés mécaniques et plus particulièrement les composites non vieillis, une analyse d'images de section en coupe transversale réalisées sur des éprouvettes de composites a été étudiée. La procédure d'obtention et de traitement de ces images est également présentée.

III.7.1. Analyse mécanique - Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes haltères type 1BA, à l'aide d'une presse de traction InstronTM équipée d'un extensomètre vidéo avec un capteur de force de 2kN. Les essais sont réalisés avec une vitesse de 2 mm.min⁻¹. Les résultats correspondent à une moyenne de 3 à 4 essais par matériau.

La résistance et l'allongement à la rupture ont été déterminés directement à partir des courbes contrainte-déformation (Figure 91). Le module d'élasticité a été déterminé sur un intervalle de déformation de 0,1 à 0,3%.



Figure 91 - Courbes de traction du PE seul montrant la méthode de détermination de la contrainte à la rupture σ_r (MPa) et l'allongement à la rupture ϵ_r (%)

III.7.2. Traitement d'image des composites

L'objectif du traitement d'image des composites est de pouvoir analyser la dispersion et la séparation des fibres dans le composite ainsi que de déterminer un diamètre moyen des fibres dans le composite. Les images ont été obtenues par microscope optique sur une section en coupe transversale d'éprouvette haltère. Les composites analysés correspondent au PE renforcé par 18% et 38% en masse de fibres de lin et PE renforcé par 42% en masse de fibres de lin avec un agent de couplage. Les images obtenues ont été traitées par les logiciels photoshop et Image J et les calculs sont réalisés par Image J.

> Préparation des échantillons à observer:

Dans un premier temps, trois éprouvettes de chaque composite sont coupées transversalement puis imprégnées dans une résine époxyde (Figure 92). Cet échantillon est ensuite découpé à l'aide d'une micro-tronçonneuse Struers Accutom-50 perpendiculairement à la section des éprouvettes. Ensuite, la surface de l'échantillon est polie en 5 étapes jusqu'à une taille de grain de 1 µm. Les sections des éprouvettes sont alors observées au moyen d'un microscope optique Carl ZEISS Axio Scope A.1 avec un objectif x5.



Figure 92 - Sections d'éprouvettes de composite PE+38% en masse lin pour observation au microscope optique

> Traitement et analyse d'image

Le traitement et l'analyse des images se déclinent en trois étapes:

1. D'abord, la reconstitution de la section complète par *photoshop*TM, à partir des images obtenues par microscope optique. L'image reconstituée est rognée de 100 μ m de chaque côté afin de réduire les effets de bords. La Figure 93 illustre un exemple sur le composite renforcé par 18% en masse de lin et montre la présence de faisceaux de fibres, des fibres orientées transversalement au sens de l'injection et des fibres unitaires.



Figure 93 - Exemple de section transversale de composite PE+18%lin après reconstitution

2. La deuxième étape est la transformation en un ensemble d'images binaires prêtes à être analysées. L'objectif de cette étape est d'obtenir pour chaque section trois image binaires : Une contenant les fibres transverses, une pour les faisceaux de fibres et une pour les fibres unitaires. En premier lieu, la séparation des faisceaux de fibres et des fibres transverses se fait moyennant l'outil "lasso magnétique" de Photoshop. Cet outil permet en effet de suivre de manière semi-automatique les formes sélectionnées. Les Figure 94 et Figure 95 permettent de visualiser cette séparation obtenue à partir de l'image dans la Figure 93.



Figure 94 - Exemple de composite PE+18% en masse de lin montrant les faisceaux de fibres



Figure 95 - Exemple de composite PE+18% en masse de lin montrant les fibres transverses

En deuxième lieu, après extraction de ces deux premiers calques, une image ne contenant que les fibres à priori unitaires est obtenue. A ce niveau, l'objectif est de séparer les fibres unitaires. Deux méthodes différentes sont appliquées selon le taux de fibres.

- La première méthode concerne les échantillons de composites renforcés par 18% en masse de fibres:
 - Les images du microscope optique affichent des fibres suffisamment distantes. La transformation en image binaire de toute la section reconstituée est donc possible. Quelques traitements spécifiques sont réalisés sur cette image pour rendre cette transformation plus précise:

- Les filtres « Flou de surface » et « accentuation des contours » sont appliqués pour réduire les bruits sur l'image.
- La luminosité et le contraste de l'image obtenue sont ajustés afin de mieux distinguer les fibres de la matrice et de mieux les séparer.
- L'image ainsi obtenue est ensuite traitée par *Image J* pour la transformer en image binaire à l'aide d'un seuillage noir et blanc. L'image obtenue contient le renfort en noir et la matrice en blanc.
- Un processus est appliqué sous *Image J* pour la fermeture des contours afin de réparer les fibres endommagées par les filtres précédents, notamment lors de la transformation en image binaire.
- Enfin, l'image obtenue par *Image J* est comparée à l'image originale par superposition sous *Photoshop*. Ceci permet de restaurer manuellement les fibres qui ont été perdues ou de séparer celles qui ont été fusionnées par *Image J*.



Figure 96 - Exemple de composite PE+18% en masse de lin montrant les fibres unitaires

- Sur les échantillons de composites renforcés par 38% en masse lin et 42% en masse lin avec A.C.:
 - Etant plus denses en fibres, les images du microscope optique affichent des fibres très voisines rendant la transformation en image binaire de la totalité de l'échantillon beaucoup plus compliquée que sur les composites renforcés par 18% en masse de fibres. Pour cette raison, deux portions carrées de surface 250000 µm² ont été sectionnées pour chaque échantillon. Sur chacune des portions sélectionnées, les fibres unitaires sont séparées moyennant le lasso magnétique de Photoshop.
 - Les calques obtenus sont ensuite transformés en image binaire sous Image J.

3. La troisième étape consiste à effectuer les calculs par Image J pour déterminer le pourcentage en surface des fibres transverses et des faisceaux de fibres ainsi que le diamètre moyen des fibres unitaire.

Pourcentage des faisceaux et fibres transverses

Sur les images binaires des faisceaux de fibres et des fibres transverses, l'analyse de particules d'*Image J* est appliquée avec les paramètres suivants:

- Echelle : $551px = 500\mu m$
- Taille (min max) : 0 infini
- Circularité (min max) : 0 1
- Inclure les trous : oui (donc lumen non considéré)

Calcul de diamètre moyen:

Pour la détermination du diamètre moyen des fibres dans les composites, seules les particules ayant un diamètre variant entre 10 et 80µm et une circularité supérieure à 40% ont été considérés afin d'exclure les artefacts de l'image. L'analyse de particules d'ImageJ est appliquée avec les paramètres suivants:

- Echelle : 551px = 500µm
- Taille (min max) : $79\mu m^2 5024\mu m^2$
- Circularité (min max) : 0,4-1
- Inclure les trous : oui (donc lumen non considéré)

Après avoir présenté les matériaux d'étude, les conditions de vieillissement, les techniques d'analyses et les méthodes de caractérisation utilisées, le chapitre suivant présente les principaux résultats de caractérisation multi-échelle des composites non vieillis.

Références

Almanza O., Rodriguez-Perez M.A., Chernev B., De Saja J.A., Zipper P., Comparative Study On The Lamellar Structure Of Polyethylene Foams. European Polymer Journal 41 (2005) 599–609

Bailey R.W., Quantitative studies of ruminant digestion. New Zealand Journal of Agricultural Research, 10(1) (1967) 15-32

Fu F., Viraraghavan T., Fungal Decolorization Of Dye Wastewater: A Review. Bioresource Technology 79 (3) (2001) 251-262

Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L., Polyethylene Characterization By Ftir. Polymer Testing 21 (2002) 557–563

Le Troedec M., Sedan D., Peyratout C., Bonnet J.P, Smith A., Guinebretière R., Gloaguen V., Krausz P., Influence Of Various Chemical Treatments On The Composition And Structure Of Hemp Fibres. Composites: Part A 39 (2008) 514–522

Segal L., Creely J.J., Martin Jr.A.E., Conrad C. M., An Empirical Method For Estimating The Degree Of Crystallinity Of Native Cellulose Using The X-Ray Diffractometer. Textile Research Journal 29 (1959) 786–794

Chapitre III. Analyse multi-échelles des propriétés des composites PE / fibres courtes de lin

Introduction

Les matériaux composites à matrice organique renforcés par des fibres naturelles connaissent un essor important grâce à la diversification des applications dont celles liées au bâtiment. Cependant, ces composites présentent des limites d'utilisation liées à la forte variabilité des propriétés des fibres naturelles mais aussi à la compatibilité entre fibres hydrophiles et matrices généralement hydrophobes, ces spécificités liées aux fibres et à l'interface entre fibres et matrice ne sont pas sans conséquences sur les propriétés fonctionnelles du composite.

Les principaux objectifs de ce chapitre sont:

- d'acquérir une meilleure compréhension de l'effet des fibres sur les propriétés multiéchelles des composites.
- d'identifier les caractéristiques initiales des matériaux avant vieillissement.

Pour atteindre ces objectifs, cette étude comprend d'abord une description des résultats de caractérisations multi-échelles spécifiques de la matrice PE et des fibres de lin ainsi que des composites associant ces deux phases. Ensuite, les propriétés macroscopiques des composites sont présentés en mettant l'accent sur l'influence des fibres et de l'agent de couplage. Dans cette étude, l'intérêt s'est porté vers l'identification des caractéristiques chimiques, physico-chimiques, microstructurales et mécaniques des composites à base de polyéthylène renforcés par différents taux massiques de fibres courtes de lin.

I. Echelle moléculaire: Composition chimique des matériaux

La détermination de la composition chimique des matériaux par infrarouge a pour but d'identifier et d'attribuer les principales fonctions chimiques présentes dans les matériaux de l'étude.

I.1. Le Polyéthylène

L'analyse chimique a tout d'abord été réalisée sur des échantillons de PE non renforcés. Le spectre d'absorption correspondant à un essai à cœur d'une plaque de polyéthylène est représenté dans la Figure 97. Le spectre révèle la présence de bandes caractéristiques du polyéthylène (Gulmine et al., 2002; Stark et Matuana., 2004; Fabiyi et al., 2008; Weon, 2010). Les deux bandes situées à 2915 et 2849 cm⁻¹ sont respectivement attribuées aux élongations asymétriques et symétriques des groupements -CH₂- (Gulmine et al., 2002). Le spectre du PE présente également deux bandes à 1470 et 1463 cm⁻¹ qui sont associées aux déformations de flexion des groupements -CH₂- et qui caractérisent respectivement la phase cristalline (Stark et Matuana., 2004; Fabiyi et al., 2008; Weon, 2010) et la phase amorphe (Stark et al., 2004). La bande située à 1377 cm⁻¹ correspond aux élongations symétriques des groupements -CH₃ (Gulmine et al., 2002). Deux pics présents à 728 et 718 cm⁻¹ sont attribués aux déformations de rotation des groupements -CH₂- caractéristiques respectives des phases cristallines et amorphes (Stark et al., 2004).

La nature du polyéthylène a été vérifiée en se basant sur les travaux de Gulmine et al., (2002) qui ont comparé les spectres infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR) de trois types de polyéthylènes : haute densité, basse densité, et basse densité linéaire.

En élargissant la région spectrale entre 1300 et 1400 cm⁻¹ (Figure 98), trois bandes aux intensités variables ont été mises en évidence. Selon Gulmine et al., (2002), trois bandes permettent de déterminer le type de PE à savoir les bandes à 1377, 1366 et 1351 cm⁻¹. La bande à 1351 est constante dans les trois types de PE. Le PEbd présente une intensité de bande à 1377 cm⁻¹ supérieure à celle à 1366 cm⁻¹. Ainsi, cette analyse a permis de confirmer que le polymère de notre étude est un polyéthylène basse densité.



Figure 97 - Spectre IRTF-ATR du PE



Figure 98 - Spectre IRTF-ATR du PE centré sur la zone entre 1300 et 1400 cm⁻¹

Après avoir déterminé la nature de la matrice, celle des fibres de lin de lin est étudiée pour identifier et caractériser qualitativement et quantitativement les familles de composés présentes.

I.2. Les fibres courtes de lin

Avant leur analyse chimique, les fibres ont été préalablement séchées pendant une semaine à 30° C. L'objectif du séchage est de limiter la quantité d'eau initialement présente dans les fibres, celle-ci a été estimée par analyse thermogravimétrique à 2,3%. La température de séchage à 30° C a été choisie pour éviter la fusion des cires et des graisses. D'après les travaux de Chibnall et al., (1934), le point de fusion des cires et des graisses provenant de différents matériaux d'origine végétale varierait entre 50 et 70° C.

Le spectre d'absorption IRTF-ATR des fibres courtes de lin est représenté dans les Figure 99 et Figure 100. L'attribution des différentes bandes du spectre des fibres naturelles a fait l'objet de nombreuses études (Marchessault et Liang, 1960; Ilharco et al., 1997; Zhbankov et al., 2002; Graside et Wyeth, 2003; Olsson et Salmén, 2004; Elenga, 2006; Del Rio, 2007; Yang et al., 2007; Le Troedec et al., 2008; Shen, 2008; Le Troedec, 2009; Dai et Fan, 2011; Do Thi, 2011; Kavkler et al., 2011; Sawpan et al., 2011; Fan et al., 2012; Célino et al., 2014).



Figure 99 - Spectres IRTF-ATR des fibres de lin séchées

De manière générale, le spectre des fibres courtes de lin révèle la présence de bandes spécifiques de l'eau ainsi que de groupements fonctionnels caractéristiques des polysaccharides comme la cellulose, les hémicelluloses et les pectines mais également de la lignine et des cires et graisses. Marchessault et Liang., (1960) et Zhbankov et al., (2002) ont rapporté que pour les fibres végétales, la position des bandes peut varier d'environ 16 cm⁻¹ d'une espèce à l'autre, et qu'une bande peut provenir de différents composés. De plus, l'intensité des bandes peut varier selon la localisation de l'analyse sur l'échantillon de fibres du fait de l'hétérogénéité de la composition chimique. Les résultats d'attribution des principales bandes observées lors de cette analyse sont synthétisés dans l'annexe 1.

D'abord, une large bande comprise entre 3600 et 3100 et centrée vers 3310 cm⁻¹ environ est observée. Elle est caractéristique des vibrations de cisaillement des liaisons O-H

liées pouvant être attribuée à la présence l'eau, aux cires et graisses ainsi qu'aux polysaccharides telle que la cellulose et les hémicelluloses (Le Troedec et al., 2008; Célino et al., 2014). De même, la large bande entre 1510 et 1700 cm⁻¹ centrée à 1632 cm⁻¹ est caractéristique des vibrations de flexion des groupements O-H de l'eau (Olsson et Salmén, 2004; Célino et al., 2014). Ceci indique la présence d'une eau résiduelle malgré le séchage des fibres à 30°C pendant une semaine.

Par analyse thermogravimétrique des fibres courtes de lin après séchage, la quantité d'eau résiduelle est estimée à 2,3%. L'eau adsorbée à la surface des fibres peut être liée par des liaisons faibles type Van Der Waals et par des liaisons hydrogènes. L'élimination totale de cette eau semble donc difficile à réaliser à 30°C.

L'analyse de la composition chimique des fibres révèle également la présence de deux bandes à 2914 et 2849 cm⁻¹ qui sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de groupements CH₂ pouvant être associées aux polysaccharides ainsi qu'aux cires et graisses (Le Troedec et al., 2008; Célino et al., 2014). La bande centrée à 1730 cm⁻¹ est caractéristique des élongations des fonctions carbonyles C=O pouvant être liée à la présence d'acides carboxyliques dans les pectines et des groupements esters des xylanes des hémicelluloses (Le Troedec et al., 2008; Célino et al., 2014). La bande à 1425 cm⁻¹ est attribuée par Maréchal et Chanzy (2000) et Fan et al., (2012) aux vibrations de flexion dans le plan des liaisons C-O-H des alcools dans la cellulose alors qu'elle est attribuée d'après Le Troedec et al., (2008) et Célino et al., (2014) aux vibrations de flexion des groupements CH₂ ainsi qu'aux élongations des liaisons C=C des groupements aromatiques dans les pectines et les pectates de calcium, les hémicelluloses et la lignine.

Le spectre des fibres présente également un massif entre 1500 et 1200 cm⁻¹. La Figure 100 permet de mieux visualiser les principaux pics en présence. La bande à 1450 cm⁻¹ représente les vibrations de flexion dans le plan des liaisons O-H dans les groupements alcools de la cellulose (Maréchal et Chanzy, 2000). La bande à 1367 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de flexion dans le plan des liaisons C-H des polysaccharides, cellulose et hémicelluloses (Dai et Fan, 2011), ainsi qu'à la cellulose I cristalline (Kavkler et al., 2011). Les bandes situées entre 1335 et 1311 cm⁻¹ peuvent être associés aux agitations hors plan des liaisons CH₂ des chaines carbonées de la cellulose et des hémicelluloses (Graside et Wyeth, 2003; Liang et Marchessault, 1959; 1962) ainsi qu'aux élongations de flexion dans le plan des liaisons O-H des alcools (Maréchal et Chanzy, 2000).

Selon Maréchal et Chanzy (2000), les bandes situées entre 1200 et 950 cm⁻¹ sont caractéristiques de la cellulose et peuvent être associées aux modes de vibration d'élongation des liaisons C-O des groupements alcools ainsi que des liaisons intra- et extra cycliques des groupements acétals O-C-O-C. Ainsi, la bande vers 1160 cm⁻¹ est attribuée aux élongations asymétriques des fonctions éther C-O-C des glycosides présents dans la cellulose et les hémicelluloses. Le spectre présente une bande à 1100 cm⁻¹ qui n'a pas été spécifiquement citée par les auteurs mais Maréchal et Chanzy, (2000) attribuent deux bandes adjacentes à 1115 et 1075 cm⁻¹ respectivement aux vibrations des C-O du carbone 2 des alcools secondaires et aux liaisons éther C-O-C dans la cellulose. La bande à 1053 cm⁻¹ peut être

attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-O du carbone 3 des alcools secondaires. De même, la bande à 1004 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-O du carbone 6 des alcools primaires. La bande située à 1027 cm⁻¹ peut être assignée en se basant sur les travaux de Fan et al., (2012) qui attribuent la bande à 1020 cm⁻¹ à des vibrations des liaisons C-C, C-OH et C-H aromatiques et des groupements latéraux de la cellulose et des hémicelluloses. La bande située à 983 cm⁻¹ a été attribuée par Kacurakova et al., (2000) aux même type de vibrations dans un monosaccharide des hémicelluloses qui est le lyxose. Les bandes situées entre 900 et 860 cm⁻¹ sont caractéristiques des groupement C-H. Célino et al., (2014) attribuent la bande située à 894 cm⁻¹ aux liaisons β de la cellulose. Pour ce qui est du massif entre 700-650 cm⁻¹, il est associé à un mode de vibration de flexion hors plan de la liaison O-H des groupements C-OH des alcools (Maréchal et Chanzy, 2000; Célino et al., 2014).



Figure 100 - Spectres IRTF-ATR des fibres de lin dans la zone 610-1800 cm⁻¹

Il apparait que les fibres courtes de lin étudiées contiennent les principaux composés des fibres naturelles rencontrés dans la littérature. Ces résultats révèlent par ailleurs la complexité de définir de manière précise et spécifique chaque composé sur le spectre global de ces fibres. Ainsi, en vue de vérifier l'ensemble de ces attributions dans le cas des fibres courtes de lin, une analyse quantitative et qualitative des principaux composants a été réalisée.

D'abord, une série d'extractions a été entreprise afin de séparer les différentes fractions des fibres courtes préalablement séchées à 30°C pendant une semaine, en veillant à ce que le choix des solvants et des sels, des temps et des températures d'extraction n'entraine pas de dégradations chimiques des différents composants des fibres. Le protocole utilisé a été précisé dans le chapitre 2. Les taux massiques de chacune des fractions obtenues sont présentés dans le Tableau 12.

Auteurs	Cires et graisses	Pectines	Lignine	Hémicelluloses	Cellulose	Eau
Fibres courtes de lin étudiées	2,9 ± 0,4	2,0 ± 0,3	4,7 ± 0,1	2,9 ± 0,1	85,4 ± 0,2	2,3
Fibres de lin (Maldas et al., 1989; Lilhot et al.,1999; Khalil et al., 2000)	1,5	1,8	2 - 3	11 - 17	64 - 74	8 - 10

Tableau 12 - Composition chimique des fibres de lin (% en masse, n=32)

A partir de ces données, il apparait que les fibres de lin étudiées contiennent des taux de cires et graisses, de lignine, de pectines supérieurs à ceux obtenus par (Maldas et al., 1989; Lilhot et al., 1999; Khalil et al., 2000), la quantité d'eau est très inférieure à celle obtenue par ces auteurs probablement du fait du séchage des fibres avant extraction. Concernant les composés cellulosiques, c'est-à-dire la cellulose et les hémicelluloses, en faisant abstraction de l'influence liée au protocole de fractionnement, il apparaît que le taux de cellulose et des hémicelluloses obtenues dans les fibres courtes de lin est de 88,3%, cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues par ces auteurs soit entre 75 et 91%. Cependant, il semble que la proportion de la cellulose et des hémicelluloses est différente, avec un taux de cellulose ($85,4 \pm 0,2\%$) supérieur à la valeur rencontrée dans la littérature pour les fibres de lin (64 - 74%), et un taux d'hémicelluloses (2,9 \pm 0,1% en masse) très faible comparé à l'intervalle donné par les auteurs (Maldas et al., 1989; Lilhot et al., 1999; Khalil et al., 2000) soit entre 11 et 17%. Baley et al., (2006) expliquent que la composition typique des fibres de lin peut varier entre les différents auteurs du fait de la variablité des paramètres comme l'espèce végétale et la variété de la plante, le stade de croissance et l'emplacement de la fibre au sein de la plante, les conditions de culture et de récolte tel que la qualité du sol et les additifs inorganiques, la nature et durée de rouissage ainsi que la nature des traitements subis par les fibres après extraction (Baley et al., 2006; Roudier, 2012; Morvan et al., 2003). A ces paramètres, il est possible de rajouter également l'influence du protocole de fractionnement qui pourrait impacter le niveau de séparation des différentes fractions et de ce fait la pureté des composants des fibres.

Afin de vérifier la pureté des différents composants obtenus, une analyse par spectroscopie IRTF-ATR a été réalisée sur chacune de ces fractions en respectant l'ordre de séparation. Ainsi, les spectres des cires et graisses, des pectines, de la lignine, des hémicelluloses et de la cellulose ont été étudiés.

Les cires et graisses

Le spectre d'absorption des cires et graisses est présenté dans la Figure 101 a. Lerma-García et al. (2010) ont analysé le spectre IRTF de différentes huiles d'origine végétales (Figure 101 b). L'identification des bandes dans les cires et graisses extraites à partir des fibres courtes de lin s'est alors basée sur les travaux de Lerma-García et al. (2010), Masmoudi et al. (2005) et Vlachos et al. (2006). Les principales bandes identifiées sont présentées dans le Tableau 13.



Figure 101 - Spectre IRTF: (a) des cires et graisses extraites à partir des fibres courtes de lin ;(b) superposition d'échantillons purs d'huiles: d'olive, de tournesol, de coco, de soja et de noisette (Lerma-Garcia et al., 2010).

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Nature de la vibration et groupement fonctionnel
3300	vibrations d'élongation des groupements O-H des alcools d'acides
	gras
2959	vibrations d'élongations asymétriques des liaisons -C-H des
	groupements CH ₃
2917	vibrations d'élongations asymétriques des liaisons -C-H des
	groupements CH ₂
2845	vibrations d'élongations symétriques des liaisons -C-H des
	groupements CH ₂
1718	vibrations d'élongations des groupements carbonyles C=O des
	acides gras
1567	vibrations d'élongation du C=O d'acides carboxyliques ionisés
1465	vibration de flexion des liaisons C-H des groupements CH ₂
1459	vibration des liaisons -C-H des groupements CH ₃
1398	vibrations de flexion dans le plan des groupements -CH cis-
	oléfiniques
1251-1173- 1070- 1029	vibrations d'élongations des liaisons C-O des esters
952	vibration de flexion hors-plan des liaisons -HC=CH- trans
875	agitations des liaisons =CH ₂
720	- vibration de flexion hors-plan des liaisons -HC=CH- cis
	ou
	- chevauchement des vibrations oscillatoires des [(-CH ₂ -)n>4] et
	vibrations hors-plan des oléfines <i>cis</i> -disubstituées

Tableau 13 - Principales bandes d'absorbance des cires et graisses extraites à partir des fibres courtes de lin

Ainsi, les fonctions sur le spectre correspondent bien aux cires et graisses. La première étape de fractionnement conduisant à l'obtention des cires et graisses est donc pure.

➢ <u>Les pectines</u>

Les macromolécules pectiques sont largement présentes dans les lamelles mitoyennes des fibres naturelles. Elles contiennent principalement des chaînes d'acide galacturonique liées en $\alpha 1 \rightarrow 4$ sur lesquelles s'insèrent des résidus de L-rhamnose formant ainsi un squelette rhamnogalacturonique (Thibault et al., 1991). Des chaines latérales de nature diverses peuvent être greffées sur ce squelette telles que les arabinanes, galactanes ou arabinogalactanes. Les fonctions acides sont souvent salifiées par des ions monovalents, K⁺, Na⁺, ou divalent Ca²⁺ ou estérifiées par des fonctions méthyles. L'extraction des pectines a été d'abord réalisée dans l'eau chaude ce qui a permis d'obtenir les pectines hautement méthylées (HM) puis en utilisant un chélateur de cations divalents qui est l'oxalate d'ammonium pour séparer les pectines faiblement méthylées (FM).

Le spectre des pectines hautement méthylées extraites à partir des fibres courtes de lin est présenté dans la Figure 102.



Figure 102 - Spectre IRTF de: (a) pectines HM et FM extraites à partir des fibres courtes de lin; (b) deux exemples de pectines désestérifiées sous forme de poudre et de film (Winning et al., 2009)

L'attribution des principales bandes des pectines a été réalisée (Tableau 14) en se basant sur les travaux de Kacurakova et al., (2000), Kostalova et al., (2013), Winning et al., (2009) et Zymanska-Chargot et al., (2015).

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Nature de la vibration et groupement fonctionnel
Entre 3000 et 3700 centré en	vibrations d'élongations des O-H des alcools et de l'humidité
3260	résiduelle
2914	vibrations d'élongations asymétriques des liaisons -C-H des
	groupements CH ₂
2845	vibrations d'élongations symétriques des liaisons -C-H des
	groupements CH ₂
épaulement à 1733	vibrations d'élongations des groupements C=O des fonctions
	esters
épaulement à 1630	- vibrations d'élongations asymétriques des COO
	- déformation de flexion des liaisons -OH caractéristique de
	l'eau absorbée
1600	vibrations d'élongations asymétriques des COO ⁻ de l'acide
	poly-galacturonique, ainsi que des fonctions carboxyles non
	estérifiées
1575	vibrations des groupements carboxyles estérifiés COO-R et
	non estérifiées COO
entre 1400 et 900	pics caractéristiques de la lignine, des hémicelluloses et de la
	cellulose (liaisons glycosidiques entre 1200 et 900cm ⁻¹)
1250	Vibration de flexion des O-H dans le noyau pyranose.

Tableau 14 - Principales bandes d'absorbance des pectines HM et FM extraites à partir des fibres courtes de lin

Les intensités d'absorbance des deux pics à 2914 et 2845 cm⁻¹ sont plus élevées dans les pectines HM que dans les pectines FM, ce qui peut expliquer la différence du degré de méthylation entre les deux types de pectines. De plus, le fractionnement des pectines révèle une difficulté à identifier des pics spécifiques aux molécules la constituant. Ceci proviendrait de la proximité de composition notamment avec les hémicelluloses.

➢ <u>La lignine</u>

La lignine est un polyphénol constitué de macromolécules hydrophobes de haut poids moléculaire résultant de la copolymérisation de trois monomères aromatiques de type phényl propène qui sont l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique désignés sous le nom de monolignols.

L'analyse infrarouge de la fraction de lignine obtenue est présentée dans la Figure 103. Il apparait que le spectre de lignine obtenue (a) présente globalement la même allure de spectre que celui de quelques échantillons de lignines de référence présentés également dans la Figure 103 (b).



Figure 103 - Spectre IRTF de (a) lignine extraite à partir des fibres courtes de lin; (b) lignine extraite à partir des fibres de sisal et de lin, lignine de bois de feuillu HW, lignine de bois tendre extraite par solvant SW-kr-1, lignine de bois tendre sans sulfure SW-SF-2 (Boeriu et al., 2004)

L'attribution des bandes de la lignine extraite est basée sur l'étude de Boeriu et al., (2004) et Garcia et al., (2010) (Tableau 15).

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Nature de la vibration et groupement fonctionnel
3280	vibrations d'élongations des groupements hydroxyles -OH des structures phénoliques et aliphatiques
2925	vibrations d'élongations des liaisons C-H des groupements méthylènes et méthyles des chaines latérales
2852	vibrations des groupements méthyles des composés aromatiques méthoxylés
1736 et 1720	vibrations d'élongations des groupements carbonyles et carboxyles C=O provenant d'une contamination par un résidu de pectines lors de l'extraction.
épaulement à 1632	vibrations d'élongation des groupements -OH associés à l'eau
1607-1411	vibration du noyau aromatique
épaulement à 1560	vibrations des liaisons C=C aromatiques
1314	condensation des deux noyaux syringyle et guaiacyle
1241	vibrations du noyau guaiacyle ou déformation de flexion des CH_2
1140	déformations dans le plan des liaisons C-H
1027	vibrations des liaisons C-C, C-OH et C-H aromatiques et des groupements latéraux de la cellulose et des hémicelluloses
894	liaisons glycosidiques de type β de la cellulose et des hémicelluloses

Tableau 15 - Principales bandes d'absorbance	IRTF-ATR de la lignine extraite des fibres
courtes d	le lin

Ainsi, l'analyse du spectre de la lignine montre qu'elle présente les principales fonctions chimiques associées aux lignines. Cependant, ces résultats montrent également que la lignine est contaminée par des résidus de pectines, de cellulose et des hémicelluloses.

Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides dont la composition monosaccharidique est très diverse. Par hydrolyse acide ou enzymatique, les hémicelluloses libèrent des hexoses (glucose, mannose ou galactose), des pentoses (xylose ou arabinose), des désoxyhexoses (fucose et rhamnose) ainsi que des acides uroniques (acide glucuronique et son dérivé le -4-*O*-méthyle, acide galacturonique) (Moine, 2005). Leur organisation se fait selon un axe osidique principal substitué par des unités osidiques. L'enchainement des monosaccharides est liés par des liaisons glycosidiques. Parmi ces polysaccharides, les xylanes sont les plus abondants. Ils sont formés d'une chaîne principale d'unités D-xylopyranosyl liées en β -(1 \rightarrow 4).L'extraction

alcaline des holocelluloses à partir du résidu délignifié des fibres courtes de lin a permis la séparation des hémicelluloses du résidu cellulosique.

Le spectre des hémicelluloses obtenues est présenté dans la Figure 104. Les bandes d'absorption apparaissant sur la Figure 104 sont caractéristiques de xylanes de type $(1\rightarrow 4)$. Les spectres infrarouge des xylanes, et plus particulièrement des 4-*O*-méthylglucuronoxylanes ont été étudiés en détail par Marchessault et Liang (1962), Gupta et coll., (1987) et plus récemment par Kacurakova et al., (2000). Ces études ont servi de références pour attribuer les principales bandes indiquées (Tableau 16).



Figure 104 - Spectre IRTF des hémicelluloses extraites: (a) à partir des fibres courtes de lin;(b) selon un protocole sans délignification (Extrait Ia) et selon un protocole avec délignification (Extrait IIIa) (Moine, 2005).
Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Nature de la vibration et groupement fonctionnel
3340	vibrations de cisaillement des liaisons O-H pouvant être
	attribuée aussi bien à l'eau qu'aux polysaccharides
2921	vibrations d'élongation asymétrique de groupements CH ₂ des
	polysaccharides
2850	vibrations d'élongation symétrique de groupements CH ₂ des
	polysaccharides
1735	vibrations de valence des liaisons C=O de l'acide uronique
1600- 1415	vibrations antisymétriques-symétriques des liaisons C=O
	indiquant la présence d'acides uroniques, sous forme de sels
	d'acides
épaulement à 1632	présence d'eau résiduelle
1442 et 1250	vibrations de flexion dans le plan des liaisons O-H des
	xylanes
1375	déformation des liaisons OH ou CH ₂
1240	déformation de flexion des CH ₂
1147 et 1060	élongation des liaisons C-O-C et C-C, unités du mannose
1035	vibrations d'élongation des liaisons du cycle et des liaisons
	C-O et C-C, bande de glucane dans le glucomannane
894	liaisons glycosidiques de type β

Tableau 16 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR des hémicelluloses extraites des
fibres courtes de lin

A partir de cette analyse, il apparaît que les hémicelluloses obtenues sont représentatives de celles données dans la littérature.

