



**HAL**  
open science

# Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin

Matthias Rouch

► **To cite this version:**

Matthias Rouch. Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin. Matériaux. Normandie Université, 2018. Français. NNT: 2018NORMC210 . tel-01842261

**HAL Id: tel-01842261**

**<https://theses.hal.science/tel-01842261>**

Submitted on 18 Jul 2018

**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.



Normandie Université

## THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Chimie

Préparée au sein de l'ENSICAEN et de l'UNICAEN

# Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin

Présentée et soutenue par  
**Matthias ROUCH**

Thèse soutenue publiquement le 19 avril 2018  
devant le jury composé de

M. Peter DAVIES	Chargé de Recherche HDR, IFREMER Brest	Rapporteur
M. Laurent GUILLAUMAT	Professeur des Universités, ENSAM Angers	Rapporteur
Mme Annette ROY	Expert technique, RESCOLL Rochefort	Examineur
M. Joël BRÉARD	Professeur des Universités, Université du Havre Normandie	Examineur
M. Christophe BALEY	Professeur des Universités, Université de Bretagne-Sud	Examineur
M. Frédéric JACQUEMIN	Professeur des Universités, Université de Nantes	Examineur
M. Moussa GOMINA	Chargé de Recherche CNRS, Dr ès Sciences Physiques, ENSICAEN	Directeur de thèse

Thèse dirigée par M. GOMINA Moussa, laboratoire CRISMAT, UMR6508 CNRS

M. Davy DURIATTI

Dr Ing. Recherche & Développement, Groupe DEPESTELE, Bourguébus (14)

Invité











## Remerciements

Je voudrais avant tout remercier Messieurs Peter Davies et Laurent Guillaumat pour avoir accepté de juger mes travaux, ainsi que Messieurs Frédéric Jacquemin, Christophe Baley et Joël Bréard pour avoir bien voulu participer au jury de ma thèse.

Je tiens ensuite à remercier Monsieur Moussa Gomina, directeur de thèse, et Madame Annette Roy, co-encadrante, pour m'avoir accueilli respectivement au sein de l'Équipe Structure et Comportement Thermomécanique des Matériaux du CRISMAT et du laboratoire RESCOLL. Leur grande disponibilité, leur longue expérience et leurs judicieux conseils m'ont permis de mener à bien ces travaux de thèse dans des conditions favorables.

Je remercie le groupe DEPESTELE, partenaire industriel, et tout particulièrement Davy Duriatti, pour son savoir-faire, ses connaissances, ses conseils et sa disponibilité constante tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie l'organisation ANRT pour le soutien financier de cette thèse CIFRE qui sans ce financement, n'aurait pu avoir lieu.

Je tiens à remercier fortement le laboratoire RESCOLL, anciennement CRITT Matériaux du Poitou-Charentes, qui m'a offert l'opportunité de réaliser cette thèse au sein de ses laboratoires. Un grand merci à Gaëlle Alise qui m'a fait confiance, m'a appuyé, m'a conseillé et m'a permis de réaliser cette thèse qui sans elle, n'aurait pas eu lieu. Merci grandement Gaëlle.

Merci également à tout le personnel de RESCOLL pour leur accueil, leur bonne humeur, leur conseil et tout particulièrement à Sébastien Papin qui m'a énormément conseillé tout au long de ces trois années, à Florent Cerdan, Clément Audibert et Clément Fleuret, tous trois thésards, qui m'ont épaulé, soutenu et permis de discuter, de partager sur les divers résultats et analyses obtenus. Merci pour les nombreux bons moments et fous rires que l'on a pu partager tous ensemble.

Enfin merci à mes proches et à ma compagne qui n'ont jamais manqué de me soutenir et de m'encourager dans les moments difficiles.

## Sommaire

Remerciements.....	5
Introduction générale .....	9
Chapitre I : Etude bibliographique.....	13
I.1. Introduction .....	13
I.2. Matériaux composites renforcés par des fibres végétales.....	13
I.2.1. Les fibres de lin.....	13
I.2.2. La matrice polymère polyester insaturée .....	35
I.2.3. Le composite lin/polyester insaturé.....	37
I.3. Vieillissement hydrothermique des matériaux polymères.....	38
I.3.1. Généralités.....	38
I.3.2. Méthodologie d'étude du vieillissement .....	38
I.3.3. Mécanismes de vieillissement hydrothermique .....	39
I.3.4. Cinétiques de diffusion .....	46
I.4. Durabilité des matériaux composites.....	50
I.4.1. Durabilité des fibres de lin .....	50
I.4.2. Durabilité du polymère massif : polyester insaturé .....	56
I.4.3. Durabilité des composites.....	58
I.5. Discussion .....	62
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales .....	65
II.1. Présentation des matériaux utilisés .....	65
II.1.1. Les fibres de lin.....	65
II.1.2. La matrice polymère .....	66
II.1.3. Le composite associé .....	67
II.2. Échantillonnage et essais de vieillissement.....	68
II.2.1. Préparation des échantillons .....	68
II.2.2. Dispositifs et conditions de vieillissement .....	73
II.2.3. Dispositif et conditions de vieillissement naturel .....	76
II.3. Caractérisation du comportement en vieillissement .....	78
II.3.1. Suivi de la cinétique de sorption .....	78
II.3.2. Observations morphologiques.....	82
II.3.3. Caractérisation mécanique .....	84
Chapitre III : Étude de sorption en eau .....	89
III.1. Les fibres de lin .....	89
III.1.1. Isothermes de sorption/désorption .....	89
III.1.2. Influence du temps de séchage sur les isothermes de sorption .....	93
III.1.3. Influence d'un cyclage en humidité.....	97
III.2. Le polymère massif.....	102
III.2.1. Sorption en eau .....	102
III.2.2. Gonflement induit .....	105
III.3. Cinétiques de sorption du composite .....	109
III.3.1. Prise en masse .....	109

III.3.2. Gonflement induit .....	114
III.4. Influence des fibres sur le comportement du composite.....	129
III.4.1. Contribution des constituants.....	129
III.4.2. Comportements des fibres enrobées dans la matrice ou non .....	131
Chapitre IV : Vieillissement des constituants .....	133
IV.1. Vieillissement accéléré des mèches de fibres de lin .....	133
IV.1.1. Etat de référence.....	133
IV.1.2. Mécanismes de dégradation.....	138
IV.1.3. Conséquences sur les propriétés mécaniques des mèches, $l_0 = 20$ mm .....	146
IV.1.4. Corrélation entre les différents vieillissements hydriques.....	153
IV.2. Vieillissement accéléré du polymère massif polyester insaturé.....	158
IV.2.1. Aspect visuel .....	158
IV.2.2. Evolution des propriétés mécaniques .....	158
IV.3. Vieillissement naturel.....	162
IV.3.1. Les mèches de fibres de lin.....	162
IV.3.2. Le polymère massif.....	169
Chapitre V : Vieillissements du composite .....	173
V.1. Vieillissements accélérés.....	173
V.1.1. Etat de référence.....	173
V.1.2. Mécanismes de dégradation.....	176
V.1.3. Évolution des propriétés mécaniques .....	179
V.1.4. Influence des constituants sur les propriétés mécaniques .....	190
V.2. Vieillissement naturel.....	194
V.2.1. Mécanismes de dégradation.....	194
V.2.2. Evolution des propriétés mécaniques .....	197
V.2.3. Influence des constituants.....	199
V.3. Corrélation entre les vieillissements accélérés et naturel .....	202
V.3.1. Corrélation entre les mécanismes de dégradation .....	202
V.3.2. Corrélation entre l'évolution des propriétés mécaniques.....	204
V.3.3. Discussion .....	206
Conclusion générale.....	210
Références bibliographiques.....	213



## Introduction générale

L'allègement des structures revêt une grande importance dans le contexte actuel de recherche de performances, notamment dans les domaines du transport, du nautisme et des sports & loisirs. En effet, il s'accompagne de réductions de la consommation d'énergie et des rejets de gaz à effet de serre. L'apparition des matériaux composites dans les années 1940 a permis effectivement des allègements conséquents des structures jadis faites d'alliages métalliques. Cependant, la fabrication des matières premières issues du pétrole et de ressources non-renouvelables (résines et fibres) demande une énorme quantité d'énergie. De nos jours, les nouvelles législations environnementales forcent les industriels à réduire davantage les impacts environnementaux liés à l'exploitation et à l'emploi de ces matières.

Afin de répondre à ces obligations, certainement encore insuffisantes pour lutter efficacement contre le réchauffement climatique, les industriels s'intéressent de plus en plus à la biomasse, que ce soit dans le domaine de la chimie, de l'énergie ou encore des matériaux. L'usage de fibres naturelles, dont le savoir-faire est maîtrisé par l'Homme depuis des décennies, fait son apparition en tant que renfort dans les matériaux polymères. Depuis quelques années, leur utilisation pour l'élaboration de matériaux composites progresse rapidement, offrant ainsi diverses possibilités en tant que structures, formes, propriétés, réduction de masse. De plus, elles offrent la garantie d'une origine européenne et renouvelable puisque les fibres végétales les plus utilisées (fibres de lin et de chanvre) sont cultivées en Europe. En particulier, le lin est une plante dont la culture est très développée en France. La France est le premier producteur mondial de fibres de lin, tant en quantité qu'en qualité.

Depuis l'essor des matériaux composites à renfort de fibres végétales, la plupart des réserves soulevées concernent le vieillissement et leur durée de vie dans un environnement donné. Si les études à leur sujet se multiplient de plus en plus, il n'en reste pas moins que les connaissances sur leurs comportements mécanique et au vieillissement restent de nos jours insuffisantes. Les travaux actuels permettent de bien appréhender le comportement des composites biosourcés à court terme ; cependant, il n'existe que très peu de données sur leur comportement à long terme en fonction de leurs conditions d'utilisation. Pourtant, cette problématique est un verrou majeur, qu'il est important de lever afin de permettre d'envisager une utilisation à plus grande échelle.

L'étude du vieillissement des éco-matériaux vise à accroître leurs utilisations en répondant à ces questions auprès des industriels. De plus en plus de pièces sont fabriquées avec ce type de matériau et sont soumises à des vieillissements accélérés en température, humidité et UV afin de pouvoir prédire leur durée de vie. Cependant, actuellement, les vieillissements accélérés utilisés pour ces matériaux sont les mêmes que ceux mis en place pour des matériaux composites à renforts synthétiques. La principale question qui se pose alors, est de savoir si ces tests de vieillissement accéléré sont représentatifs des mécanismes de dégradations des composites biosourcés incorporant ces fibres végétales très sensible aux agressions extérieures (humidité, pluie, température).

L'objectif majeur de ce projet de thèse est de comparer les vieillissements hydrothermiques et naturel dans le cas d'un matériau composite UD polyester insaturé-fibres de lin. La comparaison entre ces deux types de vieillissements a pour but de déterminer la représentativité des conditions de vieillissement accéléré par rapport aux conditions naturelles d'utilisation en termes des mécanismes de dégradation, de leurs cinétiques et des abattements des propriétés mécaniques. Pour cela, nous avons tout d'abord entrepris d'étudier le comportement hydrique des constituants et

## Introduction générale

du composite afin d'appréhender les modifications structurales lors des vieillissements accélérés réalisés par immersion dans l'eau. Par la suite, nous avons traité cas par cas le comportement de la fibre et du polymère massif aux vieillissements accélérés et naturel afin de pouvoir interpréter le comportement mécanique du matériau composite dans différentes conditions hydrothermiques, en fonction de ses constituants.

Les différents objectifs de ces travaux de thèse sont :

- De comprendre les mécanismes d'endommagement des composites biosourcés lin/polyester insaturé soumis à différents vieillissements accélérés et naturel ;
- D'étudier les abattements induits sur les propriétés du composite afin de pouvoir établir une base de données qui permettra le dimensionnement des structures en matériaux composites biosourcés incorporant des fibres végétales;
- De proposer des protocoles de vieillissement accéléré adéquats et représentatifs du vieillissement naturel ;
- De contribuer à la compréhension du comportement des fibres végétales sur celui du composite ; d'orienter les futures recherches.

Pour répondre aux objectifs, ce mémoire de thèse a pour but de présenter la démarche adoptée lors de ces trois années de travail ainsi que les résultats et réflexions qui en résultent. Pour cela, le mémoire se compose de cinq chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique. Elle a pour but, en premier temps, d'exposer l'influence de la complexité structurale et morphologique des fibres végétales sur leur comportement thermique, hydrique et mécanique. Ensuite, elle fait l'inventaire des mécanismes de vieillissement susceptibles d'intervenir lors des vieillissements hydrothermiques et naturel puis aborde, la durabilité des matériaux étudiés. Elle permet également d'orienter notre démarche et nos choix expérimentaux.

Le deuxième chapitre présente les matériaux de l'étude et les méthodes expérimentales mises en place afin de répondre au mieux aux différents objectifs mentionnés.

Le troisième chapitre porte sur les cinétiques et mécanismes d'absorption des différents constituants et du composite. Dans ce chapitre, chaque constituant est finement caractérisé afin de pouvoir analyser son influence sur le comportement du composite, en termes de la prise en eau et du gonflement induit. Une attention particulière est portée sur le gonflement anisotrope du composite.

Dans le quatrième chapitre, le comportement des mèches de fibres et du polymère massif soumis à des vieillissements accélérés et naturel est étudié. Les mécanismes de dégradation sont identifiés ainsi que l'abattement des propriétés mécaniques. Une corrélation entre les vieillissements accélérés et le vieillissement naturel est entrepris pour les deux matériaux.

Le cinquième et dernier chapitre porte sur l'influence de vieillissements accélérés et naturel sur le comportement du composite : mécanismes et cinétiques associées de dégradation, abattement des propriétés mécaniques. La part de chaque constituant sur le comportement du composite est analysée et une comparaison entre le comportement des fibres nues et enrobées par la matrice est proposée. Pour finir, une comparaison entre l'influence des vieillissements accélérés et naturel est entreprise afin d'éprouver la représentativité des conditions de vieillissements accélérés ; de proposer des pistes de recherches et des protocoles de vieillissement accéléré adéquats pour ces matériaux composites biosourcés incorporant des fibres végétales.







# Chapitre I : Etude bibliographique

## I.1. Introduction

Depuis quelques années, l'utilisation des fibres végétales pour l'élaboration de matériaux composites se développe très rapidement, offrant ainsi diverses possibilités en ce qui concerne la conception de structures, l'intégration de fonctions, les propriétés mécaniques, la réduction de masse. De plus, ces ressources végétales (fibres de lin et de chanvre, notamment) sont disponibles localement et annuellement.

Quoique de nombreuses études portent sur ces fibres (sélection variétale et pratiques culturales des plantes à écorce textile, techniques d'extraction des fibres, production de renfort pour des applications en matériaux composites), il n'en reste pas moins que les connaissances sur le comportement mécanique et le vieillissement des composites biofibrés restent de nos jours insuffisantes.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique portant tout d'abord sur une description générale des matériaux utilisés dans cette étude, à savoir les fibres de lin, la résine polyester insaturé et le composite associé. Par la suite, nous abordons les différents aspects du vieillissement hydrothermique, depuis les méthodologies d'essais jusqu'aux mécanismes de dégradation. Pour finir, nous discutons divers travaux issus de la littérature sur la durabilité de ces matériaux soumis à diverses conditions de vieillissement.

## I.2. Matériaux composites renforcés par des fibres végétales

### I.2.1. Les fibres de lin

#### I.2.1.a Généralités

De la famille des Linacées, le lin est une plante à écorce textile dont la culture est assez répandue en Normandie pour ce qui concerne la France. Cette région offre un savoir-faire et un climat propice à la bonne production de cette plante, c'est-à-dire une combinaison pluie / soleil favorable à sa croissance. Le climat normand permet de produire 60% du lin français et 45% du lin européen transformé [1] (voir Figure 1). La production Normande de lin fait de la France le premier producteur mondial de fibres de lin (suivi de la Chine) en termes de quantité et de qualité.

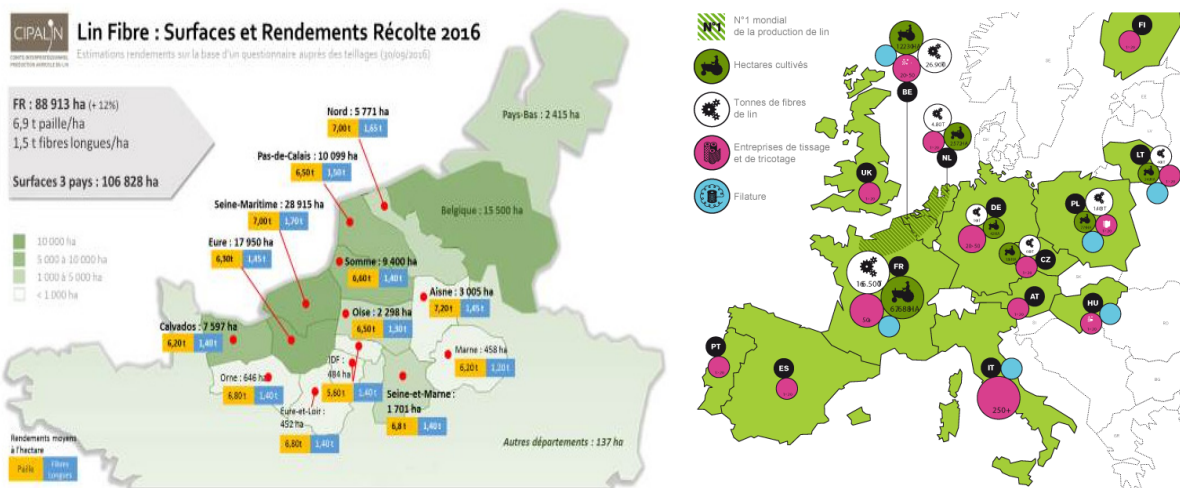


Figure 1 : Cartes de répartition de la production du lin en France (gauche) [2] et en Europe (droite) [3].

Cette plante est cultivée depuis des milliers d'années à travers le monde (3000 an avant J.C. par les égyptiens [3]) pour sa capacité à contenir de longues fibres sur toute sa hauteur. Les fibres issues du lin étaient jusqu'à présent principalement destinées à la production de textile ou de cordes. Depuis quelques années, les industriels se penchent de plus en plus sur les fibres végétales afin de remplacer les fibres dites « classiques », telles que les fibres de verre, en tant que renfort dans les matériaux composites (90% du lin européen est destiné au domaine textile et 10% aux débouchés techniques [3]). Cette substitution de fibres permet de réduire l'impact écologique et également la masse des structures composites [4]–[6].

La culture du lin (en rotation avec d'autres cultures) est très bénéfique à l'environnement, elle demande peu d'intrants (engrais, produits phytosanitaires) et pas d'irrigation (l'eau de pluie suffit à sa croissance). Elle permet d'enrichir les sols offrant ainsi une qualité optimale de sol (riche en minéraux) pour les cultures suivantes (augmentation de la rentabilité des récoltes). Elle constitue également un véritable puits de carbone. Un hectare de lin retient environ 3,7 t de CO<sub>2</sub>, ce qui représente en tout 333 000 t de CO<sub>2</sub> au niveau européen [3].

De plus, cette culture a la particularité de ne générer aucun déchet. Tous les constituants de la plante de lin, depuis la graine jusqu'aux résidus d'écorces, sont valorisés :

- Les graines pour de nouvelles semences et l'alimentation ;
- Les résidus d'écorces et les parties ligneuses (anas) pour la litière animale, le paillage, l'écoconstruction ;
- Les poussières (résidus autres que les écorces) pour du terreau horticole ;
- Les fibres de lin sont utilisées sous forme textile ou technique (composite, écoconstruction).

### I.2.1.b. De la plante à la fibre de lin

Cette partie est tout d'abord dédiée à la description du processus de croissance d'une plante de lin. Par la suite, les principales étapes pour l'obtention des fibres de lin seront présentées.

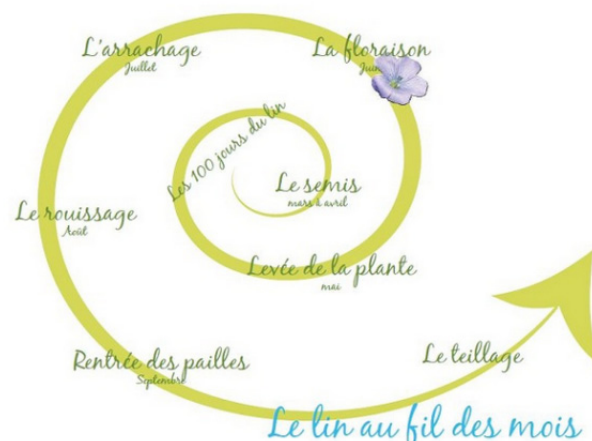


Figure 2 : Cycle complet d'une plante de lin du semis jusqu'aux fibres techniques [1].

#### I.2.1.b.1. Croissance de la plante de lin

La culture du lin se réalise de mars (semis) à septembre (rentrée des andains). La plante se développe en 100 jours environ selon différents stades (voir Figure 3) avec des vitesses de croissance bien spécifiques [7]–[10] :

## Chapitre I : Etude bibliographique

- Entre 15 et 40 jours minimum (de la levée au stade 10 cm) : la vitesse de croissance est lente car les nutriments que la plante absorbe sont destinés au développement des racines. Celles-ci atteignent environ 60 cm et regorgent des minéraux essentiels au développement de la plante (azote et zinc) ;
- Entre 40 et 80 jours minimum (hauteur comprise entre 10 et 60 cm) : la vitesse de croissance est rapide. Cette étape détermine le rendement en fibres ;
- Au-delà de 80 jours (hauteur > 60 cm) : la floraison met fin à la croissance rapide de la plante. La floraison ne dure que quelques heures [3]. Durant cette phase, il y a formation des derniers centimètres apicaux de la tige et également formation puis maturation des graines. La maturation des fibres se poursuit jusqu'à l'arrachage des tiges.

La vitesse de croissance de la plante est reliée directement au cumul des températures que la plante emmagasine durant son développement. Le cumul des températures comprises entre 5 et 28°C est communément calculé par les producteurs selon les deux équations suivantes [7] :

$$\text{Cumul}_{\text{températures}} = \sum_{j=1}^i \frac{T_{\text{max journee}} + T_{\text{max nuit}}}{2} \quad (\text{Equation 1})$$

$$\text{Cumul}_{\text{températures}} = \sum_{j=1}^i \frac{T_{\text{mini}} + T_{\text{max}}}{2} - 5 \quad (\text{Equation 2})$$








Stades de croissance	levée	Stade 4 cm	Stade 10 cm	croissance rapide	stade mi-floraison	Stade capsule	stade maturité
Jour	> 15 <sup>ème</sup>	> 30 <sup>ème</sup>	> 40 <sup>ème</sup>		> 80 <sup>ème</sup>	> 90 <sup>ème</sup>	> 110 <sup>ème</sup>
Phénotype							
Hauteur de la tige	< 1 cm	4 cm	10 cm		60 cm	80 cm	90 cm
Somme cumulée des températures (cf. Equ.1 et 2)	50°C	120°C	250°C		550°C	680°C	950 à 1100°C
Teneur massique en fibres					37%	39%	41%

Figure 3 : Différents stades de croissance d'une plante de lin [7].



Figure 4 : Photographies des différents stades de croissance d'une plante de lin : levée des plantes (a), début de la croissance rapide (b), floraison des plantes (c) et maturité des plantes (d). Figure élaborée à partir de [11].

#### I.2.1.b.2. De la tige à la fibre

Une fois arrivée à maturité (couleur de tige jaunâtre), les plantes vont être soumises à plusieurs étapes successives jusqu'à l'obtention des fibres longues (voir Figure 5). Ces opérations ont pour but d'éliminer progressivement tous composants autres que les faisceaux de lin et d'améliorer leur finesse en les divisant au maximum. Les étapes sont les suivantes [1]–[3], [11]–[14]:

- L'arrachage (voir Figure 5.a.)

A maturité des plantes, vers fin juillet, celles-ci sont arrachées de la terre et sont ensuite étalées en andain sur le sol pour le rouissage. Lors de cette étape, les fibres (sous forme de faisceaux) sont très liées au reste de la tige, on dit qu'elles sont « vertes ».

- Le rouissage (voir Figure 5.b.)

Cette opération consiste à séparer au maximum les faisceaux entre eux et du reste de la tige. La séparation est obtenue naturellement par l'action des champignons et bactéries au niveau du sol (Références). Au contact de la terre et en fonction des conditions météorologiques, les plantes vont être soumises à une forte concentration de micro-organismes (bactérie aérobies, champignons ou moisissures) qui vont détruire plus ou moins intégralement le ciment pectique (lamelle mitoyenne) qui lie les faisceaux entre eux. Cette étape se déroule sur une période de 5 à 8 semaines lorsque les conditions d'humidité et de température sont favorables (généralement au mois d'août). Les tiges sont retournées en cours de rouissage afin d'homogénéiser l'attaque microbienne. Lorsque le rouissage est jugé suffisant, les andains sont enroulés sous forme de balle puis sont stockés avant le teillage.



## Chapitre I : Etude bibliographique

- Le teillage (voir Figure 5.c.)

Cette étape permet d'extraire mécaniquement le bois (anas) constitutif des tiges. Elle consiste, tout d'abord, à broyer la paille centrale (le broyage) sans détériorer les fibres ; ensuite, les anas sont séparés de la filasse en procédant par battage. Ce procédé permet l'élimination des fibres courtes (étoupes) et des déchets de bois. En fin d'opération, seuls les longs faisceaux de fibres (filasse) sont récupérés.

- Le peignage (voir Figure 5.d.)

Le peignage est l'étape ultime de préparation de la filasse et la première étape avant la mise au point d'un ruban de fibres continu. Il consiste à peigner les faisceaux, de plus en plus finement, afin de les dénouer, les aligner et les diviser le plus possible. Il permet aussi de supprimer les fibres courtes restantes.

- La filature (voir Figure 5.e. et Figure 5.f.)

Avant de réaliser le tissage des fibres en tissus techniques, les rubans de fibres sont soumis à une opération d'étirage (voir Figure 5.e.) dans le but de réduire le titre (masse de 1 km de fibres) du ruban, d'augmenter sa régularité et d'obtenir une qualité de fibres constante. L'étirage consiste à produire un ruban plus fin par mélangeage de  $n$  rubans plus gros. Les rubans sont ensuite filés en appliquant une torsion (voir Figure 5.f.) afin d'obtenir un fil de lin qui permettra le tissage du tissu textile ou technique souhaité (unidirectionnel, sergé ...).

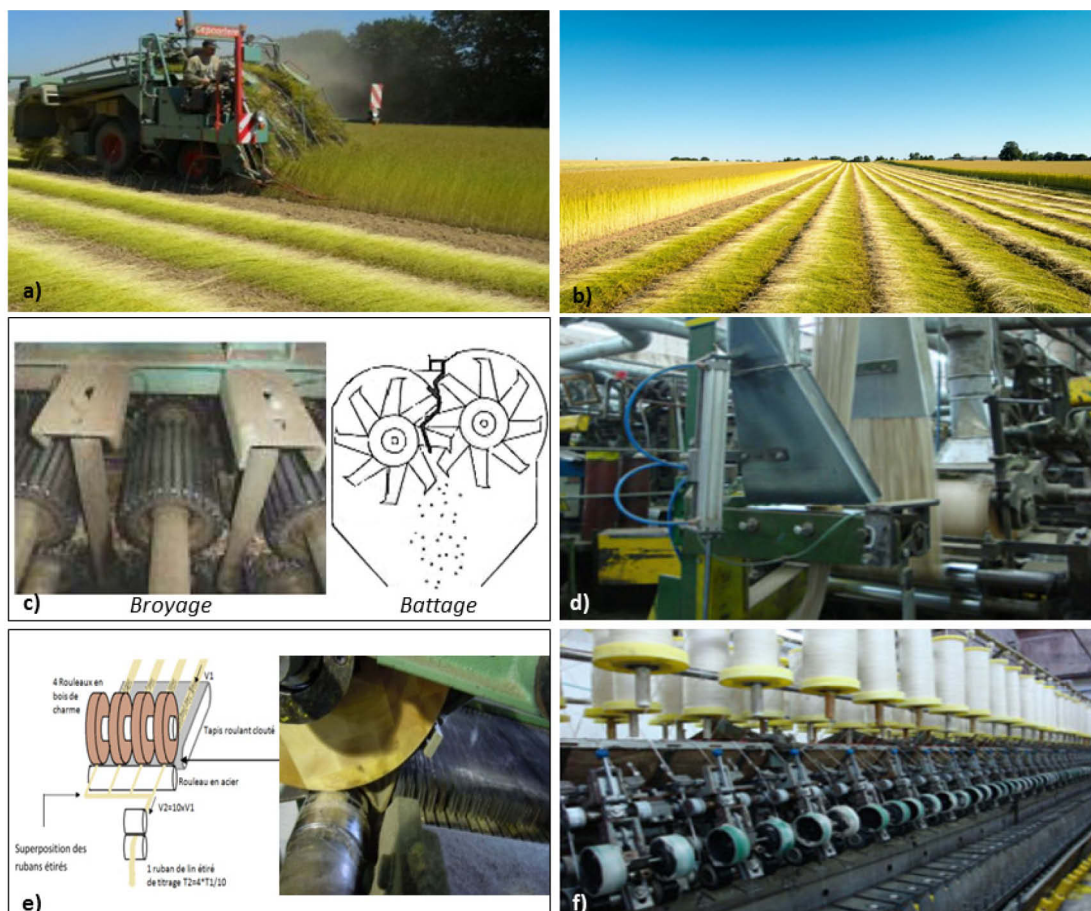


Figure 5 : Photographies et schémas des différentes étapes de la plante aux fibres longues : l'arrachage (a), le rouissage (b), le teillage (c) : broyage (gauche) et battage (droite), le peignage (d), la filature (e et f) : l'étirage (e) et le filage (f).

Figure élaborée à partir de [3], [7].

### I.2.1.c. Structure d'une fibre de lin

La plante de lin, au vu de sa composition et sa structure morphologique, peut être assimilée à un matériau composite multiéchelle. La Figure 6 présente la structure morphologique du lin [9], de l'échelle macroscopique (tige de lin) jusqu'à l'échelle nanoscopique (microfibrilles de cellulose).

Dans cette partie, nous présentons l'organisation structurale du lin, de l'échelle de la tige à celui du faisceau de fibres et à celle de la fibre unitaire (parois cellulaires). La composition biochimique de la fibre et les propriétés spécifiques de chaque constituant (pectine, hémicellulose, lignine, cellulose) sont exposées afin de permettre la compréhension des propriétés thermique, hydrique et mécanique des fibres de lin.