➢ <u>La Cellulose</u>

La cellulose est un homopolymère linéaire constitué d'un enchainement d'unités cellobiose formées de deux unités D-glucopyranose en conformation ${}^{1}C_{4}$. Ces unités sont reliées entre-elles par des liaisons glucosidiques β -(1 \rightarrow 4). De ce fait, la cellulose renferme majoritairement des fonctions alcools R-OH, de groupements aliphatiques -CH₂ ou -CH- et des liaisons glycosidiques C-O-C. Le spectre IRTF-ATR de la cellulose obtenu après fractionnement est présenté dans la Figure 105. L'attribution est déjà présentée dans la partie introductive des fibres de lin et les principales bandes observées sont résumées dans le Tableau 17.



Figure 105 - (a) Spectre IRTF-ATR de la cellulose extraite à partir des fibres courtes de lin (b) Spectre IRTF de la cellulose entre 640 et 1700 cm⁻¹ (Liang et Marchessault, 1959)

Tableau 17 - Principales bandes d'absorbance IRTF-ATR de la cellulose extraite des fibres
courtes de lin

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Nature de la vibration et groupement fonctionnel
3306	vibrations d'élongation des liaisons O-H des fonctions hydroxyles
	de l'eau et des alcools primaires et secondaires
2892	vibrations d'élongation asymétrique de la liaison C-H des
	groupements aliphatiques
1637	déformation de flexion des liaisons -OH caractéristique de l'eau
	absorbée
1425	- vibrations de flexion dans le plan des liaisons C-O-H des
	alcools
	- vibrations de flexion des groupements CH ₂ et élongations des
	liaisons C=C des groupements aromatiques dans les pectines et
	les pectates de calcium, les hémicelluloses et la lignine
1365	vibrations de flexion dans le plan des liaisons C-H de la cellulose
	et des hémicelluloses, la cellulose I cristalline
1334-1313	agitations hors plan des liaisons CH ₂ des chaines carbonées de la
	cellulose et des hémicelluloses
	élongation de flexion dans le plan des liaisons O-H des alcools
1157	élongations asymétriques des fonctions éther C-O-C des
	glycosides présents dans la cellulose et les hémicelluloses
1102	vibrations des C-O du carbone 2 des alcools secondaires et aux
	liaisons éther C-O-C dans la cellulose
1053	vibration d'élongation des liaisons C-O du carbone 3 des alcools
	secondaires
1027	vibrations des liaisons C-C, C-OH et C-H aromatiques et des
	groupements latéraux de la cellulose et des hémicelluloses
993	vibration d'élongation des liaisons C-O du carbone 6 des alcools
	primaires, ou dans un monosaccharide des hémicelluloses qui est
	le lyxose
892	liaisons β de la cellulose
698	vibration de flexion hors plan de la liaison O-H des groupements
	C-OH des alcools

Lors de ce fractionnement de fibres, il apparaît que les premières fractions de cires et graisses et de pectines sont comparables aux composés de références cités dans la littérature et peuvent être de ce fait considérées comme des fractions pures. Par contre, la séparation du matériel lignocellulosiques à savoir la lignine, les hémicelluloses et la cellulose a mis en évidence la présence de résidus de lignine et des hémicelluloses. Le fractionnement de la lignine peut ne pas être efficace du fait de leur haute stabilité. De plus, certaines bandes caractéristiques des xylanes des hémicelluloses ont également été repérées dans les spectres de la cellulose. Ces résultats mettent en évidence un fractionnement incomplet ce qui pourrait expliquer les différences entre les proportions de cellulose et des hémicelluloses obtenues par rapport aux valeurs de la littérature.

Maintenant que les principales fonctions chimiques du polyéthylène ainsi que des différents constituants des fibres de lin ont été identifiées, la composition chimique des composites PE/fibres de lin est présentée et discutée.

I.3. Effet du taux de fibres sur la composition chimique des composites

Dans cette partie, la composition chimique des composites est étudiée par analyse des spectres IRTF-ATR des composites contenant 11, 18, 29, 38 et 54% en masse de fibres courtes de lin ainsi que le composite renforcé contenant 42% en masse de fibre avec agent comptabilisant. Cette étude est entreprise afin de vérifier la composition chimique des composites et est utilisée comme témoin pour mettre en évidence d'éventuelles évolutions chimiques induites par le vieillissement.

La Figure 106 présente la superposition des spectres des composites à 0, 11, 18, 29, 38 et 54% en masse de fibres de lin. Les spectres ont été normalisés au préalable, par rapport à une bande de référence située à 2915 cm⁻¹ correspondant aux déformations asymétriques des groupements CH_2 et qui représente la bande de plus haute intensité du PE.



Figure 106 - Spectres IRTF-ATR des composites PE renforcés par 11, 18, 29, 38 et 54% en masse de fibres courtes de lin

Les composites présentent à la fois des bandes d'absorption caractéristiques du PE et des fibres. Comparés au polymère seul, les spectres des différents composites montrent une augmentation de l'intensité des pics caractéristiques des fibres de lin avec le taux de fibres ajouté. A partir de ces spectres, la proportion d'eau présente dans les composites a été estimée en fonction du taux de fibre. Pour cela, les rapports des amplitudes des pics (A3310 cm⁻¹ /A1157 cm⁻¹) ont été comparés, ils représentent respectivement les pics de l'eau et des polysaccharides (3310 cm⁻¹) et les pics des polysaccharides (1157 cm⁻¹) (Figure 107).



Figure 107 - Evolution du rapport des amplitudes A3310 cm⁻¹/A1157 cm⁻¹ en fonction de la fraction massique de fibres. (Point encerclé : Composite avec anhydride maléique)

Les résultats présentés dans la Figure 107 montrent que la proportion d'eau dans les composites varie très légèrement avec le taux de fibres de lin. Cette variation peut être associé à la présence de groupements hydroxyles capables de former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau ce qui indique une sensibilité de ces matériaux aux environnements humides en raison de la présence des fibres.

De plus, une diminution du rapport d'amplitude caractéristique de la quantité d'eau dans les composites avec 42% en masse de fibres de lin avec un agent de couplage a été observée. Ce comportement a été vérifié par des analyses en ATG/SM. Ces analyses sont plus spécifiques de la quantité d'eau dans les composites. Les courbes obtenues sont présentées dans la Figure 108.

Ces courbes montrent toutes une perte d'eau qui se fait en deux étapes. La première étape est observée pour des températures inférieures à 130°C. La deuxième étape est enregistrée pour des températures supérieures jusqu'à 210 ou 220°C. Il pourrait s'agir potentiellement d'une fraction d'eau libre et d'eau liée. Les processus d'absorption et de désorption de l'eau liée sont plus lents que pour l'eau libre. La présence de ces deux composantes d'eau s'accorde d'une part avec la description de la structure et de la composition chimique des fibres donnée dans la littérature (Okubayashi et al., 2004; Célino et al., 2014), ainsi qu'avec la présence d'une interface fibres/matrice qui peut être un lieu privilégié de fixation des molécules d'eau.



Figure 108 - Exemple de courbe ATG/SM des composites PE renforcés par différents taux massiques de fibres courtes de lin: (a) 18%; (b) 38%; (c) 42% avec anhydride maléique

En tenant compte de ces deux étapes de perte de masse d'eau, il a été possible de déterminer la quantité d'eau totale évaporée, libre et liée, entre 36 et 220°C comme présenté dans la Figure 109. L'évolution de la perte de masse d'eau met en évidence une relation linéaire entre la quantité d'eau totale et le taux massique de fibres dans le composite jusqu'à 38% en masse. De plus, le composite renforcé par 42% en masse de fibres de lin avec agent de couplage montre une diminution de la quantité d'eau dans le composite ainsi qu'un écart à cette linéarité lié à la présence de l'anhydride maléique. Cet effet rejoint les résultats obtenus par analyse IRTF-ATR (Figure 107).



Figure 109 - Evolution de la perte de masse d'eau totale (% en masse) entre 36 et 220°C déterminée par ATG/SM. (Point en clair : Composite avec anhydride maléique)

Le taux de fibres conditionne donc la quantité d'eau libre et liée absorbée par les composites, cette quantité d'eau présente dans les fibres est également influencée par l'humidité environnementale. Dans la suite, l'effet de la présence de l'anhydride maléique sur les caractéristiques chimiques du composite est étudié.

I.4. Effet de l'anhydride maléique sur la composition chimique des composites

Les résultats des analyses IRTF-ATR des composites PE renforcé par 38% en masse lin et 42% en masse lin avec anhydride maléique sont présentés dans la Figure 110.



Figure 110 - Spectres IRTF-ATR des composites PE renforcés par 38% en masse de fibres courtes de lin et 42% en masse de fibres courtes de lin avec anhydride maléique (A.C.)

A partir de cette analyse, il apparait que l'attribution des pics est la même pour les deux composites (Figure 110). Selon plusieurs auteurs (Mehrabzadeh et al., 2009; Abdel-Hakim et al., 2012; Belekian, 2012) qui ont analysé par spectroscopie infrarouge en mode transmission le spectre du l'anhydride maléique, ce dernier est caractérisée par deux bandes à 1790 cm⁻¹ et 1865 cm⁻¹ attribuées respectivement aux vibrations asymétriques et symétriques de la fonction C=O de l'anhydride maléique. Les analyses réalisées n'ont pas permis de voir des pics spécifiques de l'anhydride maléique.

De plus, une diminution du rapport des amplitudes A3310 cm⁻¹/A1157 cm⁻¹ avec l'anhydride maléique a été constatée (Figure 107), ceci a été confirmé par les résultats obtenus par ATG/SM, qui montrent une réduction de la quantité de l'eau totale (libre et liée) avec l'ajout de l'anhydride maléique (Figure 109). Ceci peut être lié au fait que l'eau pénètre moins facilement dans le matériau du fait d'une meilleure qualité de l'interface fibres/matrice et qu'une certaine proportion des groupements hydroxyles des fibres ne peuvent former de liaison hydrogène avec l'eau du fait de leur réaction avec l'anhydride maléique.

En conclusion de cette première partie consacrée à l'étude de l'influence des fibres de lin et de la qualité de l'interface sur les caractéristiques chimiques des composites, il apparaît que les composites présentent les bandes IRTF spécifiques aux fibres et au PE, cependant, aucune bande spécifique à l'anhydride maléique n'a pu être observée. De plus, la présence de l'eau dans les composites a été mise en évidence. Ainsi, l'eau présente dans les composites serait favorisée par l'augmentation du taux de fibres jusqu'à 38% en masse et elle diminue en présence de l'anhydride maléique.

L'effet des caractéristiques chimiques des fibres de lin sur la stabilité thermique et oxydative des composites est présenté dans la partie suivante.

I.5. Influence du taux de fibres sur la stabilité thermique des composites

Dans un premier temps, la décomposition thermique du polyéthylène entre 23 et 1150°C sous azote a été étudiée (Figure 111).



Figure 111 - Perte de masse par thermogravimétrie (TG (%)) et Dérivée de perte de masse (DTG (%.min⁻¹)) du PE

La décomposition du PE commence à 348°C et se fait en une seule étape à 478°C ce qui correspond à la rupture des liaisons C-C de la chaîne principale, cette décomposition n'entraine pas de masse résiduelle (Figure 111).

Ensuite, la décomposition thermique des fibres de lin entre 23 et 1150°C sous azote a été étudiée. Les analyses ont été menées sur des fibres courtes séchées à 30°C pendant une semaine et sur des fibres courtes et longues non séchées.

D'après la Figure 112, toutes les fibres de lin présentent trois régions de perte de masse et une masse résiduelle. La première région est située entre 33 et 200°C. Dans cette région, la perte de masse enregistrée est de 4,5% pour les fibres courtes non séchées avec une température maximale de 107°C et de 5,4 \pm 0,5% pour les fibres longues avec une température maximale de 118,4°C. Pour les fibres courtes séchées, la perte de masse est de 2,3% à une température maximale de 128°C. Cette première perte de masse correspondrait à la déshydratation des fibres (Pillin et al., 2011; Van de Velde et Kiekens, 2001).

La deuxième zone de perte de masse est située entre 200 et 388°C, elle semble se produire en deux temps comme le montre les courbes dérivées de perte de masse DTG. On observe un épaulement entre 200 et 273°C, puis une importante perte de masse entre 273 et 383°C.

Pour la zone de l'épaulement, la perte de masse enregistrée pour les fibres de lin non séchées est de $2,9 \pm 0,4\%$ pour les fibres courtes et de 2,6% pour les fibres longues. Pour les fibres de lin séchées, la perte de masse dans cette zone est de 4,8%. Cette perte serait essentiellement liée à la décomposition des fibres par dépolymérisation des pectines (Van de Velde et Kiekens, 2001) ainsi qu'un début de décomposition des hémicelluloses. La plus importante perte de masse des fibres entre 273 et 388°C est de $62,2\%\pm0,5$ pour toutes les fibres. Cette décomposition serait associée principalement à la dépolymérisation de la

cellulose et des hémicelluloses (Kim et al., 2006 ; Pillin et al., 2011; Van de Velde et Kiekens, 2001).

La troisième zone de perte de masse a été déterminée entre 367,5°C et 1147°C. Les pertes de masse enregistrées dans cette zone sont de 17,6% pour les fibres courtes séchées et non séchées et de 15,7% pour les fibres longues. Elle traduit la dégradation du composé phénolique présent dans la lignine (Pillin et al., 2011).

Après ces trois étapes de décomposition, la présence d'une masse résiduelle a été notée. Elle est de $17,1\%\pm0,1$ pour les fibres courtes et longues non séchées et de $14,5\%\pm3,0$ pour les fibres courtes séchées. Cette en masse résiduelle correspondrait aux cendres.



Figure 112 - Perte de masse par thermogravimétrie (TG(%)) et Dérivée de perte de masse (DTG (%/min)) des fibres de lin courtes et longues

Concernant les composites, l'analyse des résultats présentés dans la Figure 113 montre que tous les composites présentent une première perte de masse entre 29 et 218°C. Cette perte est de 0,7%, 2,7% et 1,4%±0,1 respectivement pour les composites avec 18% en masse, 38% en masse et 42% en masse avec anhydride maléique. Cette perte correspondrait principalement à l'eau présente dans le composite. Cette perte confirme que la présence de l'anhydride maléique permet de limiter la quantité d'eau présente dans le composite.

Ensuite, les composites présentent trois étapes de pertes de masse. La première étape est située entre 220 et 373°C. Elle représente une perte de $14,3\%\pm0,4$ pour le composite renforcé par 18% en masse de fibres, de $27,1\%\pm0,2$ pour le composite renforcé par 38% en masse de fibres et de $29\%\pm1$ pour le composite renforcé par 42% en masse de fibres avec un agent de couplage. Cette dégradation peut être associée à la dépolymérisation des pectines ainsi que la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses.

La deuxième étape de dégradation a eu lieu dans la zone entre 378 et 490°C pour le composite avec 18% en masse de fibres et entre 378 et 493°C pour les deux autres composites. La perte de masse enregistrée est de $84,7\%\pm0,6$ pour le composite avec 18% en masse, de $63,6\%\pm0,3$ pour le composite avec 38% en masse et de $63\%\pm1,2$ pour le composite avec 42% en masse. Elle correspond à la dégradation du PE et un début de dégradation de la lignine des fibres.

La dernière étape de décomposition thermique (Figure 113 a et b) correspond à la dégradation entre 495 et 665°C pour le composite avec 18% en masse (A (a)) avec une perte de 3,7%. Cette zone est située entre 498 et 1018 pour le composite avec 38% en masse (A (b)) avec une perte de masse de 8,5%. Ces deux composites ne présentent pas de masse résiduelle. La dégradation dans cette zone serait liée à la décomposition de la lignine. Pour ce qui est du composite avec 42% en masse et un agent de couplage, sa dernière étape de décomposition se situe entre 498 et 1078°C avec une perte de 9,3% et une masse résiduelle de 0,5%.



Figure 113 - Evolution de la stabilité thermique des composites PE/fibres de lin (A): Perte de masse par thermogravimétrie (TG(%)); (B): Dérivée de pertes de masse DTG (%.min-1)

Ces résultats montrent l'influence du taux de fibres sur la décomposition thermique des composites. De nouvelles régions de décomposition apparaissent avec la présence de fibres. A partir de 220°C, les fibres se dégradent dans le composite ce qui peut être une limite au développement de ces matériaux du fait des températures de mise en œuvre.

I.6. Influence du taux de fibres sur la stabilité oxydative des composites

Du fait de leur nature chimique, les polyoléfines sont sensibles aux réactions d'oxydation. La détermination de la stabilité oxydative des composites a été réalisée par mesure des temps d'induction à l'oxydation TIO par calorimétrie différentielle à balayage. Le TIO obtenu pour les échantillons de PE est très faible, ce qui indique que le PE n'est pas stabilisé.



Figure 114 - Evolution du TIO des composites en fonction de la fraction massique des fibres, le point en clair correspond au composite avec l'anhydride maléique

Les analyses réalisées sur les composites ont mis en évidence une augmentation linéaire du TIO avec le taux de fibres (Figure 114). Cette évolution est liée à la capacité antioxydante des fibres de lin. En examinant la composition chimique des fibres naturelles, cette propriété est plus particulièrement liée aux groupements phénols et aux hydroxyles aliphatiques de la lignine comme le confirment plusieurs auteurs (Garcia et al., 2010 ; Pouteau et al., 2003 ; Dizhbite et al., 2004 ; Gregorova et al., 2005) ainsi qu'à sa structure phénylpropanoique.

En tant qu'antioxydants primaires, les phénols désactivent les radicaux libres selon un mécanisme de transfert d'atome d'hydrogène (mécanisme 1, Figure 115) ou un mécanisme de transfert d'électron (mécanisme 2, Figure 115) (Leopoldini et al., 2011). Dans le premier cas, du fait de la labilité de l'atome d'hydrogène, on peut avoir une rupture homolytique du groupement hydroxyle OH qui entraîne la formation d'un radical phénoxyde ArO°et d'un produit plus stable RH.

Concernant le deuxième mécanisme, le phénol est donneur d'électron au radical R°. L'anion résultant R- est une espèce énergétiquement stable avec un nombre pair d'électrons et le radical cationique ArOH+° est aussi stabilisé grâce à sa structure aromatique (Leopoldini et al., 2011).



Figure 115 - Mécanismes d'action des antioxydants phénoliques (Leopoldini et al., 2011)

Ainsi, il apparaît que les lignines des fibres de lin jouent un rôle important en tant qu'antioxydants naturels. L'incorporation des fibres naturelles dans des matériaux composites limiterait ainsi l'impact environnemental lié à l'utilisation des stabilisants d'origine synthétiques pouvant être toxiques pour l'environnement (Farcas et al., 2015).

Dans le prochain paragraphe, l'impact des fibres sur les caractéristiques microstructurales du composite est étudié. Pour ce faire, les résultats issus de deux approches d'analyse de la microstructure des matériaux sont présentés et discutés.

II. Echelle microstructurale : cristallinité des matériaux

L'analyse des propriétés à l'échelle microstructurale est focalisée sur le suivi de l'évolution du taux de cristallinité du polyéthylène avec le taux de fibres. Dans un premier temps, les caractéristiques microstructurales du PE et des fibres courtes de lin ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par diffraction à rayon X (DRX). Les caractéristiques microstructurales du polyéthylène seul ont été analysées. Le thermogramme présenté dans la Figure 116 montre la présence d'un large pic de fusion indiquant la présence de cristaux de taille assez hétérogène. En utilisant l'équation 25, ce PEbd présente un taux de cristallinité de $45\%\pm0.4$. Sa température de fusion est de l'ordre de 109.6° C.



Figure 116 - Thermogramme de fusion du PE seul. Signal non réversible

L'analyse par diffraction de rayons X montre que le diffractogramme du PE présente trois pics principaux : le pic de plus forte intensité est à 2θ = 25° et correspond au plan (110), les deux autres pics sont situés à 27,45° et à 42,15° correspondent aux plans (200) et (020), et d'un halo amorphe à 23,5°.



Figure 117 - Déconvolution par Origin ProTM du diffractogramme du PEbd

Le taux de cristallinité du PE déterminé après déconvolution (Figure 87) est de 42%, ce résultat est en accord avec le celui obtenu par Moly et al., (2005). De plus, le taux de cristallinité obtenu par DRX est du même ordre de grandeur que celui obtenu par DSCm soit 45%. La légère différence entre ces deux valeurs pourrait être lié au fait que l'analyse par DSC est une analyse globale représentative de toute la masse de l'échantillon alors que celle réalisée par DRX est surfacique avec une profondeur d'analyse n'excédant pas les 300µm.

Pour ce qui est des fibres courtes de lin, la cristallinité a été étudiée par déconvolution du thermogramme DRX, comme pour le PE. Le diffractogramme obtenu montre la présence des plans cristallographiques caractéristiques de la cellulose native, cellulose I. Quatre pics ainsi qu'un halo amorphe ont pu être identifiés. Par déconvolution (Figure 88), le taux de cristallinité initial des fibres est estimé à 69%.



Figure 118 - Déconvolution du diffractogramme des fibres de lin.

Par ailleurs, un indice de cristallinité de l'ordre de 83% a été déterminé selon la méthode de Segal (1959) pour les fibres courtes de lin (Chapitre 2), ce qui indique un taux de cellulose élevé. Cet indice est proche de celui obtenu par Tserki et al., (2005) sur des fibres de lin qui est de 86%. Selon Beg et Pickering (2008), cet indice est à considérer avec précaution car il ne reflète pas la vraie quantité de cristaux dans la matière mais il est utilisé à titre comparatif indiquant un ordre de cristallinité global.

Les propriétés microstructurales des fibres courtes de lin séchées pendant une semaine à 30°C puis caractérisées dans les mêmes conditions que celles du PEbd ont été analysées par DSC modulée. Le thermogramme obtenu (non présenté) montre l'existence d'un pic endothermique à 95,9°C avec une enthalpie égale à 117,8 J/g.

En vue de mieux comprendre la nature de ce pic endothermique des fibres de lin, des essais des DSCm ont été réalisés sur les différents composants des fibres pris indépendamment. Seules les cires et graisses, présentent un pic dans l'intervalle de fusion du PE (Figure 119). Chibnall et al. (1934) et Baley (2004) ont d'ailleurs mentionné que l'intervalle de température de fusion des fractions cireuses des fibres naturelles peut varier de 35°C à 110°C. Dans l'intervalle de température de fusion du PE, l'évaporation de l'eau présente dans les fibres entraîne également un pic endothermique.



Figure 119 - Thermogramme des cires et graisses extraites des fibres courtes de lin. Signal non réversible

Ainsi, l'endotherme relatif aux fibres courtes de lin dans l'intervalle de fusion du PE est associé à l'évaporation d'eau et la fusion des cires et graisses. Le prochain paragraphe résume les principales évolutions de la microstructure des composites liées à l'ajout de fibres courtes de lin.

La superposition des thermogrammes du PE seul et des composites PE contenant 18% en masse, 38% en masse de fibres de lin et 42% en masse de fibres de lin et un anhydride maléique est présentée dans la Figure 120. Il apparait que l'enthalpie de fusion du composite dans l'intervalle de fusion du PE est influencée par la présence des fibres. Elle diminue avec l'addition des fibres.



Figure 120 - Thermogramme des composites montrant l'évolution de l'enthalpie du composite dans l'intervalle de fusion du PE

L'analyse de la microstructure des fibres de lin et du PE pris indépendamment a permis de montrer que la fusion des cires et graisses des fibres de lin se produit partiellement dans le même intervalle de température que celui du polyéthylène soit entre 35 et 115°C. De plus, les analyses ATG et ATG/SM ont permis de déterminer une quantité d'eau dans les fibres et les composites. Cette quantité d'eau varie selon le taux de fibres et la qualité de l'interface dans le composite, notamment dans l'intervalle de température de fusion du PE, soit entre 38 et 115°C (Figure 109).

Ainsi, afin de s'affranchir de l'interférence de l'évaporation de l'eau et de la fusion des composants de fibres sur l'enthalpie de fusion du PE dans le composite, Les deux hypothèses (**H1**) et (**H2**) détaillées dans le chapitre II ont été considérées pour le calcul de l'enthalpie de fusion du PE dans le composite. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 18 et le Tableau 19.

	$\Delta H_{\rm f}$ composite	$\Delta H_{\rm f}$ fibres	T _{f onset}	$T_{fendset}$	$\Delta H_f PE (J.g^{-1})$
	$(J.g^{-1})$	soustraite (J.g ⁻¹)	(°C)	(°C)	dans le composite
PE	131,5±0,6	0	40	115	131,5±0,6
PE+18% en masse lin	90,7±3,9	91,85	33	115	90,4±4,9
PE+38% en masse lin	47±0,1	81,1	37	115	24,2±0,1
PE+42% en masse lin+A.C.	74,4±0,9	88,9	35	115	64,8±1,5

Tableau 18 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g⁻¹), selon H1

Tableau 19 - Enthalpie de fusion du PE dans le composite, ΔH_f (J.g⁻¹), selon H2

	ΔH_f composite	$\Delta H_{\rm f}$ cires	$\Delta H_{\text{évap}}$. eau	$\Delta H_{f} PE (J.g^{-1}) dans$
	$(J.g^{-1})$	$(J.g^{-1})$	$(J.g^{-1})$	le composite
PE	131,5 ± 0,6	0	0	$131,5 \pm 0,6$
PE+18% en masse lin	90,7 ± 3,9	0,7	0,8	$108,9 \pm 4,8$
PE+38% en masse lin	47 ± 0,1	1,4	0,9	$72 \pm 0,1$
PE+42% en masse lin+A.C.	$74,4\pm0,9$	1,5	0,9	124 ± 1,6

Le taux de cristallinité du PE dans le composite a été déterminé par l'équation (25). L'évolution de ce taux de cristallinité déterminé selon les deux hypothèses en fonction du taux de fibres et de la présence de l'anhydride maléique est présentée dans la Figure 121.

$$Xc_{PE \text{ dans le composite}}(\%) = \frac{\Delta Hf_{PE \text{ dans le composite}}}{\Delta Hf_{PE\infty}} \times 100$$
(25)

Avec $\Delta Hf_{PE\infty}$ est l'enthalpie de fusion du PEbd 100% cristallin, égale à 288 J.g⁻¹ (Almanza et al., 2005).

Les résultats obtenus présentent une même tendance en fonction du taux de fibres. En effet, le taux de cristallinité du PE diminue avec la fraction de fibres présente dans le composite. Cette chute du taux de cristallinité est plus importante pour le composite avec 38% en masse de fibres. Mais les valeurs obtenues sont plus élevées dans le cas de l'hypothèse 2. Il semblerait alors que l'hypothèse 1 surestime la quantité d'eau présente dans le composite.

Chapitre III. Analyse multi-échelles des propriétés des composites PE / fibres courtes de lin



Figure 121 - Evolution du taux de cristallinité du PE avec le taux de fibres courtes de lin.

La diminution du taux de cristallinité du PE avec le taux de fibres peut être attribuée à une diminution de l'aptitude des chaines du polymère à cristalliser. Ainsi, les fibres courtes de lin peuvent être assimilées à des défauts qui limiteraient la mobilité des chaines et leur aptitude à cristalliser. Les travaux réalisés par différents auteurs (Barone, 2005 ; Joseph et al. 2003 ; Stark et al., 2004 ; Colom et al., 2000 ; Ragoubi, 2010) sur différents composites à matrice organique et renforts naturels ont mis en évidence que l'ajout des fibres naturelles (sisal, bois, kératine, tremble) peut gêner la croissance des cristaux.

Pour ce qui est du composite avec agent de couplage, il apparaît que le greffage d'un anhydride maléique a entrainé une augmentation du taux de cristallinité du PE. L'anhydride maléique permet d'améliorer les interactions avec les fibres, ce qui peut être à l'origine de la germination de nouveaux cristaux. Ce type de comportement a aussi été observé par Amash et Zugenmaier (2000) après modification de la matrice PP-g-MA, où une augmentation du taux de cristallinité avec le taux de fibres a été enregistrée.

Un deuxième résultat que révèle l'analyse thermique de ces composites est la diminution de la température de fusion avec le taux de fibres. Cette température caractéristique de la phase cristalline diminue de 109°C pour le polyéthylène seul à 103°C pour le composite avec 38% en fibres. Ce décalage vers les basses températures peut témoigner d'une diminution de la taille des cristaux formés.

Des analyses par diffraction des rayons X ont également été réalisées sur ces composites afin de déterminer l'influence du taux de fibres sur les caractéristiques microstructurales des composites. La Figure 122 présente la superposition des diffractogrammes des composites PE renforcé par différents taux massiques de fibres (0, 18%, 38%, 42% avec anhydride maléique) après normalisation au plus haut pic du PE situé à $2\theta=25^{\circ}$. Les résultats obtenus montrent la présence des pics du PE et des fibres de lin ainsi que l'augmentation des intensités des pics caractéristiques des fibres de lin avec le taux de fibres notamment pour les composites avec 18 et 38% en masse de fibres de lin.



Figure 122 - Diffractogrammes des rayons X du PE et des composites PE/fibres courtes de lin normalisés au plus haut pic du PE

Pour ce qui est du composite avec 42% en masse de fibre avec un agent de couplage, il apparaît que les intensités des pics associés aux fibres diminuent légèrement comparé à ceux du composite avec 38% en masse de fibres de lin. De plus, il est important de souligner la difficulté à estimer le degré de cristallinité dans les matériaux composites par déconvolution des diffractogrammes par OriginTM du fait de la superposition des aires des halo amorphes du PE et des fibres dans le composite.

II.1. Echelle mésoscopique : Densité des matériaux

La densité des fibres longues de lin a été déterminée par deux techniques: le pycnomètre à l'hélium et la poussée d'Archimède dans le dodécane. Les valeurs obtenues sont respectivement de $1,6457 \pm 0,0032$ et de $1,4381 \pm 0,021$. La première méthode est associée à une densité absolue des fibres, elle caractérise la matière solide en excluant le lumen au centre de la fibre unitaire et les pores qui peuvent exister entre les parois des fibres. La deuxième méthode permet de déterminer la densité apparente qui prend en considération en plus de la matière solide la présence du lumen et des pores dans les fibres (Mwaikambo et Ansell, 2001). Toutefois, il est important de souligner que les liquides et gaz peuvent entrer dans les parois des fibres ce qui pourrait fausser les mesures. De plus, la nécessité de tester une certaine quantité de matériau peut également limiter la pénétration de ces fluides. La différence entre ces résultats peut être aussi indicatrice de la variabilité de composition chimique à l'échelle des fibres, telle que la présence des cires et de résidus d'impuretés en surface des fibres. Mwaikambo et Ansell (2001) ont déterminé pour les fibres de chanvre une densité apparente par poussée d'Archimède dans du benzène de 1,468 et une densité absolue par pycnomètre à l'hélium de 1,505.

Concernant les fibres courtes de lin, leur caractère hautement électrostatique a rendu difficile la détermination de leur densité dans un solvant. Par contre, la densité obtenue par pycnomètre est de $1,6716 \pm 0,003$, qui est proche de celle des fibres longues de lin.

A partir des données obtenues pour les fibres longues de lin, et en utilisant l'équation (26), la porosité P des fibres longues de lin a été déterminée à 12,6%, elle peur être associée à la taille du lumen dans les fibres.

$$P = \left(1 - \frac{d_{apparente}}{d_{absolue}}\right) \tag{26}$$

Pour ce qui est des composites, la densité a été déterminée par poussée d'Archimède et par pycnomètre à l'hélium comme le montre la Figure 123. L'ajout des fibres augmente la densité du composite. De plus, les résultats obtenus par les deux techniques sont semblables, ce qui pourrait être expliqué par une faible porosité des matériaux ou une porosité fermée donc inaccessible.



Figure 123 - Densité des matériaux composites par poussée d'Archimède et par pycnomètre à l'Hélium

Maintenant que l'effet des taux de fibres sur les caractéristiques multi-échelles des composites a été identifié, ceci devrait permettre de mieux comprendre la contribution des fibres courtes de lin dans l'évolution des propriétés mécaniques des composites.

II.2. Echelle macroscopique : Propriétés mécaniques en traction

Les courbes contrainte-déformation du PE seul et du PE renforcé par 18%, 38% en masse de fibres courtes de lin et par 42% en masse de fibres courtes de lin avec un anhydride maléique (A.C.) sont présentées dans la Figure 124.



Figure 124 - Exemple de courbes contrainte - déformation des matériaux composites

Ces courbes mettent en évidence des différences de comportement mécanique liées à la présence des fibres et à l'état de l'interface. Visiblement, l'ajout de fibres de lin entraîne une diminution de l'allongement à la rupture et une augmentation de la résistance à la rupture d'autant plus importantes que le taux de fibres est élevé.

Les propriétés en traction des différents composites c'est-à-dire le module d'Young déterminé entre 0,1 et 0,3% d'allongement, la résistance à la rupture et l'allongement à la rupture ont été déterminés. Ainsi, les caractéristiques de la matrice seule et des différents composites ont été analysées. Les résultats des essais de traction uniaxiale sur éprouvettes haltères ont montré que la matrice PE présente un module d'élasticité de 167,7 \pm 37,7 MPa, une résistance à la rupture de 10,8 \pm 0,1 MPa et un allongement à la rupture de 93,5 \pm 0,3%. Ces valeurs sont proches de celles de Sdrobis et al., (2012) qui ont obtenu un module d'Young du PEbd de 208,9 MPa, une résistance à la rupture de 10,9MPa et un allongement à la rupture de 141,4%.