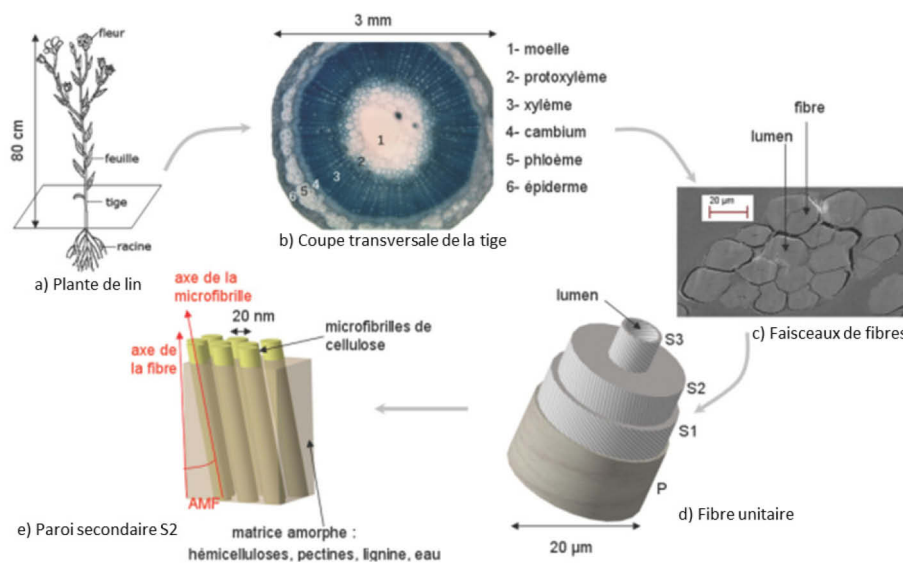


Figure 6 : Schéma récapitulatif de la structure du lin, de l'échelle macroscopique (a) à l'échelle nanoscopique (e) [9].

#### I.2.1.c.1. Organisation structurale

##### I.2.1.c.1.a. Structure de la tige

La plante de lin se présente sous la forme d'une tige rectiligne (voir Figure 4.d.) pouvant atteindre 80 à 120 cm de hauteur et 2 mm de diamètre. La tige de lin peut être assimilée à un matériau composite constitué de différentes structures concentriques, ce qui explique la bonne tenue de la plante vis-à-vis des contraintes environnementales (vents soufflant dans des directions variées). La Figure 7 ci-dessous présente une coupe transversale d'une tige de lin encore verte (Barbulée et al., 2015). La coupe a été préalablement imbibée d'un mélange de colorants appelé vert d'Etzold afin de faire ressortir les zones lignifiées (en rouge) et celles principalement cellulosiques (en vert).

La coupe met en évidence les différents éléments qui la composent de l'intérieur vers l'extérieur [15], [16] :

- Lacune : âme creuse servant à la circulation des différents fluides tels que la sève, l'eau... ;
- Moelle/xylème : zone de soutien comprenant le bois qui constitue les anas (très riches en lignine) ;
- Phloème (Ph): mince couche de croissance qui donne naissance aux tissus essentiels de la plante ;
- Faisceaux de fibres (FF): présence de 20 à 40 faisceaux de fibres qui assurent la rigidité de la plante ;

- Écorce : composée (de l'intérieur vers l'extérieur) du parenchyme cortical (PC), de l'épiderme (E) et de la cuticule (C). L'écorce renforce les systèmes de respiration de la plante et la protège des agressions extérieures.

L'écorce, de faible épaisseur, joue pourtant un rôle très important dans le comportement de la fibre sur celui du composite tant à l'étape de mise en œuvre du composite que de sa durabilité. En effet, les compositions de ces différentes zones vont interagir avec l'environnement, notamment avec l'eau (composés hydrophiles) ou la température (composants sensibles à la chaleur). Nous reviendrons sur l'influence de l'écorce sur le comportement hydrothermique de la fibre tout au long du mémoire.

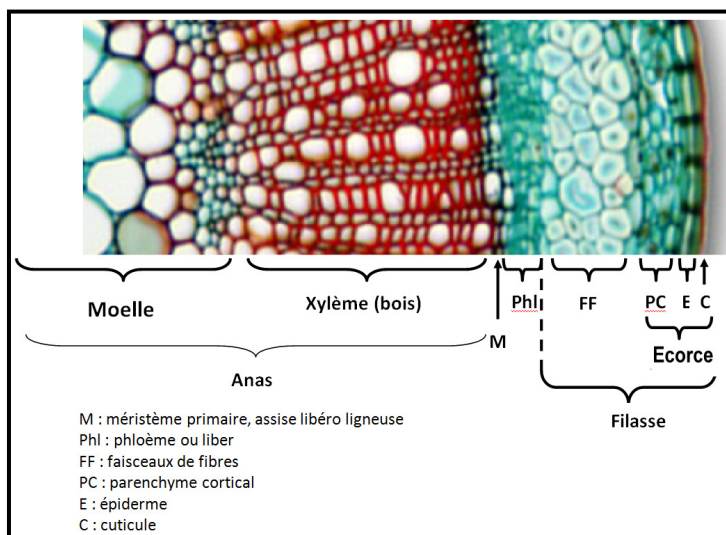


Figure 7 : Coupe transversale d'une tige de lin encore verte : mise en évidence des zones riches en cellulose (vert) et en lignine (rouge), ainsi que les différentes couches concentriques [7].

#### I.2.1.c.1.b. Le faisceau de fibres

Les faisceaux de fibres de lin se situent en périphérie de la tige au voisinage du phloème (voir Figure 6.b. et Figure 7). Ils ont pour rôle premier de conférer une bonne rigidité à la plante lorsqu'elle est soumise aux agressions environnantes telles les vents et les orages. Une tige comporte 30 à 40 faisceaux de fibres disposés longitudinalement et qui sont constitués de 10 à 40 fibres unitaires (voir Figure 6.c.) collées entre elles par un ciment pectique (riches en polysaccharides amorphes) déposé en fin de maturation essentiellement, que l'on nomme lamelle mitoyenne [17]–[20].

#### I.2.1.c.1.c. La fibre unitaire

La fibre unitaire se compose de couches concentriques appelées parois cellulaires (parois primaire P et secondaire S) et d'une cavité en son centre appelée lumen (voir Figure 6.c.) [15], [21], [22]. Le lumen contribue à la circulation de l'eau au sein de la plante et sa taille est liée à la maturité [23].

La croissance des fibres se fait en deux temps :

- o une croissance primaire apicale qui amène la fibre à sa longueur définitive ;
- o une croissance secondaire qui augmente l'épaisseur de la fibre (Figure 8). La synthèse de cellulose est maximale au moment de la floraison ; elle dure de deux à quatre semaines pour une fibre donnée (Figure 9). Pour l'industriel, un petit lumen est un signe de qualité. La fibre de lin comporte des zones de stries légèrement renflées, ce sont les genoux qui sont des points de faiblesse de la fibre, cause de la froissabilité du tissu (Figure 10).



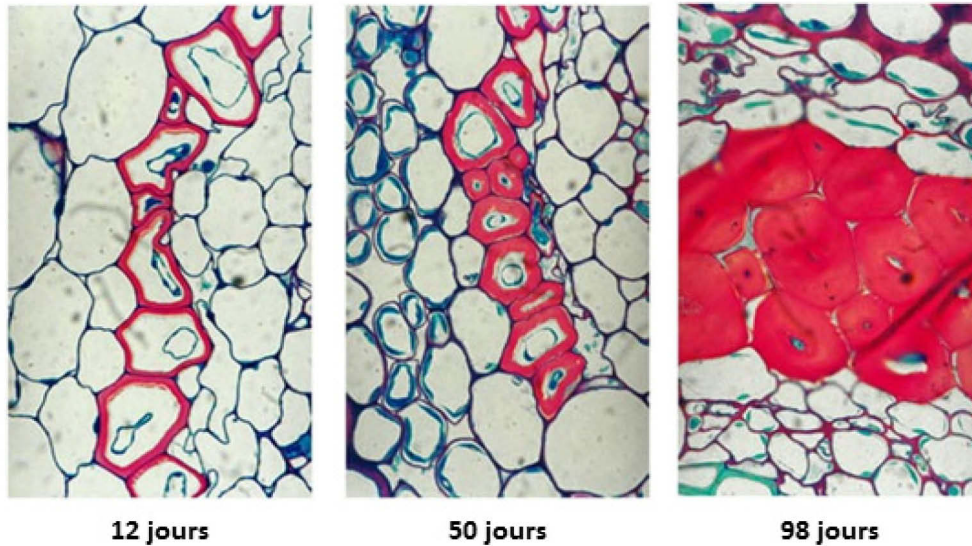


Figure 8 : Tige de lin, coupes transversales montrant l'épaississement de la paroi des fibres en fonction du nombre de jours de maturité de la plante et la disparition presque totale du lumen (Clichés Azeddine Driouich).

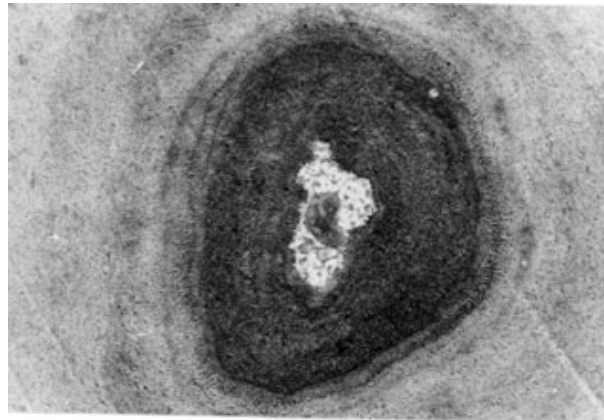


Figure 9 : Vue en coupe transversale d'une fibre pendant le remplissage cellulosique (paroi secondaire) (Image MET, Azeddine Driouich).

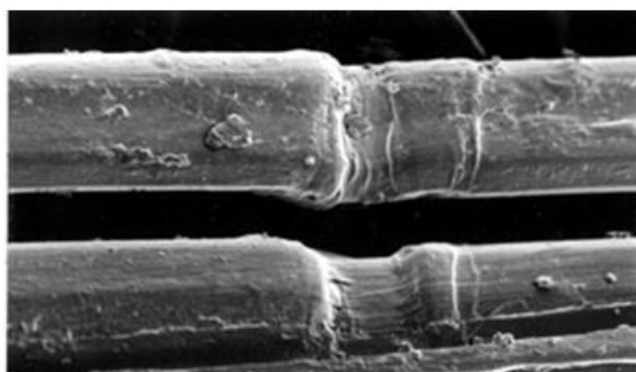


Figure 10 : Fibres montrant des genoux : flexion et flambage (Clichés Azeddine Driouich)

Chaque fibre de lin est une cellule très allongée de 6 à 10 cm de long et d'un diamètre apparent de 7 à 40 micromètres [15], [24], [25]. La section de la fibre est généralement considérée, dans la littérature, comme circulaire et constante tout le long de la fibre. Cependant, la section réelle apparaît de forme polygonale, avec 5 à 7 côtés, et non-uniforme tout au long de la fibre (Figure 11) [8]. Cette approximation engendre une surestimation de la section et par conséquent une sous-estimation des propriétés mécaniques [7].

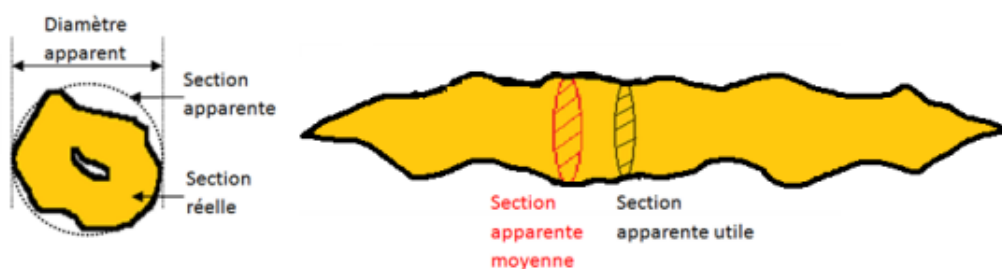


Figure 11 : Définition des notions de diamètre et section apparents et réels ; schématisation du profil réel d'une fibre unitaire [7].

Lors de la croissance secondaire, les fibres possèdent une paroi fine et souple leur permettant de gonfler sous l'effet d'une pression interne aux fibres. La pression de chaque cellule augmente progressivement jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre entre les cellules. A l'équilibre des pressions, les fibres présentent un emboîtement parfait avec les fibres voisines, ce qui leur confère une section polygonale (Figure 12).

Au sein d'un faisceau de fibres, les fibres unitaires présentent une section non-uniforme suivant l'axe longitudinal, dont les extrémités sont de plus en plus fine (Figure 11). La forme discontinue des fibres, additionnée à une longueur différentielle entre les fibres engendrent des interruptions de fibres voisines, permettant ainsi, à la fibre considérée, un grossissement local de sa section (Figure 12). De plus, les fibres unitaires ne sont pas parallèles entre elles ; elles se chevauchent les unes par rapport aux autres afin d'optimiser la cohésion du faisceau. La configuration des fibres au sein du faisceau implique des concentrations de contraintes par compression et, par conséquent, une irrégularité dans la forme et la taille de la section. On note également une variation de l'épaisseur de la paroi et/ou de la taille du lumen [7].

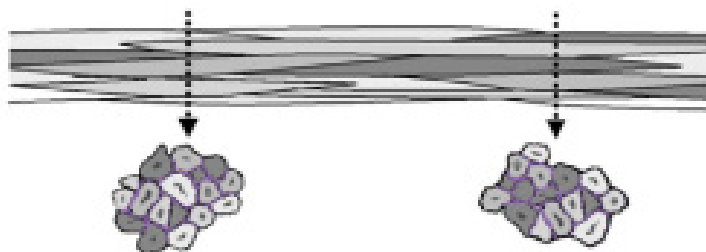


Figure 12 : Arrangement des fibres unitaires au sein d'un faisceau de fibres [26].

La composition biochimique des fibres végétales est mesurée à l'aide de la méthode Van Soest & Wine, communément appelée dosage ADF-NDF (Acid Detergent Fiber - Neutral Detergent Fiber) décrite dans [8]–[10]. Cette méthode consiste à éliminer un par un les constituants, grâce aux solutions NDF et ADF, et, de déterminer à chaque élimination, le taux de constituant.

Les principaux constituants d'une fibre de lin sont la cellulose et les hémicelluloses à hauteur d'environ 65 à 75% et 10 à 15%, respectivement. De plus, la fibre contient dans des conditions ambiantes, c'est-à-dire à 23°C et 50% RH, une teneur en eau d'environ 8 à 10%. Elle possède également environ 2% de pectines, 2% de lignines ainsi qu'une très faible quantité de cires et de protéines [8], [9], [27]–[29]. Une description plus détaillée de la composition biochimique d'une fibre de lin est faite dans le sous chapitre suivant (voir paragraphe I.2.1.c.2. Composition biochimique d'une fibre de lin).

I.2.1.c.1.c. Les parois cellulaires

Une fibre de lin est constituée de deux parois cellulaires (voir Figure 13 et Figure 14) qui se distinguent par leur morphologie et leur composition.

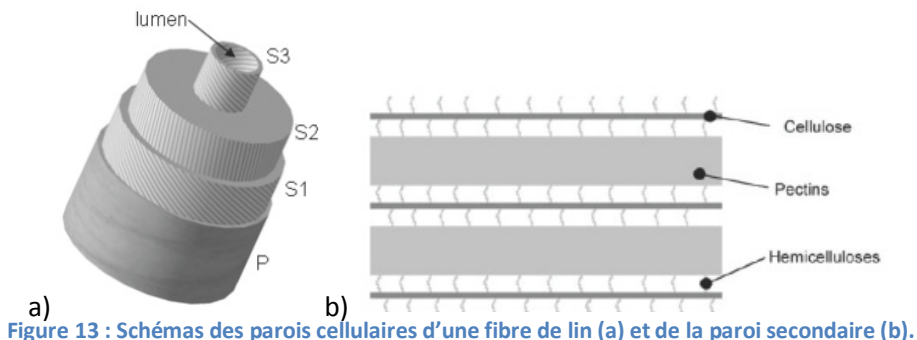


Figure 13 : Schémas des parois cellulaires d'une fibre de lin (a) et de la paroi secondaire (b).

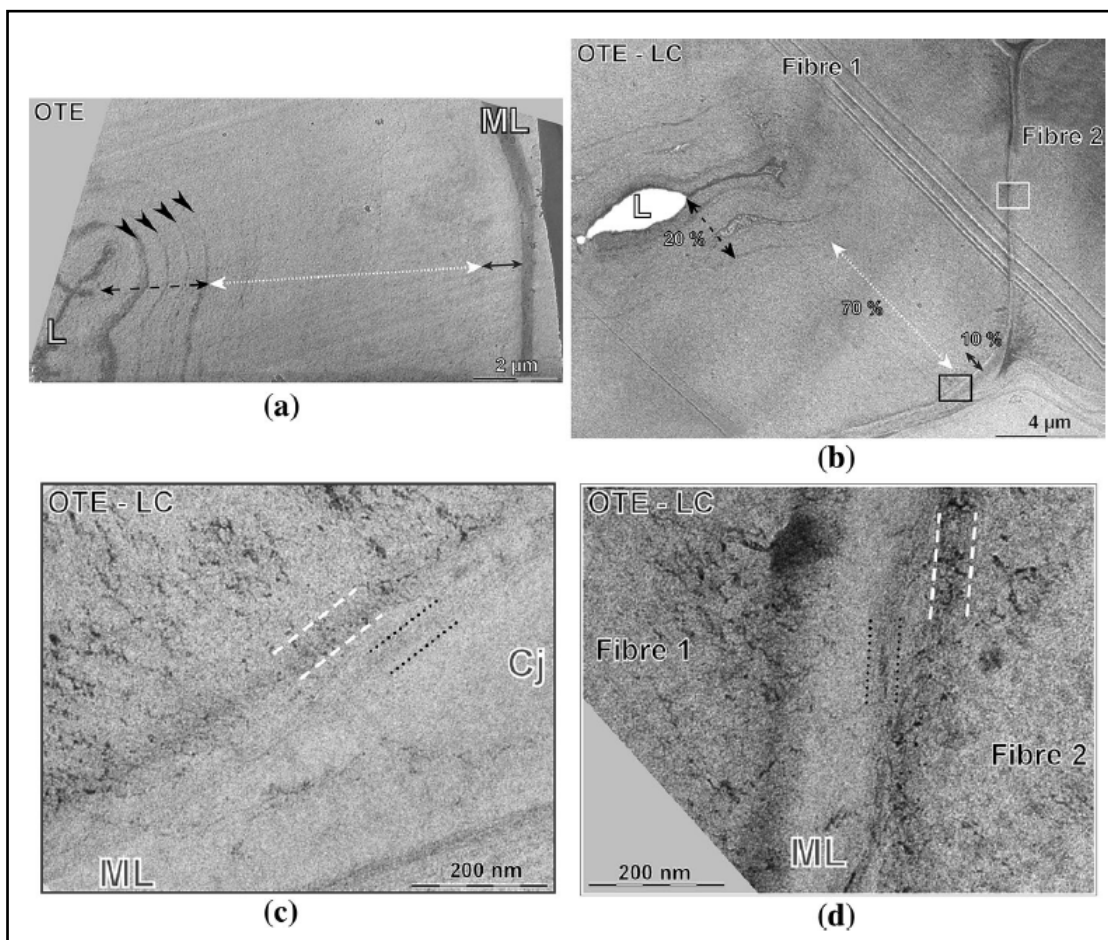


Figure 14 : Les figures a et b sont des images MET montrant l'organisation interne des couches dans les parois et leurs épaisseurs moyennes (double flèches en pointillé). Les figures c et d sont les agrandissements des deux domaines de la figure b, illustrant l'organisation de la couche externe; les zones de fort contraste dans les lamelles mitoyennes sont entre les deux traits parallèles en pointillé (Thuault et al. 2015).

La description des différentes parois cellulaires est la suivante [30]–[32] :

- La paroi primaire P (paroi externe)

Cette paroi de structure poreuse est très élastique, ce qui lui permet d'accommoder aisément le grossissement des fibres lors de leur croissance [27]. Elle a une épaisseur d'environ 0,2 μm et se compose principalement de pectines, même si elle renferme aussi de la lignine et de la cellulose. La

cellulose se présente sous forme de microfibrilles orientées aléatoirement et qui forment un réseau permettant à la fibre de résister à ses propres pressions internes [33]–[35].

- La paroi secondaire S (paroi interne)

Elle représente 77% du volume total (10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) de la fibre et est organisée en couches concentriques dont le nombre semble dépendre de l'histoire de la plante et de la maturité de la tige. Usuellement la bibliographie rapporte l'existence de 3 couches S1, S2 et S3 qui diffèrent par leur épaisseur et leur organisation interne. Les couches S1, S2 et S3 ont pour épaisseurs 0,5 à 2  $\mu\text{m}$ , 5 à 10  $\mu\text{m}$  et 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  respectivement. Les couches S1 et S3 représentent chacune approximativement 8 à 15% de l'épaisseur de la paroi secondaire tandis que la couche S2 en représente à elle seule 70 à 80% [15], [24]. C'est elle qui gouverne les propriétés mécaniques de la fibre [19], [21], [29]. Suivant cette modélisation, chaque couche est une strate composite constituée de microfibrilles de cellulose, arrangées de manière hélicoïdale autour de l'axe de la fibre et parallèles entre elles, dans une matrice amorphe composée de pectines. Les hémicelluloses font la liaison entre les fibrilles de cellulose et la matrice pectique (cf. Figure 13.b.) [16]. La strate a une épaisseur de l'ordre du diamètre de la microfibrille. Outre l'épaisseur, ce qui différencie les 3 couches de la paroi secondaire est l'angle entre les microfibrilles et l'axe de la fibre. Cet angle microfibrillaire est estimé à environ 10° dans la couche S2 alors qu'il est beaucoup plus important dans les couches S1 et S3 (entre 30 et 70°) [16], [29], [36], [37]. De récentes observations par Thuault et al. (2015) révèlent une organisation plus complexe de la couche S3 que la modélisation usuelle, avec un nombre de sous-couches plus important (Figure 15 et Figure 16). Ces différences au niveau de la microstructure de la couche S3 pourraient dépendre des conditions climatiques défavorables pendant la croissance de la plante et/ou de l'état de maturité de la plante au moment de l'arrachage.

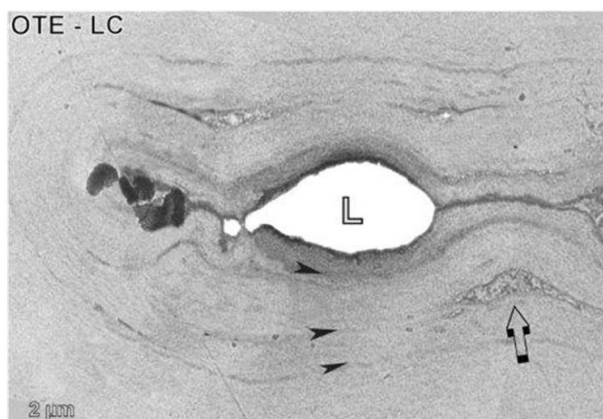


Figure 15 : Mise en évidence des sous-couches constitutives de la couche S3 autour du lumen (L) d'une fibre unitaire (Thuault et al., 2015).

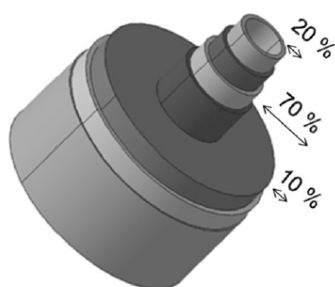


Figure 16 : Organisation de la paroi secondaire révélée par TEM, mise en évidence des couches S1, S2, S3 et des sous-couches de la couche S3, les épaisseurs relatives sont mentionnées (Thuault et al. 2015).



I.2.1.c.1.d. Les microfibrilles

Les microfibrilles (voir Figure 6.e.) ont une longueur de quelques micromètres et un diamètre entre 2 et 20 nm. Elles sont assemblées en petits faisceaux (macrofibrilles) de taille environ 0,5 µm [32].

Chaque microfibrille est composée d'une vingtaine de micelles (fibrilles élémentaires) maintenues ensemble par une phase amorphe très fine (d'épaisseur 1 nm environ). Ces micelles sont constituées de 50 à 100 molécules de cellulose[16], [38], [39].

I.2.1.c.2. Composition biochimique d'une fibre de lin

La composition biochimique des fibres de lin est une donnée très importante pour la compréhension des mécanismes de dégradation. En effet, ce sont les bio-composants qui régissent les propriétés mécaniques de la fibre, ainsi que sa tenue au vieillissement. Il est important de bien comprendre la nature de ces constituants afin d'anticiper les déformations, les modes de dégradations et les changements d'état. Le Tableau 1 répertorie les données bibliographiques sur la composition biochimique d'une fibre de lin ainsi que les transitions vitreuses et le module d'élasticité des constituants. La grande étendue des plages de valeurs reportées s'explique par la difficulté à isoler les constituants en quantité suffisante pour des analyses fiables.

	Cellulose	Hémicellulose	Pectines	Lignines	Cires	Eau	Autres	Références
<b>% massique</b>	64 - 73.8	10 - 16.7	1.8 - 3	2 - 3	1,5 - 2	8 - 10	3 - 5	[8], [9], [27]–[29]
<b>Tg (°C)</b>	60 - 80	61 - 138	-25 - 20	80 - 100				[8], [31], [39]–[41]
<b>Module d'élasticité (GPa)</b>	130 - 170	8		2 - 4				[27]–[29], [43]

Tableau 1 : Composition massique d'une fibre de lin, températures de transition vitreuse et module d'élasticité des différents constituants.

I.2.1.c.2.a. La cellulose

La cellulose est le constituant principal d'une fibre de lin (70% en masse de la fibre). C'est un polymère linéaire qui se compose de monomères d'anhydroglucose unis par des liaisons  $\beta$ -1,4 glucosidiques. La présence de groupements hydroxyles périphériques sur chaque monomère favorise le regroupement en « bâtonnets » rigides des chaînes linéaires cellulosiques. Cette association supramoléculaire donne la microfibrille. Le degré de polymérisation de la cellulose est très élevé au sein de la microfibrille (entre 3000 et 10000). Toutefois, des études menées à l'échelle sub-microscopique (Mark, 1967, Fengel *et al*, 1984), par diffraction des rayons X puis par microscopie électronique, ont révélé la présence systématique de zones amorphes désordonnées distribuées sur la longueur de la microfibrille. Les cristallites de cellulose ne représentent ainsi pas une phase continue. De surcroît, ces éléments cristallins apparaissent fortement variables dans leurs dimensions (Mark, 1967). L'organisation exacte des cristallites dans la microfibrille n'est pas encore parfaitement élucidée (nombre, disposition spatiale). Elle est sujette à de multiples interprétations et a donné lieu à plusieurs modélisations (en particulier celles de Fengel, 1968, et de Mark, 1980).

Diverses techniques expérimentales (localisation de l'accessibilité de la cellulose amorphe à certaines molécules, diffraction rayons X ...) ont démontré la forte cristallinité du lin [19, 20, 21] et un taux de cristallinité de la cellulose de l'ordre de 65 et 90 % [23, 24, 25]. Dans la bibliographie, un module élastique longitudinal entre 130 et 170 GPa est souvent associé à la microfibrille de cellulose [17, 20, 22], assimilé à celui des chaînes de cellulose purement cristalline (cellulose I). D'autres estimations

du module élastique longitudinal des microfibrilles par méthode inverse (zones amorphes et cristallines associées en série, ou plus originalement en série et parallèle) conduisent à des valeurs de module élastique de la cellulose I de 114 GPa et 90 GPa (Ishikawa et al., 1997).

### I.2.1.c.2.b. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont l'un des constituants les plus hydrophiles de la fibre. Les monomères qui composent les hémicelluloses sont le glucose anhydre, la xylose, le mannose, le galactose, le rhamnose, l'arabinose... Les hémicelluloses sont des polysaccharides amorphes de faible degré de polymérisation (entre 50 et 800) [23], [44], [45]. Ce faible poids moléculaire explique leurs faibles résistances aux attaques chimiques ainsi que le faible module d'élasticité (8 GPa). Ce dernier est très dépendant de l'hygrométrie puisqu'il peut être divisé par 400 lorsque la saturation en eau est atteinte. Les hémicelluloses jouent le rôle de liaisons aux interfaces entre le ciment pectique amorphe et les microfibrilles de cellulose cristalline grâce à leur forte adhésion avec les molécules de cellulose [8, 18, 19, 21].

### I.2.1.c.2.c. Les pectines

Les pectines sont des polysaccharides à structure complexe (hétéropolysaccharides) riches en acide galacturonique. Ce sont principalement des rhamnogalacturonanes, des homogalacturonanes et des galactanes. Elles sont composées d'une chaîne principale et de chaînes secondaires branchées par des ions calcium. Les pectines assurent la cohésion du faisceau ; on les retrouve dans les parois cellulaires, principalement dans la paroi primaire et les lamelles mitoyennes. Elles contrôlent la porosité et la croissance de la plante. Le ralentissement de croissance de la plante est dû à une abondance d'acides pectiques [15]–[17], [27], [41], [42].

### I.2.1.c.2.d. Les lignines

La lignine est un polymère tridimensionnel amorphe composée de guaiacyl, qui se situe entre les régions hémicellulosiques et entoure les microfibrilles [46]. Elle permet à la fibre de rester hydratée et de réduire son hydrophilie. Elle possède un fort poids moléculaire (degré de polymérisation = 20000) qui lui permet d'être rigide (module d'élasticité entre 2 et 4 GPa) et inerte chimiquement [8, 17, 19, 20]. Elle apparaît principalement à la fin de la croissance des fibres dans la lamelle mitoyenne et la paroi primaire.

### I.2.2.c.2.e. L'eau et cires

La fibre contient environ 8 à 10% d'eau en masse qui se trouve à la fois en surface (porosité) et au cœur de la fibre. Les molécules d'eau se lient principalement aux groupements hydroxyles des pectines et des hémicelluloses. Les fibres contiennent également des cires (en faible quantité ≈ 2%) qui se présentent sous forme d'agrégats d'acides gras saturés, d'esters aliphatiques et de cétones[30].

## I.2.2.d. Propriétés des fibres de lin

### I.2.2.d.1. Sensibilité thermique

Les propriétés thermiques des fibres de lin sont souvent abordées sous l'angle du comportement thermogravimétrique (voir Figure 17) [9], [47]–[49]. L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à étudier la variation de masse d'un échantillon sur une large plage de température. Dans le cas des fibres de lin, elle permet de mettre en évidence les températures associées aux différentes phases de dégradation suivantes :

## Chapitre I : Etude bibliographique

- De 20°C à 120°C : perte de masse d'environ 8% due au départ de l'eau adsorbée;
- De 120°C à 250°C : perte de masse légère et continue due à l'élimination de composés volatils ;
- De 250°C à 475°C : forte perte de masse (85%) due à la décomposition et à l'oxydation pyrolytiques de la matière végétale sèche et de composés volatiles. Elle présente deux points d'inflexion : le premier correspond à la destruction d'une partie des constituants (majoritairement les hémicelluloses et pectines) et à la réorganisation de la structure de la cellulose ; et, l'autre correspond à la destruction de la cellulose et de la lignine et, à la cyclisation aromatique de résidus carbonés. Les plages de températures de dégradation typiques sont, 250 - 320°C, 360°C - 400°C et 400°C - 470°C pour les hémicelluloses, la cellulose et la lignine respectivement ;
- Au-delà de 475°C la perte de masse de 2,5% environ est associée à la destruction des résidus produits lors des étapes antérieures.

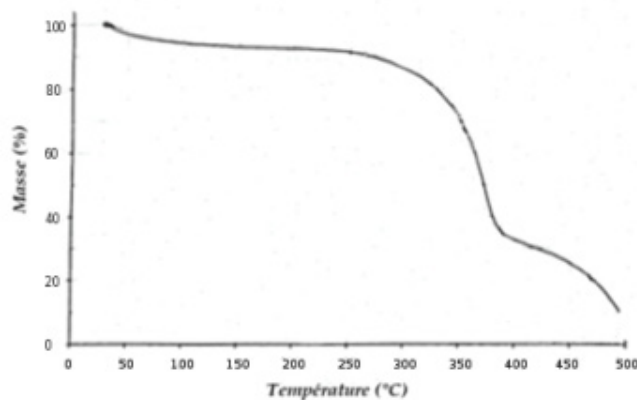


Figure 17 : Courbe ATG du lin [9], [47]

### I.2.2.d.2. Propriétés hydriques

Les fibres de lin sont des matériaux très hydrophiles du fait de la présence de nombreux groupements hydroxyles des hémicellulose et des pectines. Elles peuvent se saturer en eau très rapidement. Il en est de même pour la désorption. La Figure 18 représente une cinétique de sorption et de désorption des fibres de lin sous une humidité relative RH = 55% (Figure 18). Il résulte que la fibre atteint un état de saturation en eau au bout d'environ 200 min et qu'elle résorbe une grande partie de cette eau en moins de 90 min.

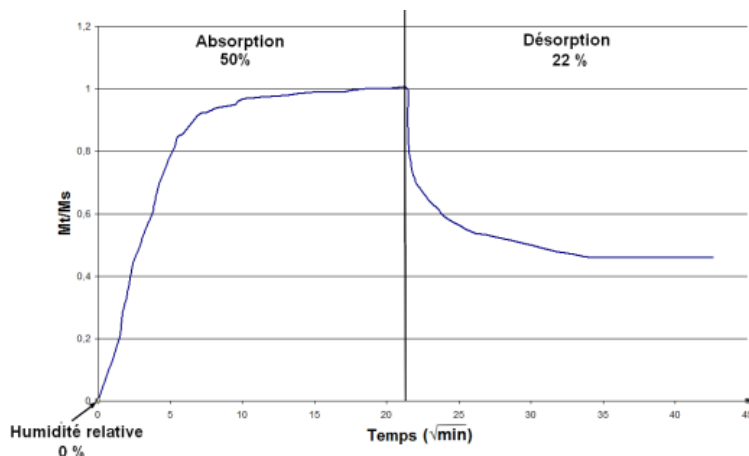


Figure 18 : Cinétiques de sorption (50% RH) et de désorption (22% RH) des fibres de lin [10].

Il est donc très difficile de suivre la cinétique de sorption des fibres de lin lorsqu'elles sont immergées dans de l'eau (cinétique d'absorption très rapide). En effet, de l'eau peut perler sur les fibres sans être absorbée. Cela explique peut-être pourquoi les valeurs de quantité d'eau à saturation (en immersion) issues de la littérature varient beaucoup, de 200 à 400% [50].

Pour étudier la sorption en eau par les fibres, de nombreux auteurs procèdent pas la sorption isotherme (Figure 19) [51]–[54]. Elle permet de connaître la teneur en eau à l'état d'équilibre pour une masse initiale de fibres, en fonction du taux d'humidité relative. Cela consiste à mesurer la masse à saturation des fibres sur toute la gamme d'humidité relative par suivi gravimétrique ou à l'aide du dispositif de Diffusion Vapor Sorption (DVS).

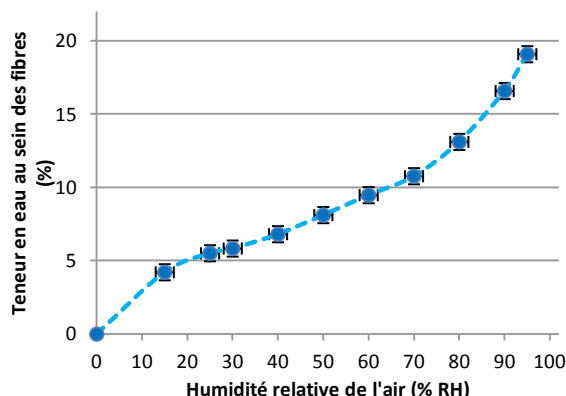


Figure 19 : Sorption isotherme à 23°C des fibres de lin.

Différents modèles ont été proposés dans la littérature pour la modélisation du comportement hydrique des matériaux dans un environnement humide. Les plus usités sont le modèle de BET (Brunauer, Emmet et Teller : 1940) [55] ; celui de GAB [56] et celui de PARK [57].

Si l'équation de BET est très appropriée pour la modélisation de l'isotherme de sorption des matériaux hygrophile, il en est moins pour les matériaux lignocellulosiques tels que les fibres végétales. C'est pourquoi différents modèles issus de l'équation de BET ont été proposés. Parmi ceux-ci, les modèles de GAB [56] et de PARK [57] diffèrent par le nombre de mécanismes de sorption considérés.

#### **Modèle de BET**

Le modèle de BET a été mis au point afin d'étendre le modèle de Langmuir (adsorption d'une monocouche) [58] à une adsorption multicouche au sein du matériau. Il considère que l'adsorption d'une première couche d'eau en surface est régie par une chaleur latente d'adsorption,  $L_{ad}$ , alors que les couches d'eau suivantes font intervenir une chaleur latente de vaporisation,  $L_v$ . Ce modèle d'adsorption ne prend pas en compte la sorption d'eau par condensation capillaire au sein des volumes libres. Il est ainsi limité à une gamme d'humidité relative inférieure à 50% RH [59].

#### **Modèle de GAB**

Le modèle de GAB est une modification de celui de BET [56] afin d'étendre le domaine d'application sur toute la gamme d'humidité relative. Elle permet de prendre en compte deux modes de sorption : le mode double (Langmuir + loi d'Henry) et le mode Flory Huggins. Le mode double correspond à une combinaison simultanée de deux modes de sorption : les molécules d'eau sont adsorbées sur des sites spécifiques en surface par des groupes hydrophiles (-OH) et/ou dans des microcavités (Langmuir) et d'autres sont sorbées aléatoirement dans le polymère sans interaction spécifique (loi



d'Henry) [52]. Le mode de Flury Huggins correspond à la condensation capillaire des molécules d'eau, phase dans laquelle l'eau est dans un état d'équilibre, dit « liquide ». La quantité d'eau présente est suffisamment grande pour qu'il y ait formation d'agrégats de molécules d'eau.

L'équation de GAB est donnée ci-dessous :

$$M = C_m \cdot (CG \cdot K \cdot a_w) / ((1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + CG \cdot K \cdot a_w)) \quad (\text{Equation 3})$$

Avec :  $a_w$  : activité de l'eau ;  $C_m$  : quantité d'eau adsorbée dans la première couche ;  $K$  : la constante associée aux molécules absorbées par l'eau sur la couche multicouches ;  $CG$  : la constante de Guggenheim qui correspond à la chaleur de sorption totale de la première couche absorbée.

### **Modèle de PARK**

Contrairement à l'équation de GAB, le modèle de PARK [57] considère que les sorptions de Langmuir et d'Henry ne se font pas de manière simultanée, c'est-à-dire que la sorption d'Henry n'a lieu qu'une fois que l'adsorption de la première couche d'eau en surface est réalisée. Le modèle de PARK prend donc en compte trois modes de sorption : Langmuir, la loi d'Henry et l'agrégation de molécules d'eau. L'équation (4) suivante définit le modèle de PARK où l'on retrouve respectivement les termes des modes de sorption de Langmuir, d'Henry et d'agrégation de molécules d'eau :

$$M = (Al \cdot bl \cdot a_w) / (1 + bl \cdot a_w) + k_h \cdot a_w + ka \cdot (a_w)^n \quad (\text{Equation 4})$$

Avec :  $Al$  : constante de capacité de Langmuir ;  $bl$  : constante d'affinité de Langmuir ;  $a_w$  : activité de l'eau ou humidité relative ;  $k_h$  : coefficient de solubilité d'Henry ;  $ka$  : constante d'équilibre de réaction d'agrégat ;  $n$  : nombre moyen de molécules d'eau par agrégat.

Différents auteurs, tels qu'Alix et al. [23] et Bessadock et al. [53], ont démontré que le modèle de PARK était le plus représentatif des phénomènes de sorption en eau mis en jeu. En plus de permettre une meilleure corrélation avec les données expérimentales, il permet de dissocier d'avantage les modes de sorption d'eau sur toute la gamme d'humidité relative. Sa précision et sa bonne représentativité des mécanismes de sorption font de lui le modèle le plus adapté et le plus utilisé dans la littérature [52][60][56] pour les fibres végétales.

Les mécanismes de sorption liés au modèle de PARK et la représentation des différents modèles qui le composent seront traités dans le chapitre III *Etude de sorption en eau*.

### I.2.2.d.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres végétales (module d'Young longitudinal, contrainte et déformation à rupture) sont de nos jours bien connues et largement étudiées dans la littérature, du moins quand on considère la fibre comme un cylindre plein homogène (Tableau 2). En revanche, la répercussion de leur composition biochimique et de leur structuration complexe sur leur comportement mécanique est encore sujette à de nombreuses études. La Figure 20.b. représente une courbe type en contrainte-déformation d'une fibre unitaire de lin. L'allure de celle-ci diffère de l'allure très linéaire obtenue pour une fibre de verre. La Figure 20.a. illustre les différents types de comportement en traction rencontrés dans la littérature (TI, TII, TIII). Le type III est le plus généralement observé, il présente 70% des cas [9].

## Chapitre I : Etude bibliographique

Nature	Angle microfibrillaire AFM (°)	Module élastique (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)	Densité
Verre E	-	72 - 73	2000 - 2400	4.6 - 4.8	2.54
Lin	10	70	700	3	1.54
Ramie	7.5	65	800	3	1.56
Chanvre	6.2	65	800	3	1.07
Jute	8	30	500	1.8	1.44
Sisal	20	66	600	3	1.45
Noix de coco	45	5	200	30	1.15

Tableau 2 : Propriétés mécaniques de différentes fibres [16], [27].

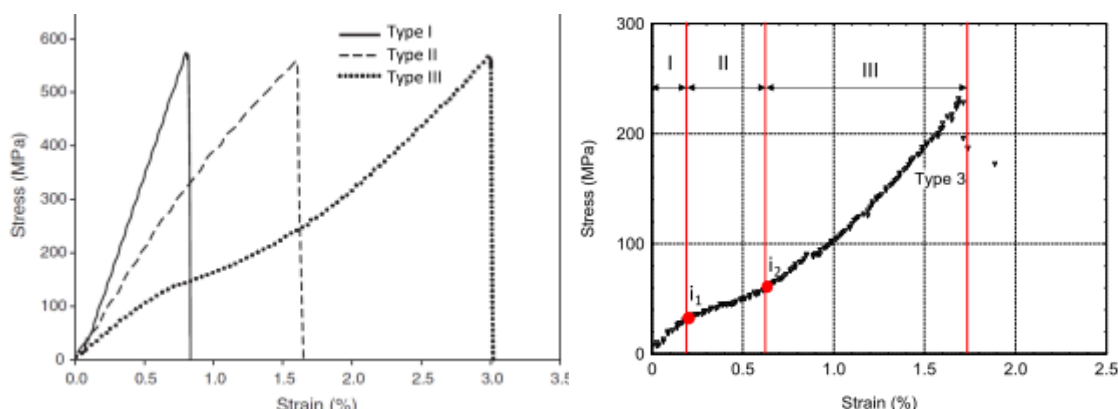


Figure 20 : Courbes contrainte-déformation d'une fibre de lin : les différents types de comportement en traction obtenus (a) [61] ; courbe de type TIII, majoritairement obtenue (b) [62].

Le comportement fortement non-linéaire de la courbe de type TIII a fait l'objet de diverses hypothèses en termes des mécanismes mis en jeu.

Baley et al. [39] font l'hypothèse que ce comportement serait dû à une diminution progressive de l'angle microfibrillaire au cours de l'essai de traction (réalignement progressif des microfibrilles de cellulose sur l'axe de sollicitation). Dans le même sens, Burgert et al. [32] mettent en évidence une augmentation de la contrainte à rupture avec la diminution de l'AFM.

Charlet (2008) a proposé une relation entre la déformation appliquée et la variation de l'AMF afin de vérifier les observations reportés par Bossuyt (Bossuyt V., « Etude la structure et des propriétés mécaniques de la fibre de lin », Thèse de doctorat, Lille (1941)) quant au réarrangement des microfibrilles dans une fibre de lin suite à l'application d'un effort de traction à la main. En utilisant le schéma de la Figure 21, elle déduit que l'application d'une déformation  $\varepsilon$  à la fibre par traction, résulte en une réorientation des microfibrilles d'un angle  $\alpha$  tel que :

$$\alpha = \text{Arccos}(\exp(-\varepsilon)) \quad (\text{Equation 5})$$

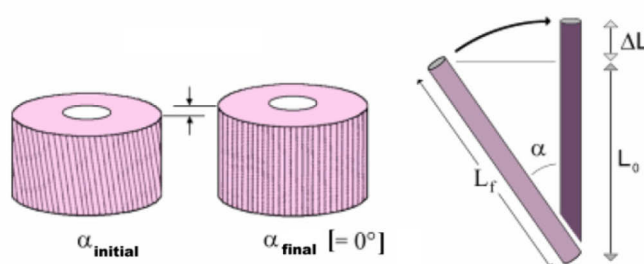


Figure 21 : Schéma illustrant la réorientation des microfibrilles pendant la déformation d'une fibre (Charlet, 2008).

Les analyses des courbes contrainte –déformation de diverses fibres végétales à l’aide de cette relation donnent des résultats qui se situent dans les gammes de valeurs d’AMF reportées pour ces fibres dans la bibliographie.

Par ailleurs, Thuault (2011) a mesuré expérimentalement, par micro-diffraction sur la ligne microXAS au synchrotron SLS-PSI (Villigen, Suisse), la variation de l’AMF en fonction de la déformation appliquée dans le cas d’une fibre de lin. L’analyse des clichés de diffraction des rayons X aux grands angles des plans atomiques (002) de la cellulose a permis de démontrer la diminution de l’AMF quand la déformation appliquée est accrue (Figure 22).

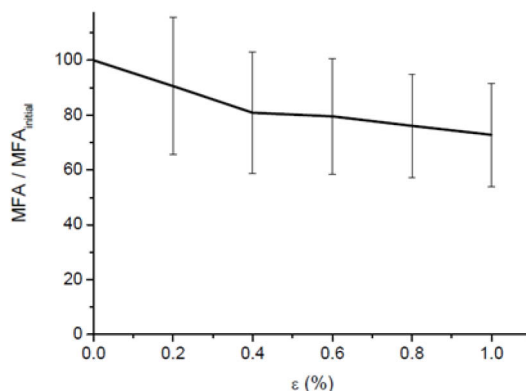


Figure 22 : Evolution relative de l’angle microfibrillaire moyen en fonction de la déformation appliquée dans le cas d’une fibre de sollicitée par traction (Thuault, 2011)

D’autres auteurs, dans le cas de fibres de bois, suggèrent que cette non-linéarité est due à la torsion des parois cellulaires provoquées par des contraintes de cisaillement (Page et al. [63]).

Selon Nilsson et al. [64], le comportement non linéaire serait dû à la présence des dislocations créées lors de la réorganisation locale des constituants pendant la croissance de la fibre.

Hearle et al. [65] font l’hypothèse que la déformation des fibres débute par une élongation des microfibrilles et des régions amorphes à volume constant, puis se poursuit par le déroulement hélicoïdal des microfibrilles et une réduction du volume global (réorganisation possible des phases amorphes).

Cette dernière hypothèse est confortée et améliorée par les travaux et suggestions récents de Placet et al. [62], [66]–[69]. Les auteurs suggèrent le scénario suivant (Figure 20) :

- Zone I : comportement quasi-linéaire.

Cette zone correspond au chargement global de la fibre. Il en résulte d’une déformation élastique des microfibrilles et de la matrice amorphe (hémicelluloses et pectines).

- Point d’inflexion  $i_1$  entre les zones 1 et 2 : les liaisons hydrogène de la matrice amorphe commencent à rompre (contrainte de cisaillement critique atteinte).
- Zone II : forte diminution de la rigidité des fibres, déformation irréversible plus importante.

La déformation de la fibre est complexe. La rupture des liaisons hydrogène de la matrice amorphe est accentuée par l’augmentation du niveau des contraintes de cisaillement. Les déformations dans la phase amorphe sont modifiées du fait du basculement des microfibrilles et de nouvelles liaisons hydrogène peuvent se former. La matrice amorphe est donc fixée aux microfibrilles dans une

nouvelle position jusqu'à ce que la contrainte augmente et que ce phénomène se renouvelle (Figure 23). On note également une structuration plus ordonnée des zones amorphes de la cellulose.

- Point d'inflexion  $i_2$  entre les zones 2 et 3 : le réarrangement maximal dans la matrice est atteint et la cristallisation de la cellulose amorphe est complète.
- Zone III : comportement quasi linéaire.

Les microfibrilles de cellulose cristallines et les zones de cellulose amorphe se réorganisent selon l'axe de sollicitation. Une diminution importante de l'AFM est alors observée. Les interfaces entre les microfibrilles de cellulose et la matrice amorphe sont de plus en plus sollicitées et rompent progressivement jusqu'à la rupture complète de la fibre.

Il est important de mentionner que Placet et al. [66] ont mis en évidence une relation entre la courbe AFM-déformation et la courbe contrainte-déformation (Figure 24). Ces auteurs reportent une diminution de l'AFM en fonction de la déformation de la fibre et la présence des 3 mêmes zones précédemment décrites. Les variations de l'AFM semblent bien décrire l'évolution de la rigidité et de la contrainte de la fibre au cours de la sollicitation mécanique.

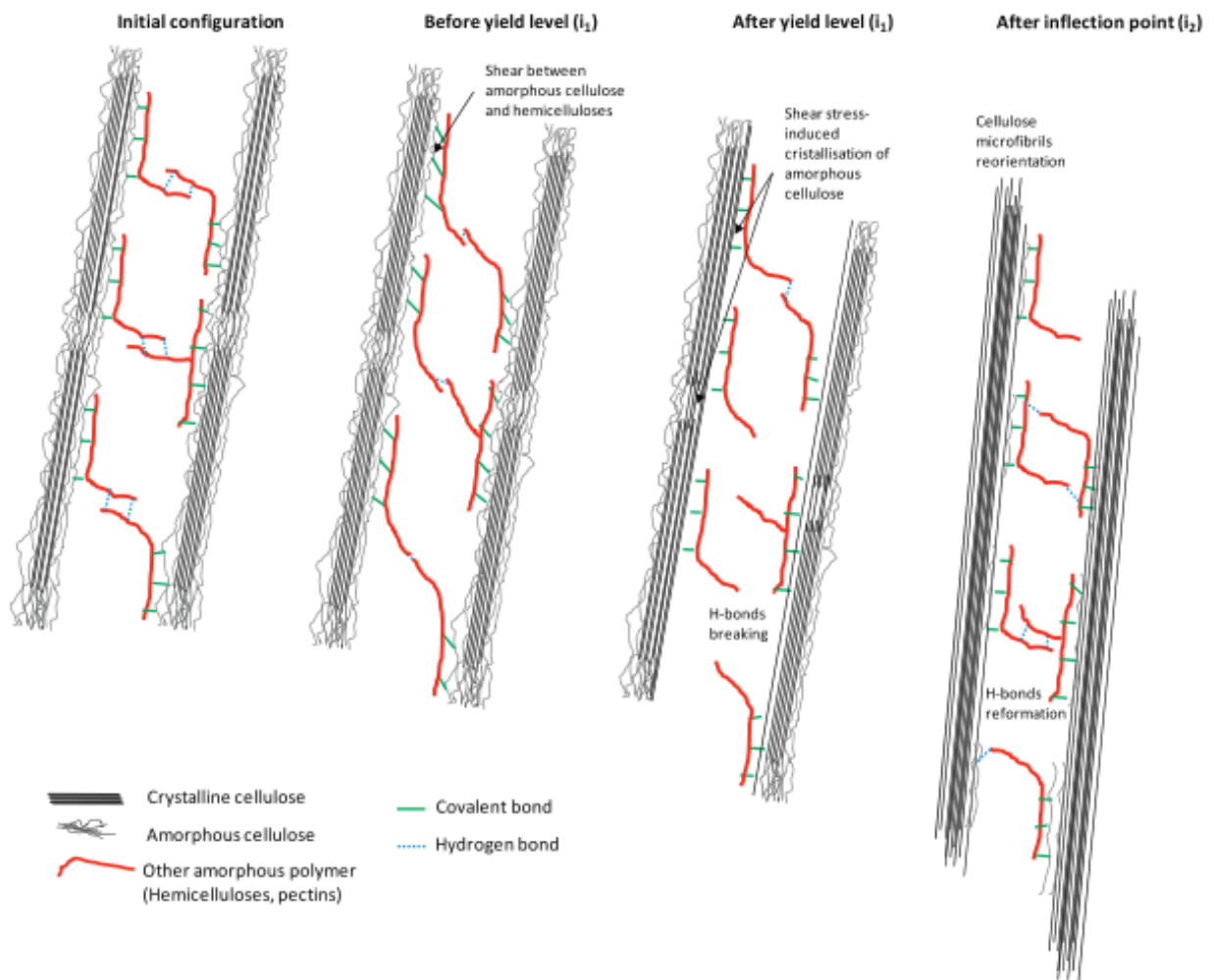


Figure 23 : Schématisation du comportement mécanique d'une fibre de chanvre sollicitée en traction [67].

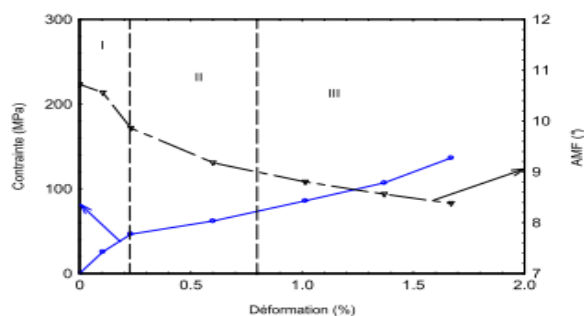


Figure 24 : Evolution de l'angle microfibrillaire d'une fibre de chanvre lors d'un essai de traction jusqu'à rupture [66].

#### I.2.2.d.4. Introduction de défauts dans les fibres

Le défibrage mécanique des tiges crée des défauts de différents types dans les faisceaux et dans les fibres unitaires. Des microfissures et microruptures peuvent être introduites par des contacts de compression lors du broyage des tiges. De par sa structure interne, la fibre végétale, similairement à la fibre de carbone, accommode mal les fortes contraintes de compression. La face tendue est sujette à la fissuration tandis que celle compressée entre en flambement. La désorganisation des chaînes de cellulose cristalline est assimilée à une décristallisation. Ces défauts sont communément appelés genoux ou dislocations dans la littérature [39], [70]. Un exemple de ce type de zone est donné sur la Figure 25.a où l'on perçoit plusieurs genoux ; la Figure 25.b présente une macrographie au voisinage d'un genou.

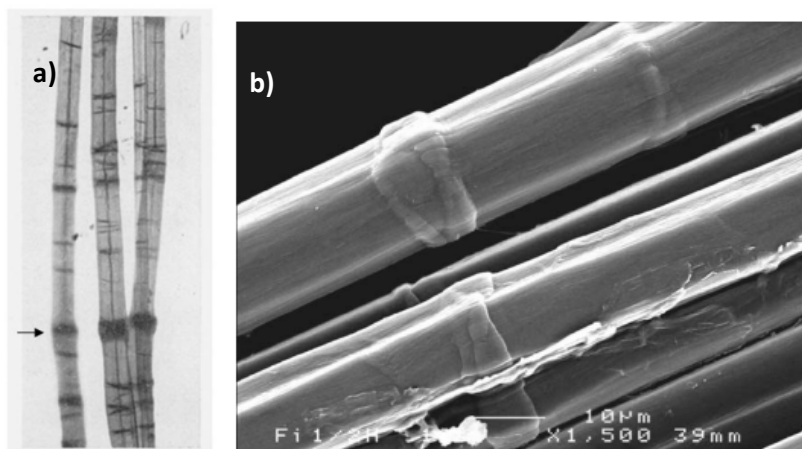


Figure 25 : Mise en évidence des dislocations sur des fibres unitaires [7], [70].

La majorité des défauts sont créés lors des étapes d'extraction et de transformation des fibres. Il a été reporté par Thygesen et al. [71] et Van den Oever et al. [72] que le teillage provoque une diminution de la contrainte à rupture des faisceaux de lin et de chanvre de 850 MPa à 750 MPa et de 800 à 580 MPa, respectivement. Cette diminution est le résultat d'une augmentation du nombre de dislocations. Ce nombre est atteint de manière très rapide après le premier traitement de défibrage [73]. Hänninen et al. [73] ont observé sur du lin vert ou roui que la distance entre deux dislocations sur une fibre unitaire est diminuée après un traitement mécanique, d'environ 40 µm contre 30 µm, respectivement.

La création de dislocations peut également s'effectuer lors de la croissance des fibres (stress de la plante) [71], [74], de la sollicitation mécanique et de l'absorption/séchage de la fibre par phénomène

de gonflement/retrait [7]. Dans notre cas d'étude, nous nous intéresserons particulièrement aux conséquences d'un gonflement/retrait lors d'une absorption/désorption d'eau par les fibres.

Barbulée et al. [7] ont mis en évidence l'apparition de zones de dislocations sur une fibre unitaire entre l'état humide et séché. Lors de la désorption de la fibre, des zones de dislocations apparaissent. Selon les auteurs, cette apparition de dislocations est due au flambement de la couche S2 et d'une décristallisation des microfibrilles de cellulose.

Les couches S1, S2 et S3 se différencient par la valeur de l'angle microfibrillaire : entre 30 et 70° pour S1 et S3 et 10° pour S2. Cette configuration structurale engendre un comportement différentiel entre les trois couches lorsque celles-ci gonflent ou se rétractent. Dans la direction longitudinale de la fibre, le faible angle microfibrillaire de la couche S2 entraîne une déformation plus faible que les couches S1 et S3 sous l'action de l'eau. Cette déformation différentielle engendre l'apparition de contrainte qui comprime la couche S2 (voir Figure 26). Il y a flambement des microfibrilles de la couche S2.

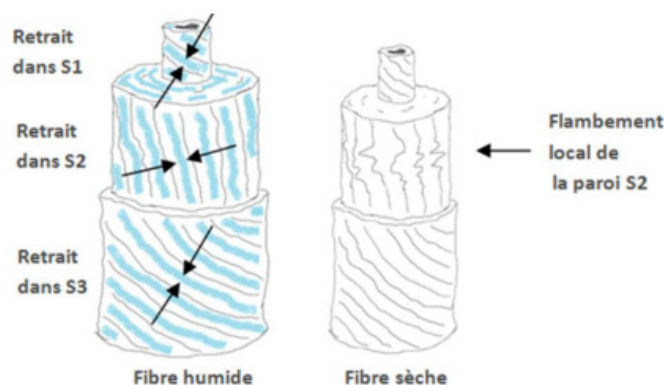


Figure 26 : Mode de création de dislocation pendant le séchage de la fibre, hypothèse suggérée par Barbulée et al. [7].

Les zones de dislocations sont attribuées aux flambements des microfibrilles de cellulose. La morphologie différentielle entre la matrice amorphe et les microfibrilles de cellulose cristalline engendre des gonflements/retraits différentiels. Lors de l'absorption en eau par les fibres, les molécules d'eau se fixent aux groupes hydroxyles de la matrice amorphe et engendrent le gonflement de la fibre. Lors du séchage ou d'une désorption, les liaisons entre les groupes hydroxyles et les molécules d'eau sont supprimées. Les groupes hydroxyles vont former de nouvelles liaisons avec d'autres composants. La configuration moléculaire de la matrice amorphe est réorganisée, elle est compactée, expliquant ainsi le retrait de la fibre (voir Figure 27). Or, la bonne stabilité dimensionnelle des microfibrilles de cellulose s'oppose au retrait de la matrice dans leur direction, ce qui explique le retrait différentiel entre le sens axial et radial de la fibre.

Il a été également observé que le rouissage permettait de réduire le retrait des fibres en modifiant la composition ionique de la matrice amorphe. En effet, l'eau de pluie favorise l'extraction des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  liés aux pectines, ce qui permet de réduire les forces d'attraction entre les chaînes pectiniques et par conséquent, de diminuer le retrait de la matrice amorphe des fibres [7]. La réduction du retrait après rouissage entraîne une diminution du nombre de dislocations [73].



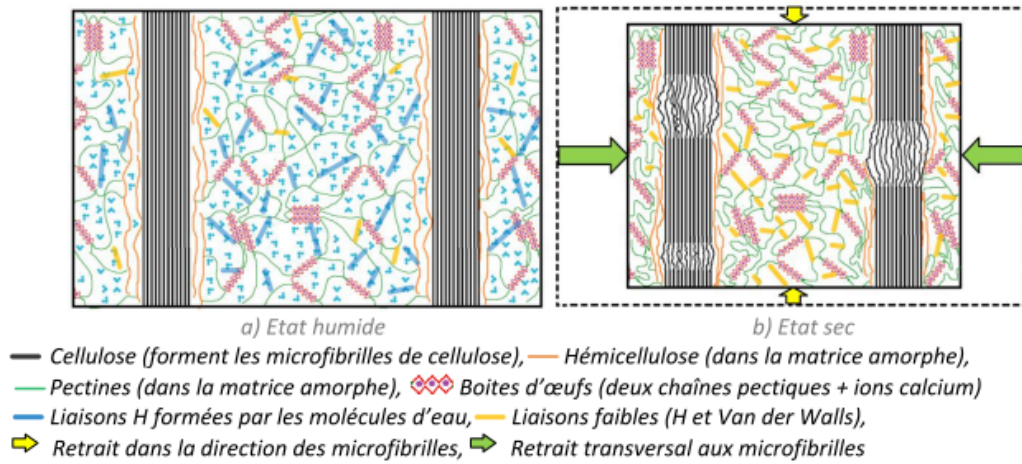


Figure 27 : Mécanismes de retrait à l'échelle des microfibrilles de cellulose.