Les évolutions de module, de résistance et d'allongement à la rupture sont expliquées dans les trois prochains paragraphes, en étudiant spécifiquement l'influence des fibres (taux, dispersion, orientation, morphologie) et de la qualité de l'interface sur chacune de ces propriétés.

II.3. Evolution du module

Une augmentation du module d'élasticité des composites avec le taux de fibres a pu être observée (Figure 125). De plus, la présence de l'anhydride maléique semble avoir permis d'accroître le module d'Young d'environ 21%. Le plus haut module est obtenu avec le composite renforcé par 54% en masse de fibres. Il est à noter que cette valeur pour le composite est élevée par rapport à celle de PE seul, mais reste bien inférieure à celle d'une résine époxyde sans renforts.



Figure 125 - Evolution du module d'élasticité en fonction du taux de fibres des composites. En clair le composite avec anhydride maléique.

II.3.1. Effet des fibres courtes de lin sur l'évolution du module des composites

Les fibres jouent un rôle de renforcement des composites, du fait de leur module pouvant aller de 12 à 85 GPa (Bos et al., 2006; Abdelmouleh et al., 2007; Essabir et al., 2013) ce qui fait qu'il peut être environ 70 à 500 fois plus élevé que celui de la matrice PEbd. Les modules d'Young des fibres de lin sont liés d'après différents auteurs (Bos et al., 2006 ; Baley, 2012) aux microfibrilles de cellulose. Par DRX, le taux de cristallinité des fibres courtes de lin a été estimé entre 70 et 80% environ (Figure 88). Ainsi, même si les résultats de fractionnement des fibres courtes de lin ne semblent pas être assez concluants en raison de la non pureté de la fraction de cellulose obtenue, les analyses microstructurales permettent de montrer que le taux de cristallinité élevé des fibres entraine une augmentation de module. Le module des composite PE/fibres courtes de lin est principalement influencé par la haute cristallinité des fibres, et la cristallinité du PE qui diminue avec l'ajout de fibres n'influerait comme on pouvait s'y attendre sur le module des composites.

Comme décrit par plusieurs auteurs dont Bouzouita, (2011) et Bledzki et Gassan, (1999), l'évolution du module des composites est également liée à d'autres paramètres comme le rapport d'aspect longueur/diamètre des fibres (Bouzouita, 2011), soit aussi à l'état de séparation, de dispersion et d'orientation des fibres au sein du composite (Bledzki et Gassan, 1999).

L'orientation et la dispersion des fibres courtes de lin s'avèrent être deux paramètres déterminants dans la compréhension du rôle fonctionnel de ces fibres au sein du composite. Il apparaît donc important de pouvoir analyser l'orientation finale des fibres obtenue après le processus de mise en forme pour comprendre son impact sur les propriétés mécaniques du composite.

Dans le cas des composites à fibres courtes obtenues par injection, l'orientation des fibres est souvent considérée comme aléatoire. Les observations réalisées au microscope optique sur les sections polies de composites PE renforcé par des fibres courtes de lin en coupe transversale au sens d'injection sont présentées dans la Figure 126. D'après ces photos, les fibres présentent une orientation préférentielle dans le sens de l'injection (sens de l'observation).



Figure 126 - Reconstitution par le logiciel *photoshop* d'images observées au microscope optique (x5) de section polie transversale au sens d'injection d'une éprouvette de composite: (a): PE+18% en masse lin (b): PE+38% en masse lin. Flèche: fibre orientée transversalement.

Ces observations révèlent par ailleurs la présence de fibres orientées dans la direction transversale au sens de l'écoulement lors de l'injection. Les résultats de traitement de ces images par Image J sont présentés (Tableau 20). Ces résultats montrent une influence du taux de fibres sur leur orientation dans le composite. Ainsi, l'augmentation du taux de fibres de 18 à 38% en masse semble s'accompagner par une augmentation d'un facteur 3 environ du taux de fibres présentant une orientation transversale au sens de l'écoulement sur la surface analysée. Ces fibres peuvent constituer des zones d'endommagement préférentiel lors des sollicitations en traction longitudinale. Ainsi, du fait de l'existence d'une ou plusieurs directions préférentielles, le comportement des composites étudiés peut être considéré comme étant anisotrope.

	Faisceaux de fibres (%)	Fibres transverses (%)
PE+18% en masse lin	4,3±1,0	2,4±0,6
PE+38% en masse lin	1,6±0,2	6,6±0,7

Tableau 20 - Pourcentage de fibres orientées transversalement au sens de l'injection et des faisceaux de fibres dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse (n=3)

Les observations réalisées au microscope optique ont également montré qu'il existe une influence du taux de fibres sur leur état de séparation (Figure 127). De plus, les résultats de traitement d'images (Tableau 20) ont permis de confirmer ces observations. La Figure 127 correspond à deux portions d'images au microscope optique de la section de composite avec 18% et 38% en masse de fibres courtes de lin. Alors que les faisceaux sont facilement identifiables pour le composite avec 18% en masse, soit l'équivalent de 4,3% en volume, ceux présents dans le composite avec 38% en masse le sont beaucoup moins (1,6% en volume). Ainsi, il semblerait que le composite avec 38% en masse de fibres présente une meilleure séparation des fibres avec moins de faisceaux que le composite avec 18%. Ceci peut être expliqué par une augmentation des contraintes de cisaillement avec le taux de fibres au cours du procédé de mise en œuvre ce qui favorise la dispersion des fibres dans la matrice.



Figure 127 - Portion d'images au microscope optique de section polie de composite (a) PE+18% en masse lin; (b) PE+38% en masse lin

II.3.2. Effet de l'anhydride maléique sur l'évolution du module du composite

La Figure 125 permet de montrer que le module des composites est plus élevé en présence de l'anhydride maléique. Cette propriété peut être liée à la formation de liaisons chimiques entre les groupements anhydride de l'anhydride maléique et les groupements hydroxyles à la surface des fibres (Figure 128). Ces liaisons formées par estérification sont principalement de nature covalente (Felix et Gatenholm, 1991; Lu et al., 2001; Li et Matuana, 2003). Elles favorisent la cohésion entre fibres et matrice ce qui peut expliquer l'augmentation de la rigidité du matériau (Beckermann et Pickering, 2008). De plus, les caractérisations chimiques de ce composite ont permis de mettre en évidence que l'eau y pénètre moins facilement (rapport des amplitudes des bandes à 3310 et 1157cm⁻¹ et diminution de la quantité

d'eau par ATG/SM), et de ce fait, le module serait plus élevé en raison de la réduction de l'effet plastifiant lié aux molécules d'eau, pouvant être responsable d'une diminution de la rigidité.



Figure 128 - Mécanisme réactionnel possible entre les fibres et l'anhydride maléique montrant la possibilité de former des liaisons covalente et hydrogène (Park et al., 1996)

Les images présentées dans la Figure 129 ont été obtenues par microscopie électronique à balayage, elles correspondent à l'analyse du faciès de rupture des éprouvettes PE renforcé par 38% en masse de fibres de lin et par 42% en masse de fibres de lin avec anhydride maléique préalablement trempées dans l'azote liquide. Ces observations montrent que l'anhydride maléique semble améliorer la cohésion fibre/matrice. En effet, il apparaît que les composites ne contenant pas d'anhydride maléique présentent des vides aux interfaces ce qui semble moins être le cas pour les composites avec l'agent de couplage.



Figure 129 - Observation MEB (x 1600) du faciès de cryo-rupture sur éprouvette de composite (a) PE+38% en masse lin (b) PE+42% en masse lin+A.C.

> Analyse micromécanique de la rigidité des composites

L'utilisation des modèles micromécaniques permet d'examiner le transfert des propriétés des fibres aux matériaux composites. L'objectif est de pouvoir estimer la rigidité d'un composite renforcé par des fibres courtes à partir des propriétés élastiques des fibres, de la matrice et la fraction volumique de fibre. Ces modèles micromécaniques doivent prendre en considération les propriétés des fibres seules (forte anisotropie, rapport d'aspect) ainsi que leur propriétés dans le composite (l'orientation des fibres, la fraction volumique de fibre, l'évolution du rapport d'aspect des fibres du fait du procédé de mise en œuvre (Martin et al., 2014).

Dans un premier temps, la fraction volumique des fibres dans chaque composite, V_f , (Tableau 21) a été déterminée à partir de la densité mesurée expérimentalement par le pycnomètre des composites, d_c , celle des fibres, d_f , et celle de la matrice, d_m , en utilisant la loi des mélanges ci-après:

$$d_c = d_f \times V_f + d_m \times (1 - V_f) \tag{27}$$

$$V_f = \frac{d_c - d_m}{d_f - d_m} \tag{28}$$

Tableau 21 - Fraction volumique des fibres dans le composite

	fraction des fibres dans le composite					
fraction massique	11%	18%	29%	38%	42% (+A.C.)	54%
fraction volumique	7%	11%	17%	23%	25%	32%

Basé sur ces valeurs, différentes approches ont été utilisées pour essayer de comparer la rigidité déterminée expérimentalement avec celle donnée par des modèles micromécaniques:

- Dans une première approche, une loi de mélange simplifiée a été utilisée (équation 29) pour déterminer le module du composite, avec comme donnée d'entrée un module longitudinal des fibres, E_f , de 47,8 GPa déterminé par Martin et al. (2014) sur des fibres unitaires de lin et le module de la matrice E_m déterminé expérimentalement de 165,1 ± 50,0 MPa:

$$E_{\text{composite}} = E_f \times V_f + (1 - V_f) \times E_m$$
⁽²⁹⁾

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 23 (Loi de mélange) (figure 1a de l'annexe 3), ils indiquent une valeur maximale supérieure qui pourrait être obtenue si les fibres sont assez longues et orientées dans l'axe de sollicitation. Une meilleure approximation a toutefois pu être obtenue par cette loi de mélange en ajustant le module longitudinal des fibres à 5 GPa. Cette valeur de module reste très faible par rapport à ce qui est cité dans la littérature pour les fibres de lin

Des modèles plus adaptés qui tiennent compte de la morphologie des fibres et de la microstructure du composite ont donc été utilisés comme présenté dans la suite.

- L'estimation a été réalisée en se basant sur la détermination du module longitudinal E_L et du module transversal E_T pour un pli renforcé par des fibres unidirectionnelles courtes avec, comme hypothèse simplificatrice, une dispersion aléatoire dans le plan de stratification (Martin et al., 2016). Ces modules sont donnés par les équations semi-empiriques proposées par Halpin et Tsai (Halpin et Kardos, 1976) (équations 30 et 31).

$$\frac{M}{M_{m}} = \frac{1 + \xi \cdot \eta \cdot V_{f}}{1 - \eta \cdot V_{f}}$$
(30)

$$\eta = \frac{\frac{M_f}{M_m} - 1}{\frac{M_f}{M_m} + \xi}$$
(31)

où M = E_L ou E_T, M_f = E_{fL} ou E_{fT} avec E correspondant au module d'élasticité et les indices m, f, L et T correspondant à matrice, fibre, longitudinal et transversal. V_f est la fraction volumique de fibres et ξ le facteur de forme. Pour le module d'élasticité longitudinal, $\xi = 2$ L/d où L/d est le rapport de forme des fibres. Pour le module transversal E_T, des résultats satisfaisants ont été obtenus avec $\xi = 2$ (Gibson, 2011) pour un composite classique. Les données d'entrée du modèle relatives aux propriétés des fibres unitaires sont présentées dans le Tableau 22:

Tableau 22 - Données d'entrée du modèle de Halpin-Tsai

module transversal des fibres de lin	8 GPa	Baley et al. (2006)
module longitudinal des fibres de lin	47,8 GPa	Martin et al., (2014)
module de la matrice PE	165,1 ± 50,0 MPa	expérimental
rapport de forme L/d	148,5	expérimental

Finalement, connaissant le module longitudinal E_L et transversal E_T , le module d'Young d'un pli renforcé par des fibres unidirectionnelles dispersées de façon aléatoire peut être donné par l'expression suivante (Gibson, 2011) :

$$E_{\text{composite}} = \frac{3}{8} E_{\text{L}} + \frac{5}{8} E_{\text{T}}$$
(32)

Il est important de noter que l'utilisation de ce modèle suppose l'absence d'effets de distribution cœur/peau ainsi qu'une répartition homogène des fibres individuelles, soit alors l'absence de faisceaux de fibres, ainsi qu'une absence de porosité. A noter également que ces hypthèses ne sont pas toutes vérifiées dans notre cas d'étude.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 23 (Halpin-Tsai) (Figure 1c de l'annexe 3). La corrélation entre les valeurs mesurées et celles obtenues avec le modèle de Halpin-Tsai n'est pas bonne, ceci peut être expliqué par l'écart entre les hypothèses formulées et les propriétés du matériau. En effet, la présence des faisceaux de fibres et des fibres orientées transversalement dans le composite a été observée par analyse d'image. De plus, Baley (2002) souligne que les équations de Halpin-Tsai ne peuvent pas être utilisées dans le cas de composites renforcés par fibres courtes. Une des explications qui peuvent être fournies à cet effet est l'influence du procédé de mise en œuvre par injection sur l'évolution des

dimensions des fibres unitaires. Dans le cas de cette étude, le diamètre des fibres a été déterminé par analyse de section polie du composite alors que les longueurs initiales sont données avant injection. Martin (2014) a montré que le procédé d'injection a pour effet de réduire de facteur 10 environ la longueur des fibres dans le composite. En recalculant le rapport de forme des fibres (L/d) selon les résultats de Martin (2014), il a été possible de comparer les résultats expérimentaux avec les valeurs prédites par le modèle (Tableau 23; Halpin-Tsai (L/d modifié)). Cette corrélation peut être acceptable si l'on tient compte des écart-types sur les valeurs initiales mais également des diverses hypothèses simplificatrices.

- Dans une troisième approche, le modèle de Hirsch a été utilisée (équation 33) (Serrano et al., 2014), avec β un paramètre variant de 0 à 1 qui détermine le transfert de charge entre fibre et matrice. En utilisant un module longitudinal des fibres de 47,8 GPa (Martin et al., 2014) il a été possible de fournir une bonne corrélation des valeurs expérimentales en ajustant le paramètre β (Tableau 23) (Figure 1b de l'annexe 3. La valeur de β est différente selon le fraction volumique des fibres. Ceci peut être lié à un effet de l'état de séparation des fibres dans le composite, les analyses d'images ont permis de montrer que le taux de fibres influencerait la proportion de faisceaux de fibres dans le composite.

$$E_t^{C} = \beta \cdot \left(E_t^{f} V^{f} + E_t^{m} (1 - V^{f}) \right) + (1 - \beta) \frac{E_t^{f} \cdot E_t^{m}}{E_t^{m} \cdot V^{f} + E_t^{f} (1 - V^{f})}$$
(33)

V _f (%)	7	11	17	23	25	32
Module axial	248,6	711,4	682,6	1200,3	1436,5	2209,6
expérimental	± 95,2	± 63,9	± 197,4	± 139,4	± 298,5	± 84,3
Loi de mélanges ; Ef = 47,8 GPa	3499,5	5404,9	8263,0	11121,1	12073,8	15408,3
Loi de mélanges ; Ef = 5 GPa	503,5	696,9	987,0	1277,1	1373,8	1712,3
Halpin-Tsai	844,9	1256,3	1907,8	2604,4	2847,5	3745,3
Halpin-Tsai (L/d modifié = 14,8)	271,3	336,9	442,8	559,1	600,4	756,8
Loi de Hirsch (β)	283,8 (0,032)	490,8 (0,078)	681,0 (0,045)	1230,9 (0,070)	1414,3 (0,080)	2263,7 (0,105)

Tableau 23 - Rigidité des composites mesurée et prédite par différents modèles, exprimée en MPa

En conclusion, on constate qu'il est possible de retrouver le module de nos matériaux avec une approche semi-empirique, mais afin d'approfondir le développement d'un outil prédictif il faudrait intégrer la variabilité des propriétés, en ajoutant des paramètres statistiques notamment en ce qui concerne les propriétés des fibres.

Après avoir mis en évidence l'influence des fibres et de l'anhydride maléique sur le module du composite, les évolutions de la résistance à la rupture des composites sont présentées.

II.4. Evolution de la résistance à la rupture des composites

L'évolution de la résistance à la rupture des composites a été étudiée en fonction du taux de fibres et de la qualité à l'interface fibres/matrice. Les résultats obtenus sont présenté dans la Figure 130. Globalement, il apparait que la résistance augmente de manière faible à partir de 29% en masse de fibres ainsi qu'en présence de l'anhydride maléique.



Figure 130 - Evolution de la résistance à la rupture en fonction du taux de fibres des composites. En clair le composite avec anhydride maléique.

II.4.1. Effet des fibres courtes de lin sur la résistance à la rupture des composites

Les résultats obtenus (Figure 130) montrent que les fibres courtes de lin semblent avoir peu d'effet sur la résistance à la rupture jusqu'à un taux massique de 18%, mais qu'à partir de 29% en masse, une légère augmentation de la résistance à la rupture est observée. Cette augmentation est de 34% avec 29% en masse en fibres et de 90% pour le composite avec 42% en masse de fibres avec un agent de couplage. Ceci peut-être lié, pour un faible taux de fibres au fait que ce serait la matrice qui déterminerait la résistance du composite, et qu'à partir de 30% en volume de fibres, la résistance évoluerait avec l'augmentation du taux de fibres. Ce comportement a été déjà mentionné par Krupa et Chodak (2001).

L'évolution de la résistance du composite serait également liée à d'autres effet locaux associés aux fibres comme leur état de séparation et de dispersion dans le composite. Comme il a été montré dans le paragraphe II.3.1, l'augmentation du taux de fibres de 18 à 38%

favoriserait leur état de séparation ce qui permettrait d'augmenter à volume constant la résistance mécanique des composites en augmentant la surface spécifique (Figure 127). De plus, les observations MEB de faciès de rupture après essai de traction (Figure 131) du composite PE renforcé par 18% en masse de fibres de lin met en évidence la présence de certains défauts à la surface des faisceaux comparé à la surface des fibres individualisées. Ces défauts peuvent également augmenter la porosité des fibres. Les faisceaux constitueraient des concentrations de contraintes qui peuvent du fait de ces défauts limiter la dissipation de la charge appliquée et amorcer les fissures.



Figure 131 - Observations au MEB du faciès de rupture de composite PE avec18% en masse de fibres de lin(x600)

II.4.2. Effet de la qualité à l'interface fibres/matrice sur la résistance à la rupture des composites

La plus haute résistance à la rupture a été obtenue dans le cas du composite renforcé avec 42% en masse de fibres en présence de l'anhydride maléique (Figure 130), la résistance

à la rupture de ce composite est 2 fois plus élevée que celle de la matrice seule. Il semblerait ainsi que la présence de l'anhydride maléique s'accompagne par une forte augmentation de la résistance comparée au composite sans anhydride maléique. Par des observations au MEB (Figure 132) du faciès de rupture des composites sans (a) et avec (b) l'anhydride maléique, il a été vérifié que la présence de l'anhydride maléique permet une meilleure imprégnation des fibres par la matrice.



Figure 132 - Observation au MEB du faciès de rupture de composites (a) PE+38% en masse lin; (b) PE+42% en masse lin avec anhydride maléique (x800)

II.5. Evolution de l'allongement à la rupture des composites

La Figure 133 montre que l'ajout des fibres de lin a pour effet de diminuer l'allongement à la rupture des composites. En effet, l'allongement à la rupture passe de 94% pour le polymère seul à 0,2% environ pour le composite avec 54% en masse de fibres de lin.



Figure 133 - Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du taux de fibres des composites. En clair le composite avec anhydride maléique.

Des observations au MEB du faciès de rupture des composites PE avec 18%, 38% en masse de fibres de lin et 42% en masse de fibres de lin avec anhydride maléique ont permis de confirmer l'influence du taux de fibres sur la ductilité de la matrice (Figure 134). Sur ces images, la matrice semble devenir moins ductile avec l'augmentation du taux de fibres.

La perte de ductlité est observé par différents auteurs sur des composites à fibres naturelles (Bos et al., (2006); Abdelmouleh et al., (2007); Ku et al. (2011) ; Essabir et al. (2013) et Arbelaiz et al. (2006)). Selon Al Maadeed et al. (2014), les fibres présentes au sein d'un composite sont considérées comme des défauts qui réduisent la capacité des chaines du polymère à se réorienter. Cependant, Arrakhiz et al. (2013) attribuent la perte de ductilité également au caractère fragile des fibres qui limiterait la plasticité du polymère dans le composite.

La déformation plastique est principalement conditionnée par les chaînes amorphes qui se réorientent et s'alignent selon la direction de chargement. Lorsque la contrainte augmente, les macrofibrilles de cellulose s'alignent à leur tour avec l'axe de sollicitation puis se séparent en structures lamellaires individuelles qui vont se réorganiser (Baley, 2004). Or il a été montré que les fibres courtes de lin limiteraient la mobilité des chaines amorphes, ce qui pourrait être à l'origine d'une diminution du taux de cristallinité du PE.



Figure 134 - Observations MEB permettant d'analyser l'évolution de la ductilité de la matrice. A: PE; B: PE+18% en masse lin; C: PE+38% en masse lin; D: PE+42% en masse lin+A.C. (x400)

Conclusion

Dans ce chapitre, les différentes propriétés du polyéthylène, des fibres courtes de lin et des composites associés sont présentées. Cette étude menée à différentes échelles, de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique, a permis de déterminer d'une part les caractéristiques initiales des matériaux et d'autre part de mettre en évidence l'influence du taux de fibres sur ces caractéristiques.

L'analyse chimique a permis d'identifier tout d'abord les bandes spécifiques des fibres et du PE, et de mettre en évidence l'augmentation de la quantité d'eau avec le taux de fibre présent dans les composites. Le dosage des différentes fractions présentes dans les fibres courtes de lin montre que ces fibres présentent un taux très élevé de cellulose mettant en évidence une difficulté à séparer les composants de la matière lignocellulosique. L'analyse thermique des composites a mis en évidence une stabilité thermique intermédiaire entre celle du PE et celles des fibres. De plus, il apparaît que les fibres de lin permettent aux composites d'acquérir une meilleure stabilité oxydative du fait de la présence des lignines agissant comme antioxydants primaires. A l'échelle microstructurale, il a été mis en évidence que la présence de fibres entraine une diminution du taux de cristallinité du PE, et que la présence de l'anhydride maléique permet de pallier partiellement cette diminution grâce à l'amélioration des interactions possibles entre fibres et matrice. A l'échelle macroscopique, les propriétés mécaniques des composites, notamment en terme de rigidité et résistance, se sont nettement améliorées du fait de l'ajout des fibres de lin, cet aspect est principalement lié à la présence de la cellulose ayant un module très élevé. De plus, du fait de leur caractère fragile, une nette diminution de l'allongement à la rupture avec le taux de fibres a été observée. Ainsi, il apparaît que l'utilisation des fibres naturelles peut être intéressante pour le renforcement des matériaux composites du fait de l'amélioration des propriétés mécaniques et du pouvoir antioxydant apportés.

Cependant, de nombreuses questions se posent aujourd'hui quant à la durabilité de ces des composites renforcés par les fibres naturelles compte tenu de leur sensibilité à l'eau. Une étude relative à leur comportement lors de vieillissement hydro et hygrothermique a donc été réalisée. Plus spécifiquement, l'influence de cycles longs humidification/séchage à 30°C et à 80°C ont été analysés. L'objectif étant d'une part de déterminer la réversibilité de la cinétique de diffusion des molécules d'eau, et d'autre part, d'étudier les évolutions des propriétés multi-échelles au cours de ces vieillissements.

Références

Abdel-Hakim A.A., Abdel-Salam Sabbah I., Metwally M.S., El Begawy S., Elshafie E.S., Mechanical Properties And Morphology Studies Of Nanocomposites Based On Rsf/Nanoclay Modified /Hdpe Nanocomposites. Life Science Journal 9 (2012)

Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem M.N., Dufresne A., Short Natural-Fibre Reinforced Polyethylene And Natural Rubber Composites: Effect Of Silane Coupling Agents And Fibres Loading Composites, Science And Technology 67 (2007) 1627–1639

Abdul Majid R., Ismail H., Taib R.M., Effects Of Polyethyelne-G-Maleic Anhydride On Properties Of Low Density Polyethylene/Thermoplastic Sago Starch Reinforced Kenaf Fibre Composites. Iranian Polymer Journal 19 (2010) 501–510

Al Maadeed M., Nógellová Z., Micusík M., Novák I., Krupa I., Mechanical, Sorption And Adhesive Properties Of Composites Based On Low Density Polyethylene Filled With Date Palm Wood Powder. Materials And Design 53 (2014) 29–37

Almanza O., Rodriguez-Perez M.A., Chernev B., De Saja J.A., Zipper P., Comparative Study On The Lamellar Structure Of Polyethylene Foams. European Polymer Journal 41 (2005) 599–609

Amash A., Zugenmaier P., Morphology And Properties Of Isotropic And Oriented Samples Of Cellulose Fibre-Propylene Composites. Polymer 41 (2000) 1589 – 1596

Arbelaiz A., Fernández B., Ramos J.A., Retegi A., Llano-Ponte R., Mondragon I., Mechanical Properties Of Short Flax–Fibre Bundle/Polypropylene Composites: Influence Of Matrix/Fibre Modification, Fibre Content, Water Uptake And Recycling. Composite Science And Technology 65 (2005) 82–92

Baley C., Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. Composites: Part A 33 (2002) 939–948

Baley C., Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P., Influence Of Drying On The Mechanical Behavior Of Flax Fibres And Their Unidirectional Composites. Composites: Part A 43 (2012) 1226–1233

Barone J.R., Schmidt W.F., Polyethylene Reinforced With Keratin Fibres Obtained from Chicken Feathers. Composite Science And Technology 65 (2005)173–81

Beckermann G.W., Pickering K.L., Engineering And Evaluation Of Hemp Fibre Reinforced Polypropylene Composites: Fibre Treatment And Matrix Modification. Composites: Part A 39 (2008) 979–988

Beg M.D.H., Pickering K.L. Reprocessing Of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites. Part Ii: Hygrothermal Ageing And Its Effects. Composites Part A: Applied Science And Manufacturing 39 (2008) 1565–1571.

Belekian D., Etude Du Greffage Radicalaire De L'anhydride Maléique Sur Le Polyéthylène En Milieu Fondu Et En Présence De Radicaux Nitroxyle Et/Ou D'alcoxyamines. Thèse De L'université De Lyon (2012)

Bledzki A. K., Gassan J., Composites Reinforced With Cellulose Based Fibres. Review Article. Progress In Polymer Science 24 (1999) 221–274

Bledzki A. K., Reihmane S., Gassan J., Properties And Modification Methods For Vegetable Fibers For Natural Fiber Composites. Journal Of Applied Polymer Science (59) (1996) 1329-1336

Bockhorn H., Hornung A., Hornung U., Schawaller D., Kinetic Study On The Thermal Degradation Of Polypropylene And Polyethylene. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis 48 (1999) 93–109

Boeriu C.G., Bravo D., Gosselink R.J.A., Van Dam J.E.G., Characterisation Of Structure-Dependent Functional Properties Of Lignin With Infrared Spectroscopy. Industrial Crops And Products 20 (2004) 205–218.

Bos H. L., Müssig J., Van Den Oever M.J.A., Mechanical Properties Of Short-Flax-Fibre Reinforced Compounds. Composites: Part A 37 (2006) 1591–1604

Bouzouita S., Optimisation Des Interfaces Fibre/Matrice De Composites A Renfort Naturel. Thèse De L'école Centrale De Lyon (2011)

Célino A., Gonçalves O., Jacquemin F., Fréour S., Qualitative And Quantitative Assessment Of Water Sorption In Natural Fibres Using Atr-Ftir Spectroscopy. Carbohydrate Polymers 101 (2014) 163–170

Chibnall A.C., Piper S.H., Pollard A., Williams E.F., Sahai P.N., The Constitution Of The Primary Alcohols, Fatty Acids And Paraffins Present In Plant And Insect Waxes. Biochemical Journal 28 (1934) 2189–2208

Colom X., Cañavate J., Pagès P., Saurina J., Carrasco F., Changes In Crystallinity Of The Hdpe Matrix In Composites With Cellulosic Fiber Using Dsc And Ftir. Journal Of Reinforced Plastics And Composites 19 (2000)

Dai D., Fan M., Investigation Of The Dislocation Of Natural Fibres By Fourier-Transfirm Infrared Spectroscopy. Vibrational Spectroscopy 55 (2011) 300–306

Del Rio A., Composition Of Non-Woody Plant Lignins And Cinnamic Acids By Py-Gc/Ms, Py/Tmah And Ft-Ir. Journal Of Analytic Applied Pyrolysis 79 (2007) 39–46

Dizhbite T., Telysheva G., Jurkjane V., Viesturs U., Characterization Of The Radical Scavenging Activity Of Lignins-Natural Antioxidants. Bioresource Technology 95 (2004) 309–317

Do Thi V., Matériaux Composites Fibres Naturelles/Polymère Biodégradables Ou Non. Thèse De L'université De Grenoble. (2011)

Elenga R.G., Microstructure Et Propriétés Physico-Mécaniques De La Fibre Brute De Raphia. Conférence Matériaux (2006)

Essabir H., Elkhaoulani A., Benmoussa K., Bouhfid R., Arrakhiz F.Z., Qaiss A., Dynamic Mechanical Thermal Behavior Analysis (Dmta) Of Doum Fibers Reinforced Polypropylene Composites. Materials And Design 51 (2013) 780–788

Farcas F., Touze-Foltz N., Guenne A., Durrieu C., Gueguen M., Diafi D., Mazéas L., Identification Et Impact Ecotoxicologique Des Composés Chimiques Extraits De Géomembranes Situées Dans Les Zones Agricoles. 10ème Rencontre Géosynthétiques (2015)

Fabiyi J.S., Mc Donald A.G., Wolcott M.P., Griffiths P.R., Wood Plastic Composites Weathering: Visual Appearance And Chemical Changes. Polymer Degradation And Stability 93 (2008) 1405–1414

Fan M., Dai D., Huang B., Fourier Transfrm Infrared Spectroscopy For Natural Fibres, Fourier Transform-Material Analyss, Dr Salih Salih (Ed.) Isbn 978-953-51-0594-7, In Tech

Felix J.M., Gatenholm P., The Nature Of Adhesion In Composites Of Modified Cellulose Fibers And Polypropylene. Journal Of Applied Polymer Science 42 (1991) 609–620

Garcia A., Toledano A., Andrés M.A., Labidi J., Study Of The Antioxidant Capacity Of Miscanthussinensis Lignins. Process Biochemistry 45 (2010) 935–940

Gibson R.F., Principles of Composite Material Mechanics, Third Edition, 3 edition. ed. CRC Press, Boca Raton, Fla. (2011)

Graside P., Wyeth P., Identification Of Cellulosic Fibres By Ftir Spectroscopy. Studies In Conservation 48 (2003) 269–275

Gregorova A., Cibulkova Z., Kosikova B., Simon P., Stabilization Effect Of Lignin In Polypropylene And Recycled Polypropylene. Polymer Degradation And Stability 89 (2005) 553–558

Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L., Polyethylene Characterization By Ftir. Polymer Testing 21 (2002) 557–563
Gupta S., Madan R.N., Bansal M.C., Chemical Composition Of Pinus Caribaea Hemicellulose, Tappi Journal 70 (1987) 113–114

Halpin J.C., Kardos J.L., The Halpin-Tsai equations: A review. Polymer Engeneering Science 16 (1976) 344–352

Ilharco L.M., Garcia A.R., Da Silva J.L., Vieira Ferreira L.F., Infrared Approach To The Study Of Adsorption On Cellulose Crystallinity On The Adsorption Of Benzophenone. Langmuir 13 (1997) 4126–4132

Joseph P.V., Rabello M.S., Mattoso L.H.C., Joseph K., Thomas S., Environmental Effects On The Degradation Behaviour Of Sisal Fibre Reinforced Polypropylene Composites. Composites Science And Technology 62 (2002) 1357–1372

Kacurakova M., Capek P., Sasinkova V., Wellner N., Ebringerova A., Ft-Ir Study Of Plant Cell Wall Model Compounds: Pectic Polysaccharides And Hemiceluloses. Carbohydrate Polymers 43 (200) 195–203

Khalil A., Rozman H.D., Ahmad N.N., Ismail H., Acetylated plant-fiber-reinforced polyester composite: a study of mechanical, hygrohermal and aging characteristics. Polymer Plastic Technology 39 (2000) 757–781

Kostalova Z., Hromadkova Z., Ebringerova A., Structural Diversity Of Pectins Isolated From The Styrian Oil-Pumpkin (*Cucurbita Pepo* Var. *Styriaca*) Fruit. Carbohydrates Polymer 93 (2013) 163–171

Kavkler K., Gnide-Cimerman N., Zalar P., Demsar A., Ftir Spectroscopy Of Biodegraded Historical Textiles. Polymer Degradation And Stability 96 (2011) 574–580

Kim H.S., Kim S., Kim H. J., Yang H.S., Thermal Properties Of Bio-Flour-Filled Polyolefin Composites With Different Compatibilizing Agent Type And Content. Thermochimica Acta 451 (2006) 181-188.