Lors de l'absorption en eau, il a été démontré par Célineo et al. [75] que les molécules d'eau permettraient de réorganiser les zones amorphes de la cellulose. Cette réorganisation augmenterait la cristallinité de la cellulose. Barbulée et al. [7] suggèrent par corrélation entre les résultats de Célineo et al. et les siens, que le gonflement des couches S1 et S3 sous l'effet de l'eau, favoriserait la relaxation des contraintes de compression dans la couche S2. Cette relaxation, additionnée à la cristallisation des zones amorphes de la cellulose, engendrerait la disparition des zones de dislocations.

La réparation des zones de dislocations a également été mise en évidence par Thygesen et al. [76] et placet et al. [67] lors d'une sollicitation mécanique d'une fibre unitaire. Les auteurs observent tous deux une disparition des dislocations lors du chargement de la fibre et une réapparition de celles-ci lorsque la fibre n'est plus sous contrainte. Ce phénomène de réparation est le résultat d'une cristallisation (réorganisation) des phases amorphes des microfibrilles de cellulose dans les zones de dislocations. Après relaxation des microfibrilles, les zones initialement désorganisées recouvrent petit à petit leur état initial.

D'un point de vue du matériau composite, il a été mis en évidence par différents auteurs (Hughes et al. [77] et Eichhorn et al. [78]) que les zones de contraintes se trouvaient aux alentours des dislocations sur de faibles distances. A cette localisation, les interfaces fibre/matrice présentent des concentrations de contraintes très élevées (voir Figure 28). La présence de dislocations sur les fibres présente donc des points de faiblesse au niveau des interfaces fibre/matrice qui sont susceptibles de provoquer l'endommagement prématuré du matériau composite lorsqu'il est soumis à une sollicitation mécanique. Barbulée et al. reportent qu'il est plus important de résoudre tout d'abord le problème des dislocations sur les fibres (minimiser le nombre) avant de se préoccuper de l'adhésion fibre/matrice dans le but d'améliorer les performances mécaniques du composite.

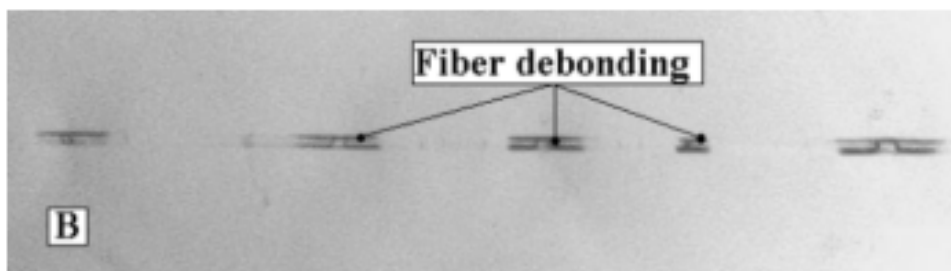


Figure 28 : Mise en évidence d'une décohésion à l'interface fibres/matrice d'un composite chanvre/époxy [77], [78].

## I.2.2. La matrice polymère polyester insaturée

Les résines polyester liquides sont apparues dans les années 1950 pour l'élaboration de pièces composites à renfort fibres de verre. La première application fut dans le domaine de l'automobile, pour la réalisation de pièces de carrosserie. De nos jours, ces résines sont utilisées industriellement pour tout type d'application à grande diffusion dans les domaines du transport, du nautisme, de la construction... Elles sont faciles à mettre en œuvre dans les conditions ambiantes, possèdent une bonne résistance chimique après réticulation et sont peu onéreuses (≈ 2 €/kg). Ces atouts expliquent leur grande notoriété industrielle.

### I.2.2.a. Processus de formulation

Les résines polyester insaturé sont obtenues par polycondensation entre un diol (dialcool ou glycol) et un mélange de diacides saturé et insaturé (Figure 29). Les diacides se présentent le plus souvent sous leurs formes anhydrides [3]. La formulation la plus utilisée est un mélange entre un anhydride phtalique (saturé) et un anhydride maléique (insaturé).

Le diacide saturé, a pour but d'espacer les pontages entre les différentes chaînes qui se créaient lors de la copolymérisation grâce aux doubles liaisons des diacides insaturés. Plus il y aura d'acides saturés, plus les points de jonction entre les chaînes seront espacés et, plus la résine sera flexible (meilleure mobilité des chaînes) [3] [5].

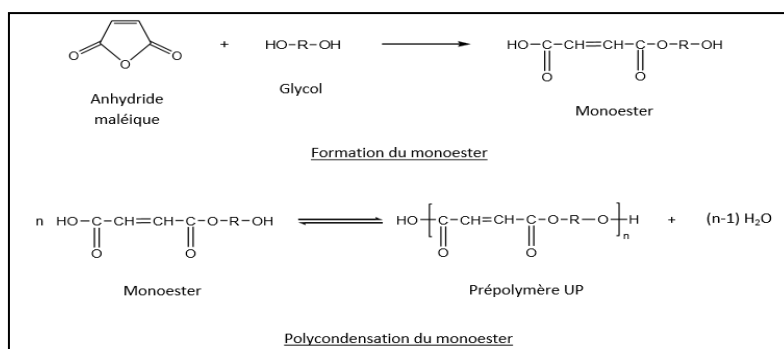


Figure 29 : Réaction d'obtention d'une résine polyester insaturée entre un anhydride maléique et un diol [4].

### I.2.2.b. Matières premières

L'acide phtalique peut se présenter sous trois configurations moléculaires différentes : orthophtalique (ORTHO), isophtalique (ISO) et téréphtalique. La différence de configuration se répercute directement sur la rigidité de la structure moléculaire et du réseau tridimensionnel une fois la résine réticulée. Par conséquent, le choix de l'acide phtalique joue directement sur les propriétés mécaniques et la tenue au vieillissement du polymère massif [79], [80]. La résine polyester insaturé est dite ISO ou ORTHO selon qu'un acide ISO ou ORTHO a été utilisé lors de la polycondensation.

Le terme de résine polyester insaturé est employé car les chaînes polycondensées (prépolymères) peuvent se lier avec d'autres composés du fait de la présence de doubles liaisons. Le polyester insaturé est dilué dans un diluant réactif (monomère) qui joue le rôle d'agent de réticulation lors de la copolymérisation. Le diluant le plus couramment utilisé est du styrène, inséré entre 30 et 45 % en masse avec le polyester insaturé [3].

La copolymérisation radicalaire du monomère (Styrène) avec les doubles liaisons du prépolymère est déclenchée à l'aide d'un système catalytique (initiateur, inhibiteur et accélérateur). Les chaînes



polyester vont alors se lier entre elles par le biais de petites chaînes de Styrène, de 3 à 5 motifs en moyenne, afin de créer un réseau tridimensionnel. C'est ce que l'on appelle la réticulation.

L'initiateur est un peroxyde organique (R-O-O-R'), qui par décomposition chimique va former deux radicaux libres : R-O\* et \*O-R'. Le radical libre R-O\*, possédant un électron libre, va chercher à se stabiliser en cassant les doubles liaisons du polymère ou du Styrène afin de ne former qu'une seule liaison stable. L'électron résultant de la double liaison cassée va à son tour chercher à se stabiliser en sectionnant une autre double liaison et ainsi de suite. L'initiateur permet donc d'amener la molécule de Polyester à un niveau énergétique assez fort pour que la copolymérisation puisse être possible (réaction en chaîne) [3].

### I.2.2.c. Mécanismes de réticulation

Lors du processus de réticulation (Figure 30.b.), des liaisons chimiques vont se créer entre le prépolymère (Polyester insaturé condensé) et le monomère (Styrène). Ces liaisons chimiques se présentent sous trois formes : Styrène-Styrène, Styrène-Polyester et Polyester-Polyester.

La réaction débute par un stade d'**induction**, les radicaux libres vont se lier par réactions intermoléculaires avec l'un des constituants. Le réseau tridimensionnel commence alors à se créer. Cependant, les radicaux libres d'une chaîne en croissance peuvent aussi réagir avec une double liaison de sa propre molécule. On parle alors de réactions intramoléculaires (réactions plus fortes). Ces réactions vont alors former des amas de chaînes créant ainsi des particules sphériques que l'on nomme microgels (**étape de Formation de microgels**, voir Figure 30.a.). Cette étape est associée à une augmentation de la densité de réticulation et à une faible augmentation de la viscosité.

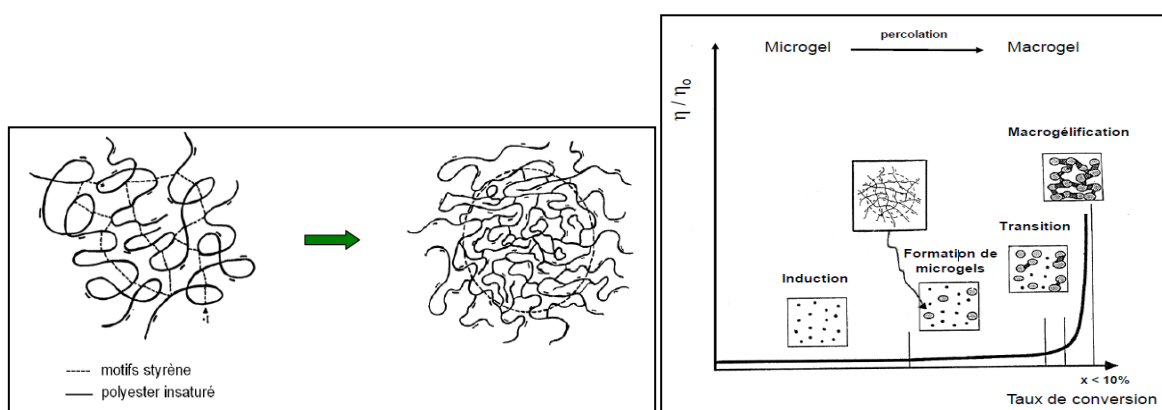


Figure 30 : Représentation de la formation d'un microgel (a) ; évolution de la viscosité d'une résine Polyester insaturée au cours de la polymérisation et des mécanismes de gélification (b) [4].

La concentration en microgels devenant de plus en plus importante, va mettre en compétition les deux types de réactions, inter/intramoléculaires, jusqu'à formation de ponts entre les microgels (**étape de Transition**). Ces réactions sont nommées inter-particulaires et vont participer fortement à l'élaboration du réseau macro. Le nombre de réactions inter-particulaires ne va cesser d'augmenter jusqu'à ce qu'il prenne le dessus par rapport à la formation de nouveaux microgels. C'est la **macrogélification**. La viscosité va alors fortement augmenter jusqu'à la réticulation de la résine.

Une fois que la résine Polyester insaturé a réticulé à température ambiante, il y a toujours présence de doubles liaisons et de chaînes dont les extrémités sont encore susceptibles de réagir. La réticulation n'est donc pas totale et continue d'agir mais à vitesse très lente. Il est alors possible d'accélérer ce phénomène en exerçant une post-cuisson. Le fait de conditionner la résine polyester

insaturée à une température plus élevée que l'ambiante, va entraîner une homogénéisation du réseau entre les microgels par une reprise de réticulation [6].

### **I.2.3. Le composite lin/polyester insaturé**

#### **I.2.3.a. Généralités**

Les fibres végétales ont la particularité de posséder une densité bien inférieure (1,5) à celles des rivales que sont les fibres synthétiques (2,5 pour les fibres de verre) [10]. Outre leur origine naturelle, elles sont renouvelables annuellement ; leurs hautes propriétés spécifiques sont des atouts majeurs pour leur utilisation en tant que renfort de matrices polymères. Elles permettent ainsi de développer de nouveaux composites qui répondent aux exigences actuelles d'allègement de ses structures (réduction des émissions de gaz à effet de serre) et d'optimisation de la recyclabilité des pièces [81].

L'utilisation de fibres naturelles en tant que renfort dans un matériau composite présente de nombreux avantages [5][82][83], [84] :

- Réduction de masse du fait de leurs faibles densités ;
- Réduction de l'impact écologique car les fibres sont une ressource renouvelable dont la production participe au stockage du CO<sub>2</sub>. Par ailleurs elles sont naturellement biodégradable ;
- Leur production n'implique pas de rejet de composés organiques volatils (COV), donc diminution des risques de cancer et d'irritation cutanée et respiratoire ;
- Stratégiquement la production locale de ces fibres participe à la valorisation des terroirs et procure de nouvelles ressources aux paysans ;

Ces fibres présentent de nombreuses propriétés remarquables liées à leur forte sensibilité à l'eau (hygromorphisme [85], [86] ; pouvoir absorbant), capacités d'isolation thermique et phonique, tenue au feu... En revanche, du fait de leur origine naturelle et de leur structure complexe, les matériaux composites incorporant des fibres végétales présentent aujourd'hui de sérieux inconvénients à prendre en compte :

- Prix plus coûteux que les composites renforcés par des fibres de verre ;
- Fort caractère hydrophile ;
- Forte sensibilité aux conditions environnantes : UV (blanchissement), moisissures et odeurs (développement de champignons) ;
- Faible compatibilité chimique à l'état natif avec de nombreux polymères ;
- Connaissances insuffisantes sur la fiabilité du comportement mécanique, d'où des doutes sur la durabilité des produits et, sur les paramètres de mise en œuvre pour l'optimisation des propriétés : répétabilité, fiabilisation ;

#### **I.2.3.b. Applications**

Outre l'emploi des fibres longues dans le domaine du textile (application majeure), d'autres champs d'applications émergent dans des domaines techniques tels que les composites ou l'écoconstruction. De nos jours, du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques spécifiques, les applications industrielles des composite renforcés par des fibres végétales se multiplient et se diversifient [3], [5], [6], [22], [81], [87], [88] les domaines suivants :

- Automobile, mobilité et transport où des pièces semi-structurelles et structurelles sont produites ou sont en développement pour répondre surtout aux problématiques de réduction de masse et d'optimisation du recyclage en fin de vie ;
- Sports et loisirs où des produits sont proposés au grand public qui apprécie la réduction de masse et la capacité d'absorption des vibrations (raquettes, skis);
- Nautisme : les pièces structurelles sont testées en conditions de course afin d'optimiser la réduction de masse et l'intégration de fonctions;
- Aménagement de la maison, fourniture de produits de consommation courante et de mobiliers urbains pour une consommation 100% écologique ;
- Energie éolienne par le développement de prototypes de pâles ou de pylônes en composites biofibrés ;
- Aéronautique : divers programmes R&D sont entrepris pour démontrer la fiabilité du comportement hygromécanique des composites biofibrés;
- Ferroviaire : des pièces semi-structurelles et structurelles sont à l'essai pour la réduction de masse et des puissances des locomotives.

Malgré le recours grandissant aux matériaux biofibrés dans divers domaines industriels, le manque de connaissances sur leur durée de vie et les solutions de recyclage en fin de vie constituent un sérieux frein à leur développement.

### I.3. Vieillessement hydrothermique des matériaux polymères

#### I.3.1. Généralités

La compréhension des mécanismes de vieillissement et le développement de modèles descriptifs et analytiques associés sont nécessaires pour l'emploi des composites biofibrés dans les applications structurales. En effet, la tenue mécanique de ces matériaux en présence d'humidité est un challenge qu'il faut relever pour les faire entrer dans l'ensemble évoqué par les bureaux d'étude quand il s'agit de construire des structures légères et fiables. En effet, les mécanismes de dégradation des CMO classiques à fibres synthétiques sont maintenant bien compris et cela accroît les performances exigées pour les matériaux incorporant les fibres végétales, notamment dans les domaines du nautisme et de l'aéronautique. Les difficultés sont multiples car il ne s'agit pas seulement d'identifier les mécanismes de dégradation propre aux fibres végétales placées en milieu humide, mais surtout de prendre en compte les synergies possibles avec l'environnement compte tenu de la nature de ces fibres (différents constituants organiques pouvant évoluer en fonction du milieu et de la température). Ainsi, la cinétique d'évolution des endommagements peut être bien plus sévère que celle reportée pour les composites usuelles.

Bien souvent, des méthodes de vieillissement accéléré (sur des temps courts) sont utilisées pour l'étude des CMO incorporant des fibres synthétiques. Mais dans le cas des fibres végétales, on peut se demander si ces conditions d'étude sont bien légitimes : les mécanismes relevés sont-ils représentatifs du vieillissement naturel du matériau ?

#### I.3.2. Méthodologie d'étude du vieillissement

La méthodologie d'étude du vieillissement d'un composite comprend différentes étapes successives [80]. La première consiste à caractériser la structure du matériau au moyen de méthodes physico-chimiques ou autres (analyse d'image, par exemple). La multiplicité des constituants utilisés dans les

composites impose de connaître parfaitement leur nature, composition, état chimique, etc. Ainsi la nature de la matrice, des fibres, la qualité de l'interface (liée ou non), ainsi que les conditions de mise en œuvre vont avoir une influence directe sur la structure du composite et donc sur ses propriétés.

Il convient ensuite de définir les conditions du vieillissement, c'est-à-dire les contraintes d'utilisation dont on souhaite simuler les effets (en relation directe donc avec l'application visée). Le choix des paramètres de vieillissement est crucial : ils doivent être choisis en fonction des conditions réelles d'utilisation du matériau. Un inventaire précis de l'ensemble des sollicitations subies par le produit lors de son utilisation doit être fait, déterminant ainsi les propriétés à suivre lors du vieillissement. Ces conditions d'utilisation varient généralement selon le secteur d'utilisation du matériau. Les pièces pour application navale vont subir les effets de l'eau alors que dans l'aéronautique les contraintes sévères seront plutôt des cycles de températures ou des sollicitations mécaniques.

D'une manière générale, les paramètres appliqués lors d'un vieillissement accéléré sont la température et l'eau [89], [90]. Les couplages hydrothermiques ont l'avantage de mettre en évidence les principaux mécanismes du vieillissement des composites. Dans ce cas, la température est considérée comme un facteur accélérant du vieillissement, favorisant les mécanismes de diffusion de l'eau [80], [89], [91], [92]. Des paramètres plus spécifiques peuvent être envisagés pour des conditions d'utilisation particulières, comme le vieillissement aux UV ou la tenue aux produits chimiques.

Il faut rappeler que les méthodes d'étude du vieillissement se limitent souvent à l'observation des variations de propriétés physiques fonctionnelles (comme les propriétés mécaniques, électriques, acoustiques, etc.) ou les propriétés d'aspect des produits soumis à des contraintes d'usage simulées en laboratoire. Cette conception des méthodes d'étude et d'essai de la durabilité des matériaux nous paraît incomplète. En effet, des progrès essentiels dans le domaine de la durabilité des matériaux ne seront obtenus que si l'on procède à l'analyse détaillée des évolutions chimiques qui interviennent au sein des matériaux au cours des différents vieillissements, et qui contrôlent les évolutions des propriétés physiques. La compréhension des mécanismes de ces évolutions chimiques permet :

- de reproduire en conditions accélérées de laboratoire les mêmes évolutions chimiques que celles qui interviennent à plus long terme en conditions d'usage ;
- de développer rationnellement des stratégies de stabilisation par additivation de matériaux dont toutes les qualités initiales sont par ailleurs satisfaisantes ;
- de développer rationnellement des stratégies de dégradations programmées des matériaux.

### **I.3.3. Mécanismes de vieillissement hydrothermique**

Le vieillissement hydrothermique fait intervenir un solvant (généralement l'eau) à une température donnée. Lorsque le matériau composite à matrice polymère est placé dans un milieu humide ou en immersion, il absorbe de l'eau à l'état moléculaire, gazeux ou liquide jusqu'à atteindre une teneur d'équilibre [93]. Il convient alors de déterminer le comportement hydrophile du matériau et de ses constituants.

Cette première étape permet de déterminer les mécanismes de la pénétration des molécules d'eau au sein du matériau et d'analyser les effets locaux et globaux de l'eau absorbée sur les propriétés du matériau. La connaissance des cinétiques de ces mécanismes permet de les hiérarchiser en termes de leurs effets sur les propriétés des matériaux [94]–[96]. Nous présentons ci-après les mécanismes

d'hydrophilie des matériaux composites puis nous détaillons les différents mécanismes physico-chimiques de vieillissement par absorption d'eau : vieillissement chimique (impliquant des phénomènes **irréversibles**) et physiques (avec des phénomènes **réversibles**). Pour finir, nous exposons les différents modèles de cinétique de sorption utilisés dans la littérature pour la modélisation des comportements dits « **Fickien** » et « **non-Fickien** ».

### I.3.3.a. Mécanismes d'hydrophilie

Du fait de la nature plus ou moins polaire des matériaux polymères, ils sont sensibles à l'absorption de solvants polaires tel que l'eau [97]. Ce caractère hydrophile (gouverné par la polarité des groupements chimiques les constituants) se traduit par l'insertion des molécules d'eau dans le matériau par des chemins préférentiels. Elles peuvent alors se trouver sous deux états différents : un état « libre » qui correspond au cas où les molécules d'eau n'ont pas d'interaction physique avec les constituants du matériau ; un état « lié » où les molécules d'eau interagissent avec la structure moléculaire par le biais de liaisons hydrogène [93], [98], [99]. La description de ces deux mécanismes d'absorption par les polymères est largement présentée dans la littérature via des approches volumétrique (théorie des volumes libres) et structurale (théorie de la progression de site en site).

#### I.3.3.a.1. Théorie des volumes libres

Les volumes libres sont la conséquence de la configuration structurale du réseau tridimensionnel des polymères thermodurcissables. En l'absence d'une structure ordonnée dite « cristalline », la configuration spatiale de la structure présente des excès de volume importants autour des chaînes moléculaires. Ils sont assimilés à l'espace inoccupé par les vibrations des atomes constituants les molécules de la structure [100], [101]. Ils constituent des chemins préférentiels de diffusion. Leur taille est assez volumineuse pour permettre aux molécules d'eau de diffuser facilement à l'intérieur et de se déplacer dans les interstices [100]–[103].

Ces volumes dépendent de l'état thermodynamique du réseau et sont intensifiés lorsque les températures de vieillissement sont supérieures à la température de transition vitreuse  $T_g$  du réseau [104]. La diffusion des molécules d'eau par le biais du volume libre est alors prépondérante. Elle se résume à la migration des molécules d'eau au sein de ces volumes inoccupés [93].

Au-delà de l'aspect volume « libre » à l'échelle de la structure moléculaire, les polymères peuvent présenter des espaces inoccupés bien plus importants (échelles micro et macroscopique). Ces volumes se présentent sous forme de pores dus essentiellement à la mise en œuvre (procédé, conditions thermique et hydrique, dégazage...) [105]–[108]. De plus, dans le cas d'un matériau composite, la présence d'un renfort fibreux peut accentuer ce phénomène par la création de défauts aux interfaces fibre/matrice (mauvaise adhésion). La présence de ces défauts va donc créer des chemins privilégiés pour la diffusion de l'eau sans pour autant induire un gonflement macroscopique [109]–[111].

#### I.3.3.a.2. Théorie de la progression de site en site

La polarité des groupements chimiques du matériau fait que les molécules d'eau pourront interagir avec les groupements fonctionnels hydrophiles. L'eau va ainsi être absorbée en créant des liaisons de type hydrogène avec les groupements hydrophiles. Il se peut que deux groupements hydrophiles coopèrent afin de fixer une molécule d'eau [97]. Ainsi donc les groupements chimiques peuvent être classés selon leur polarité plus ou moins importante :

- groupements très peu polaires tels les groupements hydrocarbonés (-CH, -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>) et les cycles aromatiques ;
- groupements moyennement polaires tels les liaisons -O-, O=C-, O=C-O-, -CN ;
- groupements polaires susceptibles de créer une liaison hydrogène tels O=C-NH-, O=C-OH, -OH, -NH-.

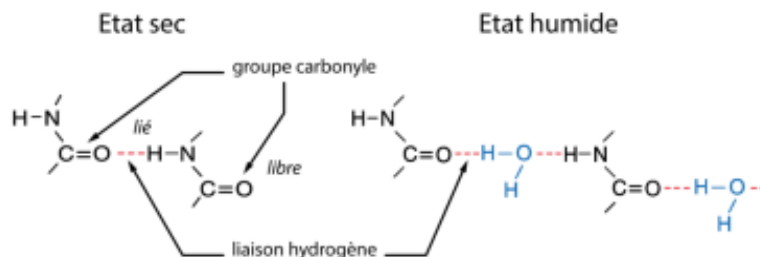


Figure 31 : Interactions des molécules d'eau avec les groupements hydrophiles amides. A l'état sec : liaison hydrogène entre groupement carbonyle et amine ; à l'état hydraté : les molécules d'eau s'intercalent au sein des liaisons hydrogènes ou sur les sites libres [112].

A l'état sec, les groupements chimiques hydrophiles se présentent soit liés à la structure par des liaisons hydrogène, soit libre sans aucune interaction avec celle-ci (voir Figure 31). A l'état humide, les molécules d'eau vont interagir avec les sites hydrophiles qui leurs sont favorables d'un point de vue énergétique [113]. Les liaisons hydrogène créées entre les molécules d'eau et les groupements hydrophiles peuvent se présenter selon deux types en fonction de l'énergie d'activation [114] (Figure 32) :

- type I : formation d'une liaison H simple de faible énergie d'activation (10 kcal/mol) qui pourra se rompre facilement ;
- type II : formation de liaisons H multiples de forte énergie d'activation (15 kcal/mol) et qui seraient difficiles à rompre [115].

Il est à noter que les liaisons de type I sont les plus fréquentes et les plus nombreuses. Cependant, la formation de liaisons de type II est favorisée pour des temps d'immersion longs ; lors de la désorption, les liaisons hydrogènes ainsi formées seront plus difficiles à rompre.

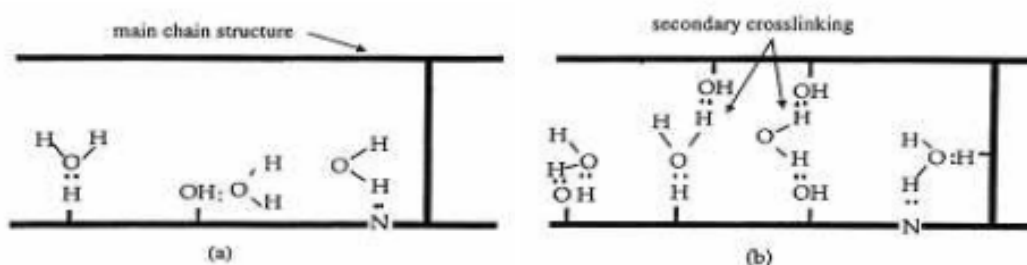


Figure 32 : Liaisons hydrogène susceptibles de s'établir entre les molécules d'eau et les groupements hydrophiles (cas d'un réseau époxy [114] : les molécules d'eau forment une liaison hydrogène de type I avec le réseau (a) ; les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène de type II avec la structure.

### I.3.3.b. Mécanismes de vieillissement

L'absorption des molécules d'eau au sein d'un matériau à matrice polymère peut survenir dans les zones singulières (défauts structuraux) ou dans le réseau macromoléculaire de la matrice. La présence de molécules d'eau dans le matériau va induire des phénomènes physiques et chimiques qui seront à l'origine de modifications de ses propriétés.

I.3.3.b.1. Vieillessement physique

Le vieillissement physique comprend tous les phénomènes pour lesquels la structure chimique du matériau n'est pas affectée. Après élimination des molécules d'eau dans le matériau, les phénomènes associés à ce type de vieillissement sont réversibles, le matériau recouvre sa configuration et ses propriétés initiales.

I.3.3.b.1.a. La plastification

Le phénomène de plastification est induit par l'insertion des molécules d'eau dans le réseau tridimensionnel par le biais des liaisons secondaires (inter-groupes) entre les chaînes macromoléculaires voisines (Figure 33). Les liaisons ainsi brisées sont de type van der Waals ou hydrogène ([116], [117]) laissant place à des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes hydrophiles.

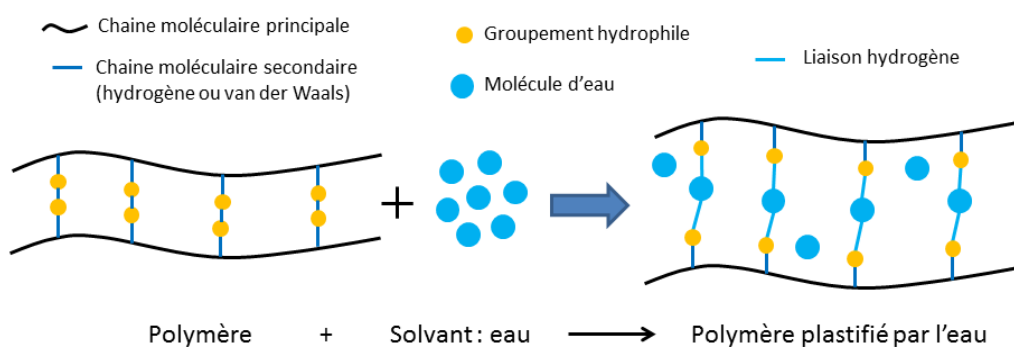


Figure 33 : Schématisation de la plastification d'un polymère par l'eau.

Les liaisons secondaires de la structure participent pleinement à la cohésion mécanique du réseau. Elles assurent en bonne partie la rigidité du matériau. La plastification du réseau par les molécules d'eau engendre une augmentation de la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette forte mobilité affecte directement les propriétés physico-chimiques et mécaniques du polymère. L'élévation de la mobilité des chaînes correspond à une décroissance de la température de transition vitreuse,  $T_g$ . Le matériau devient plus facilement déformable [92]. On note une diminution des modules d'élasticité et de cisaillement, ainsi que la contrainte à rupture, mais, en revanche une augmentation de la déformation à rupture (Figure 34)[117]–[124].

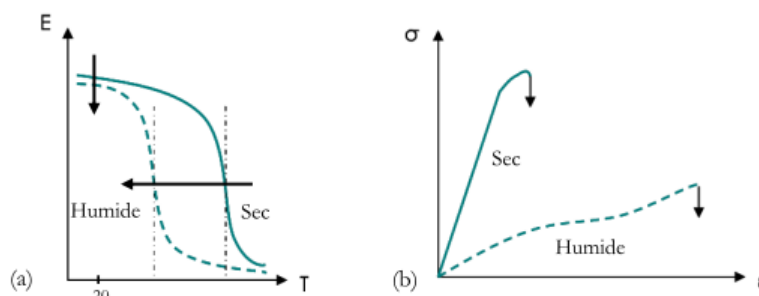


Figure 34 : Evolutions du module  $E$  d'un polymère obtenues par analyse dynamique mécanique à l'état sec et après plastification du réseau (a) ; Courbes de traction contrainte-déformation d'un polymère sec et après plastification du réseau (b) [125].

Plusieurs études ont mis en évidence la diminution de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , en fonction de la quantité d'eau absorbée. Il ressort, pour le cas de résines polyester insaturé, que la  $T_g$  diminue de  $20^\circ\text{C}$  environ par pourcent d'eau absorbée [126]–[129]. Cette diminution peut provoquer



une réduction de  $T_g$  entre 10°C et 80°C pour un large panel de résines polymères [98], [115], [119], [130]–[135]. S'ensuivent des diminutions des propriétés de l'ordre de 30 à 50 % selon la teneur d'eau à saturation et le matériau [115], [119], [133], [136], [137].

De plus, selon Colombini et al. [138], la présence de renfort fibreux peut accentuer cet effet de plastification du matériau. Ces auteurs ont mis en évidence une baisse de  $T_g$  plus importante lorsqu'une résine époxy est renforcée par des fibres de verre en comparaison avec le polymère massif (30°C contre 8°C, respectivement). Ce phénomène serait dû à la création de chemins préférentiels pour les molécules d'eau au niveau des interfaces fibre/matrice plastifiées.

### I.3.3.b.1.b. Le gonflement

Le gonflement d'un matériau est essentiellement causé par l'absorption d'eau au sein de la structure moléculaire. En effet, dans la première étape d'absorption de l'eau via les volumes libres, la présence des molécules d'eau entraîne peu, voire pas du tout, de gonflement ou de contrainte. Ce n'est que lors de la deuxième étape de sorption, une fois que le volume libre est saturé, que le phénomène de plastification entre en jeu et entraîne de forts gonflements et génère des contraintes internes. Autrement dit, l'eau libre influence peu (voire pas du tout) le gonflement, tandis que l'eau liée (plastification) a une forte influence sur le gonflement macroscopique.

A partir de lois de gonflement, il est possible de partitionner le volume d'eau total absorbée en ses composantes de volume d'eau liée et de volume d'eau libre. La démarche consiste à étudier l'évolution du gonflement macroscopique en fonction du volume d'eau ad/absorbée calculé à partir de la prise en masse, en considérant que l'eau se trouve sous forme liquide. En théorie, la relation d'additivité des volumes conduit à une relation linéaire entre la prise en eau et le gonflement induit, le gonflement volumique serait égale à celui du volume d'eau absorbée ( $\Delta V_{t \text{ éch.}} = \Delta V_{t \text{ eau absorbée}}$ ). Tout écart à ce comportement traduit l'existence d'un volume inoccupé.

Dans certains cas, par exemple pour les polymères époxyde [103] ou les polymères polyester insaturé [127] soumis à des essais de sorption en immersion, les auteurs observent un gonflement volumique du matériau inférieur à celui du volume d'eau absorbée. La différence mesurée entre le gonflement volumique de l'échantillon (volume d'eau liée) et le gonflement volumique théorique permet d'obtenir le volume d'eau libre absorbé.

La Figure 35 (a et b) issue des travaux de Adamson et al. [103] et Bélan et al. [127], respectivement, illustre l'effet de l'eau liée sur le gonflement volumique du matériau. Il en ressort différents comportements du gonflement : une première phase où l'eau est absorbée principalement dans les pores (faible gonflement) et une deuxième phase où l'eau s'insère progressivement dans la structure moléculaire (gonflement de plus en plus conséquent).



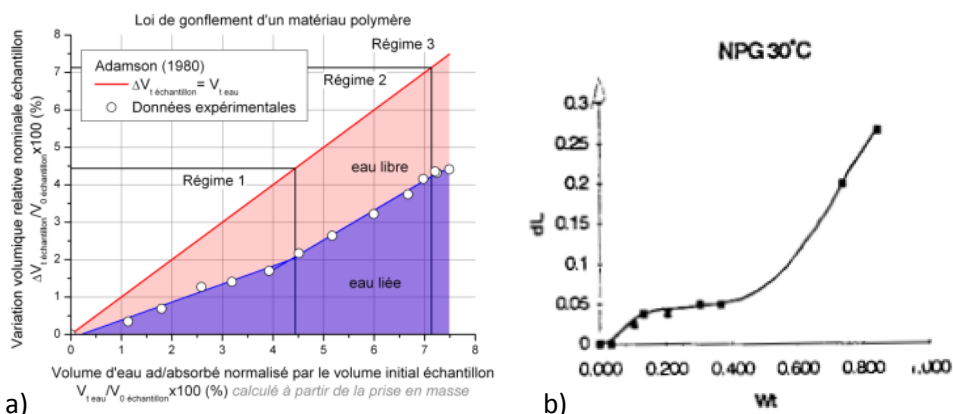


Figure 35 : Loïs de gonflement : (a) variation volumique d'un échantillon de polymère époxy immergé en eau à 40°C en fonction du volume d'eau absorbée [103] ; (b) variation dimensionnelle d'un échantillon de polymère polyester insaturé immergé en eau à 30°C [127].

Le phénomène est théoriquement réversible : c'est-à-dire, une fois la dessiccation de l'eau, le gonflement volumique est supposé disparaître en même temps que le mécanisme de plastification. Cependant, le phénomène de gonflement engendre d'autres mécanismes de vieillissement : déformation inélastique de la structure, augmentation du volume libre, vieillissement osmotique. De plus, dans le cas des composites, l'association de différents constituants aux caractères hydrophiles différents engendre un gonflement différentiel entre eux. Ce gonflement différentiel va créer des contraintes internes [90], [118], [130], [133], [139] essentiellement localisées au niveau des interfaces fibres/matrice. Ce mécanisme de dégradation engendre à son tour une absorption supplémentaire d'eau et une diminution des propriétés mécaniques.

#### I.3.3.b.1.c. Le lessivage

La présence de molécules d'eau au sein de la structure moléculaire d'un matériau peut engendrer des coupures de chaînes par hydrolyse. Ce mécanisme de vieillissement chimique entraîne la création de nouveaux produits susceptibles d'être extraits du matériau par le biais de l'eau. C'est ce que l'on appelle le lessivage. Les produits extraits sont généralement issus de réactions incomplètes ou de liaisons faibles (cas de la résine polyester insaturée) créant ainsi des micro-vides qui favorisent l'accueil supplémentaire de molécules d'eau. Ce phénomène de lessivage peut être analysé directement par le suivi gravimétrique de l'absorption d'eau ou par le séchage de l'échantillon après vieillissement présentant alors une masse finale inférieure à celle initiale [140].

#### I.3.3.b.2. Vieillissement chimique

Le vieillissement chimique implique tout phénomène qui modifie chimiquement la structure moléculaire du matériau. Il est considéré comme irréversible puisque l'action des phénomènes mis en jeu est très souvent la coupure de certaines chaînes moléculaires.

##### I.3.3.b.2.a. L'hydrolyse

Lorsque le vieillissement chimique est lié à la présence de molécules d'eau, on parle de vieillissement hydrolytique. Durant l'absorption, les molécules d'eau vont interagir avec les groupements hydrophiles de forte polarité en substituant les liaisons déjà présentes. Elles créaient ainsi des liaisons entre elles et le polymère, ce qui implique des coupures de chaînes, c'est l'hydrolyse [116], [141].

La coupure des chaînes survient principalement le long des chaînes macromoléculaires, mais elle peut également avoir lieu sur les chaînes latérales. Dans le cas d'une matrice polymère polyester insaturé, l'hydrolyse a lieu sur les groupements ester (R-(C=O)-OR') du matériau, qui sont très sensibles à la présence de l'eau [116][126]. L'hydrolyse de ces fonctions produit des acides carboxyliques (R-(C=O)-OH) et des alcools (R'-OH) (Figure 36). L'acide carboxylique produit peut agir comme catalyseur pour accentuer l'hydrolyse de nouveaux groupements ester ; on dit que la réaction est auto-entretenue.

De plus, ce vieillissement chimique dépend non seulement des fonctions chimiques mais également du squelette de la structure (configuration spatiale). En effet, la structure plus ordonnée des résines polyester insaturées Isophtalique et vinylester leur confère une meilleure tenue à l'hydrolyse, contrairement à la résine polyester insaturée Orthophtalique [79], [130]. La situation stérique de l'ester du prépolymère influence directement la résistance à l'hydrolyse [134].

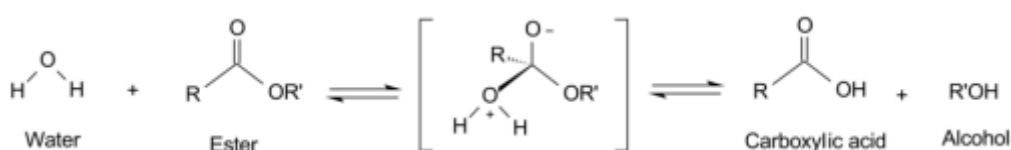


Figure 36 : Réaction d'hydrolyse des fonctions esters, production d'acide carboxylique et d'alcool [142].

#### I.3.3.b.2.b. La photo-oxydation

L'énergie des UV irradiant la surface terrestre est comparable à l'énergie de dissociation des liaisons covalentes [143]. L'absorption de ces UV par un polymère peut entraîner une photo-oxydation et conduire à des scissions de chaînes moléculaires et/ou à une post-réticulation. Ce mécanisme de vieillissement provoque des phénomènes de surface. Cette post-réticulation apparaît car ces fragments de chaînes peuvent se lier à d'autres chaînes, ce qui va induire une fragilité excessive en surface du matériau et créer des microfissures. D'autre part, la scission des chaînes entraîne une baisse de la résistance qui peut donner lieu à une perte de matière par érosion et mettre les fibres à nues en surface du matériau. La photo-oxydation peut aussi donner lieu à la production de chromophores avec les mêmes effets que ceux cités précédemment. L'étude du couplage UV/humidité est largement répandue dans la littérature, et on comprend que les microfissures résultantes de la photo-oxydation vont favoriser la diffusion de l'eau à la surface du composite.

#### I.3.3.c. Vieillissement osmotique

Trois conditions doivent être réunies pour que s'établisse le vieillissement osmotique : la présence d'eau, de molécules organiques (apportées par hydrolyse ou du fait d'une réticulation incomplète) et de microvides préexistants ou issus de l'endommagement par gonflements différentiels [130], [144], [145]. Lorsque de l'eau à forte concentration en molécules organiques se situe dans des microvides (chemins préférentiels de l'eau), la solution va avoir tendance à absorber l'eau extérieure pour égaliser les concentrations, créant ainsi une augmentation de la pression, dite pression osmotique, et pouvant favoriser l'endommagement de l'interface fibres/matrice ou la formation de cloques à la surface du matériau [92], [130], [146].

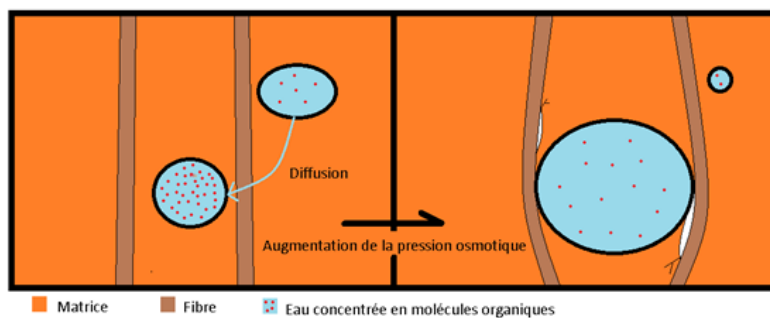


Figure 37 : Schématisation du phénomène d'osmose.

Les propriétés physiques du couple fibre/matrice et de l'interface ont donc un rôle prépondérant dans la tenue au vieillissement des composites en milieu humide. La porosité, le choix d'une matrice sensible à l'hydrolyse, ainsi que les taux de réticulation sont des paramètres à prendre en compte pour limiter l'endommagement dû à la diffusion de l'eau.

### I.3.4. Cinétiques de diffusion

Les mécanismes de dégradation des composites sous l'action de l'eau sont directement dépendants de la concentration en eau dans le milieu. Il est donc primordial de déterminer l'évolution temporelle de la teneur en eau dans le matériau. Pratiquement, on procède au suivi gravimétrique de l'absorption d'eau en condition isotherme en maintenant le matériau en immersion ou sous humidité relative.

Les cinétiques de diffusion dans les polymères ont largement été étudiées dans la littérature depuis de nombreuses années, à commencer par Fick en 1855 [147]. Cet auteur a établi les équations de diffusion de l'eau par analogie avec les phénomènes de transfert de chaleur par conduction ou de transfert de charge. Depuis, ces équations ont été appliquées à l'étude de la diffusion de solvants dans divers matériaux ; elles ont également servi de base pour l'élaboration de nouveaux modèles.

#### I.3.4.a. Diffusion Fickienne

La pénétration d'un solvant au sein d'un matériau est pilotée par la distribution hétérogène de son potentiel chimique entre la surface extérieure et le cœur de l'échantillon ; autrement dit le transport de l'espèce pénétrante est gouverné par le gradient de potentiel chimique. Ce gradient peut résulter des variations de différentes grandeurs à travers l'échantillon, à savoir une différence de concentration  $\Delta C$ , de pression  $\Delta P$ , de température  $\Delta T$  ou autres variables thermodynamiques [112], [148]. La vitesse de diffusion est caractérisée par le coefficient de diffusion  $D$ .

Le modèle de Fick considère que le flux d'eau est piloté par le gradient de concentration présent dans une direction spécifique [147]. La première loi de Fick s'écrit (Equation 6) :

$$J_x = -D_x \text{grad}[H_2O] \quad (\text{Equation 6})$$

Avec :  $J_x$  le flux d'eau dans la direction  $x$ ,  $D_x$  le coefficient de diffusion dans la direction  $x$ ,  $\text{grad}[H_2O]$  le gradient de concentration en eau dans la direction de diffusion. Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones à concentration élevée vers celles à concentration plus faible.

La seconde loi de Fick considère que le coefficient de diffusion  $D$  est indépendant de la concentration en solvant et que la diffusion est unidirectionnelle selon  $x$ . Elle fait intervenir la notion de temps. On

considère que le solvant pénètre l'échantillon de manière libre et sans interaction avec ses constituants. La seconde loi de Fick traduit le fait que la variation de concentration en eau en fonction du temps est proportionnelle à la dérivée seconde de la concentration en fonction de la dimension de diffusion  $x$  (Equation 7).

$$\frac{\partial[H_2O]}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2[H_2O]}{\partial x^2} \quad (\text{Equation 7})$$

Avec :  $[H_2O]$  la concentration en eau au sein de l'échantillon,  $t$  indice de temps,  $D_x$  le coefficient de diffusion dans la direction  $x$ ,  $x$  la dimension de direction de diffusion.

Pour expliciter l'expression de la seconde loi de Fick, Crank et al. [147] ont résolu le problème de diffusion dépendant de la géométrie du milieu et des conditions aux limites. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle privilégiée dans une plaque mince (d'épaisseur  $h$  très petite devant la longueur  $L$  et la largeur  $l$ ), l'évolution de la concentration moyenne en eau au sein de la plaque en fonction du temps est traduite par l'équation 8.

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left[-(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{h^2}\right] \quad (\text{Equation 8})$$

Avec :  $M_t$  la masse moyenne en eau au sein de l'échantillon à l'instant  $t$ ,  $M_s$  la masse en eau au sein de l'échantillon à l'équilibre,  $D$  le coefficient de diffusion,  $t$  indice de temps,  $h$  l'épaisseur de la plaque semi-infinie.

Une représentation schématique de la courbe  $\frac{M_t}{M_s} = f(\sqrt{t})$  est illustrée en Figure 38. La courbe est représentée en deux parties :

- une partie linéaire décrite par l'équation 9 pour les temps courts ( $\frac{M_t}{M_s} < 0,5$ ) pour le comportement au temps courts (utilisée pour la détermination du coefficient  $D$ ) ;
- une partie comportant une transition vers une valeur plateau (état saturé) décrite par l'équation 10 pour les temps longs ( $\frac{M_t}{M_s} > 0,5$ ).

La mesure expérimentale de  $M_t$  au cours du temps permet de calculer le coefficient de diffusion  $D$  et la masse d'eau absorbée à saturation,  $M_s$ .

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{Equation 9})$$

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{h^2}\right) \quad (\text{Equation 10})$$

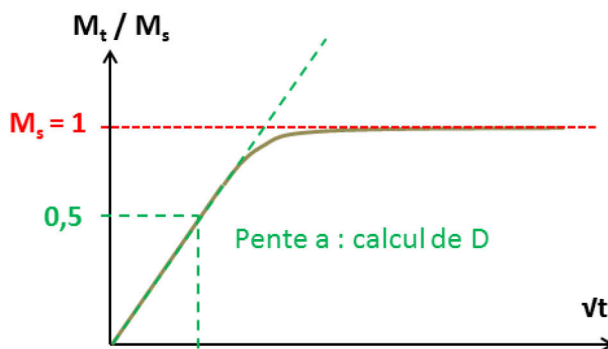


Figure 38 : Courbe typique de diffusion suivant le modèle de Fick.

Il est tout de même important de noter que les effets de bords peuvent influencer la diffusion de l'eau à l'intérieur d'un composite lorsque la géométrie de l'échantillon fait intervenir des grandeurs telles que  $h/l$  ou  $h/L$  supérieures à 0,1. En effet, la morphologie des matériaux composites ne répond alors plus à la solution d'un problème monodimensionnel et isotrope. Dans ce cas, il est impératif de faire intervenir les effets de bords et de procéder à des calculs de diffusion 3D.

Les effets de bords ont pour seule conséquence d'augmenter le coefficient de diffusion  $D$  (vitesse de diffusion). De plus, l'orientation des fibres ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$  ou  $45^\circ$ ) et l'architecture de renfort utilisé (UD, sergé..) engendrent également une augmentation du coefficient de diffusion ainsi que la masse à saturation [109], [122], [149]–[151].

L'orientation des fibres va jouer sur le nombre de fibres débouchantes sur les bords (Figure 39). Pour un échantillon carré ( $100 \times 100$  mm), avec des fibres orientées à  $45^\circ$ , celles-ci déboucheront sur la totalité des bords avec une section bien plus importante qu'à  $0^\circ$  ou  $90^\circ$  (section parfaitement perpendiculaire à l'axe des fibres). La pénétration du solvant par capillarité sera alors accentuée aux interfaces fibre/matrice.

Le type de renfort joue sur la quantité d'eau à saturation. L'architecture fibreuse, par exemple dans le cas d'un sergé, va lui conférer bien plus d'espace entre les torons susceptibles de devenir des volumes inoccupés par la matrice (« puits » à molécules d'eau) augmentant ainsi la masse à saturation.

Les effets de bords peuvent être supprimés en protégeant les côtés de l'échantillon par un gel coat insensible à l'eau. Cela permet également de minimiser l'accès de l'eau par le biais d'éventuelles microfissures.

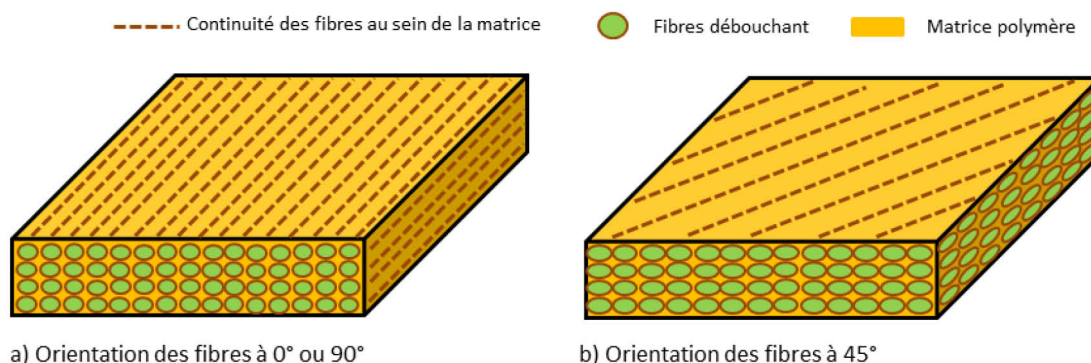


Figure 39 : Schématisation de l'effet de bord, mise en évidence des fibres débouchant d'un échantillon de composite carré de dimension  $100 \times 100$  mm pour une orientation des fibres de  $0^\circ$  ou  $90^\circ$  (a) et  $45^\circ$  (b).

#### 1.3.4.b. Diffusion non-Fickienne

Dans de nombreux cas, les cinétiques de diffusion d'eau dans les polymères ou composites à matrice polymère peuvent s'éloigner d'un comportement Fickien, on parle de comportement non-Fickien. Cet écart témoigne de l'activation de mécanismes et/ou dégradations physiques et chimiques perturbant la diffusion de l'eau.

La Figure 40 répertorie les différentes cinétiques de diffusion que l'on rencontre dans la littérature, soit :

- (0) : diffusion Fickienne [152] : voir paragraphe : 1.3.4.a. Diffusion Fickienne ;

- (1) : diffusion à deux phases : modèle de Langmuir [147].

Le modèle de Langmuir est celui souvent cité lorsque le comportement n'est pas Fickien. Il se base sur le fait que l'eau se présente à la fois sous forme libre et liée dans le polymère. Cela implique que les molécules d'eau (libre ou liée) possèdent une probabilité propre de se fixer ou de se détacher de la structure moléculaire [62], [64]. Le modèle de Langmuir est très proche de celui de Fick, mais il permet d'atteindre un état intermédiaire avant la saturation du polymère (état d'équilibre) grâce à la prise en compte de la notion de probabilité citée précédemment ;

- (2) : diffusion à double palier

La cinétique de sorption suit un comportement Fickien puis survient une réabsorption jusqu'à un deuxième palier. Le comportement Fickien est interprété par une absorption physique. En revanche, le deuxième palier d'absorption peut avoir pour origine différents phénomènes :

- une réaction chimique réversible [153]–[155] ;
- une relaxation du polymère vitreux (comportement viscoélastique) [156] ;
- un couplage contrainte-diffusion assisté par l'état mécanique du matériau (contrainte mécanique, gonflement hydrique, viscoélasticité) [155].

- (3) : diffusion Fickienne suivie d'une accélération de la cinétique

Cet écart au comportement Fickien est généralement lié à des dégradations et endommagements du matériau tels que l'apparition de microfissures ou de micropores. La reprise en masse est fréquemment suivie d'une perte de masse : la coalescence du réseau de fissures leur permet de déboucher dans le bain d'immersion et favorise le lessivage des produits d'hydrolyse [89], [96], [119], [126], [157]–[159] ;

- (4) : diffusion Fickienne suivie d'une forte perte de masse du matériau

Cette forte perte de masse est liée à une dégradation chimique irréversible du matériau due à des phénomènes d'hydrolyse et de lessivage. Cette loi de comportement est généralement observée pour des conditions de vieillissement sévères ou sous contraintes externes élevées [126], [127], [160], [161].

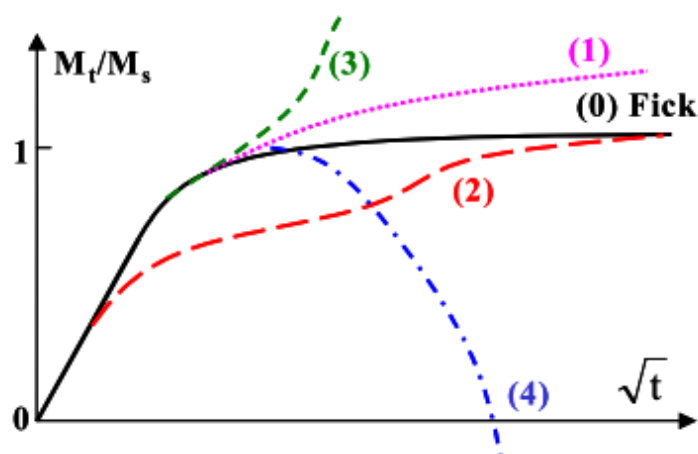


Figure 40 : Allures des différentes cinétiques de diffusion non-Fickienne fréquemment observées, schéma de Weitsman et al. [162] retravaillé par Mercier et al. [115].

## I.4. Durabilité des matériaux composites

### I.4.1. Durabilité des fibres de lin

L'étude du comportement des fibres végétales soumises à diverses conditions de vieillissement (thermique, hydrique et hygro/hydrothermique) est de plus en plus abondante dans la littérature scientifique. Aujourd'hui, le vieillissement sur des temps courts est largement documenté, mais il n'en va pas de même pour des vieillissements sur des temps longs.

Nous présentons ici divers travaux qui abordent ces thématiques. Par la même occasion, nous traitons de l'influence de la température et de l'hygrométrie sur les propriétés mécaniques des fibres.

#### I.4.1.a. Vieillissement thermique

Lors de travaux de thèse, Thuault et al. [9] ont effectué des essais de traction sur des fibres de lin unitaire portées à différentes températures. La gamme de température étudiée s'étend de -20°C à 140°C afin de couvrir toutes les températures que les fibres sont susceptibles de subir pendant la mise en œuvre du composite ou pendant l'emploi de celui-ci. L'évolution des propriétés mécaniques en traction est exposée sur la Figure 41.

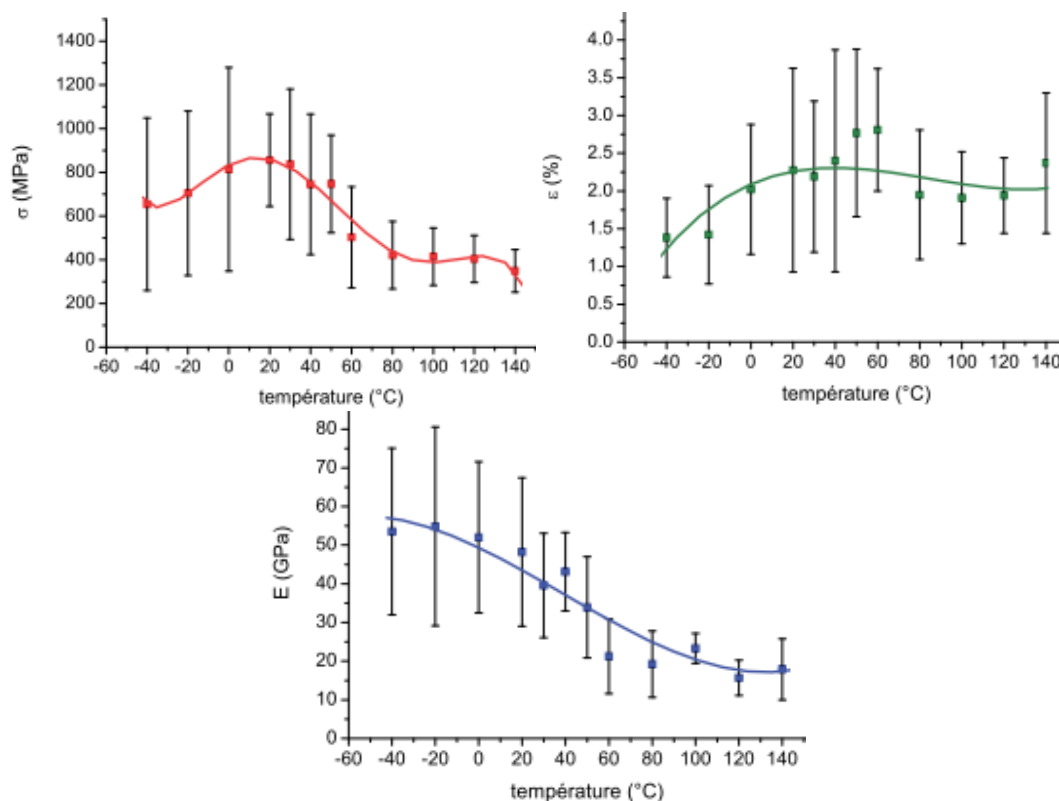


Figure 41 : Evolution des propriétés mécaniques de fibres de lin de variété Marylin en fonction de la température : contrainte à rupture, déformation à rupture et module d'élasticité, respectivement [9].

Il en ressort tout d'abord que la contrainte à rupture présente une légère augmentation en partant des basses températures jusqu'à 20°C. L'auteur explique cela par une mobilité croissante de l'eau dans la fibre. A partir de cette température et 100°C, la contrainte à rupture décroît rapidement. Selon lui, cette forte baisse serait due à la désorientation des microfibrilles par l'insertion des molécules d'eau entre elles. L'augmentation de la déformation à rupture dans la même gamme de



température supporte cette hypothèse. La décroissance concomitante du module d'Young longitudinal témoigne des réarrangements de chaînes moléculaires rendus plus faciles avec cet effet de l'eau et le ramollissement de la matrice amorphe dont les Tg des constituants sont dans la plage de température entre 20°C et 100°C.

D'autres auteurs, tels que Oshi et al. [163], Gourier et al. [164] ont étudié l'influence de différents cycles thermiques sur les propriétés mécaniques de fibres de chanvre et de lin, respectivement. Pour chacun des auteurs, le choix des conditions thermiques (durée et température) a été fait par rapport aux conditions de fabrication que les fibres sont susceptibles de subir lors de la mise en œuvre du matériau composite associé. Pour les deux études, les essais de traction ont été menés à la température ambiante (T = 20°C). Les conditions d'étuvage thermiques utilisées par les différents auteurs sont les suivantes :

- Oshi et al. (Figure 42.a.) : T°C = 160, 180 et 200°C pendant 15, 30, 60 et 120 min ;
- Gourier et al. (Figure 42.b.) : T°C = 140, 190 et 250°C pendant 8 min.

Les auteurs relèvent une température critique, au-delà de laquelle il y a dégradation des propriétés mécaniques, de 160°C et 190°C, respectivement. L'écart obtenu entre les deux températures peut s'expliquer par le fait que le temps d'étuvage minimum n'est pas le même, 8 min à 190°C contre 15 min à 160°C.

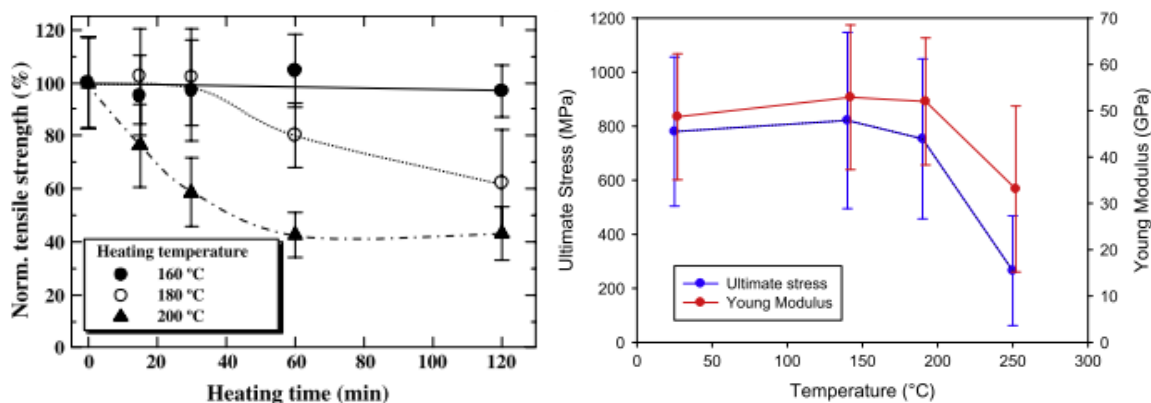


Figure 42 : Evolution de la contrainte à rupture de fibres unitaires de lin en fonction du temps de vieillissement thermique selon différentes températures (essais de traction réalisés après un retour à l'ambiant) [165] (gauche) ; Evolution des propriétés mécaniques de fibres unitaires de lin en fonction de la température de vieillissement (essai de traction réalisé à l'ambiant après un vieillissement thermique de 8 min) [164] (droite).