Krupa I., Chodak I., Physical Properties Of Thermoplastic /Graphite Composites. European Polymer Journal 37 (2001) 2159–2168

Lerma-García M.J., Ramis-Ramos G., Herrero-Martínez J.M., Simó-Alfonso E.F, Authentication Of Extra Virgin Olive Oils By Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Food Chemistry 118 (2010) 78–83

Le Troedec M., Caractérisation Des Interactions Physico-Chimiques Dans Un Matériau Composite A Base De Phyllosilicates, De Chaux Et De Fibres Cellulosiques. Thèse De L'université De Limoges. (2009)

Le Troedec M., Sedan D., Peyratout C., Bonnet J.P., Smith A., Guinebretiere R., Gloaguen V., Krausz P., Influence Of Various Chemical Treatments On The Composition And Structure Of Hemp Fibres. Composites: Part A 39 (2008) 514–522

Lilholt H., Toftegaard H., Thomsen A.B., Schmidt A.S., Natural Composites Based On Cellulosic Fibres And Polypropylene Matrix, Their Processing And Characterization. In: Proceedings Of ICCM-12 Paris, July (1999) 9

Lu J.Z., Wu Q., Negulescu I.I., The Influence Of Maleation On Polymer Adsorption And Fixation, Wood Surface Wettability, And Interfacial Bonding Strength In Wood-Pvc Composites. Wood Fibre Science 34 (2001) 434–459

Maldas D., Kokta B.V., Daneaulf J.C., Influence Of Coupling Agents And Treatments On The Mechanical Properties Of Cellulose Fiber-Polystyrene Composites. Applied Polymer Science 37 (1989) 751–775

Marchessault R.H., Liang C.Y., Infrared Spectra Of Crystalline Polysaccharides. Mercerized Cellulose. Journal Of Polymer Science 43 (1960) 71–84

Marchessault R.H., Liang C.Y., The Infrared Spectra Of Crystalline Polysaccharides. Viii. Xylans. Journal Of Polymer Science 59 (1962) 357–378

Maréchal Y., Chanzy H., The Hydrogen Bond Network In Iβ Cellulose As Observed By Infrared Spectrometry. Journal Of Molecular Structure 523 (2000) 183–196

Martin N., Davies P., Baley C., Comparaison Of The Properties Of Schutched Flax And Flax Tow For Composite Material Reinforcment. Industrial Crops And Products 61 (2014) 284-292

Martin N., Davies P., Baley C., Evaluation Of Potential Three Non-Woven Flax Fiber Reinforcements: Spunlaced, Needlepunched And Paper Process Mats. Industrial Crops And Products 83 (2016) 194-205

Masmoudi H., Le Dréau Y., Piccerelle P., Kister J., The Evaluation Of Cosmetic And Pharmaceutical Emulsions Aging Process Using Classical Techniques And A New Method: Ftir, International Journal Of Pharmaceutics 289 (2005) 117–131

Mehrabzadeh M., Kamal M.R., Quintanar G., Maleic Anhydride Grafting Onto Hdpe By In Situ Reactive Extrusion And Its Effect On Intercalation And Mechanical Properties Of Hdpe/Clay Nanocomposites. Iranian Polymer Journal 18 (2009) 833–842

Meredith R., The Mechanical Properties Of Textile Fibres. North Holland-Amsterdam (1956)

Moine C., Extraction, Caractérisation Structurale Et Valorisation D'une Famille D'hémicelluloses Du Bois. Obtention De Matériaux Plastiques Par Modification Des Xylanes. Thèse De L'universite De Limoges (2005)

Moly K.A., Radusch H.J., Androsh R., Bhagawan S.S., Thomas S., Nonisothermal Crystallisation, Melting Behavior And Wide Angle X-Ray Scattering Investigations On Linear Low Density Polyethylene (Lldpe)/Ethylene Vinyl Acetate (Eva) Blends: Effects Of Compati-Bilisation And Dynamic Crosslinking. European Polymer Journal 41 (2005) 1410–1419

Morvan C., Andème-Onzighi C., Girault R., Himmelsbach D.S., Driouich A., Akin D.E., Building Flax Fibres: More Than One Brick In The Walls. Plant Physiology And Biochemistry 41 (2003) 935–944

Mwaikambo L.Y., Ansell M.P., The Determination Of Porosity And Cellulose Content Of Plant Fibers By Density Methods. Journal Of Materials Science Letters 20 (2001) 2095 – 2096

Olsson A.M., Salmén L., The Association Of Water To Cellulose And Hemicellulose In Paper Examined By Ftir Spectroscopy. Carbohydrate Research 339 (2004) 813–818

Okubayashi S., Griesser U., Bechtold T., A Kinetic Study Of Moisture Sorption And Desorption On Lyocell Fibers Carbohydrate Polymers 58 (2004) 293-299

Peacock A.J., Handbook Of Polyethylene: Structure, Properties And Applications (2000)

Pillin, I., Kervoelen, A., Bourmaud, A., Goimard, J., Montrelay, N., Baley, C., Could Oleaginous Flax Fibers Be Used As Reinforcement For Polymers?. Industrial Crops And Products 34 (2011) 1556–1563

Pouteauc., Dole P., Cathala B., Averous L., Boquillon N., Antioxidant Properties Of Lignin In Polypropylene. Polymer Degradation And Stability 81 (2003) 9–18

Qingxiu L., Matuana L.M., Effectiveness Of Maleated And Acrylic Acid-Funcionalized Polyolefin Coupling Agents For Hdpe-Wood-Flour Composites. Journal Of Thermoplastic Composite Materials 16 (2003) 551–564

Ragoubi M., Contribution A L'amélioration De La Compatibilité Interfaciale Fibres Naturelles /Matrice Thermoplastique Via Un Traitement Sous Décharge Couronne. Thèse De L'université Henri Poincaré Nancy 1. (2010)

Roudier A., Analyse Multi-Echelle Du Comportement Hygro-Mécanique Des Fibres De Lin. Thèse De L'université Blaise Pascal- Clermont II. (2012)

Sawpan M.A., Pickering K.L., Fernyhough A., Effect Of Various Chemical Treatments On The Fibre Structure And Tensile Properties Of Industrial Hemp Fibres. Composites: Part A 42 (2011) 888–895

Sclavons M., Franquinet P., Carlier V., Verfaillie G., Fallais I., Legras R., Laurent M., Thyrion F.C., Quantification Of The Maleic Anhydride Grafted Onto Polypropylene By Chemical And Viscosimetric Titrations, And Ftir Spectroscopy. Polymer 41 (2000) 1989–1999 Sdrobis A., Darie R.N., Totolin M., Cazacu G., Vasile C., Low Density Polyethylene Composites Containing Cellulose Pulp Fibers. Composites: Part B 43 (2012) 1873–1880

Segal L., Creely J.J., Martin Jr.A.E., Conrad C. M., An Empirical Method For Estimating The Degree Of Crystallinity Of Native Cellulose Using The X-Ray Diffractometer. Textile Research Journal 29 (1959) 786–794

Serrano A., Espinach F.X., Tresserras J., Del Rey R., Pellicer N., Mutje P., Macro and micromechanics analysis of short fiber composites stiffness: The case of old newspaper fibers–polypropylene composites. Materials and Design 55 (2014) 319–324

Shen Q., A Comparison Of The Surface Properties Of Lignin And Sulfonated Lignins By Ftir Spectroscopy. Colloids And Surfaces A: Physicochemistry Engeneering Aspects 320 (2008) 57–60

Stark N.M., Matuana L.M., Surface Chemistry Changes Of Weathered Hdpe/Wood-Flour Composites Studied By Xps And Ftir Spectroscopy. Polymer Degradation And Stability 86 (2004) 1–9

Stark N.M., Matuana L.M., Surface Chemistry Changes Of Weathered Hdpe/Wood-Flour Composites Studied By Xps And Ftir Spectroscopy. Polymer Degradation And Stability 86 (2004) 1–9

Thibault J. F., Saulnier L., Axelos M. A. V., Renard C.M.G.C, Difficultés Expérimentales De L'étude Des Macromolécules Pectiques. Bulletin De La Société Botanique De France. Actualités Botaniques 183 (1991) 319–337

Tserki V., Zafeiropoulos N.E., Simon F., Panayiotou C., A Study Of The Effect Of Acetylation And Propionylation Surface Treatments On Natural Fibres. Composites Part A: Applied Science And Manufacturing 36 (2005) 1110–1118

Van De Velde K., Kiekens P., Thermal Degradation Of Flax: The Determination Of Kinetic Parameters With Thermogravimetric Analysis. Journal Of Applied Science 83 (2001) 2634–2643

Vlachos N., Skopelitis Y., Psaroudaki M., Konstantinidou V., Chatzilazarou A., Tegou E., Applications Of Fourier Transform-Infrared Spectroscopy To Edible Oils, Analytica Chimica Acta 573–574 (2006) 459–465

Weon J.I, Effects Of Thermal Ageing On Mechanical And Thermal Behaviors Of Linear Low Density Polyethylene Pipes. Polymer Degradation And Stability 95 (2010) 14–20

Winning H., Viereck N., Salomonsen T., Larsen J., Engelsen S. B., Quantification Of Blockiness In Pectins—A Comparative Study Using Vibrational Spectroscopy And Chemometrics. Carbohydrate Research 344 (2009) 1833–1841

Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C., Characteristics Of Hemicellulose, Cellulose And Lignin Pyrolysis. Fuel 86 (2007)1781–1788

Zhbankov R.G., Firsov S.P., Buslov D.K., Nikonenko N.A. Marchewka M.K., Ratajczak H., Structural Physicochemistry Of Cellulose Macromolecules. Vibrational Spectra And Structure Of Cellulose. Journal Of Molecular Structure 614 (2002) 117–125

Zymanska-Chargot M., Chylinska M., Kruk B., Zdunek A., Combining Ft-Ir Spectroscopy And Multivariate Analysis For Qualitative And Quantitative Analysis Of The Cell Wall Composition Changes During Apples Development. Carbohydrate Polymers 115 (2015) 93–103

Chapitre IV. Effet de vieillissements hydro et hygrothermiques sur la réversibilité des évolutions cinétiques et fonctionnelles des composites PE/fibres de lin

Introduction

Ce chapitre s'intéresse au comportement dans l'eau des composites biosourcés à matrice PE renforcée par des fibres courtes de lin.

Les fibres naturelles étant très hydrophiles, elles peuvent être de ce fait sensibles aux environnements humides. Ce caractère peut être à l'origine des évolutions réversibles ou non réversibles des caractéristiques cinétiques de diffusion de l'eau dans les composites, ainsi que des évolutions des propriétés fonctionnelles au cours d'un vieillissement hydro et hygrothermique.

La première partie de ce chapitre étudie l'influence des paramètres intrinsèques du composite, tels que le taux de fibres et la qualité de l'interface fibres/matrice, ainsi que des paramètres extrinsèques liés aux conditions de vieillissement, température et état de l'eau vapeur ou liquide, sur les caractéristiques cinétiques de masses à saturation et de coefficient de diffusion. De plus, des cycles longs de sorption/désorption/réabsorption ont permis d'évaluer la réversibilité ou non des évolutions de ces caractéristiques cinétiques.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, des analyses multi-échelles ont été réalisées dans le but d'expliquer les évolutions ou non des propriétés fonctionnelles lors des cycles de sorption/désorption. Ainsi les évolutions des propriétés mécaniques du module d'Young et de résistance à la rupture ont été analysées au cours des différents vieillissements.

I. Etude de la cinétique de sorption d'eau dans les composites PE/fibres courtes de lin

I.1. Détermination des facteurs intrinsèques et extrinsèques influençant les caractéristiques de diffusion

Les matériaux PE, PE avec 18% en masse lin, PE avec 38% en masse lin et PE avec 42% en masse lin avec anhydride maléique (A.C.) ont subi un vieillissement en immersion à différentes températures : 30, 40, 60 et 80°C. La prise de masse a été déterminée par des mesures gravimétriques selon l'équation suivante :

$$Mt(\%) = \frac{(mt - m0)}{m0} \times 100$$
(34)

Avec mt: en masse (g) du composite au temps t, m0: en masse (g) du composite séché avant vieillissement.

Avant immersion dans l'eau, tous ces composites ont été séchés à 30°C jusqu'à en masse constante. La quantité d'eau résiduelle après séchage dans ces composites a été déterminée par ATG/SM et est présentée dans le Tableau 24.

Composite	Quantité d'eau (%)
PE renforcé par 18% en masse de fibres courtes de lin	1,25%
PE renforcé par 38% en masse de fibres courtes de lin	2,47%
PE renforcé par 42% en masse de fibres courtes de lin avec A.C.	2,27%

Tobloon 24	Doursontogo	maggiana	d'agu	dana la	a anna ait	an avant	viailliggaman	+
Tableau 24	- Fourcemage	massique	u eau	ualis ie	s composit	es avant	viennissennen	ι

I.1.1. Facteurs intrinsèques et extrinsèques influençant la prise de masse dans les composites

La Figure 135 présente la prise de masse Mt(%) du PE et des composites au cours du temps à 30, 40, 60 et 80°C.

Pour ces conditions de températures et de durée d'immersion, il apparaît que le polyéthylène (PE) seul, vieilli à 30, 40 et 60°C, ne présente pas de prise de masse ; il n'y a donc pas d'absorption d'eau par le PE du fait de son hydrophobie. Lors du vieillissement à 80°C, une légère augmentation de la prise de masse est observée à partir de 10 jours de vieillissement. Cette prise de masse est liée à une oxydation qui sera détaillée dans le paragraphe I.3.

Pour les composites, les courbes présentées en Figure 135 a, b, c et d mettent en évidence une prise de masse progressive avec le temps de vieillissement qui peut tendre vers une asymptote (caractéristique de la masse à saturation) selon les composites et la température de vieillissement. Les prises de masses maximales des différents composites aux quatre températures ont été listées dans le Tableau 25. Les valeurs en italique représentent les prises de masses maximales sans toutefois avoir atteint un palier de saturation.

	Température (°C)				
	30	40	60	80	
PE+18% lin	4,0	4,0	4,0	4,6	
PE+38% lin	9,1	9,2	9,1	9,1	
PE+42% lin+A.C.	7,8	7,8	8,5	8,8	

Tableau 25 - Prises de masse Mt (%) maximales des composites aux différentes températures d'immersion dans l'eau

Les premières observations montrent que les prises de masses maximales des composites immergés dans l'eau évoluent différemment selon le taux de fibres et la qualité de l'interface, et sont peu influencées par la température de vieillissement. Ces trois paramètres seront discutés dans la suite.

I.1.1.1. Effet du taux de fibres sur les prises de masses

Le comportement des composites avec 18 et 38% en masse de lin montre que plus le taux de fibres augmente, plus les prises de masses sont importantes. Cette augmentation de la masse avec le taux de fibres est liée au caractère hydrophile des fibres et notamment à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles et carboxyles des fibres présents dans les pectines, les hémicelluloses et la cellulose (Joseph et al., 2002 ; Dhakal et al., 2007; Beg et Pickering, 2008; Chevali et al., 2010; Arbelaiz et al., 2011). De plus, le ratio des taux de fibres entre les composites avec 38% et 18% en masse est égal à 2,1 et le ratio des prises de masse à saturation est de 2,3. Ainsi, il apparait que les prises de masses à saturation obtenues à 40 et 60°C sont quasiment proportionnelles à la quantité de fibres.

Notons que des observations au microscope optique des coupes transversales des composites (chapitre III- paragraphe 2.3.1) avaient permis de montrer que l'augmentation du taux de fibres améliore leur séparation et leur dispersion dans le composite. On aurait pu penser que ceci favoriserait l'absorption de l'eau dans ces composites du fait d'une surface spécifique plus importante pour les fibres les mieux séparées. D'après les valeurs de prise de masses, l'état de séparation semble cependant n'avoir que très peu d'influence dans ce cas sur la quantité d'eau absorbée.

Ainsi, il apparaît que l'addition des fibres de lin à la matrice polyéthylène induit une augmentation dans la prise de masse d'eau. En utilisant un modèle simple basé sur une loi de mélange et en assumant une faible porosité du composite (Halpin et Kardos, 1976), il a été possible d'estimer la prise de masse des fibres connaissant celle de la matrice et du composite.

$$Mt_{composite} = Mt_{fibres} \times x_{fibres} + Mt_{matrice} \times (1 - x_{fibres})$$
(35)

A partir des résultats d'absorption d'eau des composites avec 18 et 38% en masse de fibres de lin, il apparait que la prise de masse des fibres maximale est située entre 22 et 24%, cette valeur est située entre celle déterminée par Le Duigou et al., (2014) et Célino et al., (2013), avec une prise de masse à saturation des fibre de lin avoisinant les 12%, et celle obtenue par Stamboulis et al., (2000) de 42%.



Figure 135 - Evolution de la prise de masse Mt(%) au cours du temps de vieillissement (jours) des composites en immersion aux températures: (a) 30°C ; (b) 40°C; (c) 60°C; (d) 80°C

I.1.1.2. Effet de l'interface sur les prises de masses

L'effet de l'interface a été partiellement évalué en comparant les comportements des composites renforcés respectivement par 38% en masse de fibre de lin et par 42% en masse de fibres de lin avec un agent de couplage. Comme le montre la Figure 135, le composite contenant l'agent de couplage n'atteint pas la masse à saturation à 30 et 40°C. Ce comportement peut s'expliquer par un temps de vieillissement insuffisant pour atteindre la saturation. A 60 et 80°C, il apparaît que la masse à saturation semble être légèrement plus faible pour le composite contenant l'anhydride maléique et par rapport au composite avec 38% de fibre sans agent de couplage et ce, en dépit d'un taux de fibres plus élevé (42% en masse). L'agent de couplage limiterait donc la quantité d'eau absorbée. Cette différence peut s'expliquer par les réactions entre l'anhydride maléique et les groupements hydroxyles des fibres pour former des liaisons ester ou carboxyle (Figure 136) qui diminueraient la quantité des courtes chaines à l'interface fibres/matrice et de ce fait rendre moins accessibles les groupement -OH des fibres aux molécules d'eau (Bledzki et al., 1996).



Figure 136 - Mécanisme réactionnel possible entre les fibres et l'anhydride maléique montrant la possibilité de former des liaisons covalente et hydrogène (Bledzki et al., 1996)

I.1.1.3. Effet de la température sur les prises de masses

Il semble que le maximum des prises de masse des composites renforcés soit peu influencé par les températures de vieillissement jusqu'à 60°C (Tableau 24).

A 80°C en revanche, les composites avec 18% et 42% (avec A.C.) en masse de fibres de lin présentent des masses à saturation légèrement plus élevées que celles obtenues aux températures inférieures. Cette augmentation est probablement liée à une évolution des caractéristiques du composite à cette température favorisant la rétention des molécules d'eau. Cette hypothèse sera discutée par la suite (cf. paragraphe I.3.1).

Pour le composite contenant 38% en masse de fibres, une chute de la masse dès 10 jours d'immersion à 80°C est observée. Cette évolution laisse supposer qu'une extraction de constituants du composite se serait produite lors de ce vieillissement. Cette hypothèse sera discutée dans le paragraphe I.3.1. Une légère diminution est également observée pour le composite avec agent de couplage, mais semble moins marquée. L'anhydride maléique limiterait cette extraction sans toutefois l'empêcher.

A partir de ces résultats, les prises de masses des composites sont influencées principalement par le taux de fibres dans le composite et dans une moindre mesure par la qualité de l'interface entre fibres et matrice. La température de vieillissement semble avoir peu d'effet sur ces prises de masse entre 30 et 60°C. Cependant, à 80°C, des différences sont observées pour tous les composites dont les causes seront discutées dans la suite de l'étude.

Après avoir présenté les principaux paramètres influençant la prise de masse des composites dans l'eau, la prochaine partie traitera des principaux paramètres influençant le coefficient de diffusion des composites, c'est à dire la vitesse de diffusion des molécules d'eau.

I.1.2. Facteurs intrinsèques et extrinsèques influençant le coefficient de diffusion des composites

Les cinétiques d'absorption d'eau présentées dans la Figure 135 mettent en évidence des comportements légèrement différents suivant la température de vieillissement. Par souci de comparaison, le modèle de la diffusion fickienne a toutefois été utilisé pour déterminer l'ensemble des coefficients de diffusion D (mm².s⁻¹) des molécules d'eau dans les composites à toutes les températures.

Comme les masses à saturation à 40 et 60°C sont quasiment identiques, nous avons considéré pour la détermination des coefficients de diffusion que les composites à 30°C auraient atteint les mêmes masses à saturation si le temps de l'expérience était plus long. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 - Evolution du coefficient de diffusion D (x10⁻⁶ mm².s⁻¹) des composites aux différentes températures d'immersion dans l'eau

	Température (°C)				
	30	40	60	80	
PE+18% lin	1,0.10 ⁻¹	1,4.10 ⁻¹	4,9.10 ⁻¹	9,4.10 ⁻¹	
PE+38% lin	0,9.10 ⁻¹	1,3.10 ⁻¹	5,2.10-1	14,3.10 ⁻¹	
PE+42% lin +A.C	0,9.10-1	1,1.10 ⁻¹	4,4.10 ⁻¹	10,7.10 ⁻¹	

Il apparait à partir de ces résultats que les coefficients de diffusion des molécules d'eau dans les composites sont plus ou moins influencés par les taux de fibres, la présence ou non de l'anhydride maléique et par la température de vieillissement.

Afin de mieux appréhender l'évolution du coefficient de diffusion des composites, la représentation graphique du rapport Mt/Ms en fonction de \sqrt{t} pour les quatre températures de vieillissement a été utilisée. Ainsi, l'influence des paramètres liés au composite (Figure 137) et à la température de vieillissement (Figure 138) a été analysée.

I.1.2.1. Effet du taux de fibres sur le coefficient de diffusion

La Figure 137 présente l'évolution aux quatre températures 30, 40, 60 et 80°C, de la prise de masse normalisée des composites en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement. Les résultats obtenus montrent qu'entre 30 et 60°C, il n'y pas ou peu d'effet du taux de fibres sur le coefficient de diffusion des composites avec 18 et 38% en masse de fibre. A 80°C, une légère augmentation du coefficient de diffusion est constatée en fonction du taux de fibres, ce qui renforce une probable évolution des matériaux avec à cette température, déjà mentionnée précédemment. L'influence de la géométrie de l'échantillon sur la trajectoire de l'eau a également été étudiée en comparant plaque et éprouvette d'un même composite. Les résultats obtenus ont montré que la géométrie de l'échantillon n'a pas d'influence sur la prise de masse d'eau au cours du vieillissement.



Figure 137 - Evolution de la prise de masse normalisée en fonction de $\sqrt{\text{temps}}$ des composites PE renforcés par 18 et 38% en masse lin et par 42% en masse lin avec A.C. à : (a) 30°C; (b) 40°C; (c) 60°C; (d) 80°C

I.1.2.2. Effet de la qualité de l'interface sur le coefficient de diffusion

En comparant les composites avec 38% en masse de fibres et ceux avec 42% en masse avec agent de couplage, il apparait que l'agent de couplage entraine une légère diminution du coefficient de diffusion (Figure 26), phénomène qui s'accentue avec la température de vieillissement. L'agent de couplage assurerait donc bien sa fonction en améliorant l'adhésion fibre matrice et de ce fait limiterait légèrement la diffusion des molécules d'eau dans la zone interfaciale.

I.1.2.3. Effet de la température de vieillissement sur le coefficient de diffusion

La Figure 3 présente l'évolution des masses par rapport aux masses à saturation des composites aux différentes températures d'immersion. La température de vieillissement augmente le coefficient de diffusion des molécules d'eau dans les trois composites. D'après le Tableau 26, il apparait que l'augmentation de la température de vieillissement de 30 à 80°C s'accompagne d'une augmentation du coefficient de diffusion d'au moins un facteur 10. Il semblerait donc que le phénomène d'absorption d'eau dans tous ces composites soit

thermiquement activé. La variation du coefficient de diffusion en fonction de la température a été déterminée pour les trois composites en se basant sur la loi d'Arrhenius donnée par l'équation:

$$D = D_0 \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT})$$
(36)

La Figure 139 présente l'évolution de D en fonction de 1/T pour chaque matériau. A partir de ces droites, les énergies d'activation ont été calculées. Ainsi, les énergies d'activation des trois composites sont comprises entre 42 et 51 kJ.mol⁻¹. Espert et al., (2004) ont déterminé des énergies d'activation du même ordre de grandeur, entre 42 et 43 kJ.mol⁻¹, lors de vieillissements en immersion dans l'eau à 23, 50, 70°C des composites PP renforcé par 20 et 30% en masse de fibres de coco.



Figure 138 - Evolution de la prise de masse normalisée à 30, 40, 60 et 80°C des composites PE renforcés par: (a) 18% en masse lin; (b) 38% en masse lin; (c) 42% en masse lin avec A.C.



Figure 139 - Détermination de l'énergie d'activation de la sorption d'eau dans les composites

Dans cette partie, le comportement en immersion dans l'eau des composites PE renforcés par différents taux massiques de fibres de lin, avec ou sans agent de couplage et à différentes températures de vieillissement a été étudié.

Dans un premier temps, il a été montré que les prises de masses maximales augmentent avec le taux de fibres et qu'elles diminuent légèrement en présence de l'anhydride maléique. De plus, pour les composites, la température de vieillissement à 30, 40 et 60°C ne semble pas avoir d'effet sur la masse à saturation, alors qu'à 80°C, les évolutions de prises de masses laissent supposer une évolution du matériau.

Pour ce qui est du coefficient de diffusion des molécules d'eau, il apparait que celui-ci est peu influencé par le taux de fibres jusqu'à 60°C et qu'il peut être légèrement réduit du fait de la présence de l'anhydride maléique. De plus, la température de vieillissement a un important effet sur le coefficient de diffusion. Ainsi, il a été montré que la diffusion dans ces composites est un phénomène thermiquement activé.

Suite à cette première analyse, la réversibilité ou non des phénomènes d'absorption a été étudiée pour mettre notamment en évidence d'éventuelles évolutions de ces matériaux en présence d'eau. Pour cela, la cinétique de séchage de plaques préalablement vieillies en immersion et en humidité relative, puis la cinétique de réabsorption d'eau pour un deuxième cycle de vieillissement a été étudiée. La même température a été gardée pour le vieillissement et le séchage en étuve.

Cette étude a été réalisée uniquement à 30 et à 80°C. La température à 30°C a été choisie car elle est proche de la température d'application et constitue surtout la température optimale de croissance des micro-organismes. La température de 80°C a également été sélectionnée car elle permet d'augmenter fortement les cinétiques de sorption et d'accélérer d'éventuelles évolutions en essayant de modifier le moins possible les mécanismes associés. Ainsi dans la suite de l'étude, les différents matériaux ont été soumis à des cycles longs de

sorption/désorption/réabsorption à 30 et 80°C, dans deux environnements en immersion et à 96% H.R. Tout d'abord, les vieillissements à 30°C seront présentés.

I.2. Etude de la réversibilité du processus d'absorption à 30°C lors des cycles de sorption/ désorption/ réabsorption

Dans le cadre de cette étude, les prises de masses Mt(%) ont été mesurées pour le PE et les composites PE renforcés par 18, 38% en masse de fibres de lin et 42% en masse de fibres de lin avec l'anhydride maléique lors du cycle sorption-désorption-réabsorption à 30°C en immersion et à 96% H.R pendant 679 jours. Tout d'abord, l'absorption d'eau en immersion est présentée.

I.2.1. Absorption d'eau en immersion

Lors des vieillissements en immersion (Figure 140), les composites ont subi une première absorption en immersion pendant 170 jours, suivie d'un séchage pendant 106 jours et d'une seconde absorption pendant 403 jours. Tout d'abord, il est important de souligner que le PE ne présente pas de prise de masse tout au long de ces vieillissements et ce, en raison de son hydrophobie.



Figure 140 - Prise de masse de composites à 30°C en immersion

Les prises et pertes de masse d'eau maximales ainsi que les coefficients de diffusion des composites lors de chaque cycle ont été déterminés et sont présentés dans le Tableau 27 et le Tableau 28.

Tableau 27	- Prises et pertes	s de masses max	imales (%) de	es composites	lors de la 1 ^{ere}
absorp	tion, de la désor	ption et de la 2 ^{èr}	^{ae} absorption	à 30°C en imr	nersion.

	Prise et perte de masse maximale à 30°C/immersion (% massique)				
1 ^{ère} absorption		Désorption	2 ^{ème} absorption	2 ^{ème} absorption	
	(170 jours).		(jusqu'à 170 jours)	(à 403 jours)	
DE 18% lin	4,0	0,2	4,0	3,9	
1 L+1070 IIII			3,8*	3,7*	
DE 38% lin	9,1	-0,3	8,7	7,8	
FE+30% III			9,0*	8,1*	
$\mathbf{DE} + 420/4 \mathbf{hm} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{C}$	7,8	0,8	8,1	8,9	
$\Gamma E + 42\% IIII + A.C$			7,3*	8,1*	

les valeurs notées correspondent aux prises de masses réelles, c'est-à-dire en considérant le pourcentage initial d'eau en début de seconde absorption égal à 0%.

Tableau 28 - Coefficient de diffusion des composites lors de la 1ère absorption, de la
désorption et de la 2ème absorption à 30°C en immersion

	D à 30° C/immersion (× 10^{-6} mm ² .s ⁻¹)				
	1 ^{ère} abs.	Désorption	$2^{e^{me}}$ abs.		
PE+18% lin	1,0.10-1	2,1.10 ⁻¹	1,1.10 ⁻¹		
PE+38% lin	0,9.10 ⁻¹	3,3.10 ⁻¹	1,7.10 ⁻¹		
PE+42%lin+A.C	0,9.10 ⁻¹	2,2.10 ⁻¹	$1,1.10^{-1}$		

Tout d'abord, il apparait que les pourcentages massique après désorption sont légèrement différents de 0 quel que soit le composite. Pour expliquer ces variations, les quantités d'eau initiales et après désorption obtenues par des analyses ATG/SM ont été comparées aux masses résiduelles après désorption. Les quantités d'eau déterminées par ATG/MS sont présentées dans le Tableau 29.

Tableau 29 - Quantité d'eau totale (%) dans les composites non vieillis et après désorption, déterminée par ATG/SM

	% eau matériaux non vieillis	% eau en fin de désorption	% eau en fin de désorption -% eau matériaux non vieillis
PE+18% lin	1,25%	1,42%	+ 0,17
PE+38% lin	2,47%	2,19%	- 0,28
PE+42% lin +A.C	2,27%	2,40%	+ 0,13

Ces analyses ATG mettent également en évidence des quantités d'eau différentes entre les matériaux avant vieillissement et les matériaux en fin de désorption. Ainsi pour :

- le composite avec 18% en masse de lin, la masse résiduelle de + 0,2% après désorption est égale à la différence de quantité d'eau déterminée par ATG/SM. Donc la masse résiduelle après désorption peut être attribuée à un temps de séchage insuffisant.
- le composite avec 38% en masse de lin, la perte de masse de 0,3% après désorption est égale à la différence de quantité d'eau déterminée par ATG/SM. Cependant, comme avant vieillissement les composites avaient été séchés jusqu'à masse constante, il semble peu probable que cette perte de masse soit liée à un séchage insuffisant du matériau non vieilli. Pour vérifier cette hypothèse, une analyse chimique de la solution d'immersion de la première absorption a été réalisée. Le spectre IRTF-ATR est présenté dans la Figure 141.



Figure 141 - Spectre IRTF-ATR de la solution de 1^{ère} absorption en immersion à 30°C

L'analyse du spectre IRTF met en évidence un certain nombre de fonctions chimiques pouvant être attribuées aux fibres. Ainsi cette analyse confirme qu'une extraction s'est produite durant la première immersion. Compte-tenu que les différents composés des fibres sont chimiquement très proches, la détermination des composés extraits reste difficile. D'après ce spectre, des saccharides auraient été extraits, les bandes vers 1106 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux fonctions C-C, C-O des cycles des sucres (Müller et al, 2009) et la bande à 1054 cm⁻¹ aux C-O des saccharides. D'autres composés pourraient être extraits mais restent difficilement identifiables sur ce spectre.

Pour le composite avec 42% en masse de fibre avec agent de couplage, la masse après désorption est d'environ 0,8% supérieure à la masse initiale alors que les différences de quantité d'eau déterminées par ATG/SM sont inférieures à 0,2%. La quantité d'eau résiduelle après désorption peut donc être attribuée que très partiellement à une durée de séchage insuffisante. Elle pourrait être due à des réactions d'hydrolyse entre l'eau et des constituants des fibres sans toutefois générer d'extraction. L'extraction pourrait être rendue plus difficile du fait d'une qualité de l'interface améliorée par l'agent de couplage. Cette quantité d'eau

résiduelle pourrait également être liée à une hydrolyse d'une partie des fonctions ester formées lors de la réaction entre l'anhydride maléique et les fonctions hydroxyles des fibres.

Dans un second temps, les masses en première et deuxième absorption ont été comparées. Cette comparaison a été faite dans un premier temps sur les prises de masses maximales obtenues lors des 170 jours de vieillissement en première et en deuxième absorption. Ensuite les évolutions de prises de masses en fin de seconde absorption ont été discutées.

Pour le composite avec 18% de fibre de lin, les prise de masses maximales sont identiques entre la 1^{ère} et la 2^{nde} absorption. Notons que la masse de 4% a été prise comme référence pour la seconde absorption car les 0,2% initiaux ont été attribués à un temps de séchage insuffisant et non à une dégradation du matériau. De plus, les coefficients de diffusion déterminés pour les deux absorptions sont identiques (1 et 1,1.10⁻⁷mm².s⁻¹) (cf Figure 142). Ainsi pour ce composite, ce vieillissement n'influe pas sur les paramètres cinétiques de diffusion des molécules d'eau. Pour ce composite, les prises de masses et les coefficients de diffusion n'ont donc pas mis en évidence de dégradation du matériau.



Figure 142 - Evolution de la prise de masse normalisée en fonction de √temps lors de la 1^{ère} et la 2^{nde} absorption des composites PE renforcés par: (a) 18% en masse lin; (b) 38% en masse lin; (c) 42% en masse lin avec A.C.

Concernant le composite avec 38% en masse de fibre de lin, les prises de masses maximales lors de la 2^{nde} absorption (9% avant 170 jours puis 8,1% à 403 jours) sont légèrement plus faibles que celles de la première absorption (9,1%). Ces différences peuvent être liées à des phénomènes d'extraction qui ont déjà été initiés lors de la 1^{ère} absorption (Figure 141) et qui se poursuivraient et s'accentueraient durant le second cycle d'absorption. De plus, le coefficient de diffusion passe de 0,9.10⁻⁷ en première absorption à 1,7.10⁻⁷mm².s⁻¹ en seconde absorption (cf. Figure 142, Tableau 28). L'extraction durant la 1^{ère} absorption aurait pu générer un volume libre plus important favorisant le déplacement des molécules et accélérant de ce fait leur diffusion lors de la seconde absorption. Les caractéristiques chimiques des produits extraits en fin de vieillissement sont présentées (Figure 143).



Figure 143 - Spectre IRTF-ATR de la solution de 2^{ème} absorption en immersion à 30°C

L'analyse du spectre met en évidence que lors de cette seconde absorption, différentes fonctions chimiques pouvant être attribuées à des composants de la fibre ont été identifiées dont :

- des noyaux aromatiques (765-750 cm⁻¹) pouvant être attribués aux lignines et à l'hémicellulose.
- des carbonyles (1736 cm⁻¹) pouvant être associés aux esters des hémicelluloses.
- des méthyles (2950 et 1375 cm⁻¹) présents dans les pectines méthylées.
- des méthylènes (2921 cm⁻¹, 2848 cm⁻¹ et 720 cm⁻¹) présents dans les cires et graisses, et également dans le PE. Comme on le verra dans la suite du manuscrit, le PE dans les composites n'est pas dégradé, ces groupements ne proviennent donc pas des chaînes du polymère.

Lors de ces vieillissements, des lignines, hémicelluloses, pectines, cires et graisses auraient donc pu être extraites.

Enfin pour le composite contenant 42% en masse de fibre avec un agent de couplage, les masses après 170 jours de vieillissement sont légèrement plus faibles lors de la 2^{nde} absorption par rapport à celles obtenues lors de la 1^{ère} absorption si l'on considère la prise de masse en 2^{nde} absorption à partir de 0%. Ces évolutions peuvent s'expliquer par une extraction de fraction de fibres comme pour le composite avec 38% de fibres. Cependant, les coefficients de diffusion n'évoluent quasiment pas entre la première et la seconde absorption, ils passent de 0,9.10⁻⁷ à 1,1.10⁻⁷mm².s⁻¹ (cf. Figure 142, Tableau 28). De plus, les prises de masses augmentent jusqu'à la fin de la seconde absorption. Cette augmentation pourrait être liée à une hydrolyse des fibres et/ou de l'interface. Les réactions d'hydrolyse accentueraient en plus les prises d'eau du fait de la formation d'un plus grand nombre de fonctions hydrophiles auxquelles l'eau pourrait se lier notamment par des liaisons hydrogènes. La faible variation du coefficient de diffusion pourrait malgré un volume libre a priori plus important lié aux extractions s'expliquer par l'augmentation de l'hydrophilie des fibres ou de l'interface induite par l'hydrolyse lors de la première absorption. En effet, Merdas et al., (2002) ont mis en évidence une diminution du coefficient de diffusion avec augmentation de l'hydrophilie de réseaux époxy/amine du fait des fortes interactions entre les groupements hydrophiles et l'eau, qui limiteraient la vitesse de diffusion de l'eau dans le matériau.

Notons enfin que tous les coefficients de diffusion en désorption sont très largement supérieurs aux coefficients de diffusion déterminés lors de la 1^{ère} absorption (cf. Tableau 28). Cependant cette augmentation semble réversible pour les composites avec 18% de fibre et avec 42% de fibre puisque les coefficients de diffusion de la 1^{ère} et de la 2^{nde} absorption sont quasiment identiques. Ces augmentations des coefficients de diffusion lors de la désorption peuvent être attribuées à des phénomènes physiques comme des phénomènes de plastification ou de gonflement générés par la forte quantité d'eau liquide en fin de 1^{ère} absorption qui faciliterait l'évaporation des molécules d'eau lors du séchage.

Intéressons nous à présent au comportement de ces matériaux soumis à un vieillissement hygrothermique.

I.2.2. Absorption d'eau en humidité relative

Lors des vieillissements à 96% HR (Figure 144), les composites ont subi une première absorption en immersion pendant 137 jours, suivi d'un séchage pendant 117 jours et d'une seconde absorption pendant 425 jours. Comme pour le vieillissement en immersion, le PE ne présente pas de prise de masse tout au long de ces vieillissements du fait de son caractère hydrophobe.



Figure 144 - Prise de masse de composites à 30° à 96% HR

Tout d'abord lors de la première absorption, les prises de masses semblent atteindre un palier de saturation, puis augmenter. Cette augmentation entre 108 et 137 jours de vieillissement est en général observée lors de réaction d'hydrolyse. Comme ces prises de masse après 108 jours de vieillissement semblent être plus importantes pour les composites

contenant le plus grand pourcentage de fibre, il est probable qu'elles soient liées à une hydrolyse des fibres présentes dans les composites.

Comme en immersion, les prises et pertes de masse d'eau maximales ainsi que les coefficients de diffusion des composites lors de chaque cycle ont été déterminés et sont présentés dans le Tableau 30 et le Tableau 31. Les évolutions de prises de masse après 450 et 600 jours de vieillissement (200 jours du cycle de 2^{nde} absorption) sont liées à un problème de régulation d'humidité relative. Ces évolutions durant cette période ne seront donc pas discutées.

Tableau 30	- Prises et pertes de masses maximales (%) des composites lors de la 1 ^{ere}
	absorption, de la désorption et de la 2 ^{ème} absorption à 30°C

	Prise et perte de masse maximale à 30°C/ 96% HR (% massique)				
	1 ^{ère} absorption (137 jours)	Désorption	2 ^{ème} absorption (jusqu'à 137 jours)	2 ^{ème} absorption (valeur finale)	
PE+18% lin	3,2	0,3	3,2 2,9*	3,2 2,9*	
PE+38% lin	6,7	0,2	6,9 6,7*	5,1 4,9*	
PE+42% lin +A.C.	6,2	1,1	6,3 5,3*	6,9 5,8*	

les valeurs notées correspondent aux prises de masses réelles, c'est-à-dire en considérant le pourcentage initiale d'eau en début de seconde absorption égal à 0%.

Tableau 31 - Coefficient d	e diffusion des compo	osites lors de la 1	l ^{ère} absorption,	de la
désorption	et de la 2 ^{ème} absorptio	on à 30°C à 96%	HR	

	D à 30°C/96%HR (× 10^{-6} mm ² .s ⁻¹)		
	1 ^{ère} abs.	2 ^{ème} abs.	
PE+18% lin	1,1.10 ⁻¹	1,6.10-1	
PE+38% lin	1,0.10 ⁻¹	1,6.10-1	
PE+42% lin +A.C.	1,0.10-1	1,5.10-1	

Notons que les coefficients de diffusion lors de la désorption n'ont pas pu être calculés du fait d'un nombre de pesée insuffisant.

Comme en immersion, les masses après désorption ne sont pas égales à 0, les quantités d'eau de ces matériaux après désorption ont été déterminées par ATG/MS pour savoir si les masses résiduelles résultaient d'un temps de séchage insuffisant. Les résultats sont présentés dans le Tableau 32.

	%eau matériaux non vieillis	%eau matériaux en fin de désorption	%eau en fin de désorption - %eau matériaux non vieillis
PE+18% lin	1,25%	1,22%	+ 0,03
PE+38% lin	2,47%	2,40%	+ 0,07
PE+42% lin +A.C.	2,27%	2,60%	+ 0,33

Tableau 32 - Quantité d'eau totale (%) déterminée par ATG/SM dans les composites non vieillis et après désorption

Les analyses ATG/SM montrent que les masses des composites sans agents de couplage ont le même pourcentage d'eau avant et après désorption. Les masses après désorption ne peuvent donc pas être attribuées à une durée de séchage insuffisante. Ainsi pour les composites avec 18% et 38% en masse de lin, les masses résiduelles respectivement de +0,3% et +0,2% après désorption résulteraient d'une hydrolyse des constituants des fibres qui se serait notamment produite en fin de première absorption (entre 108 et 137 jours). Cependant, comme les prises de masses après désorption sont positives, il n'y aurait pas ou peu d'extraction des produits d'hydrolyse durant les phases de 1^{ère} absorption et de désorption. En analysant la solution présente en fond de dessiccateur en fin de 1^{ère} absorption dans ces conditions de vieillissement, aucun composant du composite n'a été identifié.

Pour le composite avec 42% de fibres avec agent de couplage, la masse après désorption est d'environ 1,1% supérieure à la masse initiale, alors que les différences de quantité d'eau déterminées par ATG/SM sont inférieures à 0,33%. La quantité d'eau résiduelle après désorption peut donc être attribuée que très partiellement à un séchage insuffisant. Comme pour l'immersion, cette rétention d'eau serait due à des réactions d'hydrolyse des fibres et/ou de l'interface sans phénomènes d'extraction associés.

Dans un second temps, les masses après 137 jours de vieillissement lors de la 1^{ere} et la 2^{nde} absorption ont été comparées.

Pour le composite avec 18% de fibre de lin, les prises de masses maximales en 2^{nde} absorption (2,9%) sont légèrement plus faibles que celles en 1^{ere} absorption (3,2%). De plus, les coefficients de diffusion sont quant à eux légèrement plus élevés en seconde absorption. Ainsi pour ce composite, une légère extraction de composants de fibres, notamment de produits d'hydrolyse formés lors de la première absorption, auraient pu s'extraire dès le début de la seconde absorption, générant une augmentation du coefficient de diffusion. Dans ce cas la hausse du coefficient de diffusion liée à l'augmentation du volume libre créé par l'extraction de composés des fibres ne serait pas contrebalancée par l'accroissement de l'hydrophilie du matériau, induite par l'hydrolyse des fibres.

Concernant le composite avec 38% en masse de fibre de lin, les prises de masses maximales lors de la 2^{nde} absorption (6,7% avant 170 jours puis 4,9 en fin de cycle) sont tout d'abord égales à celles de la première absorption (6,7%), puis diminuent en toute fin de

vieillissement. Cette différence met en évidence une perte de matière dont les caractéristiques chimiques ont été analysées par spectrométrie IRTF. Le spectre de la solution en fond de dessiccateur présente les mêmes bandes d'absorption que la solution d'immersion, présentées Figure 143. Ainsi ce vieillissement aurait généré l'extraction de pectines, lignine, hémicellulose, cire et graisses. De plus le coefficient de diffusion double entre la première et la seconde absorption pour les mêmes raisons que le composite contenant 18% de fibre.

Pour le composite contenant 42% de fibres avec un agent de couplage, les prises de masses après 137 jours de vieillissement sont plus faibles lors de la 2^{nde} absorption par rapport à celles obtenues lors de la 1^{ère} absorption (si prises à partir d'une valeur initiale de 0%). Ces évolutions peuvent s'expliquer par une extraction de fractions de fibres en début de seconde absorption. Comme pour les autres composites vieillis à 30°C sous 96% H.R., les coefficients de diffusion augmentent entre la 1^{ière} et la 2^{nde} absorption. Cette évolution pourrait être liée aux mêmes raisons que celle des composites avec 18 et 38% de fibres. Enfin les prises de masses en fin de la seconde absorption plus élevées qu'en début de seconde absorption pourraient s'expliquer comme en immersion par des réactions d'hydrolyse générant un plus grand nombre de fonctions hydrophiles auxquelles l'eau pourrait se lier.

Cette étude a permis de mettre en évidence des dégradations plus ou moins importantes des composites en fonction de leurs caractéristiques (taux de fibre et agent de couplage) et du milieu de vieillissement et de tenter d'expliquer l'effet des évolutions des matériaux sur le coefficient de diffusion.

Ainsi, pour le PE, ce vieillissement n'entraine aucune prise de masse du polymère quel que soit le milieu. Concernant les composites, le milieu de vieillissement semble modifier légèrement le comportement dans l'eau dans ces matériaux. En immersion, les caractéristiques cinétiques du composite avec 18% de fibre n'évoluent pas entre les deux absorptions, alors que pour le composite avec 38% de fibre, des extractions notamment de saccharides ont été observées dès la première absorption, auxquelles viennent s'additionner d'autres produits extraits qui pourraient être des lignines et hémicelluloses, pectines, cire et graisse lors de la seconde absorption. Le composite avec agent de couplage semble quant à lui sujet à des réactions d'hydrolyse mais dont les produits seraient difficilement extraits. A 96% H.R., tous les composites semblent s'hydrolyser lors de la première absorption et les produits d'hydrolyse s'extrairaient dès le début de la seconde absorption et s'amplifierait en toute fin de vieillissement.

Enfin les évolutions des coefficients de diffusion entre les deux absorptions seraient liées à la proportion de deux effets antagonistes :

- la quantité de volume libre résultant des extractions qui en augmentant engendrerait une hausse de la vitesse de diffusion de l'eau,
- l'évolution de l'hydrophilie du matériau induite par l'hydrolyse qui en augmentant ralentirait la diffusion des molécules d'eau.

Nous allons maintenant nous intéresser aux comportements de ces matériaux, mais à 80°C.

I.3. Etude de la réversibilité du processus d'absorption à 80°C lors des cycles de sorption/ désorption/ réabsorption

Dans le cadre de cette étude, les prises de masses Mt(%) ont été mesurées pour le PE et les composites PE renforcés par 18, 38% en masse de fibres de lin et 42% en masse de fibres de lin avec l'anhydride maléique lors de cycles de sorption-désorption-réabsorption à 80°C en immersion et à 96% H.R. Tout d'abord, l'absorption d'eau en immersion est présentée.

I.3.1. Absorption d'eau en immersion

Lors des vieillissements en immersion (Figure 145), les composites ont subi une première absorption en immersion pendant 42 jours, suivie d'un séchage pendant 28 jours et d'une seconde absorption pendant 37 jours.



Figure 145 - Prise de masse de composites à 80° en immersion

Contrairement à ce qui a été observé à 30°C, une prise de masse du polyéthylène seul de l'ordre de 1,5% en immersion a été observée au cours de ces vieillissements. Des analyses IRTF-ATR des plaques de PE ont été réalisées pour identifier les évolutions chimiques responsables de ces prises de masse. Les spectres révèlent la formation de composés carbonylés dès 20 jours de vieillissement (Figure 146).

Les bandes spécifiques des γ -lactones à 1772 cm⁻¹, des esters à 1735 cm⁻¹ et des acides à 1712 cm⁻¹ sont caractéristiques d'une oxydation. Cette prise de masse résulte exclusivement d'une oxydation du PE (Chiellini et al., 2006) du fait de l'absence de pics caractéristiques de l'eau vers 3400 et 1600 cm⁻¹.



Figure 146 - Spectre IRTF-ATR du PE au cours du vieillissement à 80°C en immersion.

Pour ce qui est des composites, tout d'abord, les évolutions de masses présentées dans la Figure 145 sont beaucoup plus importantes que celles à 30°C. Les prises et pertes de masse d'eau maximales des composites lors de chaque cycle ont été déterminées et sont présentées dans les tableaux suivants.

Tableau 33 - Prises et pertes de masses maximales (%) des composites lors de la 1ère absorption, de la désorption et de la 2ème absorption à 80°C en immersion

	Prise et perte de masse maximale à 80°C/immersion (% massique)		
	1 ^{ère} absorption (170 jours).	Désorption	2 ^{ème} absorption
PE+18% lin	4,5	-1,4	3,5 4,9*
PE+38% lin	9,1	-4,7	4,3 9*
PE+42% lin +A.C.	8,8	-3,9	5,7 9,6*

les valeurs notées correspondent aux prises de masses réelles, c'est-à-dire en considérant le pourcentage initial d'eau en début de seconde absorption égal à 0%.

Tout d'abord, il apparait que les pertes de masses après désorption sont fortement négatives quel que soit le composite. Les quantités d'eau déterminées par ATG/SM présentées dans le Tableau 34 montrent que ces pertes de masse négatives après désorption observées (Figure 145) ne sont attribuées que très minoritairement à une évaporation de l'eau lors du séchage.

	%eau dans les matériaux non vieillis	%eau dans les matériaux en fin de désorption	Δ (%eau en fin de désorption - %eau matériaux non vieillis)
PE+18% lin	1,25%	1,14%	+ 0,11
PE+38% lin	2,47%	1,68%	+ 0,79
PE+42% lin +A.C	2,27%	1,99%	+ 0,28

Tableau 34 - Quantité d'eau totale (%) dans le composite après désorption déterminée par ATG/SM

Ainsi pour l'ensemble des composites, les pertes de masse négatives après désorption peuvent donc être attribuées à une extraction des composants du matériau. Pour les composites sans agent de couplage, les pertes de masse sont d'autant plus importantes que la quantité de fibre est élevée. L'agent de couplage semble quant à lui limiter les pertes de masses. Les pertes de masses en fin de désorption du composite avec 42% de fibre et un agent de couplage sont moins importantes que celles du composite avec 38% de fibres malgré un pourcentage de fibres plus important. Dans ces conditions de vieillissement, la solution d'immersion contenait des résidus d'extraction, dont la masse filtrée et séchée a pu être quantifiée. Elle est de 13 mg.

Les spectres IRTF de la solution d'immersion et du résidu de première absorption à 80°C présentent les mêmes bandes d'absorption que la solution d'immersion de deuxième absorption à 30°C. Cependant une forte amplitude des bandes caractéristiques des groupements méthyl (2950 cm⁻¹, 1376 cm⁻¹) a été observée, cela signifie qu'une plus grande proportion de pectines méthylées se serait extraite durant ce vieillissement. Ce résultat n'est pas surprenant, car les pectines hautement méthylées s'extraient dans l'eau à 90°C, comme présenté dans le protocole d'extraction (Chapitre II, paragraphe III.2). Ainsi, lors de ce premier cycle d'immersion à 80°C, au moins quatre composés extraits ont été identifiés, la lignine, les pectines, les hémicelluloses et les cires ou graisses. Il a été également vérifié que la proportion de pics à 720 cm⁻¹ n'est pas beaucoup plus élevée qu'à 30°C, ce qui veut dire qu'il n'y aurait pas de PE.

Notons que les coefficients de diffusion n'ont pas pu être déterminés lors de la désorption du fait d'un nombre de pesées insuffisants.

Dans un second temps, les prises de masses ainsi que les coefficients de diffusion des deux absorptions ont été comparés. Comme présentés dans le Tableau 35, les coefficients de diffusion n'évoluent pas entre la $1^{ière}$ et la 2^{nde} absorption. De plus, les prises de masses maximales en 2^{nde} absorption sont égales (pour le composite avec 38% de fibres) ou supérieures (pour le composite avec 18% de fibre et 42% de fibres avec agent de couplage) aux prises de masse en première absorption. Ainsi pour le composite avec 38% de fibres, les molécules extraites n'impacteraient ni la quantité d'eau absorbée, ni la vitesse de diffusion

des molécules d'eau. Pour les deux autres composites (18 et 42% de fibres), l'extraction des molécules favoriserait des prises d'eau plus importantes sans modifier le coefficient de diffusion.

L'extraction des molécules générerait un volume libre plus important, favorisant l'augmentation de la quantité d'eau absorbée, mais comme les coefficients de diffusion n'évoluent pas, la dégradation du matériau induirait la formation de groupements hydrophiles comme des les groupements hydroxyles ou carbonyles, auxquels l'eau viendrait se lier par des liaisons hydrogène et de ce fait limiterait leur vitesse de diffusion. Ainsi le fait que le coefficient de diffusion n'évolue pas serait lié aux deux effets antagonistes précédemment cités, à savoir l'augmentation du volume libre ayant pour conséquence une hausse de la vitesse de diffusion à laquelle viendrait se soustraire l'effet des fonctions hydrophiles qui, elles, ralentiraient la vitesse de diffusion. Ainsi lors de ce vieillissement, le matériau aurait été sujet à de nombreuses réactions d'hydrolyse rendant le composite très hydrophile. Cette hydrophilie ne peut pas être associée à l'oxydation du PE car il a été vérifié par suivi du temps d'induction à l'oxydation (Cf. paragraphe I.4) que le polymère dans le composite n'est pas sujet à des réactions d'oxydation du fait de la présence d'une quantité résiduelle des antioxydants naturels. Ceci a également été confirmé par la détermination de l'indice carbonyle du composite et qui a révélé une stabilité de la concentration des espèces carbonyles aux cours du vieillissement.

	D à 80°C/immersion. (× 10^{-6} mm ² .s ⁻¹)		
	1 ^{ère} abs.	$2^{e^{me}}$ abs.	
PE+18% lin	9,4.10 ⁻¹	9,3.10 ⁻¹	
PE+38% lin	14,3.10 ⁻¹	$11,7.10^{-1}$	
PE+42% lin +A.C	10,7.10 ⁻¹	10,5.10 ⁻¹	

Tableau 35 - Coefficient de diffusion des composites lors de la 1^{ère} absorption, de la désorption et de la 2^{ème} absorption à 80°C en immersion.

Intéressons nous désormais au vieillissement des matériaux à 80°C sous 96% HR.

I.3.2. Absorption d'eau en humidité relative

Lors des vieillissements sous 96% d'humidité relative (Figure 147), les composites ont subi une première absorption en immersion pendant 71 jours, suivie d'un séchage pendant 28 jours et d'une seconde absorption pendant 23 jours.



Figure 147 - Prise de masse de composites à 80° à 96% H.R.

Lors du vieillissement à 96% H.R., un problème de régulation de l'humidité de l'enceinte s'est produit entre le 3^{ème} et le 38^{ème} jour de vieillissement, ceci explique la chute de la prise de masse observée sur une partie des courbes lors de la 1^{ère} absorption. Une fois ce problème d'enceinte réglé, les prises de masses ont pu reprendre.

Comme en immersion à 80°C, une prise de masse du polyéthylène seul est observée au cours de ces vieillissements. Cette prise de masse est plus importante dans ces conditions (2,5 au lieu de 1,5%). Les spectres présentés (Figure 148) ont les mêmes bandes caractéristiques que lors de l'immersion, caractéristiques d'une oxydation du PE, aucune bande relative à la présence de l'eau n'a été identifiée. De plus, la détermination de l'indice carbonyle du PE a révélé un état d'oxydation plus avancé sous 96% H.R. du fait de la concentration d'oxygène plus importante dans l'air que dans l'eau.



Figure 148 - Spectre IRTF-ATR du PE au cours du vieillissement à 80°C à 96% H.R.



Figure 149 - Evolution de l'indice carbonyle du PE au cours du vieillissement à 80°C à 96% H.R.

Pour les composites, les prises et pertes de masse d'eau maximales des composites lors de chaque cycle ont été déterminées et sont présentées dans le Tableau 36. Elles sont du même ordre de grandeur qu'en immersion à 80°C.

Tableau 36 - Prises et pertes de masses maximales (%) des composites lors de la 1 ^{ère}	3
absorption, de la désorption et de la 2 ^{ème} absorption à 80°C à 96% H.R.	

	Prise et perte de masse maximale à 80°C/96% H.R. (% massique)		
	1 ^{ère} absorption	Désorption	2 ^{ème} absorption
PE+18% lin	4,3	-1,5	3,1 4,6*
PE+38% lin	8,7	-4,3	4,5 8,8*
PE+42% lin +A.C.	8,3	-3,6	5,1 8,7*

les valeurs notées correspondent aux prises de masses réelles, c'est-à-dire en considérant le pourcentage initial d'eau en début de seconde absorption égal à 0%.

Comme en immersion, les masses résiduelles après désorption sont fortement négatives quel que soit le composite. Les quantités d'eau déterminées par ATG/SM présentées dans le Tableau 37 montrent que ces pertes de masse après désorption (Figure 147) ne peuvent être attribuées que minoritairement à une évaporation de l'eau lors du séchage.

	%eau dans les matériaux non vieillis	%eau dans les matériaux en fin de désorption	Δ (%eau en fin de désorption - %eau matériaux non vieillis)
PE+18% lin	1,25%	1,32%	- 0,07
PE+38% lin	2,47%	1,74%	+ 0,73
PE+42% lin +A.C.	2,27%	1,89%	+ 0,38

Tableau 37 - Quantité d'eau totale (%) déterminée par ATG/SM dans le composite aprè	ÈS
désorption	

Globalement, les mêmes évolutions qu'en immersion sont observées, c'est-à-dire une extraction de composants mis en évidence par les fortes pertes de masses en fin de désorption. Cependant, dans la solution présente en fond de dessiccateur, aucun résidu n'est quantifiable contrairement à l'immersion. L'analyse IRTF de cette solution a néanmoins mis en évidence les mêmes bandes d'absorption que dans la solution d'immersion de seconde absorption à 30°C. Ainsi lors de ce premier cycle à 80°C à 96% H.R., au moins quatre composés extraits ont été identifiés, les lignines, les pectines, les hémicelluloses et les cires ou graisses.

Pour ce vieillissement, aucun coefficient de diffusion n'a pu être calculé du fait du problème de régulation lors du premier cycle et d'un nombre de pesées insuffisants lors des deux autres cycles. Les prises de masses maximales en 2^{nde} absorption sont légèrement supérieures aux prises de masse en première absorption malgré les fortes pertes de masse en fin de désorption. Ainsi pour l'ensemble des composites, l'extraction des molécules favoriserait des prises d'eau plus importantes. L'extraction des molécules génèrerait un volume libre plus important, favorisant l'augmentation de la quantité d'eau absorbée.

Cette étude a permis de montrer qu'à 80°C, les dégradations sont beaucoup plus importantes qu'à 30°C. Tout d'abord, des phénomènes d'oxydation du PE seul ont été mis en évidence, que ce soit en immersion ou sous 96% H.R. L'oxydation semble cependant plus importante lors du vieillissement hygrothermique du fait d'une quantité d'oxygène plus importante. Pour les composites, dans les deux conditions, des pectines, lignines, hémicellulose, cires ou graisses ont été extraites lors du premier cycle d'absorption. Les réactions d'hydrolyse des fibres auraient généré, notamment en immersion, des matériaux présentant une quantité de volume libre plus importante et plus hydrophiles.

I.4. Evolution de la stabilité oxydative au cours des vieillissements à 30 et 80°C

Le suivi de la perte des antioxydants au cours des vieillissements à 30 et 80°C a été réalisé en mesurant le temps d'induction à l'oxydation TIO. Le temps d'induction à l'oxydation des composites lors des différents vieillissements est considéré comme un indicateur de l'évolution chimique ou de l'extraction de la lignine qui est l'antioxydant naturel dans les fibres de lin, comme déjà présenté dans le troisième chapitre.

L'évolution du temps d'induction à l'oxydation peut signifier que les lignines ont soit été extraites, soit réagi avec l'oxygène au cours du vieillissement. De faibles temps d'induction à l'oxydation (c'est-à-dire un TIO inférieur à 0,5 minutes) entraineront à plus ou moins court terme une oxydation de la matrice polyoléfine (Calvert et Billingham, 1979 ; Grassie et Scott, 1985).

Les résultats de suivi de l'évolution du temps d'induction à l'oxydation des composites au cours des vieillissements en immersion et à 96% H.R à 30°C et à 80°C sont présentés dans les Figure 150 (a), (b), (c) et (d).

Pour l'ensemble des composites, de fortes chutes du temps d'induction à l'oxydation sont observées lors de la première absorption, puis de très faibles évolutions semblent se produire durant la suite des vieillissements. Les chutes semblent d'autant plus importantes que le taux de fibre est élevé. Lors des vieillissements à 30°C, l'extraction des lignines n'a pas été mise en évidence lors de la première absorption quels que soient les composites. Si l'on se base sur les analyses IRTF des solutions d'immersion ou en fond de dessiccateur, alors ces diminutions seraient principalement dues à la consommation chimique des antioxydants phénoliques par l'oxygène.

Lors des vieillissements à 80°C, les analyses des solutions d'immersion et en fond de dessiccateur ont révélé la présence de noyaux aromatiques pouvant être attribués à l'hémicellulose ou la lignine. Ces chutes lors de la première immersion peuvent donc être attribuées à l'extraction de lignine à laquelle comme à 30°C, pourrait être associée la consommation des antioxydants. Ces analyses ne permettent cependant pas de quantifier la proportion de chacun. Mais comme les TIO en immersion sont plus faibles que les TIO sous 96% H.R., malgré des quantités d'oxygène plus élevées dans l'air, il semblerait donc que l'extraction de lignine soit facilitée en immersion. De plus, au cours du vieillissement à 80°C en immersion, comme les TIO diminuent tout au long du vieillissement, l'extraction se poursuivrait durant toute cette période. Ce type d'évolution a déjà été observé pour les stabilisants synthétiques pour lesquelles leur extraction dans l'eau est en général facilitée par rapport à leur évaporation dans l'air (Richaud, 2007).

Enfin, la présence d'une quantité d'antioxydants phénoliques résiduelles pourrait limiter l'oxydation du PE dans les composites durant ces différents vieillissements, comme nous le verrons dans la suite de l'étude.



Figure 150 - Evolution du TIO (min) des composites au cours des vieillissements : (a) à 30°C et 96% H.R.; (b) à 30°C en immersion; (c) à 80°C et 96% H.R.; (d) à 80°C en immersion

Cette première partie de l'étude a permis de montrer que l'absorption de l'eau est influencée par le taux de fibres, la qualité de l'interface et de la température de vieillissement.

Les évolutions cinétiques sont différentes selon les matériaux. Ainsi des évolutions de coefficient de diffusion et de masse réversibles ont été notées comme pour le composite renforcé par 18% en masse de fibres vieilli en immersion à 30°C. D'autres évolutions sont irréversibles et mettent en évidence une augmentation de facteurs cinétiques de prise de masse maximale et de coefficient de diffusion ainsi que la dissolution partielle des composés hydrosolubles des fibres. De plus, la stabilité oxydative des composites est peu influencée par le vieillissement du fait de la présence des antioxydants naturels. Ces évolutions ne sont pas sans conséquences sur les propriétés fonctionnelles des composites. Elles peuvent être à l'origine de mécanismes d'endommagement des propriétés mécaniques.

Afin de confirmer l'origine exacte de ces dégradations, les fibres ou l'interface fibres/matrice, et déterminer ainsi la nature du vieillissement physique ou chimique, des

analyses multi-échelles ont été réalisées aux différents temps de vieillissement. Ces analyses seront discutées dans la deuxième partie de ce chapitre et doivent permettre d'apporter des réponses plus précises. Cette deuxième partie vise à expliquer, par des analyses multiéchelles, les observations de la première partie ainsi que leurs conséquences sur les propriétés fonctionnelles.

II. Etude multi-échelle de la réversibilité ou non des évolutions des propriétés fonctionnelles lors des cycles de sorption/ désorption/ réabsorption

Dans la première partie de ce chapitre, l'influence des facteurs intrinsèques au composite (taux de fibres et qualité de l'interface) et des facteurs extrinsèques (température et état physique de l'eau) sur les caractéristiques d'absorption et de désorption de l'eau a été mise en évidence. En se basant sur ces caractéristiques, pour certains matériaux, aucune évolution n'a pu être identifiée et pour d'autres, des phénomènes d'extractions et ou d'hydrolyse ont été mis en exergue.

Dans cette seconde partie, l'effet de ces vieillissements sur les propriétés fonctionnelles a été étudié, puis afin de mieux comprendre les mécanismes responsables d'éventuelles évolutions, une analyse multi-échelle a été réalisée aux différentes conditions de vieillissement. De plus, compte tenu de l'application envisagée pour ces matériaux, les propriétés mécaniques de rigidité et de résistance ont été étudiées. Plus spécifiquement, les évolutions des propriétés de raideur et de résistance en traction ont été analysées en fonction du taux de fibres courtes de lin et de la qualité de l'interface fibres/matrice.