Oshi et al. [163] observent que la contrainte à rupture des fibres de chanvre n'est pas affectée par un traitement thermique de 160°C, quelle que soit le temps d'étuvage. A 180°C, celle-ci n'est pas affectée pour des temps de traitement inférieurs à 30 min. Au-delà de ce temps critique, la contrainte à rupture présente une perte de 20% et 40% après 60 et 120 min, respectivement. A 200°C, la contrainte à rupture diminue dès les premières minutes d'étuvage et atteint une valeur plateau à 60% de perte.

Gourier et al. [164] remarquent que les propriétés mécaniques des fibres de lin sont insensibles à la température jusqu'à 190°C. Au-delà de cette température, à 250°C, ils mesurent une perte de 38% du module d'Young et de 70% de la contrainte à rupture. Ils supposent que cette baisse est le résultat d'une transition d'état de certains constituants (hémicelluloses, pectines, cellulose) permettant leur réarrangement macromoléculaire.



Ces auteurs concluent qu'il est important que la température de mise en œuvre du composite associé n'excède pas 170°C. Ces résultats sont confortés par les travaux de Destaing et al. [166], Placet et al. [167] et Gassan et al. [168].

Les mécanismes de dégradation liés à ces pertes de propriétés mécaniques seraient essentiellement la dépolymérisation de la matrice amorphe et de la lignine, mais également de la cellulose [165], [168]. Celle-ci entraînerait la scission des chaînes et réduiraient le poids moléculaire des constituants. Gassan et al. [168] ont mis en évidence que la coupure des chaînes, par exposition thermique, engendre une augmentation de 20% de la cristallinité de la cellulose. Le réarrangement des chaînes cellulosiques (par formation de liaisons hydrogène) autour des cristallites ainsi que la formation de nouvelles cristallites dans les zones amorphes seraient à l'origine de cette hausse de cristallinité. La formation des liaisons hydrogène surviendrait à 60°C alors que la cristallisation se ferait à partir de 150°C. La différence de coefficient de dilatation thermique entre la cellulose amorphe, les hémicelluloses et la lignine causerait des endommagements irréversibles et la formation de microvides pouvant affecter les propriétés mécaniques.

Certains auteurs ont mis en évidence des mécanismes de dégradation thermique en étudiant les répercussions de la montée en température sur la reprise en humidité des fibres végétales : Alix et al. (traitements thermiques sur des fibres de lin) [60], Stamboulis et al. (fibres de lin Duralin) [165], Akyildiz et al. (traitements thermiques sur du bois) [169]. Ils reportent une diminution de la teneur en eau plus ou moins marquée selon les conditions pratiquées. Ils s'accordent sur le fait que la diminution de la teneur en eau est le résultat de la dépolymérisation de la matrice amorphe et de la lignine. Ce mécanisme de dégradation, additionné à la scission des chaînes moléculaires, entraînerait une diminution de la densité des groupes hydroxyles responsables de l'absorption d'eau.

### **I.4.1.b. Vieillessement hydrique**

Avant de présenter différents travaux issus de la littérature qui traitent des répercussions du vieillissement hydrique sur le comportement mécanique des fibres végétales, il est tout d'abord important de mentionner l'influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques de celles-ci.

Stamboulis et al. [165], Thuault et al. [170] ont mené des essais de traction sur des fibres unitaires de lin conditionnées sous différents environnements humides (20%RH à 90% RH). Dans les deux cas, ils observent une augmentation de la résistance à rupture avec l'accroissement du taux d'humidité jusqu'à 70% RH, puis une diminution au-delà de ce taux d'humidité. Selon les auteurs, l'augmentation est associée à un effet plastifiant de l'eau. Les molécules d'eau s'insèrent entre les molécules de cellulose détruisant partiellement la rigidité de la structure cellulosique. Les molécules de cellulose peuvent alors bouger plus facilement sous l'action d'une force appliquée. Autrement dit, la présence des molécules d'eau favorise le réalignement des microfibrilles selon l'axe de sollicitation. La diminution est, quant à elle, associée à une dégradation du réseau microfibrillaire par l'intrusion croissante des molécules d'eau entre les microfibrilles. L'augmentation de la déformation à rupture en fonction du taux d'humidité appuierait cette hypothèse. En ce qui concerne le module d'élasticité, celui-ci serait, d'après leurs mesures, relativement constant. Cependant, Davies et al. [171] ont observé, suite à des essais de traction sur des fibres unitaires de lin, une baisse du module d'élasticité de 0,4 GPa/% RH.

Céline et al. [172] ont étudié l'effet de l'absorption d'eau sur la cristallinité de la cellulose à l'aide de la spectrométrie infrarouge. Cela consiste à suivre l'évolution de l'indice total de cristallinité (TCI) de

la cellulose (rapport entre les bandes d'absorption caractéristique de la cellulose amorphe et cristalline) en fonction du temps de séchage (Figure 43).

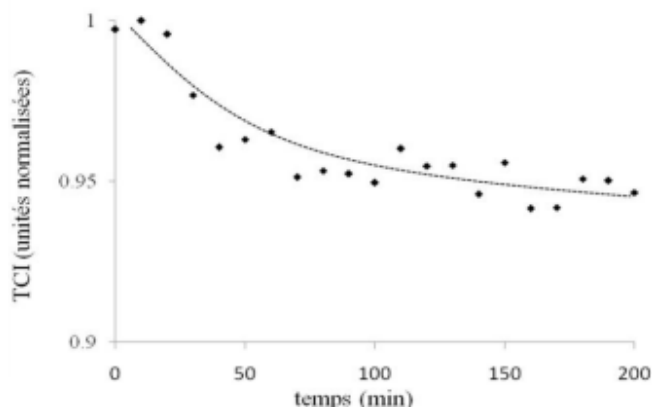


Figure 43 : Evolution de l'indice total de cristallinité (TCI) de la cellulose contenue dans une fibre de lin en fonction du temps de séchage après un état saturé en eau [172].

Les auteurs reportent une diminution de la fraction cristalline de la cellulose quand la fraction massique d'eau dans la fibre diminue, et au contraire une augmentation avec la prise en eau. Lors de l'absorption, les molécules d'eau vont créer des liaisons hydrogènes avec les groupements hydrophiles de la fibre, entraînant ainsi une augmentation de la cristallinité des phases amorphes de la cellulose. Ces interprétations sont en accord avec les travaux de Toba et al. [38] à propos de la cristallisation des microfibrilles de cellulose du bois soumis à des cycles de sorption-désorption.

En corrélant ces résultats à ceux de Thuault et al. [170] et Stamboulis et al. [165], qui rapportaient une augmentation de la contrainte à rupture de la fibre de lin en fonction de l'humidité (jusqu'à 70% RH), on peut conclure que ceci est due à l'augmentation de la cristallinité de la cellulose. On peut rappeler la démonstration par Placet et al. [173] que l'absorption d'eau au sein de la structure des fibres de chanvre provoque par gonflement, une rotation et un réalignement des microfibrilles de cellulose ainsi qu'un réarrangement moléculaire de la matrice amorphe. Il s'ensuivrait une augmentation de la rigidité des fibres.

Bourmaud et al. [174] ont étudié l'influence de divers vieillissements hydriques sur la composition biochimique des fibres de lin. Pour cela, des faisceaux de lin ont été immergés dans de l'eau distillée selon les deux conditions suivantes : l'une était portée à 23°C pendant 72h, et l'autre à 100°C pendant 1h. Les principaux résultats qui en ressortent sont les suivants :

- Pour une immersion à 23°C pendant 72h (voir Figure 44.b.), la perte de masse après séchage est de 6%.

Cette perte de masse est due à l'hydrolyse partielle des oligosaccharides, composés équitablement de glucose (33%) issu de l'hydrolyse partielle de la cellulose par attaque enzymatique des champignons ; de galactose (29%) et d'acides galacturonique (28%) issus de l'hydrolyse des polymères pectiques (rhamnose et arabinose). Le largage des oligomères proviendrait majoritairement de la dégradation partielle des tissus corticaux (Morvan et al., 1989). La surface lisse et la décohésion des fibres entre elles montrent la dégradation de la lamelle mitoyenne et des résidus présents sur les fibres non-vieilles (Figure 44.a.), tels que du tissu cortical, des cires, des ciments pectiques et des structures filamenteuses (champignons et bactéries).

- Pour une immersion dans l'eau bouillante pendant 1h (Figure 44.c.), la perte de masse après séchage est de 9%.

En addition des dégradations citées ci-dessus, il semblerait que ce vieillissement provoquerait principalement une extraction des pectines de forte masse molaire présentes dans les parois cellulaires : des homogalacturonanes (HGA) et des rhamnogalacturonanes (RG-I). Ils notent également une augmentation de la quantité de glucose relarguée. Il y a donc dégradation de la lamelle mitoyenne ainsi que de la paroi primaire, voire la paroi secondaire (couche S1).

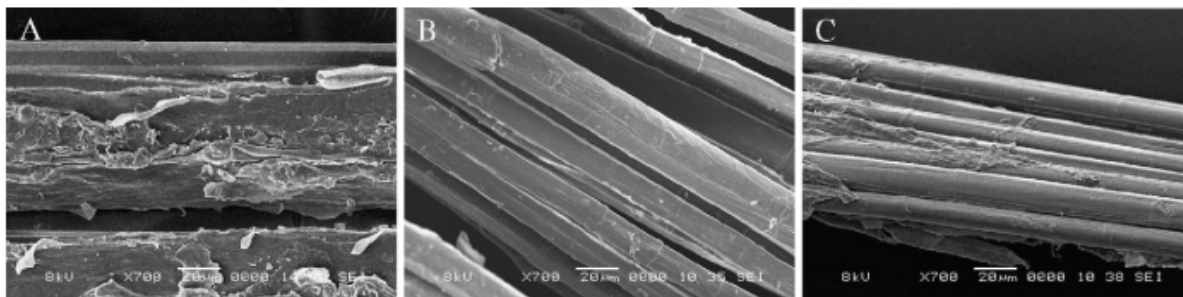


Figure 44 : Images MEB de l'état de surface d'un faisceau de fibres de lin brut (A), vieillis dans l'eau distillée à 23°C pendant 72h (B) et dans l'eau bouillante pendant 1h (C) [174].

Les auteurs constatent une augmentation des propriétés mécaniques des fibres unitaires d'environ 20% (72h dans l'eau à 23°C) et 10% (1h dans l'eau bouillante) après vieillissement. Ils concluent que la dégradation de la lamelle mitoyenne faciliterait l'extraction manuelle des fibres sans pour autant les endommager. Cependant, Le Duigou et al. [175] observent une diminution de 15% de la résistance à rupture et un module d'Young inchangé après un vieillissement semblable de 72h dans l'eau à 23°C.

De plus, Le Duigou et al. [176] ont entrepris une étude visant à caractériser in-situ les propriétés mécaniques de composites constitués de fibres de lin dans une matrice PLLA et soumis à un vieillissement en immersion à 23°C. La caractérisation mécanique par nano-indentation indique que le module des fibres diminue de manière linéaire quand la prise en eau du composite est accrue (Figure 45.a.) (Bourmaud et al. [177]). Celui-ci présente une diminution de 40% après 8 semaines d'immersion pour une prise de masse de 14%. Ils reportent également un important lessivage d'acide uronique (0,05 mg/mL après 14 jours d'immersion) contenue dans les polysaccharides rhamnogalacturonane RG-I et  $\beta$  1-4 D-galactane présents à hauteur de 5 à 15% dans la matrice amorphe de la couche S2. L'intensité de ce lessivage est fortement corrélée à la diminution du module de nano-indentation des fibres (Figure 45.b.). Les polysaccharides semblent donc jouer un rôle important dans la bonne tenue mécanique de la couche S2, en permettant le transfert de charge aux microfibrilles de cellulose. Leur dégradation et le gonflement différentiel entre les différents composés dans les parois des fibres sous l'action de l'eau expliquent la forte diminution des propriétés mécaniques des fibres et par conséquent du composite.

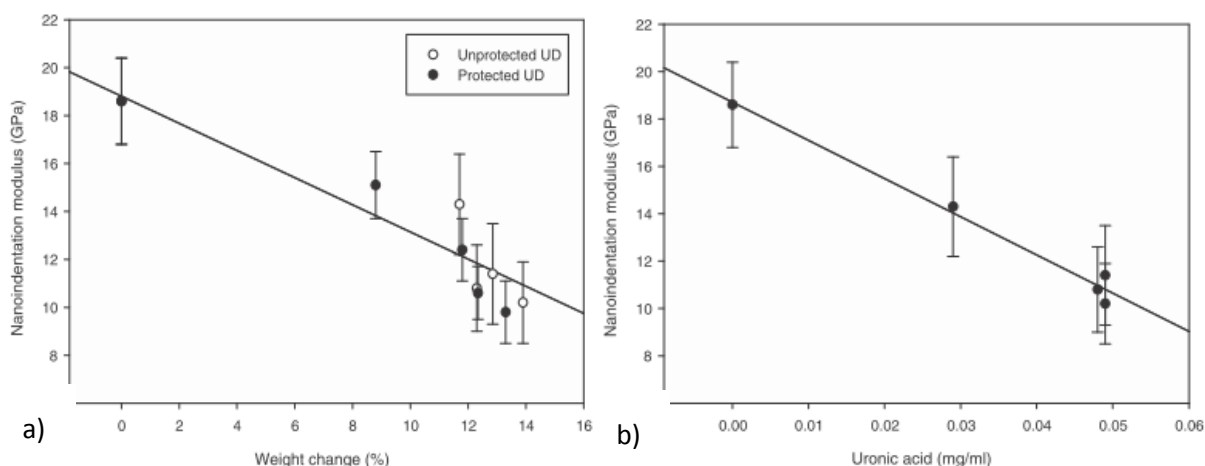


Figure 45 : Evolutions du module de nanoindentation des fibres de lin enrobées dans une matrice PLLA en fonction de la prise en masse d'eau du composite (a) et du lessivage d'acides uronique contenues dans les polysaccharides (b) [176].

Pour finir, outre l'aspect vieillissement chimique, Thuault et al. ont démontré que le vieillissement hydrique provoque des dégradations physiques irréversibles. En conditionnant des fibres de lin sous des environnements contrôlés (20°C et 100% RH, 70°C et 100% RH, 70°C et 85% RH) pendant deux mois, ils ont observés les endommagements illustrés par la Figure 46 et la Figure 47. Les principaux enseignements que l'on peut retenir sont :

- Quelles que soient les conditions de vieillissement, la paroi primaire est détruite après seulement une journée de maintien sans que les propriétés mécaniques soient affectées (voir Figure 46.a. et Figure 47) ;
- Après 4 à 7 jours de vieillissement, apparaissent des cloques de dégradation osmotique de la couche S1 ou la formation de champignons en surface (voir Figure 46.c.). On note une diminution de 10 à 20% des propriétés mécaniques (voir Figure 47) ;
- Après 4 semaines de vieillissement, la couche est partiellement détruite (voir Figure 46.d.) suite à la coalescence des cloques mentionnées précédemment. La diminution globale des propriétés mécaniques est d'environ 30% ;
- Pour toutes les conditions de vieillissement explorées, les propriétés mécaniques diminuent de manière quasi linéaire, la perte est d'environ 40% après 2 mois de vieillissement ;
- La diminution des propriétés mécaniques des fibres de lin est essentiellement gouvernée par les mécanismes induits par la présence de l'eau ;
- La température ne semble pas accélérer la dégradation des fibres, du moins dans la plage des conditions explorées dans cette étude.

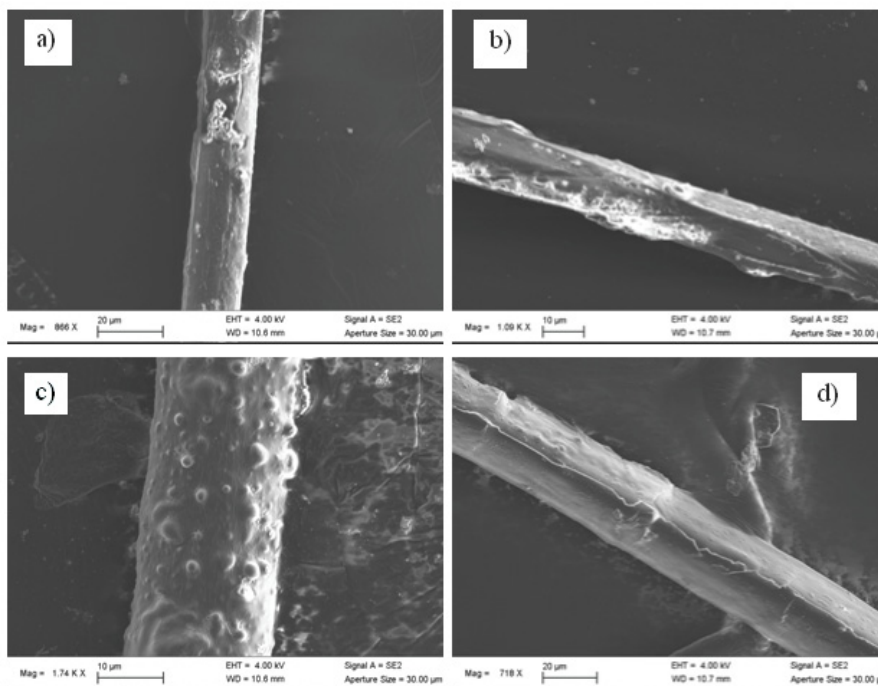


Figure 46 : Etat de surface d'une fibre de lin conditionnée à 20°C et 100% RH pendant 1 jour (a), 4 jours (b), 7 jours (c) et 30 jours (d) [9].

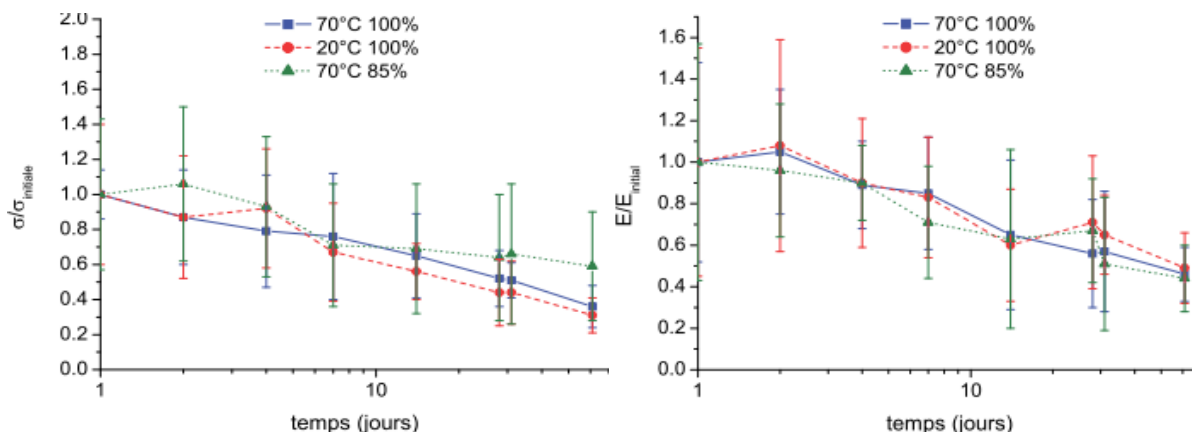


Figure 47 : Evolution des propriétés mécaniques de fibres de lin exposées à différentes conditions de vieillissement [9].

Pour conclure, on retiendra que l'évolution structurale de la fibre est surtout gouvernée par la teneur en eau (importance de l'hydrique) et la mobilité de cette eau (importance de la température).

En revanche, au vu des résultats de Thuault et al. (Figure 47) sur le comportement mécanique des fibres dans différentes conditions hygrothermiques, il est difficile de prédire l'influence d'un couplage eau/température.

#### I.4.2. Durabilité du polymère massif : polyester insaturé

Les polyesters insaturés possèdent à la différence des polyesters saturés, une double liaison carbone-carbone qui permet de bloquer le mouvement des chaînes moléculaires. C'est cette différence moléculaire qui donne aux polyesters insaturés leur caractère thermodurcissable. Par leur configuration structurale et morphologique, les polymères polyester insaturé détiennent une forte densité de réticulation, à l'origine de leurs bonnes propriétés [79], [178].

Parmi ces propriétés, il faut remarquer la bonne résistance thermique jusqu'à 200°C [178], [179]. L'Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) présente une succession de pertes de masses plus ou moins fortes (Figure 48) : entre 40 et 370°C une perte de masse de 10-20% est observée due aux résidus volatils, aux impuretés et aux produits non réagis qui sont facilement dégradables ; entre 370 et 500, une perte de 80% en masse est mesurée due à la dégradation pyrolytique du matériau. La dégradation du matériau se fait par thermolyse des chaînes moléculaires qui entraîne la scission de celles-ci et donc la destruction du réseau moléculaire [180]–[186].

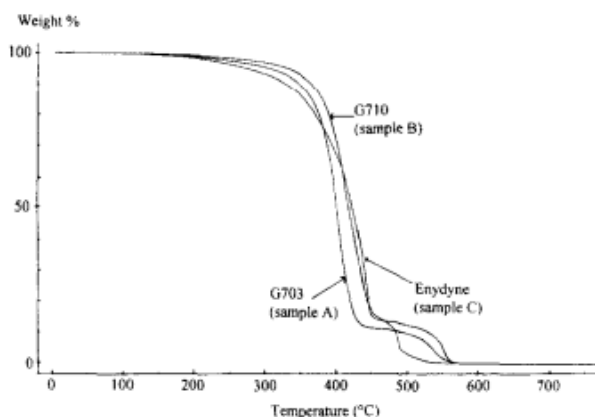


Figure 48 : Courbes ATG de polyesters insaturés [182].

D'un point de vue propriétés mécaniques, l'élévation de la température apporte de fortes modifications structurales qui se répercutent directement sur ces propriétés. En effet, plus la température approche de la température de transition vitreuse du polymère,  $T_g$ , plus la mobilité structurale augmente. Le passage de la  $T_g$  favorise l'apparition de volume libre entre les chaînes macromoléculaires. Ce changement d'état (vitreux à caoutchouteux) se manifeste par un assouplissement du matériau et l'augmentation de la déformation à rupture sous sollicitation mécanique [119], [180].

Shalash et al. [183] ont étudié par traction uniaxe les propriétés mécaniques à la température ambiante d'un polymère massif polyester insaturé d'abord vieilli thermiquement à 150°C ( $T > T_g = 85^\circ\text{C}$ ) pendant 960h (40 jours). Ils observent que les propriétés mécaniques, module d'élasticité et contrainte à rupture, présentent une augmentation dès le début du vieillissement puis une légère baisse après 100h (4 jours). Ils expliquent cette augmentation par le fait que la température permet d'augmenter la densité de réticulation du réseau moléculaire (post-réticulation).

En corrélation avec l'abaissement des propriétés mécaniques lorsque la température  $T > T_g$ , on remarque que les phénomènes de mobilité moléculaire sont réversibles après un retour à température ambiante. Cependant, il est possible que le volume libre formé lors du changement d'état ait des répercussions sur l'absorption en eau (lieux privilégiés par les molécules d'eau) et par conséquent, sur la cinétique de dégradation osmotique et l'abaissement des propriétés mécaniques.

La durabilité des polymères massifs (polyester insaturé ou époxy), en tant que matrice de composite, a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature, notamment pour des applications marines [130], [159], [187]–[193]. En effet, ces matrices thermodurcissables sont largement utilisées pour la fabrication de coques de bateaux et en tant que gel coat [79], [179]. Si le domaine du nautisme utilise essentiellement des matériaux issus de ressources pétrochimiques et très énergivores (fibres

de verre), celui-ci vise à croître l'utilisation de matériaux issus de ressources renouvelables et/ou recyclable. Cette nouvelle alternative pousse les laboratoires à étudier d'avantage la durabilité des éco-matériaux en environnement salin, c'est le cas notamment du laboratoire IFREMER à Brest (Davies et al. [194], [195], [124]). Ces études font intervenir judicieusement de l'eau de mer ou du brouillard salin, cependant, de notre côté, nous nous focaliserons sur l'influence de l'eau distillée.

De nombreux auteurs ont souligné l'importance de vieillissements hydrothermiques sur la tenue des polymères massifs polyester, que ce soit d'un point de vue mécanique ou physico-chimique. La présence de l'eau au sein de la structure polymère induit une plastification, qui se manifeste par une diminution de  $T_g$  ainsi que des propriétés mécaniques (voir paragraphe I.3.3.b.1.a. La plastification). Si ce phénomène de plastification est réversible, les molécules d'eau peuvent cependant induire des dégradations thermoactives (voir paragraphe I.3.3.b. Mécanismes de vieillissement) qui auront une incidence directe sur les propriétés mécaniques et cela de manière irréversible.

Dans le cas d'un polymère massif polyester insaturé isophtalique, Apicella et al. [196] reportent qu'un vieillissement hydrique à 23°C pendant 50 jours n'affecte pas le module d'élasticité mais, fait baisser de 32% la résistance à rupture. L'élévation de la température à 90°C conduit à une baisse de 60% pour le module d'élasticité et de 45% pour la résistance à rupture après 15 jours de vieillissement. Springer et al. [197] observent sur un même polymère une augmentation du module d'élasticité en début d'immersion, suivie d'une légère perte. Ils associent cette augmentation à une post-réticulation des molécules qui n'ont pas encore réagi et/ou au remplacement du styrène monomère résiduel par des molécules d'eau dont le caractère plastifiant est moins prononcé. Ils relèvent également une diminution de la contrainte à rupture. Dans les deux cas, ces auteurs invoquent des phénomènes irréversibles car un séchage total du matériau ne permet pas de recouvrir la totalité des propriétés initiales.

Mortaigne et al. [126] rapportent que l'hydrolyse des chaînes pendantes de la structure moléculaire (>10% en masse) joue un rôle très important dans l'endommagement du matériau. La coupure partielle de ces chaînes au niveau des fonctions ester (points de faiblesse à l'hydrolyse) libère des fragments de chaînes qui enclenchent des phénomènes d'osmose, à l'origine de la fissuration. Ces modifications irréversibles entraîneraient une perte de 20 à 40% des propriétés à rupture.

Gautier et al. [139] observent sur un polymère polyester insaturé isophtalique, une perte de résistance à rupture d'environ 75% après 240h d'immersion à 100°C et après 2000h d'immersion à 70°C. Selon les auteurs, cette perte de résistance est due majoritairement à la propagation de fissures au sein du matériau. Ils mettent en évidence une relation linéaire entre la longueur des fissures et la perte de résistance. Abeysinghe et al. [198] démontrent sur un même matériau que ces pertes de propriétés sont le résultat de dégradations chimiques (hydrolyse) et/ou physiques (formation de cloques). Les auteurs s'accordent tous sur le fait qu'une des modifications caractéristiques du vieillissement hydrolytique est la perte de masse après séchage.

### I.4.3. Durabilité des composites

Souvent, la durabilité des matériaux composites s'étudie principalement par le biais de vieillissements hydriques (à température ambiante) et hydrothermiques (conditions plus sévères) du fait de la bonne tenue des matrices polymères thermodurcissables à la température. Les vieillissements accélérés sont généralement réalisés par immersion des matériaux dans de l'eau



(distillée ou salée) portée à différentes températures afin d'activer thermiquement les mécanismes d'endommagement.

### I.4.3.a. Cas des composites classiques

La prise en eau par les matériaux composites dits « classiques » (à renfort non-hydrophile tel la fibre de verre ou de carbone), opère par infiltration dans la matrice polymère, puis par capillarité le long des fibres. Ce dernier mécanisme de sorption induit une dégradation de l'interface fibre/matrice par décohesion [134]. Cette décohesion est le résultat d'un vieillissement chimique de la résine [144] et d'un gonflement différentiel marqué entre les fibres et la matrice. Dans le cas d'une matrice polyester insaturé, l'hydrolyse des fonctions ester va entraîner un largage de produits résiduels (alcool et acide) et la création de microvides. Les volumes libres au sein du composite ainsi créés (microvides et espaces aux interfaces fibre/matrice dégradées) vont être des lieux propices à l'instauration d'une pression osmotique [130], [139]. La création de microfissures par un gonflement différentiel entre les fibres et la matrice est accentuée par le phénomène d'osmose. La propagation des microfissures issues des interfaces et des pores va permettre aux molécules d'eau de s'infiltrer de plus en plus au sein de la matrice polymère. Le rôle des fibres en tant que renfort est alors dégradé (diminution du transfert de charge); ce qui se traduit par une perte des propriétés mécaniques [134], [145], [192], [196].

Castaing et al. [130] ont mis en évidence l'effet de l'osmose et du délaminage qui en résulte sur les propriétés de matériaux stratifiés fibre de verre-polyester insaturé ORTHO ou ISO. Il en ressort que les matériaux perdent entre 60% et 90% (pour l'ORTHO) et entre 30 et 40% (pour l'ISO) de leurs propriétés initiales après 5000h en immersion dans de l'eau distillée portée à 60°C.

Hristozov et al. [199] ont étudié la durabilité de matériaux composites fibres de verre-vinylester immergés pendant 125 jours dans de l'eau distillée portée à 20, 50 ou 60°C. Ils observent une perte de rigidité de 10, 42 ou 55%, respectivement.

Assarar et al. [200] reportent, sur un composite verre-époxy, une perte de rigidité et de contrainte à rupture en traction de 10 et 25%, respectivement, après 40 jours de vieillissement en immersion à température ambiante.

### I.4.3.b. Cas des composites biosourcés

La présence de composants hydrophiles, tels que les hémicelluloses et les pectines, fait que les fibres végétales sont des matériaux très sensibles à l'eau. Ce fort caractère hydrophile est une spécificité par rapport aux fibres classiques de verre ou de carbone. Assarar et al. [200] mesurent une prise en masse à saturation de 13,5% pour un composite lin-époxy contre 1,05% pour un composite verre-époxy à taux de fibres égal.

La forte absorption d'eau par les composites biosourcés, régie par les fibres végétales, s'explique par l'existence de deux mécanismes principaux de sorption (voir Figure 49):

- les molécules d'eau s'infiltrent par capillarité à l'interface fibre/matrice ;
- l'eau peut ensuite passer dans le volume de la fibre à travers les défauts présents dans les parois (introduits pendant le défibrage mécanique) ou via les mécanismes décrits au paragraphe I.4.1.b.