Dans un premier temps, l'évolution de ces propriétés sera analysée dans le cas des vieillissements à 30°C. L'évolution du module d'Young sera tout d'abord présentée et discutée.

II.1. Réversibilité des évolutions des propriétés mécaniques à 30°C

II.1.1. Evolution du module d'Young des composites

II.1.1.1. Effet du taux de fibres sur l'évolution du module d'Young

Les évolutions de module de la matrice PE et des composites PE renforcés par 18 et 38% en masse de fibres courtes de lin au cours des vieillissements à 30°C en immersion et à 96% H.R. sont présentées dans les Figure 151 a et b.





Figure 151 - Evolution du module d'Young (MPa) du PE et des composites avec 18 et 38% en masse de fibres de lin au cours du vieillissement à 30°C: (a) en immersion ; (b) à 96% H.R.

Comparé à celui des composites, il semblerait que le module du PE seul n'évolue que très peu au cours des deux vieillissements à 30°C. Le suivi gravimétrique n'avait montré aucune prise de masse pour ce matériau à cette température. En examinant de près l'évolution du module du PE (Figure 152), il semblerait que celui-ci présente malgré tout une légère augmentation au cours du vieillissement en immersion et dans une moindre mesure en H.R. Des analyses multi-échelles ont été réalisées afin de comprendre le mécanisme à l'origine de cette évolution du module.



Figure 152 - Evolution du module d'Young (MPa) du PE seul à 30°C: (a) en immersion ; (b) à 96% H.R.

D'abord, l'évolution de la composition chimique du PE au cours des vieillissements a été étudiée par spectroscopie IRTF-ATR à cœur de plaques de PE. Les spectres obtenus ont été normalisés à 2915 cm⁻¹ (Figure 153). A partir de ces résultats, il apparaît que la structure moléculaire du PE n'a pas subi de variation au cours du vieillissement à 30°C. Toutes les bandes caractéristiques du PE non vieilli identifiées par Gulmine et al. (2002) et George et al. (1995) sont retrouvées (paragraphe 1.1- Chapitre III).



Figure 153 - Evolution de la composition chimique du PE au cours des vieillissements à 30°C : (a): en immersion ; (b) à 96% H.R.

Des analyses à l'échelle macromoléculaire ont été réalisées par chromatographie à exclusion stérique sur du PE vieilli en immersion et en H.R. à 30° C. Les résultats obtenus (Tableau 38) montrent que la masse moléculaire moyenne en masse Mw (Kg.mol⁻¹) augmente au cours du vieillissement, avec un indice de polymolécularité qui n'évolue quasiment pas (15±1). Ces évolutions peuvent être liées à des phénomènes de réticulation (Verdu, 1984). Or les analyses par IRTF-ATR ne permettent pas d'observer la formation de vinyls dont le
mécanisme de formation est décrit par la recombinaison des radicaux libres issus de la décomposition des hydroperoxydes (Srivastava et al., 2004).

En immersion, ces phénomènes de réticulation sont observés dès la fin de la désorption alors que lors du vieillissement à 96% H.R., ils ne sont observés qu'en fin de 2^{nde} absorption. Le vieillissement en immersion entraine donc une évolution des masses molaires moyennes en masse plus rapide qu'à 96% d'humidité relative. Lors de ce vieillissement, il semblerait donc que le PE ait réticulé, car si des petites chaînes avaient été extraites, l'indice de polymolécularité aurait été impacté.

Tableau 38 - Evolution de la masse moléculaire moyenne en masse du PE, Mw (Kg.mol ⁻¹), au
cours du vieillissement à 30°C	

Condition		Mw (Kg.mol ⁻¹)
Non vieilli		219 ± 22
Immersion	fin de désorption	297 ± 30
	fin de 2 ^{nde} absorption	289 ± 9
96% H R	fin de désorption	223 ± 25
	fin de 2 ^{nde} absorption	281 ± 11

Enfin, des analyses à l'échelle microstructurale ont permis de déterminer le taux de cristallinité par DSC modulée (Figure 154). Les résultats obtenus ne montrent pas d'évolutions significatives du taux de cristallinité du PE au cours du vieillissement à 30°C.



Figure 154 - Evolution du taux de cristallinité du PE, Xc(%), au cours du vieillissement à 30°C déterminé par DSCm : (a) en Immersion; (b) à 96% H.R.

Ainsi, il semblerait que la légère augmentation du module d'Young du PE au cours du vieillissement à 30°C serait associée à un mécanisme de réticulation mis en évidence par analyse chromatographique (Kausch et al., 2001). Les évolutions mises en évidence pour le PE seul ne peuvent pas être transposées à la matrice présente dans les composites car, comme

nous l'avons vu précédemment, le pouvoir antioxydant de la lignine limite notamment les réactions d'oxydation du polymère et sans aucun doute l'évolution chimique de la matrice lors du vieillissement.

Dans la suite, l'évolution du module des composites à 18 et 38% en masse de fibres sera présentée.

Il apparait d'abord que l'évolution du module des deux composites vieillis en immersion ou en H.R. (Figure 151) présente globalement une première chute en fin du premier cycle d'absorption, soit réversible soit non réversible après désorption. Lors de la seconde absorption, le module diminue de nouveau. Des différences sont tout de même observées en fonction du taux de fibre et des conditions de vieillissement.

En effet, les modules du composite renforcé par 18% en masse de fibres diminuent respectivement d'environ 32% et 57% en fin de la 1^{ère} absorption en immersion et en H.R. Lors de la désorption, le module ré-augmente progressivement jusqu'à la fin de séchage sans toutefois atteindre sa valeur initiale. Enfin, les chutes de module en fin de 2^{ème} absorption sont du même ordre de grandeur que celles relatives à la première absorption.

Pour ce qui est du composite renforcé par 38% en masse de fibres de lin, les chutes de module en fin de 1^{ere} absorption sont également très importantes, elle avoisine les 45% que ce soit en immersion ou en Humidité Relative. Lors du séchage, les modules augmentent jusqu'à la valeur initiale lors du vieillissement sous 96% H.R. et semblent légèrement plus faibles en immersion. Enfin, les chutes de module en fin de 2^{ème} absorption sont dans un premier temps du même ordre de grandeur que celles relatives à la première absorption, puis s'accentuent en fin de vieillissement, c'est-à-dire à 675 jours de vieillissement.

Les chutes de module observées pour les deux composites lors des phases d'absorption sont liées principalement à des phénomènes de plastification. En effet, lors de l'absorption d'eau par les fibres, les molécules d'eau se fixent sur les groupes hydrophiles des chaînes macromoléculaires, conduisant ainsi à une augmentation de leur mobilité moléculaire. Les molécules d'eau génèrent un phénomène de plastification notamment des microfibrilles de la cellulose, responsables des chutes de module (Adamson, 1980; Thuault et al., 2014). Différents auteurs ont souligné l'effet plastifiant des molécules d'eau dans la perte de module du fait de l'exposition des composites à des environnements humides (Le Duigou et al., 2009; Beg et Pickering, 2008; Dhakal et al., 2007; Arbelaiz et al., 2005; Espert et al., 2004). Cependant en fin de séchages, comme les modules semblent légèrement plus faibles que ceux initialement déterminés (exceptés pour les composites avec 38% de fibre vieillie sous 96% H.R.), les pertes de module pourraient ne pas être liées exclusivement aux phénomènes de plastification.

Des analyses physico-chimiques, chimiques et microstructurales ont été réalisées sur ces composites au cours des vieillissements à 30°C pour tenter d'identifier les phénomènes pouvant être responsables de ces évolutions.

L'analyse à l'échelle moléculaire des composites renforcés par 18 et 38% en masse de lin a d'abord été réalisée par IRTF-ATR. L'exemple du spectre d'absorption du composite avec 38% en masse de lin au cours du vieillissement en immersion est donné dans la Figure 155, les mêmes analyses réalisées pour le composite avec 18% de fibre et 42% de fibre en immersion et en humidité relative donnent des résultats identiques. Ces analyses n'ont pas permis de mettre en évidence une évolution qualitative de la composition chimique des deux composites lors des vieillissements à 30°C. Notons que ces analyses ont été réalisées en réflexion, ne nous permettant pas d'avoir d'information quantitative.



Figure 155 - Evolution du spectre d'absorption IRTF-ATR du composite avec 38% en masse de lin au cours du vieillissement en immersion à 30°C

Ensuite, l'évolution de la densité des composites au cours des vieillissements à 30°C a été déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède. Les résultats sont présentés Figure 156. Il apparait que la densité des composites avec 18% en masse de fibres de lin est constante tout le long des vieillissements. La densité du composite avec 38% en masse de fibres de lin semble diminuer aux temps longs (675 jours de vieillissement) en immersion. Cette chute de densité observée en immersion peut s'expliquer par l'extraction de matière ligno-cellulosique comme mise en évidence dans la solution d'immersion (Figure 143) du fait du lessivage des fibres au cours du vieillissement en immersion. Les extractions observées dans les solutions en fond de dessiccateur pour les composites avec 18 et 38% de fibres n'ont pas entrainé d'évolution de densité, du fait de quantités de matière extraite sans doute trop faibles.



Figure 156 - Evolution de la densité des composites à 30°C: (a) en immersion; (b) à 96% H.R.; (1) PE avec 18% en masse fibres de lin; (2) PE avec 38% en masse fibres de lin

Des analyses en DSC modulée ont été réalisées pour mettre en évidence d'éventuelles évolutions de la microstructure (Figure 157). Ces figures montrent une augmentation de l'enthalpie des composites dans l'intervalle de fusion du PE tout au long des vieillissements en immersion et en H.R. pour les deux composites. Comme déjà présenté dans la chapitre 3, dans ce domaine de température, les phénomènes endothermiques peuvent être liés à l'évaporation de l'eau, la fusion des cires et graisses ainsi qu'à la fusion de la phase cristalline du polyéthylène. L'enthalpie associée à la fusion des cires et des graisses est, comme présenté dans le paragraphe 2 du chapitre 3, très peu influente sur l'enthalpie totale du composites. Pour les matériaux non vieillis, elle ne représente que 0,7 et 1,4J/g respectivement pour les composites avec 18 et 38% de fibre de lin.



Figure 157 - Evolution de l'enthalpie de fusion (J.g⁻¹) du PE et de l'enthalpie totale des composites avec 18 et 38% en masse de fibres de lin au cours du vieillissement à 30°C: (a) en immersion ; (b) à 96% H.R.

Pour identifier si les augmentations d'enthalpie observées (Figure 157) sont liées à une cristallisation du PE ou à l'évaporation de l'eau, l'enthalpie de fusion du PE dans le composite après désorption de l'eau a été estimée en utilisant une loi de mélange des enthalpies de fusion du PE et de vaporisation de l'eau (Loi de Hess). Pour répondre à cette question, deux hypothèses ont été émises :

1. Seuls le PE et l'eau présenteraient des évolutions endothermiques dans cet intervalle de température ; l'enthalpie de fusion liée aux composantes des fibres (cires et graisses) serait du fait de leur faible impact négligée.

2. La fraction massique des fibres dans le composite n'évolue pas du fait du vieillissement, ce qui n'est à priori pas aberrant, car l'analyse gravimétrique n'avait pas mis en évidence d'extraction de constituant lors de la première absorption et de la désorption de ces composites à cette température, exceptée l'extraction de sucres pour le composite avec 38% de fibre en immersion.

En se basant sur ces deux hypothèses, l'enthalpie de fusion du PE, $\Delta Hf_{(PE)t}$, dans le composite a été déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta Hf_{(PE)t} = \frac{\Delta H \text{ (composite)t} - (\Delta H \text{ (eau)} \times xt \text{ (eau)})}{x \text{ PE}}$$
(37)

Avec:

- t: temps de vieillissement, soit avant vieillissement et en fin de désorption.

 $-\Delta H$ (composite)t: enthalpie totale du composite dans l'intervalle de température de fusion du PE, avant vieillissement et en fin de désorption.

- x PE: la fraction massique de l'eau dans le composite, constante au cours du vieillissement. Elle est de 0,82 et de 0,62 respectivement pour les composites avec 18% et 38% en masse de fibres de lin.

 $-\Delta$ Hévap. (eau) = 1887 J.g⁻¹.

- xt (eau): la fraction massique de l'eau dans le composite, avant vieillissement et en fin de désorption. Elle est déterminée par ATG/SM dans l'intervalle de fusion du PE dans le composite. De plus, l'évaporation de l'eau est un phénomène cinétique ; l'analyse a été réalisée à la même vitesse que celle de l'analyse en DSCm, soit à 1°C.min⁻¹. Les quantités d'eau utilisées pour le calcul sont présentées dans le Tableau 39.

Tableau 39 - Quantité d'eau (%) déterminée dans l'intervalle de températures de fusion du PE dans les composites, non vieillis et vieillis à 30°C en fin de désorption

	Non vieilli	Fin dése	orption
		30°C/immersion	30°C/96% H.R.
PE+18% lin	0,46%	0,79%	0,76%
PE+38% lin	0,58%	0,91%	0,91%

Les résultats présentés dans le Tableau 40 montrent une augmentation de l'enthalpie de fusion du PE dans les composites avec 18% et 38% en masse de fibres de lin après désorption. Même si les hypothèses peuvent modifier cette enthalpie, compte tenu de la forte augmentation observée, il apparait que ces vieillissements induiraient une cristallisation du PE. L'eau présente dans les fibres pourrait augmenter la mobilité moléculaire des chaines de la phase amorphe du PE situées à proximité des fibres, chaines qui pourraient de ce fait cristalliser. Le gain de cristallinité serait d'autant plus important que le taux de fibre soit élevé.

Tableau 40 - Evolution de l'enthalpie de fusion du PE dans le composite avant et après vieillissement (fin désorption)

	Δl	Hf du PE dans le compo	osite (J.g ⁻¹)
Composite	Non vieilli	Fin désorp	otion (J.g ⁻¹)
	$(J.g^{-1})$	30°C/immersion	30°C/96% H.R.
PE+18% lin	100,0±9,5	109±27,3	130,3±1,9
PE+38% lin	58,1±0,2	119,8±7,3	101,1±7,5

L'extraction de chaines amorphes de PE pour expliquer cette augmentation d'enthalpie est peu probable, car elles n'ont pas été mises en évidence dans les solutions de première absorption (Figure 141). Les analyses chimiques par IRTF n'ont donc pas permis de mettre en évidence d'évolutions chimiques des composites. Les enthalpies dans le domaine de fusion du PE augmentent avec le temps de vieillissement, ce qui laissent penser que le PE aurait cristallisé durant le vieillissement, sans toutefois modifier la densité globale des composites du fait d'une densité de fibres beaucoup plus importante et donc plus influente que celle du PE.

Ces analyses physico-chimiques n'ont toutefois pas permis d'expliquer les modules légèrement plus faibles en fin désorption par rapport à ceux obtenus initialement. Ces évolutions sont certainement liées à l'hydrolyse de constituants des fibres comme déduit des analyses gravimétriques. Cependant, comme pour le composite avec 18% de fibre en immersion, aucune réaction ou extraction n'a été mise en évidence ; il est probable que ce vieillissement ait modifié légèrement la microstructure des macrofibrilles de cellulose, facteur influençant le module des composites. Les chutes de modules plus importantes en fin de vieillissement observées pour le composite avec 38% de fibre en immersion peuvent s'expliquer, en plus du phénomène de plastification, par une extraction des composants des fibres mises en évidence d'une part par le suivi gravimétrique et d'autre part par la diminution de densité observée pour ce composite en fin de ce vieillissement.

II.1.1.2. Effet de la qualité de l'interface sur l'évolution du module

L'évolution du module d'Young des composites avec et sans anhydride maléique permet de mieux comprendre le rôle de l'interface dans l'identification des propriétés fonctionnelles des composites PE/fibres courtes de lin. Il a déjà été établi (chapitre III) que la présence de l'anhydride maléique confère au composite de meilleures propriétés mécaniques initiales.

Les évolutions de module d'Young des composites PE renforcés par 38% en masse de fibres courtes de lin et PE renforcé par 42% en masse de fibres courtes de lin avec anhydride maléique lors du vieillissement à 30°C en immersion et à 96% H.R. sont présentées dans la Figure 158.

Les évolutions de module du composite avec anhydride maléique en fin de 1^{ère} absorption montrent une diminution de 35 et 16% respectivement en immersion et en H.R. contre une chute de 45% pour le composite sans anhydride maléique. Cette différence peutêtre associée à une quantité d'eau absorbée lors de ce cycle moins importante pour le composite avec agent de couplage, comme déjà présenté (Figure 140 et Figure 142), c'est-àdire une masse à saturation et un coefficient de diffusion légèrement plus faibles en présence d'un agent de couplage.

Pour le composite avec agent de couplage, contrairement aux autres composites, les modules après séchage sont légèrement plus élevés que les modules initiaux. Par exemple, en fin de désorption, le composite avec anhydride maléique présente un gain de module de 17 et 22% par rapport à sa valeur initiale respectivement lors du vieillissement en immersion et à 96% H.R.





Figure 158 - Evolution du module d'Young (MPa) des composites avec 38% en masse de fibres de lin et 42% en masse de fibres de lin avec anhydride maléique au cours du vieillissement à 30°C : (a) en immersion ; (b) à 96% H.R.

Les analyses par IRTF-ATR n'ont pas permis de montrer une évolution de la composition chimique lors du vieillissement de ce composite. De plus, la densité du composite avec anhydride maléique n'évolue pas au cours du vieillissement (Figure 159).



Figure 159 - Evolution de la densité du composite renforcé par 42% en masse fibres de lin avec un anhydride maléique à 30°C: (a) en immersion ; (b) à 96% H.R.

Les enthalpies dans le domaine de fusion du PE ont également été déterminées par DSCm (Figure 160). Notons que contrairement au composite sans agent de couplage, les enthalpies sont très dispersées et ne semblent pas entrainer d'augmentation du taux de cristallinité du PE. La qualité de l'interface limiterait donc ce phénomène de cristallisation du PE lors de ces vieillissements.



Figure 160 - Evolution de l'enthalpie totale des composites avec 38% en masse et 42% en masse de fibres de lin avec anhydride maléique à 30° C : (a) en immersion ; (b) à 96% H.R

Enfin, les observations au MEB après désorption n'ont pas révélé d'évolution de l'interface après vieillissement à 30°C (Figure 161 et Figure 162).

Chapitre IV. Effet de vieillissements hydro et hygrothermiques sur la réversibilité des évolutions cinétiques et fonctionnelles des composites PE/fibres de lin



Figure 161 - Observations au MEB du faciès de rupture en traction du composite PE+38% en masse de fibres de lin avant vieillissement et après désorption à 30°C

Chapitre IV. Effet de vieillissements hydro et hygrothermiques sur la réversibilité des évolutions cinétiques et fonctionnelles des composites PE/fibres de lin



Figure 162 - Observations au MEB du faciès de rupture en traction du composite PE+42% en masse de fibres de lin avant vieillissement et après désorption à 30°C

Le suivi gravimétrique avait révélé des réactions d'hydrolyse pour ce composite, mais pas d'extraction lors de la première absorption et de la désorption. Ainsi l'agent de couplage limiterait les évolutions microstructurales des composites et notamment celles des microfibrilles de cellulose pouvant être responsables des chutes de modules.

II.1.2. Evolution de la résistance à la rupture au cours du vieillissement à 30°C

L'évolution de la résistance de composites est souvent associée à des effets locaux comme les défauts, la porosité et l'hétérogénéité de la composition chimique. Elle est

également influencée par l'état de séparation de fibres et particulièrement par la présence de faisceaux qui vont amorcer les fissures et constituent également des concentrations de contraintes (chapitre III). Ainsi, l'étude de l'évolution de la résistance à la traction des composites biosourcés soumis à des vieillissements en milieu humide devrait tenir compte de l'influence de ces différents paramètres. L'analyse de ces évolutions au cours du vieillissement sera axée sur l'influence des fibres et de la qualité à l'interface.

II.1.2.1. Influence des fibres sur la résistance à la rupture

•

100

PE

200

10

5

0

0

L'évolution de la résistance des composites au cours des vieillissements en immersion et à 96% H.R. est présentée dans la Figure 163.



Figure 163 - Evolution de la résistance à la rupture (MPa) des composites avec 18 et 38% en masse de fibres de lin au cours du vieillissement à 30°C: (a) en immersion ; (b) à 96% H.R.

(b)

300

PE+<u>18%wt lin</u>

400

temps de vieillissement (jours)

500

A PE+38%wt lin

600

700

D'abord, il apparaît que la résistance à la rupture de la matrice PE est constante tout au long du vieillissement en immersion et en H.R. Cette caractéristique ne serait donc pas influencée par l'augmentation des masses molaires moyennes induites par le vieillissement. De plus, pour le composite avec 18% en masse de fibres de lin, aucune évolution significative de la résistance n'est observée lors des deux vieillissements, alors que pour le composite avec 38% de fibre, la résistance reste inchangée sous 96% H.R. et diminue légèrement en immersion.

Des observations au MEB des faciès de rupture des composites non vieillis et vieillis en fin de désorption après une première absorption en immersion et en H.R. ont été réalisées. Les images MEB (Figure 164) ne montrent pas de différences entre les faciès de rupture des composites avec 18% de fibres quel que soit le vieillissement, et des composites avec 38% de fibres vieillies sous 96% H.R. L'interface ne semble pas être dégradée du fait du vieillissement. De plus, l'état de surface des fibres ne révèle pas de différence entre les composites non vieillis et vieillis. Notons que pour ces composites dans ces conditions de vieillissement, les suivis gravimétriques n'avaient révélé aucune dégradation pour le composite avec 18% de fibre en immersion, et uniquement des phénomènes d'hydrolyse sans extraction associée pour les composites vieillis sous 96% H.R. lors de la première absorption et de la désorption.

En revanche pour le composite contenant 38% de fibres vieilli en immersion, les images MEB des faciès de rupture en fin de cycle de désorption et en fin du deuxième cycle d'absorption montrent une dégradation de l'état de surface des fibres avec l'arrachement de la paroi primaire du fait du vieillissement comme le montre l'exemple sur la Figure 165 après 254 et 679 jours d'immersion (flèche). Cet endommagement des fibres est assez réccurent sur toute l'interface et peut expliquer la légère diminution de la résistance de ce composite vieilli en immersion. L'arrachement de la paroi primaire est peut-être lié à l'extraction des saccharides observés dans la solution d'immersion de ce composite lors de la phase de première absorption.

	PE+18% lin	PE+38% lin
Non vieilli	Асс. V. Spot Magn Det. WD Б0. µm 6.00 kV 5.0.400x SE. 10.5 Б0. µm	Acc. Y Spot Magn Det. WD 50 µm 6 00 KV 5.0 400x SE 10.6
254jrs - 96% H.R.	Acc.Y. Spot Magn Det VD 60 µm 600 kV 5.0 400x SE 102	Acc. V Spot Magn Det WD 60 µm 600 kV 6.0 400x SE 9.8
254jrs - Immersion	Асс.У. Spot Magn Det. WD Бо µm 5 ок.У. Б. 0. 400x SE 10.3	Acc V Spot Magn Det WD 50 µm Acc V Spot Magn Det WD 50 µm

Figure 164 - Evolution du faciès de rupture à 30°C en immersion et à 96% H.R. des composites PE renforcé par 18% et 38% en masse de fibres de lin avant vieillissement et après désorption (x400)

	PE+18% lin	PE+38% lin
Non vieilli	Acc.Y. Spot Magn Det WD 20 µm 15.0 KV 4.0 800x SE 10.7	Acc V Spot Magn Def WD 20 µm b00 kV 5 0 800x SE 10.4
679 jrs- 96% H.R.	Acc.V. Spot Magn Def. WD 20 µm 6.00 kV 5.0 800x SE 9.7	Acc.V. Spot Magn Det. WD 20 µm 6.00 kV 5.0 800x SE 9.9
679 jrs- Immersion	Асс. V. Spot Magn Det WD 20 µm 6.00 kV 5.0 800x SE 9.2	Acc.V. Spot Magn Det. WD 20 µm 6.00 kV 5.0 800x SE 10.1

Figure 165 - Evolution du faciès de rupture à 30°C en immersion et à 96% H.R. des composites PE renforcé par 18% et 38% en masse de fibres de lin avant et en fin de vieillissements (x800)

II.1.2.2. Influence de l'anhydride maléique sur la résistance à la rupture

L'influence de l'anhydride maléique sur l'évolution de la résistance à la rupture au cours des vieillissements en immersion et à 96% H.R. est présentée dans la Figure 166. Cette figure montre que les évolutions de la résistance à la rupture du composite avec anhydride maléique sont plus importantes en immersion qu'en H.R.

Après un premier cycle d'absorption, la résistance à la rupture présente une chute de 17 et de 11,5% respectivement pour les vieillissements en immersion et en H.R. Les évolutions gravimétriques ont montré pour ce composite une augmentation des coefficients de diffusion entre la 1^{ière} et la 2^{nde} absorption ainsi que des réactions d'hydrolyse partielle des fibres et/ou de l'interface sans phénomènes d'extraction associés. Ces phénomènes peuvent expliquer la chute de résistance plus importante en présence de l'anhydride maléique, car l'hydrolyse partielle peut contribuer à l'effet de plastification des fibres par les molécules d'eau diminuant ainsi la résistance du composite. Mais il semblerait que le mécanisme prépondérant est celui de la plastification car la diminution de la résistance est réversible après désorption.



Figure 166 - Evolution de la résistance à la rupture (MPa) au cours du vieillissement à 30°C: (a) en immersion; (b) à 96% H.R

Cette première partie a été axée sur l'analyse du comportement mécanique du PE seul et des composites lors des vieillissements en immersion et à 96% H.R. à 30°C. Tout d'abord, l'analyse du module du PE a révélé une légère augmentation probablement du fait de phénomènes de réticulation mis en évidence par des analyses chromatographiques. Toutefois, ces évolutions ne peuvent pas être transposées au PE dans le composite en raison de la

présence de la lignine et d'une différence d'organisation structurale du PE en présence ou en absence des fibres. En effet, l'enthalpie du PE seul n'a pas évolué au cours de ces vieillissements alors que celle du PE dans les composites renforcés par 18 et 38% en masse de fibres de lin augmente après désorption, probablement du fait de la présence de l'eau induisant une augmentation de la mobilité moléculaire des chaines de la phase amorphe du PE situées a proximité des fibres.

L'évolution du module des composites renforcés par 18 et 38% montre une première chute en présence de l'eau puis une ré-augmentation du module lors du séchage, sauf pour le composite renforcé par 38% en masse de fibres vieilli à 96% H.R.. Ces modules plus faibles en fin de séchage sont probablement liés à l'hydrolyse de constituants des fibres ainsi qu'à une réorganisation de la microstructure des microfibrilles de cellulose induite par l'eau. De plus, le composite renforcé par 38% en masse de fibres présente la particularité d'une importante chute de module après 675 jours de vieillissement. Elle peut s'expliquer aussi bien par un effet de plastification que par une extraction des composants des fibres mises en évidence par le suivi gravimétrique et par la diminution de densité. La présence de l'anhydride maléique semble avoir limité les chutes de modules après une première absorption, ce qui peut être lié à une moins importante absorption d'eau par ce composite lors du premier cycle d'absorption. Un gain de module a également été observé après désorption, mais les analyses physicochimiques ne permettent pas d'expliquer le mécanisme associé.

Pour ce qui est de la résistance à la rupture, il a été constaté que celle-ci n'évolue pas significativement pour les composite renforcés par 18% en masse de fibres de lin quel que soit la condition et pour les composites avec 38% en masse de fibres de lin vieillis sous 96% H.R.. Des observations MEB ont permis de confirmer que ni l'interface ni l'état de surface des fibres ne semblent être impactés par ces vieillissements. Toutefois, une légère chute irréversible de la résistance a été constatée pour le composite renforcé par 38% en masse de fibres en immersion, qui a pu être associée à un dégradation de l'état de surface par arrachement de la paroi primaire des fibres observé au MEB ainsi que par les évolutions gravimétriques irréversibles qui mettent en évidence une hydrolyse partielle des polysaccharides dans les fibres lors de ce vieillissement. Finalement, en présence de l'anhydride maléique, une chute de la résistance a été constatée, mais elle est réversible après désorption. Cette évolution de la résistance est attribuée principalement à une plastification même si les analyses gravimétriques soulignent une hydrolyse partielle de l'interface et/ou des fibres. Les réactions d'hydrolyse ne semblent pas avoir d'impact sur la résistance pour ce composite.

Dans la suite, les évolutions des propriétés mécaniques à 80°C seront présentées.

II.2. Evolution des propriétés mécaniques à 80°C

Les vieillissements réalisés à 80°C ont mis en évidence des extractions importantes de matière. Cette partie s'intéressera aux évolutions des propriétés mécaniques en traction pouvant être impactées par ces extractions, et plus spécifiquement de l'évolution de la rigidité

et de la résistance à la rupture au cours des vieillissements à 80° C en immersion et à 96% H.R.

II.2.1. Evolution du module d'Young au cours du vieillissement à 80°C

L'évolution du module d'Young sera tout d'abord traitée en relation avec le taux de fibres et la qualité à l'interface entre fibres et matrice.

II.2.1.1. Influence des fibres sur l'évolution du module

Les évolutions de module du PE et des composites avec 18% et 38% en masse de fibres de lin au cours des vieillissements à 80°C sont présentées dans la Figure 167 (a) et (b). Comparées aux vieillissements à 30°C, les évolutions de module des composites vieillis à 80°C présentent des chutes plus importantes dès les premiers jours de vieillissement. Ces évolutions sont réversibles après séchage pour le composite avec 18% de fibres et irréversibles pour le composite avec 38% de fibres.



Figure 167 - Evolution du module du PE et des composites PE avec 18 et 38% en masse de fibres de lin vieillis à 80°C: (a): en immersion; (b) à 96% H.R.

Dans un premier temps, l'évolution du module d'Young de la matrice PE a été étudiée. En effet, des évolutions chimiques ont été mises en évidence pour le PE se traduisant par une prise de masse de l'ordre de 2,5% associée aux produits d'oxydation. Des analyses IRTF présentées dans les Figure 146 et Figure 148 ont en effet permis d'exclure la présence d'eau dans le polymère.

Evolution du module du PE

Le module d'Young du PE augmente tout au long du vieillissement à 80°C comme le montre la Figure 168. Cette augmentation est plus importante dans le cas du vieillissement en H.R.qu'en immersion.



Figure 168 - Evolution du module d'Young (MPa) du PE au cours du vieillissement à 80°C: (a) en immersion; (b) à 96% H.R.

Pour tenter d'expliquer cette évolution, les densités ont tout d'abord été déterminées. Comme pour le module, les densités augmentent au cours du vieillissement (Figure 169). Des analyses à l'échelle moléculaire et microstructurale ont été réalisées afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de l'évolution de ces densités.



Figure 169 - Evolution de la densité du PE au cours du vieillissement à 80°C: (a) en immersion ; (b) à 96% H.R.

L'analyse à l'échelle moléculaire du PE a permis de mettre en évidence une thermooxydation qui s'accompagne par la formation de produits de dégradation : des γ -lactone à 1772 cm⁻¹, des aldéhydes ou esters à 1735 cm⁻¹, des acides saturés à 1712 cm⁻¹, des cétones à 1413 cm⁻¹, des vinyles à 943 cm⁻¹ (Figure 146 et Figure 148) (Gugumus, 2000; Carlsson et Wiles, 1969; Gulmine et Akcelrud, 2006). Ainsi, en se basant sur l'étude de Fabiyi et al. (2008), l'indice carbonyle a été déterminé à cœur de plaques de PE. Cet indice correspond au rapport entre l'aire d'absorbance de la bande des carbonyles située entre 1680 et 1800 cm⁻¹ et l'aire d'absorbance de la bande associée aux groupements alkyles -CH₂-CH₃ située entre 2760 et 2995 cm⁻¹ (Figure 170). Les résultats obtenus montrent une augmentation de l'indice carbonyle au cours du vieillissement. L'augmentation des densités serait donc liée à la présence des atomes d'oxygène du fait de l'oxydation du polymère.



Figure 170 - Exemple de l'évolution de l'indice carbonyle (%) du PE au cours du vieillissement à 80°C: (a) en immersion ; (b) à 96% H.R.

De plus, l'évolution de la masse moléculaire en masse (Mw) du PE a été déterminée au cours du vieillissement à 80°C en immersion et à 96% H.R. (Tableau 41). Les résultats obtenus confirment la diminution des longueurs des chaines au cours du vieillissement ; cette diminution serait liée principalement à des phénomènes de coupures de chaînes (Albertsson et al., 1995; Costa et al., 1997). Cette évolution confirme bien les observations par IRTF-ATR. Le PE a été ainsi thermo-oxydé au cours du vieillissement à 80°C.