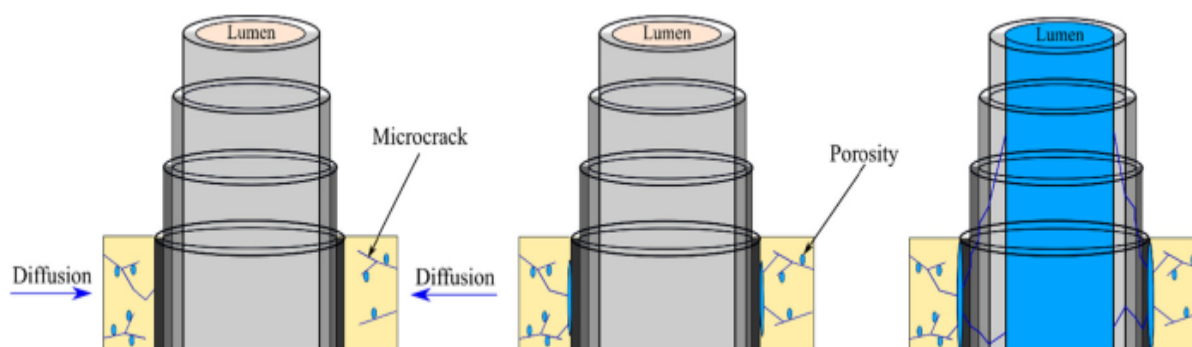


Figure 49 : Schémas des mécanismes d'absorption d'eau au sein d'un composite renforcé par des fibres végétales totalement protégées par la matrice [109].

Ces mécanismes de sorption vont engendrer les mêmes mécanismes de dégradation observés sur les composites classiques, c'est-à-dire des décohésions aux interfaces fibre/matrice, l'augmentation de volume libre, des effets d'osmose et l'apparition de microfissures [90]. De plus, le fort pouvoir gonflant des fibres végétales en présence d'eau (+25% dans le sens radial des fibres [50]) va accroître considérablement le gonflement différentiel avec la matrice. Ce phénomène contribue à une microfissuration plus prononcée aux interfaces et donc les molécules d'eau pourront s'infiltrer davantage dans l'ensemble de la matrice [201].

Après une certaine durée d'immersion dans l'eau, les fibres végétales vont commencer à se dégrader chimiquement (phénomène de lessivage, voir OI.4.1. Durabilité des fibres de lin). Les composés hydrolysés sous forme de molécules organiques pourront s'introduire dans les microfissures et les micropores. L'accumulation de ces molécules dans les microvides accentue les endommagements par pression osmotique [109]. Ces endommagements sont la cause majeure de la diminution des propriétés mécaniques des composites bio-sourcés soumis à des vieillissements hydrothermiques [124], [170], [176], [201], [202].

La dégradation des fibres en surface par la destruction de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire altère la qualité de l'adhésion à l'interface fibre/matrice. Celle-ci est également affectée par le gonflement différentiel entre les constituants. On perçoit là le rôle que peuvent jouer les résidus corticaux laissés sur les fibres suite à un teillage/peignage défectueux. La Figure 50 donnée ci-dessous présente la section d'un matériau composite lin-époxy après 30 jours de vieillissement en immersion dans de l'eau distillée à 23°C puis séché. Elle met en évidence la présence de vides entre les fibres et la matrice, ces dégradations de l'interface fibre/matrice étant générés par le gonflement des fibres.

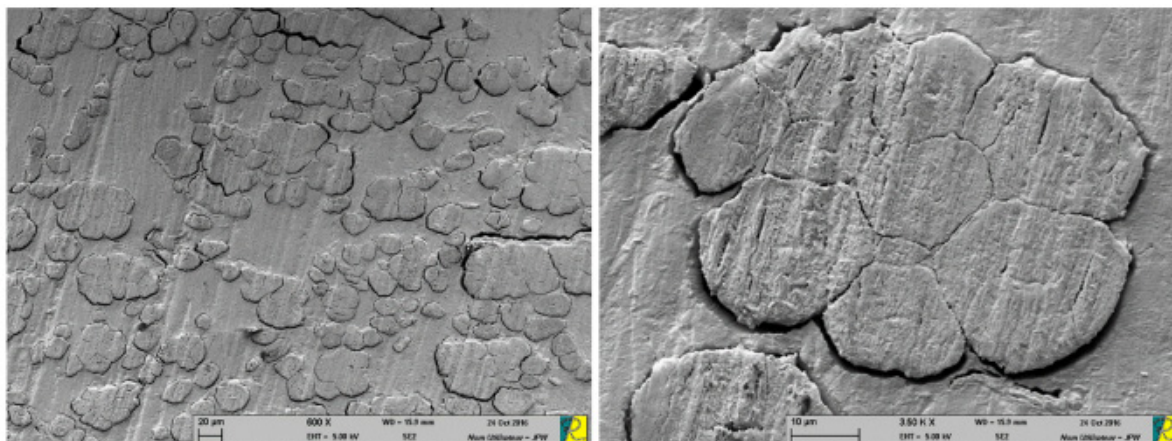


Figure 50 : Photographies MEB de la section d'un composite lin-époxy après 30 jours de vieillissement en immersion à 23°C puis séché : ensemble de faisceaux de lin, échelle de 20 µm (a) ; faisceau de lin seul, échelle de 10 µm (b) [203].

Le Duigou et al. [118] ont étudié l'influence d'un vieillissement en immersion sur l'adhésion de l'interface fibre de lin/matrice époxy à l'aide du test de la microgoutte [175]. Il s'avère que les contraintes de cisaillement interfacial et de frottement post-pic diminuent fortement pendant les 1000 premières minutes d'immersion puis se stabilisent, passant de 22,5 à 9,3 MPa et de 6,7 à 2 MPa, respectivement. Ils concluent que la diminution de ces deux contraintes est le résultat du lessivage de certains composés, essentiellement les pectines. Cependant, au vu d'une résistance résiduelle non-négligeable après vieillissement (faisant intervenir le pelage de la fibre), ils supposent qu'il y ait une présence de liaisons intrinsèques entre la matrice et les couches cellulaires des fibres (autres que la paroi primaire) permettant ainsi l'adhésion entre la fibre et la matrice.

L'influence du vieillissement hydrique sur les propriétés mécaniques a fait l'objet de nombreux travaux sur un large panel de matériaux composites biosourcés. Nous présentons ici quelques résultats de travaux sur la durabilité de matériaux composites à matrice polymère therm durcissable renforcés par des fibres de lin ou de chanvre [122], [150], [199]–[203].

L'ensemble des travaux fait état d'une forte dépendance des propriétés mécaniques à la présence de l'eau lorsqu'ils sont soumis à un vieillissement par immersion. En effet, tous les auteurs constatent une forte diminution du module d'Young et de la contrainte à rupture dès les 10 premiers jours d'immersion dans une eau portée à 23°C. Ces pertes, d'environ 20 à 35% et de 15 à 35% pour ces deux propriétés, sont accentuées par le taux d'absorption en eau. A saturation, ces pertes s'élèvent entre 40 à 60% et entre 25 à 40%, respectivement. L'élévation de la température rehausse également ces pertes [122], [202], [204]. Les variations de pertes reportées par les différents auteurs dépendent naturellement du matériau composite considéré (types de matrice et de tissus utilisés, nature des fibres, taux de renfort, mise en œuvre...).

Dans le cas d'un composite lin/époxy, Li et al. [202] montrent l'existence d'une corrélation entre l'augmentation de la contrainte à rupture et celle de la teneur en eau. Ce comportement paradoxal est expliqué par la mise en compression de l'interface fibre/matrice comme conséquence du gonflement des fibres. Ce gonflement améliore le transfert de charge sur les fibres.

Ces auteurs ont également montré que les pertes de propriétés mécaniques causées par la prise d'eau peuvent être recouvrées après séchage des éprouvettes lin-époxy. La contrainte à rupture recouvre totalement sa valeur initiale quel que soit le temps d'immersion à 23°C, tandis que celle du module d'Young n'est recouverte totalement que si le temps d'immersion est inférieur à 4 semaines.

Ces résultats suggèrent que le principal mécanisme activé est celui de la plastification de la matrice polymère, des fibres et des interfaces fibres/matrice, quand le temps d'immersion est inférieur à 4 semaines. Au-delà de cette durée, la recouvrance partielle des propriétés sous-entend l'activation de phénomènes irréversibles (dégradation des fibres). En effet, l'élévation de la température du bain d'immersion accentue la part des phénomènes irréversibles. Pour une température d'immersion de 40°C, le temps de recouvrance totale des propriétés initiales est beaucoup plus court : 9 semaines pour la contrainte à rupture et 2 semaines pour le module d'Young. A 60°C, la recouvrance n'est plus que partielle dès le début d'immersion. L'élévation de la température active et/ou accélère la dégradation des fibres végétales.

### 1.5. Discussion

Cette étude bibliographique avait pour but de présenter la complexité des fibres de lin sur les plans de sa composition biochimique, sa structure et son comportement mécanique. La connaissance des mécanismes biologiques de développement et de structuration de la plante de lin permet de mieux comprendre les origines de la variabilité des propriétés mécaniques des fibres.

Elle souligne également l'importance du choix des conditions de vieillissement accéléré sur les mécanismes activés et les cinétiques de dégradation. En procédant par immersion, le couplage eau-température est exacerbé. La grande hydrophilie des fibres végétales rend encore plus critique le choix de la matrice polymère car c'est par ce canal que l'eau parvient à l'interface fibre/matrice. Une matrice non microporeuse et à  $T_g$  élevé devra être privilégiée pour l'association avec une fibre végétale au sein d'un biocomposite. Par ailleurs, la surface des fibres devra être débarrassée de tout résidu de tissus corticaux qui pourrait se gorger d'eau. Au cours du temps, cette eau pourrait migrer dans le volume de la fibre et le gonflement de celle-ci peut étendre les longueurs de fibres déchaussées. Le contrôle de la sensibilité à l'eau de cette interface est un sujet majeur encore insuffisamment traité lors de la mise en œuvre des biocomposites.

Il sera intéressant de caractériser le comportement du composite en présence d'eau et après séchage, afin de prendre en considération l'effet de l'eau et du retrait des fibres sur les propriétés mécaniques.

L'élévation de la température du bain d'immersion peut affecter les propriétés du composite par un effet d'abaissement du seuil de plastification de la matrice. Pratiquement, plus que les valeurs seuil de la teneur en eau ou de la température ( $\approx T_g$ ), la synergie des effets de ces paramètres est à prendre en compte. Même si ce processus est réversible, la survenue d'une pointe de température en cours d'emploi d'une pièce structurale pourra l'endommager irrémédiablement.

Dans ce travail, nous étudierons l'influence de la température du bain d'immersion sur le comportement du matériau composite, depuis la température ambiante jusqu'au pied du domaine de transition vitreuse du polymère massif.

La majorité des travaux dans la bibliographie étudie la durabilité des matériaux composites biosourcés sans l'analyse préalable du comportement des constituants pris séparément. S'il y a de nombreuses données bibliographiques sur la durabilité des résines polyesters insaturé, les connaissances sur le comportement des fibres de lin sur le long terme sont moins fournies.

Il est donc important d'étudier, au préalable, le comportement des fibres de lin et du polymère massif dans les mêmes conditions de vieillissement accéléré que celles appliquées au composite.

## Chapitre I : Etude bibliographique

Cette première étape permettra d'enrichir les connaissances sur le comportement hygrothermique des fibres de lin, et ces données seront utilisées pour l'analyse des mécanismes d'endommagement du composite.

Devant la multitude des matériaux étudiés dans la bibliographie, qui diffèrent également par leur méthode de mise en œuvre et la diversité des conditions de vieillissement pratiquées, l'analyse comparative des mécanismes d'endommagement est peu fiable. Nous avons donc choisi, dans ce travail, de comparer les mécanismes d'endommagement relevés sur un composite lin-polyester insaturé soumis à un vieillissement naturel ou un vieillissement accéléré. Ces résultats renseigneront sur la représentativité des vieillissements accélérés usités pour les matériaux composites dits « classiques » (incorporant des fibres synthétiques). Ceci permettra de proposer des perspectives d'étude et des pistes pour l'élaboration de protocoles de vieillissement accéléré les mieux adaptés aux composites biosourcés incorporant des fibres végétales.



## Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux étudiés (constituants et composites), des techniques expérimentales d'observation et d'analyse des endommagements et de caractérisation de leurs propriétés.

Les matières premières de départ et les matériaux composites élaborés ont été stockés pendant la durée de la thèse dans des salles régulés en température ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) et en hygrométrie ( $50 \pm 5\% \text{RH}$ ). La mise en œuvre des composites et les essais de caractérisation ont été menées dans ces mêmes conditions dénommées « conditions ambiantes » dans la suite du texte.

### II.1. Présentation des matériaux utilisés

Dans cette première partie, les matières utilisées pour l'élaboration des composites biosourcés étudiés ainsi que le matériau composite lui-même sont présentés.

#### II.1.1. Les fibres de lin

Un lin de la variété Arétha cultivé dans la plaine de Caen dans la commune de Saint-Contest (Normandie) en 2012 a été utilisé pour cette étude. Cette année-là, les conditions météorologiques ont été plutôt idéales pour la bonne croissance des plantes : taux de précipitation supérieur à 60mm/mois et températures proches de la normale durant la période de culture (voir Figure 51). Ces conditions ont permis d'exprimer le fort potentiel de la variété Arétha avec un taux de paille de 9,8 t par hectare, un taux de filasse de 27% et un taux d'étoupes de 10,5%.

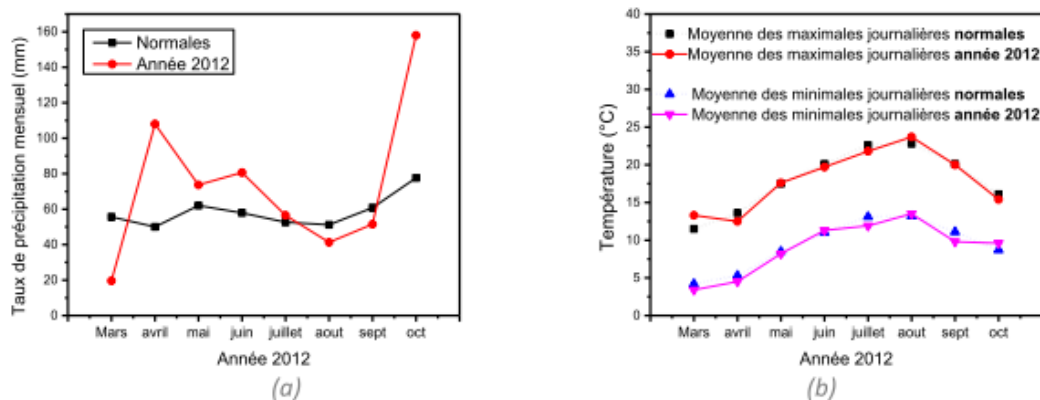


Figure 51 : Taux de précipitation mensuel (a) et températures moyennes mensuelles sur la plaine de Caen en 2012 [7].

Face aux faibles précipitations pendant la période de rouissage (août et septembre la récolte a été reportée en octobre. En effet, un rouissage insuffisant nécessitera un battage plus intense des tiges, avec des risques d'endommagement. Mais en octobre, les températures plus faibles et les jours plus courts ont contrarié le séchage de la paille au moment de la récolte. In fine, en 2012, 7000 hectares de lin n'ont pas pu être récoltés en France ; cela s'est traduit par une non-récolte de 25% des surfaces en Basse-Normandie.

Une fois la paille récoltée, les plantes de lin sont défibrées puis transformées au sein du groupe DEPESTELE (site de teillage de Bourguébus, Normandie). Elle réalise les diverses opérations de défibrage (teillage, peignage, étirage...) puis le tissage des fibres de lin en tissus techniques.

Dans notre étude, les fibres de lin se présentent sous deux formes (voir Figure 52) : les mèches pour la caractérisation mécanique des fibres et un quasi UD pour la mise en œuvre du composite.



### ***Mèche de fibres de lin***

Les balles de lin sont déroulées pour l'opération de teillage qui consiste à broyer les tiges puis à les battre de façon à les débarrasser de la partie ligneuse (les anas, utilisés pour d'autres besoins tels le paillage) et ne conserver que les faisceaux de fibres plus ou moins divisés. Les fibres plus fines qui ont tendance à s'envoler (les étoupes) sont récupérées et valorisées pour d'autres produits (non tissés). Les mèches de lin se présentent sous la forme d'un ensemble de faisceaux tous issus d'une même tige. Le choix de travailler à l'échelle de la mèche pour la caractérisation mécanique a été faite pour :

- Minimiser la dégradation des fibres qui pourrait survenir par décortication manuelle [205] ;
- Caractériser un grand nombre de faisceaux en même temps : une tige comporte environ 25 faisceaux comprenant chacune une trentaine de fibres unitaires, soit 750 fibres unitaires par éprouvette testée ;
- Être plus représentatif de la configuration des fibres utilisées en tant que renfort dans le composite.

### ***Quasi UD de lin***

Après l'étape de teillage, les mèches de fibres de lin sont peignées (parallélisées entre elles et débarrassées des résidus d'anas), étirées (homogénéisation du titrage du ruban) puis tissées en tissu technique.

Les tissus de lin utilisés dans cette étude sont constitués de rubans de 550 tex disposés parallèlement entre eux et maintenus par un fil de trame en lin de 70 tex. La densité de ce quasi UD est de 220 g/m<sup>2</sup> ; le fil de trame représente 11% en masse par rapport à la masse totale du tissu.



Figure 52 : Photographie des mèches et du quasi UD de lin.

### **II.1.2. La matrice polymère**

Le choix porté sur une résine polyester insaturé s'explique par la très grande diffusion de cette matière première dans l'industrie de la construction marine qui tient à la facilité de mise en œuvre, à ses bonnes propriétés mécaniques et sa bonne tenue en termes d'absorption d'eau. De nombreuses données existent sur ses comportements mécanique et hydrique, ainsi que sur ceux de matériaux composites obtenus par l'association de fibres de verre, par exemple. Le renforcement du polyester insaturé par des fibres végétales apparaît donc séduisant pour des applications structurales eu égard à sa faible prise en eau et aux propriétés des fibres de lin. Mais la compatibilité de ces deux constituants doit être éprouvée en identifiant les modifications structurales et les mécanismes

d'endommagement mis en jeu dans ces biocomposites suite à des sollicitations thermohydriques dédiées.

Nous avons choisi une résine polyester Isophtalique (NORESTER 823©) présentant une meilleure tenue au vieillissement hydrique que la résine polyester Orthophtalique [79]. La résine NORESTER 823© est une résine polyester ISO/DCPD formulée par NORD COMPOSITES (Condé-Folie, France). Elle a la particularité d'être de très faible viscosité (entre 130 et 150 mPa.s à T = 20°C et 50 t/min) avec une densité de 1.10 g/cm<sup>3</sup>. Cette faible viscosité est régie par l'ajout d'un Dicyclopentadiène (DCPD) qui va s'ajouter à l'acide maléique. Il est à noter que les résines incorporant du DCPD présentent des propriétés mécaniques comparables aux résines conventionnelles.

Le temps de gel, fourni sur la fiche technique, pour 100 g de résine réticulée à 1.5% de PMEC est compris entre 55 et 65 min. Pour la mise en œuvre, il est recommandé d'effectuer une post-cuisson de 4 heures minimum à 60°C afin d'obtenir une réticulation optimale. Le thermogramme au 1<sup>er</sup> passage indique une énergie de réticulation de 347,6 J/g dont la température exothermique est de 90°C et le 2<sup>nd</sup> passage montre que la réticulation est complète (Figure 3).

L'analyse DSC après post-cuisson (1<sup>er</sup> passage) indique un taux de réticulation de 99,7%. A ce stade, le domaine de Tg s'étend de 70°C à 105°C et la température de transition vitreuse est estimée à environ 90°C.

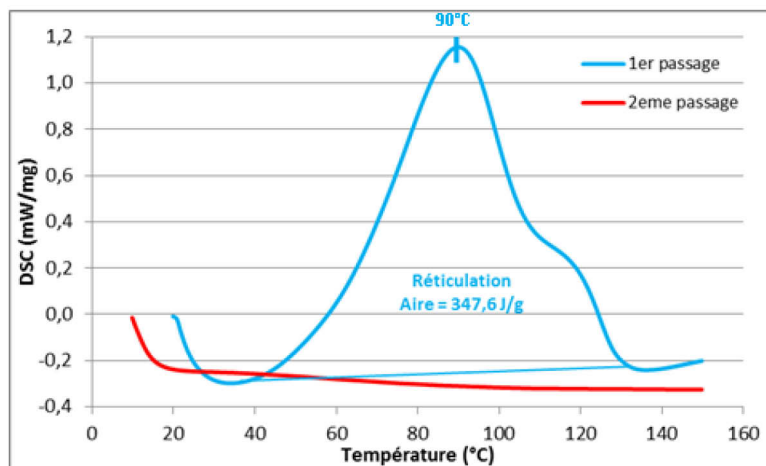


Figure 53 : Analyse DSC de la résine NORESTER 823 liquide catalysée à 1,5% de PMEC pour le calcul du taux de réticulation.

### II.1.3. Le composite associé

Le matériau biosourcé utilisé dans cette étude est un composite unidirectionnel (UD) fabriqué par infusion sous vide. Il comprend 6 plis de fibres de lin UD (220 g/m<sup>2</sup>) enrobés dans la matrice polyester insaturé Isophtalique DCPD (NORESTER 823). La mise en œuvre et les caractéristiques du matériau final sont présentées dans le paragraphe suivant (voir II.2.1.c.).

## II.2. Échantillonnage et essais de vieillissement

Dans cette partie, les techniques de mise en œuvre et de découpe des matériaux sont présentées, ainsi que les choix des conditions d'essai, les dispositifs et les différentes étapes de la mise en place des vieillissements accélérés et naturel.

### II.2.1. Préparation des échantillons

#### II.2.1.a. Mise en œuvre des mèches de fibres de lin

##### II.2.1.a.1. Dispositif de chargement mécanique

La fabrication des échantillons d'essai mécanique à partir des mèches de fibres de lin requiert une grande attention. En sortie de défibrage, les faisceaux au sein de la mèche sont distendus. L'application d'un effort de tension à cet écheveau de fibres ne permettrait pas leur mise en traction simultanée. Pour éviter cela, Barbulée et al. [7] ont mis au point un banc de fabrication d'éprouvettes de traction pour faisceaux de fibres sèches. Ce dispositif permet de paralléliser les faisceaux de fibres sans les abimer, de les tendre simultanément et de manière homogène par traction uniaxe. De plus, il permet un alignement parfait des faisceaux avec l'axe de traction. L'endommagement des fibres au serrage est évité par l'emploi de coques métalliques tubulaires qui servent de talons pour l'accrochage dans les mors.

##### II.2.1.a.2. Préparation des échantillons

La mise en œuvre des échantillons (voir Figure 54) se fait en différentes étapes :

- Étape 1 : la mèche est démêlée manuellement sur une longueur de 5 cm puis elle est insérée et maintenue à une extrémité sur le banc par pincement entre deux languettes de caoutchouc. La zone de fibres démêlées est délimitée par un deuxième point de serrage qui permet de réaligner les faisceaux entre eux. Cette étape permet de démêler finement les faisceaux et d'imposer la direction de traction.

- Étape 2 : la taille de zone de fibres démêlées est augmentée à l'aide d'une manivelle ; ce qui permet de créer une légère tension (sans dégradation) dans les faisceaux jusqu'à ce qu'ils glissent et se tendent de manière homogène.

- Étape 3 : une fois que la taille de zone de fibres démêlées souhaitée est atteinte (longueur de jauge), des coques en acier tubulaire fendues sont disposées à chaque extrémité de la mèche. Ces coques sont alignées et centrées sur la mèche à l'aide de supports en téflon afin d'assurer l'alignement de la mèche sur l'axe de la machine d'essai.

- Étape 4 : une résine polyester insaturé à prise rapide est coulée dans les coques d'acier afin de figer rapidement le positionnement des faisceaux et de fixer la longueur de jauge. L'étanchéité des coques est assurée par des élastiques. Les coques en acier remplies de résine joueront donc le rôle de talons.

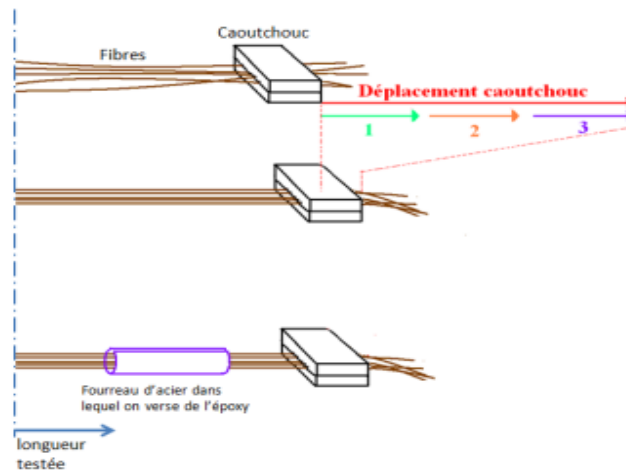


Figure 54 : Schématisation de la mise en œuvre des mèches de fibres de lin. Equi-tension des  $n$  faisceaux d'une mèche (1) : alignement du faisceau  $i$  ; mise en tension du faisceau (2) ; glissement du premier point de serrage sur le faisceau  $i$  (3) puis mise en place des coques pour l'amarrage [7].

Une fois la résine réticulée, l'échantillon est retiré du dispositif et est prêt (voir Figure 55) pour la caractérisation mécanique (voir paragraphe II.3.3.a.1.).

La réalisation de telles éprouvettes est une opération délicate et difficile à prendre en main, qui demande beaucoup de patience et de pratique. Néanmoins, après plusieurs heures de pratique, la mise en œuvre devient de plus en plus facile et répétable. Barbulée et al. ont démontré que cette méthode permettait d'obtenir des éprouvettes fiables et répétables par méthode d'analyse de la variance (ANOVA). Cette méthode consiste à vérifier la normalité de la distribution des déformations à rupture des faisceaux dans une mèche puis de vérifier que les variances ne soient pas trop différentes d'une éprouvette à l'autre. Il en ressort que les variances observées entre les éprouvettes proviennent de la variabilité des fibres elles-mêmes et que celles issues de la fabrication et de l'essai sont négligeables.

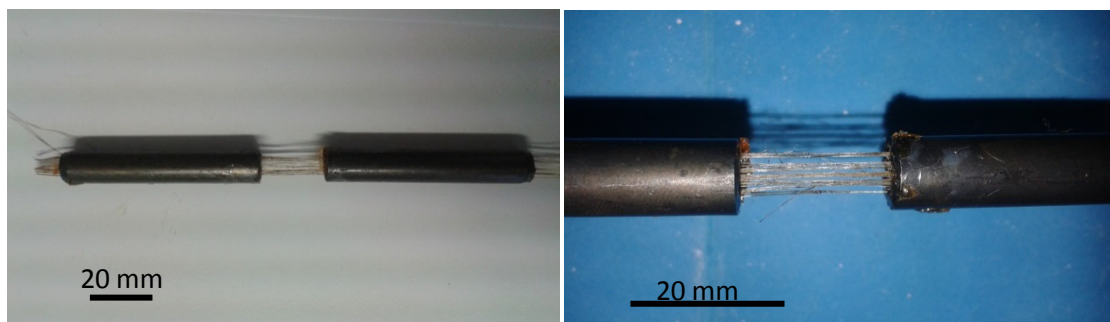


Figure 55 : Aspect des éprouvettes fabriquées.

### II.2.1.a.3. Longueur de jauge

La longueur de jauge des mèches est régie par la distance entre les coques en acier lors de l'étape 3. Le dispositif de fabrication permet de fabriquer des éprouvettes aux longueurs de jauge souhaitées. De plus, d'après la configuration du dispositif en termes de longueur, la localisation de la longueur utile des mèches (longueur de jauge) se trouve sur la partie centrale de la tige, c'est-à-dire là où les fibres présentent les meilleures propriétés mécaniques [206][207].

Différents auteurs ont étudié l'influence de la longueur de jauge sur les propriétés mécaniques des fibres de lin [7], [16], [20], [208]–[211]. Il en ressort que les propriétés mécaniques diminuent quand

la longueur de jauge augmente. Dans le cas des fibres unitaires à comportement fragile, ces résultats s'expliquent en considérant un effet de volume : plus le volume sollicité par traction est grand, plus la rupture a des chances de survenir à partir d'un gros défaut auquel est associée une contrainte faible (approche statistique de Weibull). Pour les mèches de fibres, ces résultats s'expliquent par une spécificité des fibres de lin dont la longueur moyenne de fibre unitaire est de l'ordre de 20-50 mm. Ainsi, peu de fibres unitaires ont leurs extrémités tenues dans les deux mors quand la longueur de jauge dépasse 40 mm : les liaisons entre les fibres sont surtout sollicitées.

Autrement dit, le choix d'une faible longueur de jauge permet de solliciter un grand nombre de fibres unitaires ; au contraire, une grande longueur de jauge fait solliciter davantage les interfaces fibre/fibre.

Pour notre étude, nous avons fait le choix d'étudier l'influence du vieillissement des fibres de lin pour deux longueurs de jauge :

- $l_0 = 20$  mm : sollicitation des fibres unitaires (majoritairement) et sollicitation des interfaces fibre/fibre : 93% des fibres sont concernées [7] ;
- $l_0 = 50$  mm : plus grande probabilité de solliciter les interfaces fibre/fibre : 78% de fibres sont concernées.

Cela nous permettra, dans un premier temps, d'analyser les mécanismes d'endommagement selon les différents types de sollicitation ; puis en second temps, de dissocier le vieillissement des fibres et celui de la matrice pectique responsable de la cohésion des fibres entre elles.

### II.2.1.b. Mise en œuvre du polymère massif

#### II.2.1.b.1. Dispositifs de mise en œuvre

Les échantillons de polymère massif, c'est-à-dire de résine polyester étudiée, sont obtenus à partir de plaques obtenues par coulée dans un moule en Téflon®, dans les conditions atmosphériques ambiantes.

Le moule est préalablement ciré plusieurs fois à l'aide d'un agent démoulant avant d'y verser le mélange de résine/catalyseur. Pour chaque séquence d'élaboration de plaque polymère, le catalyseur PMEK est additionné à la résine à hauteur de 1,5% en masse. Une fois l'homogénéisation faite, le mélange est laissé au repos pour dégazage. Après réticulation à l'ambient pendant 24 h, une post-cuisson de 4 h à 60°C est effectuée afin d'assurer une réticulation complète (99,7%, voir paragraphe II.1.2.). Les plaques de polymère ont pour dimensions : 218 \* 175 \* 3 mm.

#### II.2.1.b.2. Découpe des échantillons

Les échantillons de polymère massif sont découpés, selon les dimensions souhaitées et spécifiques à chaque type d'essai, à l'aide d'une machine d'usinage à commande numérique : CHARLY ROBOT. Le CHARLY ROBOT permet l'usinage de pièce de dimensions maximales 310\*220 mm (course robot) tandis que la plaque bridée est de 350\*280 mm.

Les programmes d'usinage sont réalisés à l'aide du logiciel GCFAO. Les paramètres d'usinage utilisés pour la découpe des échantillons dans les plaques sont les suivants :

- Profondeur de passe = 0,35 mm ;
- Vitesse de rotation de la broche  $n = 11000$  tr/min ;
- Vitesse d'avance  $V_a = 14$  mm/s ;

- Fraise diamantée de diamètre = 3 mm.