Tableau 41 - Evolution de la masse moléculaire moyenne en masse du PE, Mw (Kg.mol-	¹), au
cours du vieillissement à 80°C	

Condition		Mw (Kg.mol ⁻¹)
1	Non vieilli	218,6 ± 21,6
Immersion	Fin désorption	75,2 ± 24,2
	Fin 2 ^{ème} absorption	92,1 ± 4,6
96% H.R.	Fin désorption	187,1 ± 28,3
	Fin 2 ^{ème} absorption	$105,4 \pm 0,6$

L'évolution à l'échelle microstructurale et plus spécifiquement l'évolution du taux de cristallinité a été déterminée par des analyses en DSC modulée et DRX, aux différents temps de vieillissement (Figure 171).



Figure 171 - Evolution du taux de cristallinité du PE au cours du vieillissement à 80°C: (a) en immersion ; (b) à 96% H.R.

D'abord, il apparaît que le taux de cristallinité du PE déterminé par DRX et DSCm augmente au cours des deux vieillissements. Ainsi en surface (DRX) comme en masse (DSC), le PE cristalliserait durant ces vieillissements. Cette cristallisation peut être liée à un processus de chimi-cristallisation induite par la thermo-oxydation du polymère. En effet, les coupures favorisent la libération de courts segments de chaines qui, grâce à leur mobilité plus importante que celle des macromolécules initiales, auraient la capacité de chimi-cristalliser à la surface des cristallites existantes (Fayolle et al., 2008). Des phénomènes de recuit peuvent également s'additionner à ces phénomènes de chimi-cristallisation comme il a été mentionné par plusieurs auteurs (Dörner et al., 1998; Marand et al., 2000; Fayolle et al., 2008).

Ainsi les augmentations de module obtenues peuvent s'expliquer par une augmentation du taux de cristallinité induite notamment par la thermo-oxydation du polyéthylène.

Evolution du module des composites

Tout d'abord, de fortes diminutions de modules des composites vieillis en immersion et à 96% H.R. à 80°C sont observées lors de la première absorption pour les deux composites (Figure 167). Ainsi, le composite avec 18% en masse présente une perte de module de 37 et 33% en fin de première absorption en immersion et en H.R. Pour le composite avec 38% de fibre, les diminutions sont de 54 et 71% respectivement dans les mêmes conditions. Ces évolutions peuvent être associées comme pour les vieillissements à 30°C à des phénomènes de plastification. Cependant ces évolutions sont réversibles pour le composite avec 18% de fibre, alors qu'elles ne le sont pas pour le composite avec 38% de fibre.

Pour le composite avec 18% en masse de fibres de lin, il semblerait que les extractions des fractions de fibres mises en évidence en fin de désorption lors de l'étude cinétique d'absorption d'eau n'aient pas d'influence sur le module. Ainsi dans ces conditions, la microstructure des macrofibrilles de cellulose serait peu impactée. A 30°C pour ce composite, une légère diminution avait été observée, malgré une température de vieillissement beaucoup

plus faible. Une des suppositions serait que les micro-organismes qui se développent à 30°C et pas à 80°C pourraient être responsables de ces différences en assimilant une petite proportion de cellulose, celles-ci ont pu être observées par MEB (Figure 172). Une analyse spécifique de l'impact de ces micro-organismes sera détaillée dans le chapitre 5.



Figure 172 - Développement de micro-organismes observé sur les faciès de rupture des composites PE renforcé par 18% en masse de fibres de lin lors du vieillissement à 30°C (x400, x600 et x1600)

Pour les composites avec 38% en masse de fibres de lin, les modules en fin de désorption restent bien inférieurs aux modules initiaux, que ce soit en immersion ou en humidité relative. Notons qu'une quantité de 13 mg avait été récupérée dans la solution d'immersion. Ces chutes de module peuvent donc s'expliquer par une plus grande quantité de produits extraits notamment d'hémicelluloses et de pectines probablement dans ce composite, ceci aurait impacté la microstructure des microfibrilles de cellulose. Rappelons également que

les pectines hautement méthylées se solubilisent à cette température comme décrit dans le chapitre II.

Comme pour les vieillissements à 30°C, des analyses physico-chimiques ont été réalisées sur ces différents composites dans ces conditions de vieillissement.

Tout d'abord, les analyses infrarouges n'ont pas permis de mettre en évidence d'évolutions chimiques, comme présenté dans la Figure 173 et l'attribution des bandes observées est la même que dans le paragraphe I.2 du chapitre III. Comme cette analyse en réflexion est purement qualitative, les extractions de fraction de fibres n'auraient pu être visibles que si elles avaient été très importantes. De plus, contrairement au PE seul dans ces conditions de vieillissement, la matrice PE dans le composite ne semble pas avoir été sujette à des phénomènes d'oxydation (l'indice carbonyle n'évolue pas pour tous les composites) du fait de la présence des antioxydants naturels en quantité résiduelle jusqu'à la fin du vieillissement.



Figure 173 - Evolution des spectres d'absorption IRTF-ATR des composites au cours de vieillissements à 80°C: (a) en immersion; (b) à 96% H.R.; (1) PE avec 18% en masse fibres de lin ; (2) PE avec 38% en masse fibres de lin

Concernant les densités, aucune évolution significative n'est observée pour le composite avec 18% de fibres. Les produits extraits auraient finalement peu d'influence sur cette densité. Pour les composites avec 38% en masse de fibres de lin, d'importantes chutes de

sa densité sont constatées. Elles peuvent s'expliquer par les importantes quantités de fraction de fibre extraites à cette température. Cette analyse révèle qu'une quantité suffisante de fibres doit être extraite pour influencer la densité.



Figure 174 - Evolution de la densité des composites à 80°C: (a) en immersion; (b) à 96% H.R.; (1) PE avec 18% en masse fibres de lin; (2) PE avec 38% en masse fibres de lin

Enfin, l'influence de ces vieillissements sur les caractéristiques microstructurales du PE dans le composite a été mise en évidence par des analyses en DSC modulée. Ainsi, il apparaît que l'absorption de l'eau s'accompagne, comme à 30°C, par une augmentation de l'enthalpie totale dans l'intervalle de fusion du PE.



Figure 175 - Evolution de l'enthalpie des composites avec 18 et 38% en masse de fibres de lin au cours du vieillissement à 80°C: (a) en immersion; (b): à 96% H.R.

Des analyses en ATG/SM ont été réalisées dans l'intervalle de température de fusion du PE dans le composite afin de déterminer la quantité d'eau résiduelle après désorption. Les résultats obtenus montrent la présence d'une quantité d'eau de 0,64 et 0,78% pour les composites avec 18 et 38% en masse de fibres de lin en fin du cycle de désorption pour le vieillissement en H.R. et de 0,66 et 0,79% pour les mêmes composites après désorption lors du vieillissement en immersion. Ces données ont été utilisées pour déterminer l'enthalpie de fusion du PE dans le composite après désorption selon l'équation (37).

Tableau 42 - Evolution de l'enthalpie de fusion du PE dans le composite avant et après vieillissement (fin désorption)

	Δ Hf du PE dans le composite (J.g ⁻¹)			
Composite	Non vieilli Fin		Fin désorption (J.g ⁻¹)	
	$(J.g^{-1})$	80°C/immersion	80°C/96% H.R.	
PE+18% lin	100,0 ± 9,5	122,4 ± 2,5	127,8 ± 4,9	
PE+38% lin	$58,1 \pm 0,2$	$118,3 \pm 11,5$	117,7 ± 17,1	

Comme pour les résultats obtenus à 30°C, ces vieillissements entraineraient une réorganisation de la microstructure du PE engendrant une augmentation de son taux de cristallinité.

II.2.1.2. Influence de l'anhydride maléique sur l'évolution du module

L'influence de l'anhydride maléique sur l'évolution du module des composites a été étudiée au cours des vieillissements à 80°C. Le module diminue lors de la première absorption et présente un gain de module après séchage, comme le montre la Figure 176 ; le module en fin de désorption en humidité relative est le résultat d'un seul essai, il ne sera donc pas discuté.



Figure 176 - Evolution du module du PE et des composites PE avec 38% en masse de fibres de lin et PE avec 42% en masse de fibres de lin vieillis à 80°C: (a) en immersion; (b) à 96% H.R.

Pour ce qui est du vieillissement en immersion, le module du composite avec anhydride maléique en fin de désorption n'évolue pas significativement par rapport au module intial. L'évolution du module semble donc réversible.

II.2.2. Evolution de la résistance à la rupture au cours du vieillissement à 80°C

II.2.2.1. Influence des fibres

L'influence des fibres sur la résistance à la rupture a été analysée. Tout d'abord, les résultats obtenus montrent que la résistance de la matrice seule est constante jusqu'à la fin de la désorption puis diminue de 50% en H.R. et de 30% en immersion. Ceci peut être une conséquence de l'oxydation du PE qui est d'autant plus importante que le temps de vieillissement est long (Tireau, 2011; Fayolle et al., 2000). Les observations MEB (Figure 178) mettent en évidence une évolution du faciès de rupture du PE en fin des deux vieillissements à 80°C. Les ruptures deviennent fragiles en fin de vieillissement.



Figure 177 - Evolution de la résistance à la rupture à 80°C (a) en immersion (b) à 96% H.R.

	x20	x400
Non vieilli	Acc.V. Spot Magn Det. WD 1 mm 500 kV 50 20x SE 112	Acc.V. Spot Magn Det. WD
122 jrs- 96% H.R.	Acc.V Spot Magn Det WD 1 mm 5.00 KV 5.0 20x SE 12.6	Асс. V. Spot Magn Det. WD 50 µm
107 jrs- Immersion	Acc.V. Spot Magn Det WD 1 mm 5.00 kV 5.0 20x Det MD 1 mm	Асс. У. Spot Magn Det WD 50 μm

Figure 178 - Evolution du faciès de rupture du PE en fin de vieillissement à 80°C, en immersion et à 96% H.R. (x20) et (x400)

Pour ce qui est des composites, il apparaît que le composite avec 18% en masse de fibres ne présente pas d'évolution significative de la résistance à la rupture alors qu'une dégradation irréversible de la résistance a été notée pour le composite avec 38% en masse de fibres. Cette dégradation est légèrement plus rapide en immersion, avec une chute de 20% dès les premiers 40 jours d'absorption.

Des observations MEB ont été réalisées dans le but de mettre en évidence des évolutions morphologiques sur des faciès de rupture de ces composites en fin de cycles de désorption et/ou de deuxième absorption à 80°C.

En fin de 2^{nde} absorption, le faciès de rupture du composite avec 18% en masse de fibres à 80°C est présenté dans la Figure 179. Sur ces images, les fibres semblent être légèrement plus dégradées, avec l'apparition de zones d'endommagement pouvant constituer des lieux de rupture préférentiels. Toutefois, cette analyse morphologique n'a pas révélé de dégradation spécifique à l'interface du composite du fait du vieillissement.



107 jrs - Immersion

Figure 179 - Evolution du faciès de rupture du composite PE renforcé par18%en masse lin en fin de deuxième absorption à 80°C (x600)

Pour ce qui est du composite avec 38% en masse de fibres, les images présentées dans la Figure 180 mettent en évidence certaines évolutions du faciès de rupture de ce composite liées au vieillissement. Les endommagements observés se manifestent principalement par un arrachement des fibres induisant la présence de trous (flèches rouges), il y a à priori plus de volume libre et de porosité du matériau du fait d'une moins bonne cohésion à l'interface. De plus, une fragilisation de la paroi primaire des fibres qui semble s'arracher lors de l'essai de traction a été observée lors du vieillissement en immersion (flèche jaune). Cette paroi primaire étant essentiellement composée de pectines, de cellulose amorphe, d'hémicelluloses et de cires et graisses (Gorshkova et al., 2003), sa dégradation peut indiquer une extraction de ces composés. La perte de résistance dans ces conditions de vieillissement peut être synonyme de dégradation des fibres, par extraction partielle lors de l'absorption, soit par décohésion interfaciale, rendant la dissipation de la charge appliquée par les fibres moins efficace.



Figure 180 - Evolution du faciès de rupture du composite renforcé par 38% en masse de fibres de lin en fin du cycle de désorption et en fin de la deuxième absorption à 80°C (x800)

II.2.2.2. Influence de l'anhydride maléique

Le vieillissement à 80°C en immersion et à 96% H.R. a entrainé une diminution de la résistance à la rupture après absorption comme le montre la Figure 181. Cette évolution de la résistance à la rupture du composite avec anhydride maléique est réversible après désorption.



Figure 181 - Evolution de la résistance à la rupture des composites avec et sans anhydride maléique (a) en immersion (b) à 96% H.R

Ces résultats suggèrent des évolutions des propriétés à l'interface après désorption. Des observations au MEB ont ainsi été réalisées afin de mettre en évidence ces évolutions. Les évolutions du faciès de rupture après désorption ne montrent pas de dégradation interfaciale. Les fibres semblent toujours adhérer à la matrice. Ces observations permettent d'expliquer l'évolution de la résistance après désorption.

Cependant il est également possible de noter la dégradation de l'état de surface des fibres, avec la présence de cloques à la surface des fibres notamment lors du séchage. Ceci serait lié à la pression osmotique exercée par l'eau pouvant générer une fois que la pression devient trop importante une fissuration de la paroi primaire des fibres (Thuault, 2014). Après le deuxième cycle d'absorption, il est possible de noter une dégradation de l'interface entre fibres et matrice avec l'apparition de vides et porosité (flèche verte) ce qui suggère que la dégradation à l'interface pourrait se produire aux temps plus longs de vieillissement.

D'autres types d'endommagement sont également observés tels que la dégradation de la paroi primaire des fibres du fait des extractions de matière en immersion ainsi que la fragilisation et rupture des fibres en H.R. induisant une légère chute de la résistance à la rupture pour les composites les plus chargés en fibres.



Figure 182 - Evolution du faciès de rupture du composite renforcé par 42% en masse de fibres de lin avec un agent de couplage en fin du cycle de désorption et en fin de la deuxième absorption à 80°C (x800)

A partir de cette étude de vieillissement à 80°C, il semble que ces conditions ont peu modifié les propriétés du composite avec 18% en masse de fibres de lin, les évolutions de module de ce composite sont réversibles après désorption et la résistance n'évolue pas. Il apparaît aussi que les principales évolutions ont été constatées pour le composite renforcé par 38% en masse de fibres avec une diminution irréversible du module et de la résistance. Ces évolutions confirment une extraction importante de matière constatée par gravimétrie et une évolution de la microstructure des microfibrilles de cellulose constituerait une origine

potentielle à ces dégradations. Les fibres à l'échelle du composite sont également dégradées au cours du vieillissement, avec l'apparition de cloque et de déchirement de paroi primaire.

Pour ce qui est du composite avec anhydride maléique, il apparaît que l'interface de ce composite se dégrade aux temps les plus longs du vieillissement, se traduisant par une chute de sa résistance à la rupture.

Conclusion

Ce chapitre a porté sur l'analyse de la réversibilité des caractéristiques cinétiques et des propriétés fonctionnelles des composites soumis à des cycles longs de vieillissement accéléré. Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans les évolutions de propriétés, l'interprétation des évolutions a été d'abord axée sur le polyéthylène seul, ensuite sur les composites.

L'analyse des évolutions multi-échelles du PE seul mettent en évidence une différence de comportement selon la température de vieillissement. A 30°C, ce polymère ne présente qu'une légère augmentation de son module d'Young associée à une réticulation. A 80°C, le polyéthylène est sujet à des phénomènes de thermo-oxydation induisant notamment une augmentation de son taux de cristallinité qui se traduit par une plus importante augmentation du module ainsi que d'une chute de la résistance aux temps les plus longs de vieillissement. Il a également été vérifié que les évolutions constatées pour le polyéthylène seul ne peuvent pas être extrapolées au PE dans les composites du fait de la présence des antioxydants naturels.

Pour ce qui est des composites, des dégradations plus ou moins importantes ont été constatées. A 30°C, tous les composites présentent des chutes de module lors de la première absorption, ces chutes peuvent être réversibles après désorption et sont dans ce cas liées à des phénomènes de plastification. Il a également été constaté pour certains composites que les chutes de module peuvent être irréversibles après désorption ce qui peut être dû aux phénomènes d'hydrolyse et d'extraction de composants de fibres mis en évidence par des analyses gravimétriques et physico-chimiques. A 80°C, les chutes de modules sont beaucoup plus sévères notamment pour les composites les plus chargés en fibres et semblent souvent être irréversible du module à 80°C alors qu'un écart à cette réversibilité a été constaté lors des vieillissements à 30°C. Ceci peut indiquer un effet du développement des micro-organismes, dont la température de croissance optimale est à 30°C, et qui auraient impacté la microstructure des microfibrilles de cellulose.

La présence de l'anhydride maléique a permis de limiter les chutes de modules lors de la première absorption, et ces évolutions sont réversibles après désorption. Les observations microscopiques ont permis de constater que l'interface n'a pas été dégradée après désorption. En revanche, en fin de vieillissement à 80°C, une décohésion à l'interface fibres/matrice a été observée ce qui permettrait d'expliquer la chute irréversible de la résistance à la rupture de ce composite.

Références

Adamson M. J., Thermal Expansion And Swelling Of Cured Epoxy Resin Used In Graphite/Epoxy Composite Materials. Journal Of Materials Science 15 (1980) 1736–1745.

Albertsson A.C., Barenstedt C., Karlsson S., Lindberg T., Degradation Product Pattern And Morphology Changes As Means To Differentiate Abiotically And Biotically Aged Degradable Polyethylene. Polymer 36 (1995) 3075–3083.

Arbelaiz A., Fernández B., Ramos J.A., Retegi A., Llano-Ponte R., Mondragon I., Mechanical Properties Of Short Flax Fibre Bundle/Polypropylene Composites: Influence Of Matrix/Fibre Modification, Fibre Content, Water Uptake And Recycling. Composites Science And Technology 65 (2005) 1582–1592.

Beg M.D.H., Pickering K.L., Reprocessing Of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites. Part Ii: Hygrothermal Ageing And Its Effects. Composites Part A: Applied Science And Manufacturing, 39 (2008) 1565–1571.

Bledzki A. K., Reihmane S., Gassan J., Properties And Modification Methods For Vegetable Fibers For Natural Fiber Composites. Journal Of Applied Polymer Science 59 (1996) 1329–1336.

Calvert P.D., Billingham N.C. Loss Of Additives From Polymers: A Theoretical Model, Journal Of Applied Polymer Science 24 (1979) 357–370.

Carlsson D.J., Wiles D.M.. The Photodegradation Of Polypropylene Films. Ii. Photolysis Of Ketonic Oxidation Products. Macromolecules, 2 (1969) 587–597.

Célino A., Fréour S., Jacquemin F., Casari P., Characterization And Modeling Of The Moisture Diffusion Behavior Of Natural Fibers. Journal Of Applied Polymer Science 130 (2013) 297–306.

Chiellini E., Corti A., D'antone S., Baciu R., Oxo-Biodegradable Carbon Backbone Polymers -Oxidative Degradation Of Polyethylene Under Accelerated Test Conditions Polymer Degradation And Stability 91 (2006) 2739–2747.

Chevali V.S., Dean D.R., Janowski G.M., Effect Of Environmental Weathering On Flexural Creep Behavior Of Long Fibre-Reinforced Thermoplastic Composites. Polymer Degradation And Stability 95 (2010) 2628–2640.

Costa I., Luda M.P., Trossarelli L.. Ultra High Molecular Weight Polyethylene-Ii. Thermal- And Photo-Oxidation. Polymer Degradation And Stability 58 (1997) 41–54.

Dhakal H., Zhang Z., Richardson M., Effect Of Water Absorption On The Mechanical Properties Of Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites. Composites Science And Technology 67 (2007) 1674–1683.

Dörner G., Lang R. W., Influence Of Various Stabilizer Systems On The Ageing Behavior Of Pe-Md-Ii. Ageing Of Pipe Specimens In Air And Water At Elevated Temperatures. Polymer Degradation Stability 62 (1998) 431–440.

Espert A., Vilaplana F., Karlsson S., Comparaison Of Water Absorption In Natural Cellulosic Fibres From Wood And One-Year Crops In Polypropylene Composites And Its Influence On Their Mechanical Properties Composites: Part A 35 (2004) 1267–1276

Fabiyi J.S., Mc Donald A.G., Wolcott M.P., Griffiths P.R., Wood Plastic Composites Weathering: Visual Appearance And Chemical Changes. Polymer Degradation And Stability 93 (2008) 1405–1414.

Fayolle B., Audouin L., Verdu J., Oxidation Induced Embrittlement In Propylene. A Tensile Testing Study. Polymer Degradation And Stability, 70 (2000) 333–340.

Fayolle B., E. Richaud, X. Colin, J. Verdu. Review: Degradation Induced Embrittlement In Semicrystalline Polymers Having Their Amorphous Phase In Rubbery State. Journal Of Materials Science 43 (2008) 6999–7012.

George G.A., Celina M., Vassallo A.M., Cole-Clarke P., A.Real-Time Analysis Of The Thermal Oxidation Of Polyolefins By Ft-Ir Emission. Polymer Degradation And Stability 48 (1995) 199–210.

Gorshkova T., Sal'nikov V., Chemikosova S., Ageeva M., Pavlencheva N., Van Dam J., The Snap Point: A Transition Point In Linum Usitatissimum Bast Fiber Development. Industrial Crops And Products 18 (2003) 213–221.

Grassie N., Scott G., Polymer Degradation And Stabilisation, Cambridge University Press, Cambridge (1985)

Gugumus F., Physico-Chemical Aspects Of Polyethylene Processing In An Open Mixer. Part 20: Additional Product Yields On Bimolecular Hydroperoxide Decomposition With An Alcohol Group. Polymer Degradation And Stability 91 (2006) 1346–1355.

Gulmine J.V., Akcelrud L., Ftir Characterization Of Aged Xlpe. Polymer Testing, 25 (2006) 932-942.

Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L., Polyethylene Characterization By Ftir. Polymer Testing 21 (2002) 557–563.

Halpin, J., Kardos, J., The Halpin-Tsai Equations : A Review. Polymer Engineering And Science 16 (1976) 344–356.

Joseph P.V., Rabello M.S., Mattoso L.H.C., Joseph K., Thomas S., Environmental Effects On The Degradation Behaviour Of Sisal Fibre Reinforced Polypropylene Composites. Composites Science And Technology 62 (2002) 1357–1372.

Kausch H. H., Heymans N., Plummer C.J., Decroly P., Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques Et Physiques (2001).

Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P., Baley C., Long Term Immersion In Natural Seawater Of Flax/Pla Biocomposite. Ocean Engineering 90 (2014) 140–148.

Le Duigou A., Davies P., Baley C., Seawater Ageing Of Flax/Poly(Lactic Acid) Biocomposites. Polymer Degradation And Stability 94 (2009) 1151–1162.

Marand H., Alizadeh A., Farmer R., Desai R., Velikov V.. Influence Of Structural And Topological Constraints On The Crystallization And Melting Behavior Of Polymers. 2. Poly(Arylene Ether Ether Ketone). Macromolecules, 33 (2000) 3392–3403.

Merdas I., Thominette F., Tcharkhtchi A., Verdu J., Factors Governing Water Absorption By Composite Matrices. Composites Science And Technology, 62 (2002) 487–492.

Mercier J., Prise En Compte Du Vieillissement Et De L'endommagement Dans Le Dimensionnement De Structures En Matériaux Composites. Thèse De L'école Nationale Supérieure Des Mines De Paris (2006).

Mitroka S.M., Smiley T.D., Tanko J.M., Dietrich A.M., Reaction Mechanism For Oxidation And Degradation Of High Density Polyethylene In Chlorinated Water Polymer Degradation And Stability 98 (2013) 1369–1377.

Müller C.M.O., Laurindo J.B., Yamashita F., Effect Of Cellulose Fibers On The Crystallinity And Mechanical Properties Of Starch-Based Films At Different Relative Humidity Values. Carbohydrate Polymers 77 (2009) 293–299.

Srivastava D., Kumar P., Mathur G.N., Thermo-Oxidative Degradation Studies Of Ternary Blends Of Polyethylene. Advances In Polymer Technlogy 23 (2004) 59–70.

Stamboulis A., Baillie C.A., Garkhail S.K., Van Melick H.G.H., Peijs T., Environmental Durability Of Flax Fibres And Their Composites Based On Polypropylene Matrix. Applied Composite Materials 7 (2000) 273–294

Thuault, A., Eve S., Blond D., Breard J., Gomina M., Effects Of The Hygrothermal Environment On The Mechanical Properties Of Flax Fibres. Journal Of Composite Materials 48 (2014) 1699–1707.

Tireau J., Propriétés A Long Terme Des Gaines De Polyéthylène Haute Densité Utilisées Pour Les Ponts A Haubans. Arts Et Métiers Paristech (2011)

Verdu J., Vieillissement Des Plastiques, Afnor Technique, Paris, France, 1984. Srivastava Et Al., 2004.
Chapitre V. Vieillissement microbiologique

Introduction

L'interaction entre les matériaux et le monde du vivant est influencée par des paramètres favorisant la croissance des micro-organismes comme l'activité de l'eau, la température et la disponibilité des nutriments. Dans le bâtiment, la présence régulière de condensation d'eau sur les fenêtres ou les murs ainsi qu'une ventilation inadéquate facilite la croissance des micro-organismes. L'état de surface du matériau constitue également un élément contribuant à leur développement. L'activité des micro-organismes peut être responsable de l'altération des propriétés fonctionnelles des matériaux, ce qui constitue un enjeu pour la pérennité des constructions.

De plus, le développement de micro-organismes est associé à des problèmes de santé pour les occupants. Plusieurs études et revues (Douwes et al., 2003; Garrett et al., 1998; Platt et al., 1989) ont porté sur le lien entre les logements humides et l'apparition des symptômes d'infection notamment chez les enfants. Le plus souvent, les problèmes de santé rencontrés sont des maladies infectieuses, des effets toxiques aigus, des allergies et cancer (Douwes et al., 2003). Les symptômes respiratoires et la déficience de la fonction pulmonaire sont les plus largement étudiés.

De nombreux matériaux de construction sont sujets à la colonisation par les microorganismes. Cette colonisation peut être responsable de changements dans la couleur et les propriétés chimiques, physiques ou mécaniques. La colonisation de matériaux par les microorganismes peut induire une biodégradation selon deux principaux mécanismes :

- une action physique : liée dans le cas des moisissures au développement des hyphes ;
- et une action chimique : liée à la production de différents métabolites. Cette production peut induire la consommation de certains constituants du matériau servant de source de nutriments.

Les matériaux bio-sourcés étant sensibles à la présence d'eau et étant constitués de molécules pouvant servir de source de carbone aux micro-organismes, il apparait donc important d'étudier l'impact d'un développement fongique sur les propriétés fonctionnelles des composites PE/fibres de lin. Ainsi dans un premier temps, nous nous sommes intéressées à la capacité des micro-organismes de pouvoir se développer sur les composites. Ensuite, deux études spécifiques ont été menées afin d'appréhender l'impact d'un développement fongique sur les propriétés mécaniques des composites PE/fibres de lin.

I. Mise en évidence d'un développement microbien au cours des vieillissements en cycles longs

A l'issu des vieillissements hydro et hygrothermique effectués à 30°C, il a pu être observé un développement de moisissures et de biofilms à la surface des échantillons comme le montre l'exemple sur le composite PE renforcé par 38% en masse de fibres de lin.



Figure 183 - Exemple de développement de moisissures en fin de vieillissement en cycles longs à 30°C et 96% H.R.

Des observations au microscope électronique à balayage sous faible vide ont été réalisées sur les composites vieillis à $96 \pm 3\%$ H.R. à 30° C pendant 2 ans en cycle long (Figure 184).



Figure 184 - Observations au MEBE de la surface des composites: (a) PE ; (b) PE+18% en masse lin ; (c) PE+38% en masse lin ; (d) PE+42% en masse de lin avec A.C.

La surface du PE seul présente principalement des hyphes peu développés. Quelques spores sont également observables. Les composites contenant des fibres de lin présentent des développements de moisissures beaucoup plus importants que le PE seul (Figure 184 b, c et d). En effet, les hyphes sont beaucoup plus allongés et de nombreuses spores en chainette sont observables. Deux types de spores ont pu être distingués sur l'échantillon PE+18% en masse de lin (Figure 185). Un premier type de spores est de forme ovale. Le second type de spores est de forme plus arrondie avec des picots en surface.



Figure 185 - Observation au microscope électronique à balayage de spores à la surface d'un composite PE+18% en masse de lin

Un dénombrement des moisissures ayant pu se développer à la surface de tous les composites a été réalisée sur du milieu PDA (Potatoes Dextrose Agar). Ce dénombrement a permis de mettre en évidence trois morphotypes différents (Figure 186). La souche α est de couleur blanche, duveteuse, légèrement bombée, son diamètre est de l'ordre du centimètre. La souche β est plus petite d'environ 0,5 cm, blanche et bombée. Enfin la souche γ est légèrement rose, filamenteuse et plate.



Figure 186 - Morphotypes rencontrés lors du dénombrement des moisissures situées à la surface des composites

En fin de vieillissement en HR, les composites et le PE sont couverts de deux microorganismes correspondant aux morphotypes α et β . Le morphotype β est largement majoritaire sur le PE seul et le PE renforcé par 18% en masse de lin. Seul le morphotype α est présent sur le composite renforcé par 38% en masse de lin. Les morphotypes α et β sont présents pour moitié chacun sur le composite PE renforcé par 42% en masse de lin avec A.C. En ce qui concerne le vieillissement en immersion, les composites sont principalement recouverts d'un autre morphotype γ .

La concentration en moisissures est plus importante (facteur de 5) en humidité relative qu'en immersion. D'autre part, plus le composite est chargé en fibres de lin plus le nombre de moisissures en surface des éprouvettes est importante et ce en H.R. et en immersion.





Ces moisissures se sont développées au cours des vieillissements réalisés à 30°C pendant 2 ans. Il est donc impossible de différencier l'impact des moisissures et l'impact des conditions hygrothermiques sur les propriétés fonctionnelles des composites au cours du vieillissement. Une étude spécifique a été mise en place afin d'évaluer l'impact des microorganismes sur les propriétés fonctionnelles des composites PE/fibres de lin. De plus, lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'impact du taux de fibres sur la colonisation microbienne. Les composites PE renforcé par 11%, 29%, 38% et 54% en masse de fibres de lin ont été étudié.

II. Etude du vieillissement fongique sur les propriétés fonctionnelles des composites PE/Lin

II.1. Développement microbien à l'issu de 3 mois vieillissement

Afin de déterminer l'impact des moisissures sur les propriétés des composites, des plaques et des éprouvettes de PE+11% ; PE+29%, PE+38% et PE+54% en masse de lin ont été incubées à 30°C et 96±3% H.R. pendant 3 mois dans trois contenants séparés. Dans un premier contenant, les composites sont préalablement nettoyés à l'éthanol (70% v/v) et passés aux UV pendant 30 minutes (conditions dites « stériles). Dans un deuxième contenant, les échantillons sont disposés sans traitement préalables (conditions dites « naturelles »). Enfin dans le dernier contenant, les composites sont inoculés par immersion rapide dans une suspension mère contenant trois types de moisissures s'étant développées dans les solutions de vieillissement physico-chimique (conditions dites « ensemencées »). Un prélèvement d'une plaque et de trois éprouvettes est effectué au bout de 1 et 3 mois. Un dénombrement des micro-organismes, et plus particulièrement des moisissures sur gélose pomme de terre – dextrose (PDA), est réalisée ainsi que des essais de traction afin de mesurer l'impact des micro-organismes sur les propriétés fonctionnelles des matériaux.

Après 1 mois de vieillissement, les surfaces des composites se sont couverts de moisissures (Figure 188 A). Bien que les composites aient été stérilisés, ils ont été contaminés par des moisissures à hauteur de 10³ UFC. cm⁻², et ce quelle que soit la quantité de fibres de lin présente. En ce qui concerne les composites vieillis naturellement et les composites ensemencées, la concentration en moisissures est relativement similaires pour le PE renforcé par 11%, 29% et 38% en masse de lin. Cependant, on observe un facteur 10 entre ces deux conditions pour le PE avec 54% en masse de lin. Dans les conditions naturelles et ensemencées, les composites les plus chargés en fibres de lin présentent la concentration en moisissures la plus importante. On peut noter une relation exponentielle dans les conditions ensemencées entre le nombre de moisissures et le taux de fibres de lin dans le composite (Figure 189).



Figure 188 - Dénombrement sur PDA des moisissures à la surface du PE+11%, PE+29%, PE+38% et PE+54% en masse de lin après 1 mois (A) et 3 mois (B) d'incubation à 96% HR et 30°C en conditions stériles (en bleu), naturelles (en rouge) et ensemencées (en vert).



Figure 189 - Dénombrement (UFC.cm⁻²) en fonction du taux massique de fibres de lin après 1 mois de vieillissement en conditions ensemencées

Après 3 mois de vieillissement, les concentrations en moisissures à la surface des échantillons ont légèrement augmenté quelles que soient les conditions de vieillissement (stériles, naturelles ou ensemencées ; Figure 188 B). L'augmentation est de l'ordre d'un demi à un log. La concentration en moisissures n'a que peu évolué pendant ces deux mois supplémentaires de vieillissement, ceci est surement lié à la charge maximale de micro-organismes possibles sur les matériaux. Il peut s'agir dans ce cas d'un manque de surface spécifique nécessaire au développement des micro-organismes, qui peut s'accompagner d'une accumulation des déchets organiques issus de la biomasse cellulaire (Guillitte,1995).

De plus, il est intéressant de noter que seule la souche C (chapitre II) des trois souches ensemencées a réussi à se développer sur les composites en conditions ensemencées (Figure 190).



Figure 190 - Souche microbienne développée à la surface du PE+11% en masse lin après 3 mois de vieillissement en conditions ensemencées

Les propriétés mécaniques en traction de ces éprouvettes ont ensuite été évaluées. La contrainte et l'allongement à la rupture varient très légèrement pendant le vieillissement (données non présentées). Par contre, des diminutions du module d'Young sont observées après 1 mois (Figure 191 A) et 3 mois (Figure 191 B). Les modules d'Young ne varient pas pour les composites PE+11% et PE+29% en masse de lin après 1 et 3 mois (Figure 191). Par contre, les modules d'Young chutent pour les composites PE+38% et PE+54% en masse de lin pour les vieillissements en conditions naturelles et ensemencées qui présentent une colonisation par des micro-organismes supérieure à 10³ ufc.cm⁻². On observe également une légère diminution du module pour ces composites en conditions stériles.

Les modules d'Young pour le composite PE+38% en masse de lin obtenus dans la cadre du vieillissement hygrothermique en cycle long au bout de 86 jours et des vieillissements microbiologiques au bout de 90 jours (Figure 192) sont proches. Les écart-types obtenus sont de l'ordre de ± 150 MPa n'indiquant pas de différences significatives entre les 4 vieillissements. La moyenne des modules d'Young obtenues en présences de micro-organismes est cependant plus faible laissant suggérer une diminution du module d'Young plus importantes en présence de micro-organismes lorsque leur densité en surface est supérieure à 10^4 ufc.cm⁻².



Figure 191 - Evolution du module d'Young après 1 mois (A) et 3 mois (B) de vieillissement des composites PE+11%, PE+29%, PE+38% et PE+54% en masse de lin en conditions stériles (en rouge), naturelles (en vert) et ensemencées (en mauve). La valeur initiale est donnée en bleu. Moyenne ± écart-types (n=3).



Figure 192 - Evolution du module d'Young après environ 3 mois de vieillissement à 30°C et 96% H.R. (barres bleues) et concentration en moisissures (trait rouge) (UFC.cm⁻²).

Afin de mieux appréhender l'impact des micro-organismes et leur capacité à consommer des constituants, des analyses IRTF sur les plaques de composites ont été réalisées. Ces analyses ont été réalisées en surface afin de mieux apprécier l'éventuelle consommation des constituants des composites par les moisissures. Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande située à 2915 cm⁻¹ (Gulmine et al., 2002).



Figure 193 - Evolution du spectre infrarouge du composite PE renforcé par 38% en masse de fibres de lin après 1 mois et 3 mois de vieillissement en conditions ensemencées

La Figure 193 présente l'analyse IRTF du composite PE+38% en masse de lin initiale puis après 1 mois et 3 mois en conditions ensemencées. Les résultats des analyses IR n'ont pas permis de discriminer l'impact des moisissures sur la composition chimique des composites et non donc pas permis de mettre en évidence quelle fraction des fibres était consommée par les micro-organismes. Aussi il a était réalisé un essai de consommation des fibres de lin seules par les micro-organismes suivi d'une fragmentation des différentes fractions ligno-cellulosiques.

II.2. Evolution de la composition chimique des fibres de lin lors de développement fongique

Treize grammes de fibres de lin ont été incubés avec un mélange de 3 souches de moisissures pendant 14 mois à 30°C et 96 \pm 3% HR. Les fibres ont ensuite été fractionnées selon le protocole décrit dans le chapitre II. A l'issue de cette incubation, la masse totale des fibres n'était plus que de 8,9 g. Il y a donc eu une consommation de 4,1 g des fibres. Les résultats du fractionnement chimique sont présentés dans le Tableau 43 et sont exprimés en pourcentage de la masse initiale des fibres. Globalement, une diminution de 11% du taux de cellulose et une chute de 32% de la lignine à l'avantage des cires et graisses, des pectines et des hémicelluloses est observable.

Tableau 43 - Composition chimique (%) des fibres de lin initiale et après	vieillissement
pendant 14 mois	

Fibres courtes de lin	Cires et graisses	Pectines	Lignine	Hémicelluloses	Cellulose
Initiale (%) (n=2)	2,9 ± 0,4	2 ± 0,3	$4,7 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$	85,4 ± 0,2
Après 14 mois (%)	6,9	3,7	3,2	4,4	76,5

Les micro-organismes ne semblent donc pas consommer tous les constituants de façon homogène. La consommation réelle des différents constituants a été évaluée après normalisation par rapport à la masse initiale de fibres (Tableau 44).

Fibres courtes de lin	Cires et graisses	Pectines	Lignine	Hémicelluloses	Cellulose
Quantité (en g) pour	0,4	0,3	0,7	0,4	12
14g initiale					
Quantité (en g) pour	0,6	0,3	0,3	0,4	6,8
8,9g après 14 mois					
% consommé	Mélange micro- organismes, cires et	0	57	0	43

Tableau 44 - Quantité de chaque constituant dans les fibres de lin initiales et après vieillissement, consommation (en%) des constituants au cours des 14 mois d'incubation

D'après le (Tableau 44), les micro-organismes ont consommé pour plus de la moitié de la lignine et pour 43% la cellulose. Si nous nous intéressons aux spectres IRTF de la lignine et de la cellulose avant et après vieillissement (Figure 194), nous pouvons noter que les fonctions chimiques sont similaires. Ceci n'est pas surprenant si l'on considère la spécificité du protocole d'extraction basé sur l'affinité chimique des solvants utilisés vis-à-vis des molécules extraites.

La dégradation de la cellulose est effectuée grâce à 3 enzymes. La première enzyme entrant en jeu est l'endoglucanase qui vient couper les chaînes de cellulose dans les régions amorphes (Malherbe et Cloete, 2002). Ainsi, plusieurs auteurs (Puri et al., 1984; Hall et al., 2010) ont observé une augmentation du taux de cristallinité lors de la dégradation de la cellulose pour la biomasse du fait de la consommation de la phase amorphe. Les spectres IR ne permettent pas d'apprécier la cristallinité de la cellulose, aussi il serait intéressant de pouvoir évaluer les modifications du taux de cristallinité des fibres située en surface des composites.

Les observations réalisées sur les composites en fin de vieillissement hygro- et hydrothermique ainsi que ces deux premières études microbiennes ont permis de mettre en évidence que les moisissures étaient capables de se développer sur les composites contenant de fibres de lin. Les moisissures sur le PE seul ne sont pas à même de bien croître. D'autre part, plus les composites contiennent des fibres, plus les micro-organismes présents sont nombreux. Les micro-organismes semblent consommer et/ou dégrader préférentiellement la lignine et la cellulose. A l'issue de ces expériences, l'impact réel des micro-organismes sur les propriétés fonctionnelles n'a pas pu être établi, nous avons donc réalisé une nouvelle étude d'une durée de 6 mois dans les mêmes conditions, à savoir conditions stériles, naturelles et ensemencées. Les composites ont été incubés à 30° C et $96 \pm 3\%$ H.R.



Figure 194 - Spectres IRTF-ATR des fractions de cellulose et de lignine extraite avant et après vieillissement en conditions ensmencées pendant 14 mois

II.3. Impact du développement microbien à l'issu de 6 mois de vieillissement

Des observations (Figure 195) au microscope électronique à balayage en mode faible vide ont été effectuées sans métallisation préalable. Il apparait que les moisissures se développent très mal sur le PE. Les moisissures sont sous formes d'hyphes de petites tailles. Les moisissures ne sont donc pas capables de puiser suffisamment de nutriments du PE seul ce qui est en accord avec la littérature (Satlewal et al., 2007; Wiles et Scott, 2006).



Figure 195 - Evolution de la morphologie du PE seul après 6 mois de vieillissement en conditions: (A) stériles, (B) naturelles, (C) ensemencées (x3000)

En ce qui concerne les composites contenant des fibres de lin, le développement des moisissures est beaucoup plus marqué (Figure 196). Les hyphes sont beaucoup plus développés que sur le PE seul et des spores sont visibles. De plus, des structures en micro-champignons sont observables (Figure 197).



Figure 196 - Observations MEBE (1600x) montrant l'évolution de l'état de surface des composites après 6 mois de vieillissements aux différentes conditions. (A) : PE+11%lin; (B): PE+29%lin; (C): PE+38%lin



Figure 197 - développement des moisissures à la surface des composites après 6 mois de vieillissement en conditions: (A) stériles, (B) naturelles, (C) ensemencées (différents grossissement, x1600, x800, x3000)

Après 6 mois de vieillissement en conditions stériles, bien que des hyphes et des spores aient été observés au MEBE, aucune moisissure sur le milieu PDA ne s'est développée à l'exception du PE+11% en masse de lin. La concentration en micro-organismes en conditions naturelles et en conditions ensemencées est la même quel que soit le composite. Les moisissures se sont moins bien développées que lors de la précédente expérience.



Figure 198 - Dénombrement (UFC.cm⁻²) en fonction du taux massique de fibres de lin après 6 mois de vieillissement en conditions ensemencées

Une des souches développées sur PDA a pu être observée au microscope optique après coloration au bleu de coton (Figure 199). Cette souche pourrait-être *Aspergillus*. En effet, ces moisissures possèdent une tête conidienne (Samson et al. 2014). La présence de ce genre de moisissures n'est pas très surprenante. En effet, *Aspergillus* est connu pour être un genre fréquemment rencontré dans l'air intérieur et après des infiltrations d'eau dans les murs des bâtiments (Visagie et al., 2014).



Figure 199 - Identification d'une espèce : forme d'Aspergillus

De plus, la présence de *Penicillium* a également pu être mis en évidence grâce à leur organisation en forme de pinceaux (Samson et al., 2014) (Figure 200).



Figure 200 - Observation des pinceaux de *Penicillium sp.* sur un composite PE+29% en masse de lin: (A) en conditions ensemencées ; (B) en conditions naturelles

Le développement de ces moisissures est préoccupant car il est associé à des problèmes de santé se manifestant chez les occupants. Plusieurs études et revues (Douwes et al., 2003; Garrett et al., 1998; Platt et al., 1989; Samson et al. 2014; Visagie et al., 2014) ont porté sur le lien entre les logements humides et l'apparition des symptômes d'infection notamment chez les enfants. Les symptômes respiratoires et la déficience de la fonction pulmonaire sont les plus largement rencontrés. Garret et al. (1998) ont tenté d'identifier les associations possibles entre l'humidité du foyer, le niveau de spores fongiques aéroportés et les résultats de santé chez les enfants. L'étude a été menée en Australie sur 80 foyers comprenant 148 enfants âgés entre 7 et 14 ans, les échantillons de spores fongiques aéroportés totaux et viables ont été collectés dans les chambres à coucher, le séjour, la cuisine et à l'extérieur. Les résultats obtenus montrent des concentrations importantes de spores fongiques

en rapport avec l'odeur de moisi, l'intrusion d'eau, la forte humidité intérieure, une ventilation limitée à travers des fenêtres ouvertes, peu de hottes aspirantes et un échec à supprimer la croissance intérieure des moisissures. Selon les auteurs, l'exposition au *Penicillium* est un facteur à risque pour l'asthme alors que l'exposition à *Aspergillus* est un facteur à risque pour la dermatite atopique chez les enfants, qui est la prédisposition génétique au développement cumulé d'allergies courantes.

Si maintenant nous nous focalisons sur les propriétés mécaniques des composites après ces six mois de vieillissement (Figure 201), les modules d'Young ne sont pas affectés par les vieillissements pour le PE seul, le PE renforcé par 11% et 29% en masse de lin quelles que soient les conditions. Le PE+38% en masse de lin voit son module d'Young diminuer de plus de 30% après 6 mois en conditions humides. La diminution du module d'Young semble plus liée aux conditions hygro-thermiques qu'à la présence de moisissures.



Figure 201 - Evolution du Module d'Young des composites après 6 mois de vieilissement aux trois conditions stériles, naturelles et ensemencées

Ainsi ce vieillissement fongique de 6 mois ne semble pas avoir affecté les propriétés mécaniques des composites PE seul, PE+11% et PE+29% en masse de lin. Seul le PE+38% en masse de lin subit une chute de son module d'Young, chute attribuée principalement aux conditions d'humidité plutôt qu'au développement microbien. Comparés aux résultats sur les trois mois, où la colonisation microbienne est plus importante (presque 10^6 UFC.cm⁻²) et la chute de module est plus prononcée, les évolutions après 6 mois peuvent être ainsi associée à une colonisation microbienne moins importante (inférieure à 10^5 UFC.cm⁻²) que lors des essais à 3 mois.

Conclusion

Très peu d'études traitent de l'impact des moisissures sur les propriétés fonctionnelles des matériaux bio-sourcés. Ainsi, cette première étude a permis de souligner que la présence

de fibres ligno-cellulosiques permettait le développement de moisissures lorsque les conditions en humidité sont importantes. Cultivées sur des fibres de lin, ces moisissures ont principalement consommé de la lignine et de la cellulose comme source de carbone pour se développer. La facilité de croissance des micro-organismes sur ce type de matériaux pose de nombreuses questions vis-à-vis de la santé publique et plus particulièrement pour les habitants ou utilisateurs des bâtiments. De plus, *Penicillium* et *Aspergillus* ont pu être observés lors des différents vieillissements.

Bien que les micro-organismes utilisent la cellulose et la lignine présentes dans les fibres de lin pour se développer, les propriétés mécaniques des composites n'en sont pas modifiés. Les modifications observées sont principalement liées à la présence d'eau. Dans les conditions de croissance des micro-organismes capables de dégrader de la matière ligno-cellulosique, c'est-à-dire pour des températures de 15 à 40°C, les composites biosourcés ne subissent pas de dégradations comme indiqué dans le chapitre précédent.

Dans les essais réalisés à 3 mois, la colonisation fongique était importante et a entraîné une chute de module d'Young alors que dans le 2^{ème} essai pendant 6 mois où la colonisation était moins importante, peu de variation de module est constatée. Même si ces résultats doivent être confirmés, il semblerait qu'à l'issue des expériences menées pendant 6 mois le dévelopement des micro-organismes n'a pas influencé la durabilité des composites PE/fibres de lin. Cependant leur développement pourrait engendrer des problèmes respiratoires pour les occupants. A noter que leur développement n'est possible qu'en présence d'eau libre à la surface des matériaux.

Références

Douwes J., Thorne P., Pearce N., Heederik D., Revue: Bioaerosol Health Effects And Exposure Assessment: Progress And Prospects. The Annals Of Occupational Hygiene 47 (2003) 187–200.

Garrett M.H., Rayment P.R., Hooper M.A., Abramson M. J., Hooper B.M., Indoor Airbone Fungal Spores, House Dampness And Associations With Environmental Factors And Repiratory Health. Chilren, Clinical And Experimental Allergy 28 (1998) 459–467.

Guillitte O., Bioreceptivity: A New Concept For Building Ecology Studies. The Science Of The Total Environment 167(1995) 215–220.

Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L., Polyethylene Characterization By Ftir. Polymer Testing 21 (2002) 557–563.

Hall M., Bansal P., Lee J.H., Realff M.J., Bommarius A.S., Cellulose Crystallinity- A Key Predictor Of The Enzymatic Hydrolysis Rate. FEBS Journal 277 (2010) 1571–1582.

Malherbe S., Cloete T.E., Review: Lignocellulose Biodegradation: Fundamentals And Applications. Environmental Science and Biotechnology 1 (2002) 105–114.

Platt S.D., Martin C.J., Hunt S.M., Lewis C.W., Damp Housing, Mould Growth, And Symptomatic Health State. British Medical Journal 298 (1989) 1673–1678.

Puri V.P.,Effect Of Crystallinity And Degree Of Polymerization Of Cellulose On Enzymatic Saccharification. Biotechnology And Bioengineering 26 (1984) 1219–1222.

Samson R.A., Visagie C.M., Houbraken J., Hong S. B., Hubka V., Klaassen C.H.W., Perrone G., Seifert K.A., Susca A., Tanney J.B., Varga J., Kocsu S., Szigeti G., Yaguchi T., Frisvad J.C., Phylogeny, identification and nomenclature of the genus Aspergillus. STUDIES IN MYCOLOGY 78 (2014)141–173.

Satlewal A., Soni R., Zaidi M., Shouche Y., Goel R., Comparative Biodegradation Of HDPE And LDPE Using An Indigenously Developed Microbial Consortium. Journal Of Microbiology And Biotechnology 18 (2007) 477–482.

Visagie C.M., Hirooka Y., Tanney J.B., Whitfield E., Mwange K., Meijer M., Amend A.S., Seifert K.A., Samson R.A., Aspergillus, Penicillium and Talaromyces isolated from house dust samples collected around the world. Studies in Mycology 78 (2014) 163–139.

Wiles D.M., Scott G., Polyolefins With Controlled Environmental Degradability. Polymer Degradation And Stability 91 (2006) 1581–1592.

Conclusion & perspectives

Les travaux présentés dans cette étude ont pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension des effets du vieillissement hydro et hygrothermique sur les propriétés multiéchelles des composites biosourcés. En effet, la durabilité de ces matériaux au sens de la pérennité des performances doit répondre aux conditions d'application envisagée. Ceci est d'autant plus problématique du fait de la forte sensibilité des fibres naturelles aux environnements humides. Des évolutions de propriétés suite à une exposition prolongée des matériaux à ce type de milieu ont été décrites dans la littérature et s'accordent sur la présence de modifications de nature physique, chimique et physico-chimique. Toutefois, les couplages hydro/hygro-thermique et leurs effets sur les caractéristiques multi-échelles de ces composites ne sont que très peu abordés. Par ailleurs, l'interaction entre ces matériaux et les micro-organismes est incontournable en conditions de service du fait de la présence des facteurs d'optimisation de la croissance des micro-organismes (température, humidité et nutriments). L'absence de connaissance de l'évolution des propriétés de ces matériaux dans le temps dans des conditions réelles d'utilisation constitue encore un frein à leur développement industriel.

En partant de ce constat, cette étude s'est attachée à analyser l'évolution des paramètres cinétiques, physico-chimiques et mécaniques en conditions d'immersion dans l'eau et d'humidité relative élevée ainsi qu'en fonction de la température. La réversibilité des propriétés après séchage a été évaluée. Il a également été mis en évidence un développement microbien.

Dans une première partie, les différentes caractéristiques du polyéthylène, des fibres courtes de lin et des composites associés ont été étudiées de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique, ce qui a permis de déterminer les caractéristiques initiales des matériaux et de mieux appréhender l'influence aussi bien du taux de fibres que d'une modification de l'interface par greffage d'un anhydride maléique sur les caractéristiques multi-échelles et les propriétés mécaniques. A l'échelle moléculaire, la structure chimique du polyéthylène (PE), des fibres de lin et des composites étudiés par IRTF-ATR a été déterminée. Ainsi, une augmentation de la quantité d'eau avec le taux de fibre présent dans les composites a pu être constatée. La présence de l'anhydride maléique en tant qu'agent comptabilisant a permis de pallier partiellement à cet effet du taux de fibres. Par mesure du temps d'induction à l'oxydation, il a aussi été montré que les fibres de lin permettent aux composites d'acquérir une meilleure stabilité oxydative du fait de la présence de la lignine agissant comme un antioxydant primaire. L'analyse des propriétés de ces matériaux à l'échelle microstructurale a ensuite été réalisée. Il a été constaté que l'ajout des fibres s'accompagne par une diminution du taux de cristallinité du PE dans le composite, cet aspect est légèrement contrebalancé par la présence de l'anhydride maléique du fait de l'amélioration des interactions entre fibres et matrice. A l'échelle macroscopique, les propriétés mécaniques des composites, notamment en terme de rigidité et résistance, s'améliorent du fait de l'ajout des fibres de lin, cet aspect est principalement lié à la présence de la cellulose ayant un module très élevé mais également en raison de l'augmentation de l'état de séparation des fibres, ceci a été quantifié par des observations microscopiques. Ainsi, l'utilisation des fibres courtes de lin pour le renforcement des matériaux composites à matrice polyéthylène semble être une solution intéressante pour obtenir de meilleures performances mécaniques.

Dans la deuxième partie de cette étude, la réversibilité des évolutions des propriétés des composites en présence de l'eau (immersion et 96% H.R.) à différentes températures (30 et 80°C) a été analysée lors de cycles humidification/séchage. Dans un premier temps, l'évolution des paramètres cinétiques de prise de masse a permis de montrer que la prise de masse à saturation des composites est favorisé par un taux élevé de fibres et que la diffusion des molécules d'eau est un phénomène thermiquement activé. Il a également été montré que l'anhydride maléique rajouté à 1% en masse permet de limiter légèrement la prise de masse à saturation et le coefficient de diffusion. Les évolutions cinétiques des composites sont soit réversibles soit irréversibles après séchage en fonction des caractéristiques du composite et de la température de vieillissement. Afin de comprendre l'origine de ces irréversibilités, des analyses IRTF-ATR ont été effectuées sur les solutions de vieillissement. Elles ont révélé une dissolution partielle des fractions hydrosolubles des fibres, suggérant la présence de phénomènes d'hydrolyse avec ou sans extraction. Ces évolutions des prises ou perte de masse ont permis de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans les évolutions des coefficients de diffusion entre deux absorptions. Celles-ci seraient liées à la proportion de deux effets antagonistes :

- L'eau peut exercer une action physique se traduisant par un lessivage ou extraction des fractions de fibres. Il en découle une augmentation du volume libre résultant des extractions qui engendrerait une hausse de la diffusion de l'eau.
- L'eau pourrait hydrolyser certains composants des fibres ou les fonctions ester de l'anhydride maléique, cette action chimique augmenterait l'hydrophilie du matériau ce qui ralentirait la diffusion de l'eau du fait des fortes interactions entre les groupements hydrophiles et l'eau.

Il est important de souligner que malgré ces phénomènes d'extraction, la stabilité oxydative du PE dans les composites semble être peu influencée par le vieillissement du fait de la présence des antioxydants naturels en quantité résiduelle.

Dans un second temps, la réversibilité des évolutions mécaniques induites par le vieillissement a été étudiée. D'abord, il a été constaté que tous les composites présentent une chute de module du fait de leur exposition dans un environnement humide. Le comportement des composites après séchage a permis ainsi d'identifier si les mécanismes de vieillissement sont de nature réversibles ou non réversibles. Ainsi, la chute réversible du module à 30°C aurait pour cause l'effet plastifiant des molécules d'eau induisant une baisse de la rigidité des microfibrilles de cellulose. Ces chutes peuvent toutefois être non réversibles du fait des phénomènes d'hydrolyse et d'extraction mis en évidence par des analyses gravimétriques et physico-chimiques mais également en raison d'un développement microbien révélé par des observations microscopiques dans ces conditions de vieillissement. A 80°C, les chutes de module révèlent un effet non négligeable du taux de fibres sur la réversibilité des évolutions de module. Ainsi, les chutes de modules sont non réversibles pour le composite renforcé par 38% en fibres du fait de l'accentuation des phénomènes d'hydrolyse et d'extraction à cette température alors que les composites les moins chargés (18% en masse de fibres) semblent être moins dégradés.

En troisième partie, l'impact du développement microbien sur les propriétés fonctionnelles des matériaux bio-sourcés a été étudié. Dans un premier temps, il a été constaté que la présence de fibres de lin est un facteur favorisant le développement de moisissures à 30°C et en humidité relative élevée (96% H.R.). Il a également été constaté que ces moisissures consommeraient préférentiellement la lignine et la cellulose des fibres. A l'échelle du composite, deux genres de moisissures ayant pu se développer à la surface des matériaux ont pu être identifiées, il s'agit de *Penicillium* et *Aspergillus*. Toutefois, la consommation de matière ligno-cellulosique ne semble pas avoir impacté les propriétés mécaniques des matériaux composites, et les chutes de modules seraient principalement associées à des phénomènes de plastification. Cependant, le développement des micro-organismes pourrait engendrer des problèmes sanitaires.

Les résultats présentés ont permis de quantifier l'impact du vieillissement hydro et hygrothermique sur les composites étudiés, en tentant de se rapprocher au mieux des conditions. Toutefois, certains aspects méritent d'être approfondis ou étudiés. D'abord, l'influence du procédé de mise en œuvre sur la morphologie et l'orientation des renforts dans le composite est un facteur important dans l'étude du vieillissement des composites, la connaissance des premières étapes de transformation du lin, des conditions de rouissage et d'entreposage des matériaux sont d'une importance majeure. De plus, l'étude du vieillissement des fibres ligno-cellulosiques mérite d'être étudié pour mieux comprendre leur évolution multi-échelle dans ces conditions de vieillissement et de vérifier si les évolutions mécaniques observées lors de cette étude sont comme proposé, liées à des modifications microstructurales des microfibrilles de cellulose. Par ailleurs, la quantification de l'influence des contraintes mécaniques sur les cinétiques d'absorption s'avère être essentielle pour mieux simuler les conditions réelles d'application, ceci permettrait d'évaluer le couplage fort entre contraintes et diffusion. Il est également possible d'envisager des vieillissements en cycles d'absorption /séchage courts type jour /nuit afin d'accentuer les phénomènes de dégradation et d'estimer la perte de cohésion entre fibres et matrice. L'analyse de la réponse de ce type de matériau en fluage et en fatigue mérite également une attention particulière.

D'un point de vue industriel, il a été constaté lors de cette étude que l'interface modifié par l'ajout de l'anhydride maléique greffé au polyéthylène à hauteur de 1% en masse n'a permis de pallier que très légèrement aux chutes de propriétés fonctionnelles et des évolutions cinétiques irréversibles ont été également mises en évidence. Le vieillissement dans ces conditions semble ne pas avoir empêché une dégradation partielle de l'anhydride maléique aux plus longs temps de vieillissement. Dans ce sens, il est possible d'envisager des voies de traitement de l'interface plus adaptés aux conditions d'utilisation et de manière à ce que ces agents résistent au mieux aux phénomènes d'hydrolyse. Cependant, il faut veiller à ce que ces traitements ne mettent pas en cause l'intérêt environnemental de ces matériaux.

En appréciation finale, ces composites présentent des évolutions de propriétés non négligeables. Des optimisations notamment de formulation et de mise en œuvre restent encore à surmonter pour concilier l'aspect biosourcé aux performances recherchées.

Annexes

Annexe 1 - Principales bandes d'absorption des fibres de lin et leur attribution

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Groupement fonctionnel et vibration	Composé	Références
3310	O-H lié (cisaillement)	Eau Polysaccharides : cellulose ou hémicelluloses	Le Troedec (2009) ; Célino et al., (2014)
2914	-CH ₂ -élongation asymétrique	Polysaccharides : cellulose et hémicelluloses	Do Thi (2011)
2849	-CH ₂ -élongation symétrique	Polysaccharides, Cires	Célino et al., (2014)
1730	C=O élongation aliphatique ou α, β-insaturé	Acide carboxylique : pectines Groupement ester : cires Xylanes : hémicelluloses	Célino et al., (2014) Do Thi (2011)
1632	O-H vibration de flexion	Eau	Célino et al., (2014) ; Olsson et Salmen (2004)
1595	C-O élongation	Liaison C-O-C de l'acide urnonique-Rhamnose : Pectines. Lignine.	Célino et al., (2014) ;
1514	C-C	lignine	Shen, (2008)
1469	-CH ₂ -déformation de flexion dans le plan.	lignine	Shen, (2008) Del Rio (2007)
1419	C-H déformation dans le plan, vibration aromatique, vibration COO ⁻	Acide carboxylique : Pectines. Lignine, Hémicelluloses,	Célino et al.,(2014) ; Le Troedec (2009) ; Olsson (2004) ; Do Thi (2011)
1375	-CH ₂ élongation symétrique.	Polysaccharide : cellulose et hémicelluloses Cellulose cristalline	Célino et al., (2014) ; Kavkler et al., (2011)
1335-1315	C _{aromatique} -O Agitation hors plan des liaisons CH ₂	Xylane : hémicelluloses chaines carbonées de la cellulose et de l'hémicelluloses	Célino et al., (2014)
1275	Etirement COO	lignine	Célino et al., (2014) ; Del Rio (2007)
1240	C-O déformation de groupement acétyle. C-O-C étirement	Xylanes des hémicelluloses, pectines, unités syringyle :lignine	Le Troedec (2009) ; Célino et al., (2014) ; Do Thi (2011)

1211	C-O étirement	Phénols : lignine	Yang et al., (2007)
1198	C-0	lignine	Shen, (2008)
1157	C-O-C déformation antisymétrique	cellulose, hémicelluloses	Do Thi (2011) ; Le Troedec (2009). Célino et al., (2014)
1104	Liaison O-H de groupement C-OH Vibration des liaisons glycosidiques C-O-C	Hémicelluloses, cellulose, lignine	Yang et al., (2007). Graside et Wyeth (2003)
1053	C-O élongation et déformation du C-OH	Ethanol dans la cellulose	Yang et al., (2007) ; Shen, (2008)
895	Vibration des liaisons glycosidiques C-O-C	cellulose, caractéristique de vibration des liaisons β	Le Troedec (2009) ; Sawpan et Fennyhough., (2011)
804	Mode pas bien défini mais attribué au glucomannane de l'hémicelluloses		Marchessault et al., (1960)
720	O-H Trois CH ₂	$\begin{array}{c} \text{Cellulose I}_{\beta} \\ \text{Cires} \end{array}$	Elenga (2006) ; Ilharco et al., (1997)
670	C-OH déformation dans le plan	Cellulose	Le Troedec et al. (2008); Le Troedec, (2009)

Annexe 2





(a)







Figure 1- Estimation du module des composites par une loi de mélange (a), par la loi de Hirsch (b) et par Halpin Tsai (c)

Résumé

L'utilisation des composites biosourcés dans des applications extérieures pour le génie civil pose le problème de leur durabilité dans les conditions d'utilisation, en raison de la forte hydrophilie des fibres naturelles. En effet, le comportement de ces composites en présence d'eau et d'humidité ou face aux contraintes thermiques et agressions biologiques est mal connu. L'objectif de cette thèse est d'étudier, par des analyses multi-échelles, la réversibilité des évolutions des propriétés de composites à matrice polyéthylène renforcée par des fibres courtes de lin. Pour ce faire, des cycles humidification/séchage ont été réalisés lors de vieillissement hydro et hygrothermiques, à 30 et 80°C. L'influence du taux de fibres et de la qualité de l'interface sur l'évolution de ces propriétés a été évaluée. De même, une étude de l'impact du développement microbien sur les composites a été réalisée pendant 6 mois. Après une caractérisation initiale des matériaux, les évolutions des caractéristiques cinétiques de coefficients de diffusion et de prise de masse au cours des vieillissements ont été évaluées. Ainsi, deux phénomènes antagonistes semblent gouverner l'évolution du coefficient de diffusion des composites. Dans un second temps, la caractérisation mécanique de ces composites au cours du vieillissement a permis d'identifier les phénomènes mis en jeu. Les évolutions du module mécanique à 30°C sont réversibles après séchage et sont attribuées à une plastification des microfibrilles de cellulose. Ces chutes s'accentuent et deviennent irréversibles à 80°C, mettant en évidence des dégradations plus importantes des matériaux. Dans un troisième temps, le phénomène de dégradation biologique de ces matériaux a été étudié. Il a été vérifié que les microorganismes sont responsables de consommation sélective de composants de fibres de lin et que leur croissance est favorisée par le taux de fibres dans le composite.

Mots-clés : durabilité, composites, biosourcé, vieillissement, micro-organismes

Abstract

The use of bio-based composites in outdoor applications for civil engineering raises the issue of their sustainability in service. This is mainly due to the highly hydrophilic character of natural fibers. Indeed, the behavior of these composites in a wet environment or under thermal and biological constraints is not well known. The main objective of this study is to get a better understanding of the reversibility of bio-based composites properties. Therefore, wetting/ drying cycles were performed on polyethylene/short flax fibre composites under hydro and hygrothermal ageing at 30 and 80°C. The influence of the fiber content and the interface quality on the mechanical properties was monitored. Moreover, a 6 months study of a microbial growth impact on these composites was carried out. A characterization of the non-aged materials was conducted first. Then, the kinetic parameters such as the water diffusion coefficient and the weight changes due to ageing were determined. Two competing mechanisms seem to affect the diffusion coefficient. The mechanical characterization of these composites during aging has enabled the identification of the aging mechanisms. Changes in the mechanical modulus at 30°C were mostly reversible after a drying cycle and were associated with a plasticizing effect of the water molecules on the cellulose microfibrils. The property losses increase and become irreversible at 80°C, which indicates a higher degradation of the composites. Finally, the biological degradation of these materials has been studied. It was verified that selective consumption of flax fiber components by microorganisms occurs, and that their growth is favored by the fiber content in the composite.

Key-words: durability, composite, bio-based, ageing, microorganisms