Ces paramètres ont été choisis afin de minimiser l'endommagement du matériau lors de la découpe (microfissures, dégradation thermique...).

### II.2.1.c. Mise en œuvre du composite

#### II.2.1.c.1. Dispositif de mise en œuvre

Les matériaux composites (voir paragraphe II.1.3.) sont réalisés par infusion sous vide. Le procédé sous vide présente de nombreux avantages [107] : il est relativement répétable et nécessite peu de moyens techniques, l'opérateur ne subit pas directement les émissions de Composés Organiques Volatiles (COV), le taux volumique de fibres atteignable est relativement important (de l'ordre de 35% avec des fibres de lin et de 50% avec des fibres synthétiques), la porosité résiduelle est faible en comparaison aux composites obtenus par contact. Cependant, ce procédé présente certains inconvénients : le nombre important de consommables et des temps de préparation longs.

L'infusion sous vide est très utilisée dans l'industrie du nautisme car elle permet la réalisation de pièces de grandes dimensions. En revanche, son utilisation est restreinte dans les autres domaines industriels qui demandent des fortes cadences de production afin d'être compétitifs [212]. Dans notre cas, nous avons choisi cette méthode afin d'avoir la meilleure répétabilité entre les plaques mises en œuvre et le moins de porosité possible.

L'infusion sous vide consiste à imprégner les renforts secs, disposés sous une bâche étanche, par une résine aspirée par la dépression créée sous la bâche (voir Figure 56). Les composites réalisés dans cette étude se présentent sous forme de plaques planes. Pour cela, les tissus de lin sont disposés sur une plaque en verre (moule) préalablement cirée plusieurs fois avec un agent démoulant. Différents tissus sont ensuite disposés l'un après l'autre sur les renforts (voir Figure 56). Chaque tissu utilisé possède une caractéristique bien précise pour le bon déroulement de l'infusion.

Une fois les tissus placés et la bâche étanche positionnée et fixée sur le moule en verre, la mise en dépression est réalisée (-0,9 bar). Après s'être assuré qu'aucune fuite n'est présente, on peut alors infuser la résine en ouvrant la valve d'entrée. La valve du vide comme celle de l'entrée de résine restent en position ouverte jusqu'à la réticulation complète de la résine.

## Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

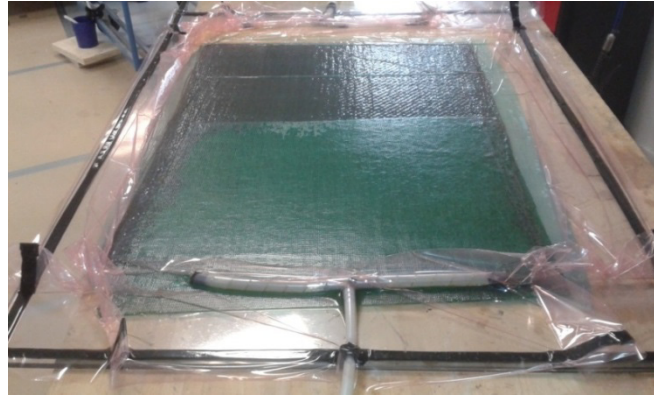
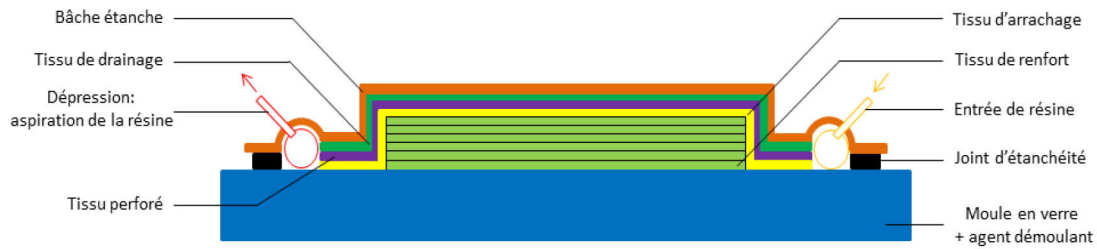


Figure 56 : Schéma et photographie de la réalisation d'une plaque composite par infusion sous vide.

Une réticulation de 24 h à la température ambiante est suivie d'une post-cuisson de 4 h à 70°C afin d'obtenir une réticulation quasi complète de la matrice (98%), voir paragraphe II.1.2. La température de transition vitreuse de la matrice polymère, mesurée par analyse DSC, est du même ordre que le polymère massif, c'est-à-dire, environ  $T_g = 92^\circ\text{C}$ .

Les plaques ainsi obtenues (voir Figure 57) ont les propriétés suivantes :

- Dimensions : 500\*500\*3 mm ;
- Taux massique de fibres  $M_f = 39 \pm 0,5 \%$  ;
- Densité  $d = 1,245 \pm 0,012$ , mesurée à l'aide d'un pycnomètre Micromeritics de type Acculyc II 1340 ;
- Porosité  $V_p = 7,03 \pm 0,76 \%$ , mesurée à l'aide de l'équation 11 ;

$$\text{Porosité } V_p = 1 - \rho_c \left( \left( \frac{P_f}{\rho_f} \right) + \left( \frac{P_m}{\rho_m} \right) \right) \quad (\text{Equation 11})$$

où :  $P_f$  et  $P_m$  sont respectivement les pourcentages massiques des fibres et de la matrice ;  $\rho_c$ ,  $\rho_f$  et  $\rho_m$  sont respectivement les masses volumiques du composite, des fibres et de la matrice.



Figure 57 : Photographie de la plaque composite UD obtenue après mise en œuvre et réticulation.



### II.2.1.c.2. Découpe des échantillons

Les échantillons dont les dimensions sont spécifiques à chaque essai sont, contrairement au polymère massif, découpés par un professionnel de la découpe au jet d'eau. En effet, différents tests d'usinage sur une fraiseuse à commande numérique 3 axes, ont démontré que les résultats n'étaient pas satisfaisants (voir Figure 58) :

- Arrachement des fibres de lin aux abords de la section de coupe (Figure 58.a.);
- Dégradation thermique des fibres de lin avec la vitesse de découpe (Figure 58.b.).

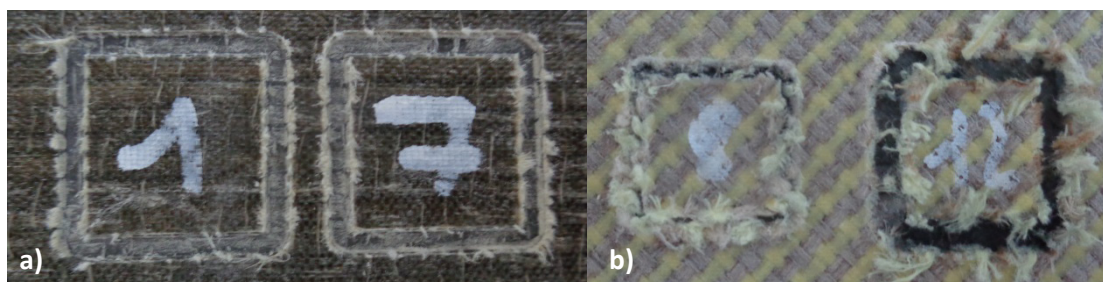


Figure 58 : Photographies d'une plaque de composite découpée au CHARLY ROBOT : dégradation des fibres de lin par éfilochement (a) et dégradation thermique (b).

Dans le but d'éviter la dégradation des fibres de lin lors de la découpe, nous nous sommes orientés vers la découpe au jet d'eau. Cette technique consiste à focaliser sur le matériau un jet d'eau sous haute pression (jusqu'à 6150 bars). Elle permet d'obtenir des coupes très nettes de grande précision sans pour autant dégrader le matériau [213]. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 59, on remarque que la section de découpe présente une coupe nette du composite sans effilochement, ni dégradation thermique des fibres.



Figure 59 : Photographies d'une plaque de composite découpée par jet d'eau et de la section de découpe.

## II.2.2. Dispositifs et conditions de vieillissement

### II.2.2.a. Dispositifs de vieillissement accéléré

La mise en place du vieillissement accéléré, demande des dispositifs garantissant un maintien fiable dans le temps (faible variabilité) des conditions souhaitées. Selon la teneur en eau retenue, nous avons utilisé une enceinte climatique (RH compris entre 5% et 90%) ou un bain d'immersion.

### II.2.2.a.1. Enceinte climatique

L'enceinte climatique CLIMATS de type EXCAL 2224HA permet de mener des essais de vieillissement accéléré en température ou en humidité relative et, aussi de combiner ces deux paramètres dans des programmations variées : maintien isotherme, cycle de température et d'humidité...

Les caractéristiques de l'enceinte climatique utilisée sont les suivantes :

- gamme de température :  $-80^{\circ}\text{C}$  à  $+180^{\circ}\text{C}$  ;
- gamme d'humidité relative %RH : 10 à 98% ;
- montée en température ou en humidité relative par palier ou rampe.

### II.2.2.a.2. Bain d'immersion

Les bains d'immersion sont tout simplement des bacs remplis d'eau où l'on vient immerger les matériaux à vieillir. Les échantillons sont disposés sur des supports en acier inoxydable de faible épaisseur afin de minimiser la surface de contact, évitant ainsi de perturber l'absorption d'eau et d'induire des déformations (par frottements, notamment) (voir Figure 60).

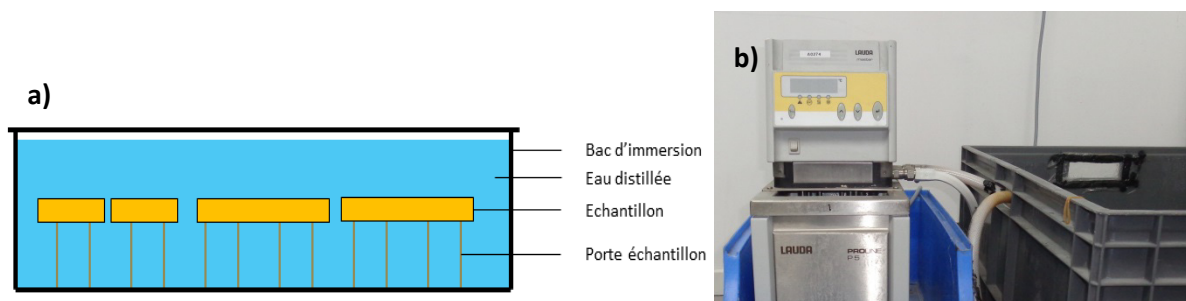


Figure 60 : Schéma du bac d'immersion (a) et photographie du bain d'immersion thermostaté (b).

L'état de l'art préalable indique un impact non négligeable du choix du solvant sur les cinétiques de sorption et de vieillissement physique et chimique [124]. En effet, en eau de mer, par exemple, les niveaux de solubilité sont plus faibles et les cinétiques de vieillissement plus lentes du fait de la forte teneur en minéraux. Les vieillissements en eau distillée ou déminéralisée sont plus sévères.

Pour notre étude, le choix du solvant s'est porté sur l'eau distillée dont le pH à la température ambiante est 7,2. Au cours du maintien du matériau en immersion, le relargage de certains composés peut modifier progressivement le pH du milieu. Afin d'éviter (minimiser) ces changements, 1/3 du volume total de la solution est renouvelé toutes les semaines (contrôle à l'aide d'un pH-mètre électronique).

Les bains d'immersion référencés « température ambiante » sont placés dans des salles régulées à  $(23 \pm 1^{\circ}\text{C})$  et protégées des effets de convection. Les immersions aux températures élevées sont menées à l'aide d'un bain thermostaté (voir Figure 60) dont la température est régulièrement contrôlée  $(23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  et  $70 \pm 3^{\circ}\text{C})$ .

### II.2.2.b. Conditions de vieillissement accéléré

#### II.2.2.b.1. Conditions d'exposition

Dans le but d'étudier au mieux l'influence du vieillissement accéléré sur les mécanismes d'endommagement du composite et de ses constituants dissociés, nous avons mis en place différentes conditions de vieillissement accéléré :

- **Vieillissement hydrique** par **immersion dans de l'eau distillée à 23°C** pour investiguer l'influence de l'eau sur les fibres de lin, le polymère massif et le composite ;
- **Vieillissement thermique** par **étuvage à sec à 70°C (<5% RH)** pour investiguer l'influence de la température sur les fibres de lin.
- **Vieillissement thermo-hydrique** par **immersion dans de l'eau distillée à 70°C** pour investiguer l'influence d'un couplage température-eau sur les fibres de lin, le polymère massif et le composite.

Les conditions de vieillissement dans l'eau à 23°C ou 70°C ont été retenues pour la matrice polyester et les composites par souci d'établir des comparaisons directes avec les matériaux ayant subi un vieillissement naturel. Ce terme désigne les conditions non contrôlées de température et d'hygrométrie qui prévalent pendant l'exposition des matériaux sur le toit du Centre de recherche RESCOLL pendant la durée de vieillissement. Pendant le vieillissement naturel, la température a varié entre -5°C et 38°C alors que l'hygrométrie ambiante variait entre 20% RH et 98% RH (cf. Figure 63). Signalons qu'en plus des influences de la température et de l'hygrométrie, le vieillissement naturel incorpore aussi celles des UV, par exemple, que nous n'étudions pas explicitement dans ce travail.

Le choix d'une température de 70°C et d'une atmosphère sèche pour l'étude du vieillissement des fibres de lin semble paradoxal puisqu'il arrive souvent qu'elles soient séchées aux alentours de 70°C à 120°C avant leur enrobage par un polymère liquide. En fait, l'étuvage des fibres dans le process de mise en œuvre d'un composite se déroule sur un temps trop court (quelques minutes) pour la survenue d'une modification structurale (cf. Figure 61).

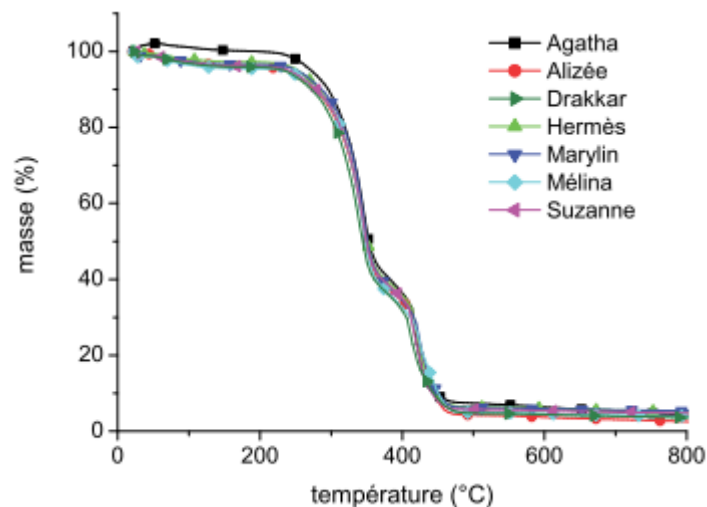


Figure 61 : Analyses thermogravimétriques des différentes variétés de lin [9]

Le choix d'une température d'immersion de 70°C a été fait afin de se situer en tout début du domaine de transition vitreuse de la matrice polymère ( $T_g - 20^\circ\text{C}$ ). Ainsi, la plastification de la matrice polyester du fait de l'absorption d'eau sera facilitée. On pourra alors évaluer les incidences sur les processus d'endommagement et/ou l'abattement des propriétés mécaniques.

#### II.2.2.b.2. Temps d'exposition

Les essais de vieillissement accéléré sont conçus pour raccourcir les longs temps d'exposition nécessaires pour l'étude de l'endommagement sous conditions naturelles. C'est pourquoi, nous avons choisi des temps de vieillissement accéléré de 70 jours au maximum (10 semaines), en association avec des paramètres d'exposition (température, RH) plus sévères que ceux qui prévalent

dans un vieillissement naturel. Cette durée de vieillissement est souvent usitée dans le monde industriel car elle permet d'obtenir des résultats très rapidement et elle est facile à planifier dans un projet de recherche.

Au cours du vieillissement accéléré, des échantillons seront prélevés aux dates de 14, 28, 42, 56 et 70 jours pour différentes caractérisations physicochimiques, mécaniques et thermiques afin d'analyser les endommagements créés et quantifier les pertes de propriétés.

### II.2.3. Dispositif et conditions de vieillissement naturel

L'étude du vieillissement naturel permet de mettre en évidence les cinétiques et mécanismes d'endommagement des matériaux soumis aux « conditions naturelles ». Cependant, il sous-entend des temps d'exposition très longs (années).

#### II.2.3.a. Dispositif de vieillissement naturel

##### II.2.3.a.1. Banc de vieillissement naturel

Les matériaux (polymère massif et composites) élaborés en vue d'être soumis aux conditions naturelles sont placés sur le montage représenté en Figure 62. Ils sont installés sous forme de plaques (après la mise en œuvre) dont les tranches sont protégées à l'aide d'un revêtement polymère (gel-coat) afin d'éviter les entrées d'eau par les faces latérales (suppression des effets de bords). Les plaques sont ensuite fixées par des barres en acier inoxydable aux deux extrémités (bas et haut) pour éviter qu'elles ne s'envolent sous l'effet du vent. Elles sont disposées de telle sorte qu'elles soient les moins contraintes possible durant le vieillissement, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas jointives.



Figure 62 : Photographie du banc de vieillissement naturel placé sur le toit de l'entreprise RESCOLL à Rochefort (17, France).

Les fibres de lin sont également soumises au vieillissement naturel. Cependant, un montage spécial a été mis au point afin de pouvoir les fixer facilement sur le banc sans les dégrader (voir Figure 62). Pour cela, les mèches de lin brut (voir paragraphe II.1.1.) sont fixées à leurs extrémités entre deux talons en acier inoxydable. Les mèches sont disposées de telle sorte qu'elles ne soient pas en contact entre elles afin de permettre à l'eau de pluie de s'écouler le long des mèches sans être retenue.

##### II.2.3.a.2. Station météo

Tout au long du vieillissement naturel, les conditions climatiques sont enregistrées à l'aide d'une station météo DAVIS PRO 2. Les données enregistrées par la station donnent accès aux variations des paramètres suivants : température, taux d'humidité relative, niveaux des précipitations, indice UV,

radiation solaire, vitesse et direction du vent. A partir de ces enregistrements, il est possible de connaître les valeurs minimale, moyenne et maximale de chaque paramètre ainsi que la quantité totale de pluie tombée et de radiation solaire emmagasinée sur la période d'exposition souhaitée.

Dans notre cas, nous nous intéresserons particulièrement à la température, à l'hygrométrie et la quantité de précipitations afin de pouvoir corrélérer les paramètres avec les vieillissements hydrothermiques mis en place. La Figure 63 présente l'évolution des paramètres moyens obtenus par mois durant toute l'exposition (du 01/01/2016 au 31/12/2017).

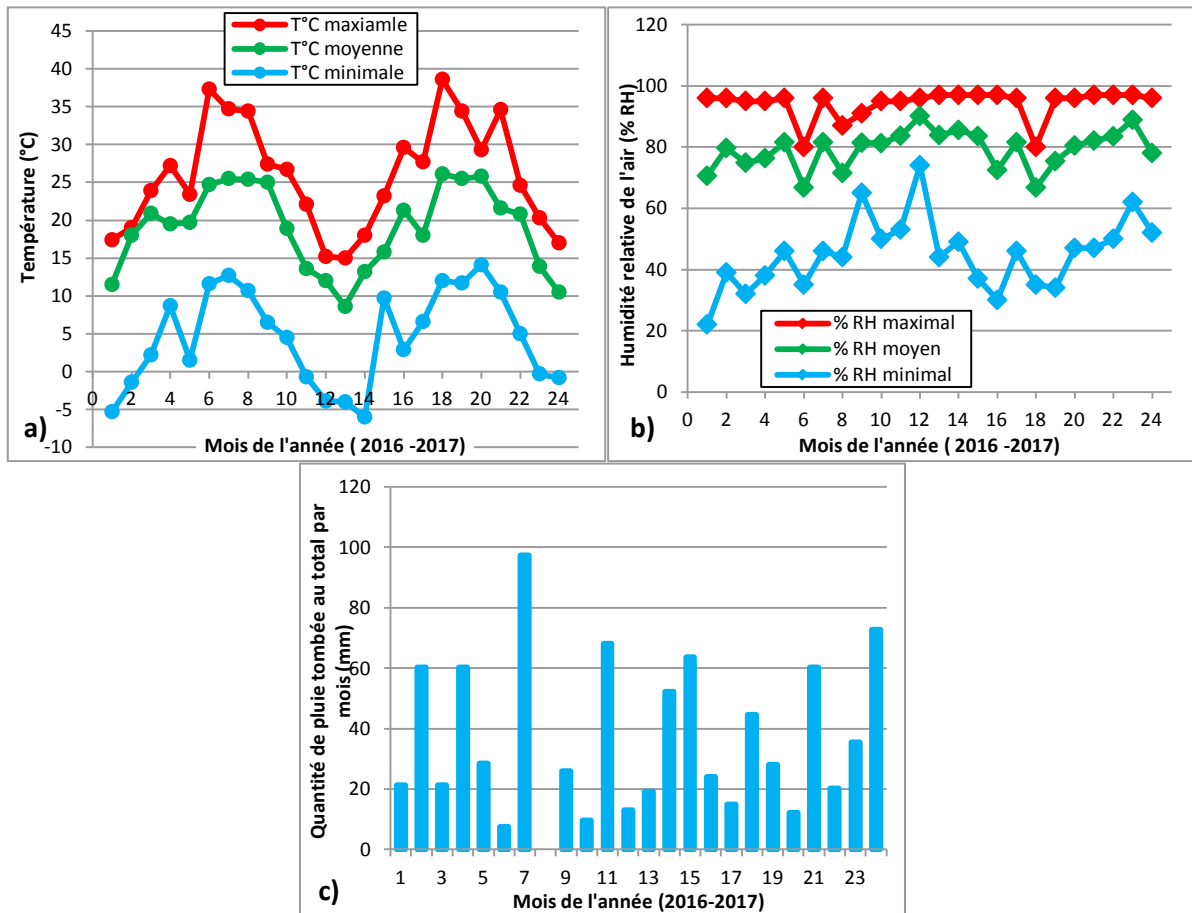


Figure 63 : Évolution des paramètres météorologiques mesurés sur Rochefort (17) du 01/01/2016 au 31/12/2017 : températures maximale/moyenne/minimale par mois (a) ; hygrométries maximale/moyenne/minimale par mois (b) ; quantité moyenne de précipitations par mois (c).

### II.2.3.b. Conditions de vieillissement

#### II.2.3.b.1. Conditions d'exposition

Le banc de vieillissement est installé sur le toit de l'entreprise de RESCOLL (17) de manière à ce que les matériaux soient soumis le plus possible au rayonnement du soleil. Pour cela, le banc est orienté vers le sud est incliné à 45° par rapport au sol afin que les matériaux soient exposés perpendiculairement au rayon du soleil.

De plus, afin d'éviter tout risque de contamination par le sol (champignons, moisissures, bactéries...), les matériaux sont surélevés par rapport au sol d'une hauteur de 50 cm minimum.

Aux échéances citées précédemment, les échantillons sont prélevés et conditionnés pendant 48 h minimum dans des conditions ambiantes avant d'être caractérisés.

### II.2.3.b.2. Temps d'exposition

Les matériaux ont été soumis aux conditions naturelles en optimisant le temps d'exposition sur les trois années de l'étude. Pour les matériaux composites et le polymère massif, une durée d'exposition maximale de 24 mois a été pratiquée avec des prélèvements à différentes échéances : 1, 3, 6, 9, 12, 18 et 24 mois.

Pour les fibres, un nombre suffisant de mèches a été mis en place. Cependant, du fait de la forte sensibilité des fibres de lin aux conditions naturelles, l'intervalle de temps entre les prélèvements a été réduit. Les échéances étaient donc : 1, 8, 20 et 56 jours et 3, 4, 5, 6, 9, 12, 15 et 20 mois.

## II.3. Caractérisation du comportement en vieillissement

### II.3.1. Suivi de la cinétique de sorption

La méthode la plus simple et la plus pratiquée pour suivre l'absorption en eau par un matériau et le gonflement induit est le suivi gravimétrique et dimensionnel. Cette méthode consiste à enregistrer en fonction du temps la prise en masse d'eau d'un échantillon de l'état anhydre ( $\approx 0\%$  d'eau) jusqu'à l'état de saturation, lorsqu'il est soumis à un environnement humide ou immergé à une température constante. Un protocole expérimental est détaillé ci-dessous pour les fibres de lin ainsi que pour le polymère massif et les composites.

#### II.3.1.a. Prise en eau par les fibres de lin

Les fibres de lin sont des matériaux très hygrophiles absorbant de fortes quantités d'eau et atteignant des états de saturation très rapidement. Il est donc difficile de suivre la cinétique de sorption des fibres de lin lorsqu'elles sont immergées dans de l'eau. De plus, par leur état de surface ainsi que par leur configuration en un ensemble de fibres et de faisceaux, la mesure de la quantité d'eau à saturation est altérée par un effet de surface. En effet, les teneurs en eau à saturation reportées dans la bibliographie varient énormément, de 200 à 400% [50].

Pour étudier la sorption en eau par les fibres, il est préférable de travailler en environnement humide (% RH). Pour cela, nous avons étudié les isothermes de sorption et de désorption des fibres de lin ainsi que l'influence du temps de séchage. Par la suite, des études ont été entreprises pour analyser l'influence des cycles d'humidité sur la reprise en eau. Les conditions expérimentales sont présentées ci-après.

##### II.3.1.a.1. Sorption isotherme des fibres de lin

Avant d'être soumises à un environnement humide, les fibres de lin sont étuvés à 100 °C afin d'obtenir leur masse anhydre. Pour cela, une masse de 4 g de fibres environ est déposée dans un bécher préalablement pesé à vide. L'ensemble est alors mis dans une étuve portée à 100°C pendant 24 h. Dans le but d'étudier l'influence du temps de séchage sur la reprise en humidité, d'autres échantillons de masse équivalente sont séchés respectivement pendant 48, 168, 336, 504 h (soit 1, 2, 7, 14 et 21 jours de séchage à 100°C)

Une fois que le séchage est terminé, la masse de l'échantillon à l'état anhydre ( $m_d$ ) est mesurée, puis il est conditionné en environnement humide à la température ambiante. Le conditionnement en environnement humide s'effectue dans une enceinte climatique CLIMATS de type EXCAL 2224HA pendant 24h afin de s'assurer que la saturation est atteinte [28]. L'échantillon est alors pesé afin



d'obtenir la masse d'équilibre à saturation  $m_{eq}$ . Ce protocole est appliqué pour tous les niveaux d'humidité relative explorés : entre 30% RH et 90% RH par pas de 10% et finalement à 95% RH.

La teneur en eau  $M$  des fibres pour un niveau RH est calculée selon l'équation suivante :

$$\%M = (m_{eq} - m_d / m_d) * 100 \quad (\text{Equation 12})$$

Une fois que les teneurs en eau à saturation sont déterminées pour les niveaux RH, l'isotherme peut être dressée en reportant les valeurs  $\%M = f(\%RH)$ . L'isotherme de désorption est obtenue selon le même protocole mais dans l'ordre décroissant des taux d'humidité relative, de 95% RH à 30% RH.

### II.3.1.a.2. Cycle de sorption-désorption en humidité relative

Un essai de cyclage en humidité relative a été mis en place afin d'étudier l'influence d'un conditionnement à un fort taux d'humidité relative (90% RH) sur la reprise en eau lors d'un retour à un faible taux d'humidité relative (30% RH). Cela revient à soumettre le matériau à des cycles de sorption/désorption.

Pour cela, l'échantillon est placé dans l'état anhydre, comme décrit précédemment. Il est ensuite conditionné à 30% RH pendant 24 h afin de déterminer la teneur en eau à saturation. Cette étape définira l'état de référence du matériau. Un cycle de 48h en humidité (24h à 90% RH + 24h à 30% RH) est alors imposé afin d'obtenir la masse  $m_1$  à 30% RH. Ce cycle est répété 5 fois afin d'étudier l'évolution de la reprise en eau (voir Figure 64).

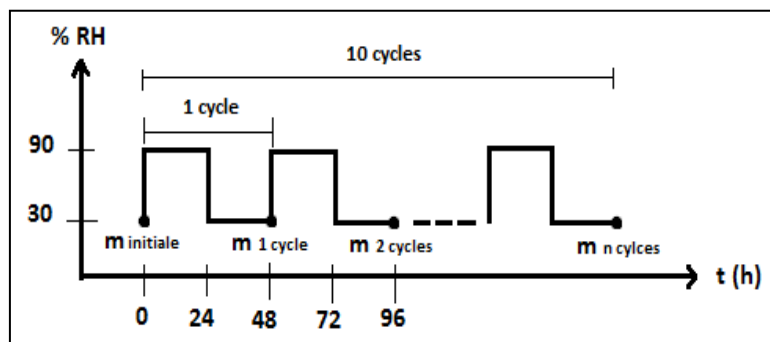


Figure 64 : Schéma du protocole de cyclage en humidité relative pour la détermination de la reprise en eau à 30% RH

### II.3.1.b. Cinétiques de sorption du polymère massif et du composite

Les échantillons de dimensions  $100*100*h$  mm sont immergés dans de l'eau distillée portée à 23°C ou 70°C. La prise en eau par le polymère massif et les composites a été évaluée par suivi gravimétrique à l'aide d'une balance numérique SARTORIUS LA230S de précision 0,1 mg. Les échantillons (3 pour chaque temps et chaque température) sont préalablement protégés sur les faces de découpe. Ils sont ensuite séchés à 50°C jusqu'à stabilisation des masses. Une fois immergés dans les bains d'immersion, les échantillons sont prélevés après des temps de séjour prédéterminés et pesés. La teneur en eau  $M_t$  à l'instant  $t$  est évaluée selon l'équation (Équation 13) :

$$M_t (\%) = \frac{mt - m_d}{m_d} \times 100 \quad (\text{Équation 13})$$

où  $m_t$  est la masse de l'échantillon à l'instant  $t$  et  $m_d$  sa masse à l'état anhydre ( $\approx 0\%$  d'eau).

En parallèle du suivi gravimétrique, la longueur  $L$ , la largeur  $l$  et l'épaisseur  $h$  de l'échantillon sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse (précision 0,01 mm, erreur 0,05 mm) et d'un micromètre (précision 0,001 mm, erreur 0,005 mm) afin de pouvoir déterminer les variations dimensionnelles en



fonction du temps d'immersion (voir Figure 65). Un repère est placé sur les échantillons afin que les mesures soient toujours faites au même endroit. Les variations dimensionnelles  $(L, l, h)_t$  sont évaluées selon l'équation (Équation 14) :

$$\Delta (L, l, h)_t = \frac{(L, l, h)_t - (L, l, h)_d}{(L, l, h)_d} \times 100 \quad (\text{Équation 14})$$

où  $(L, l, h)_t$  sont les dimensions mesurées à l'instant  $t$  et  $(L, l, h)_d$  sont les dimensions mesurées à l'état anhydre.

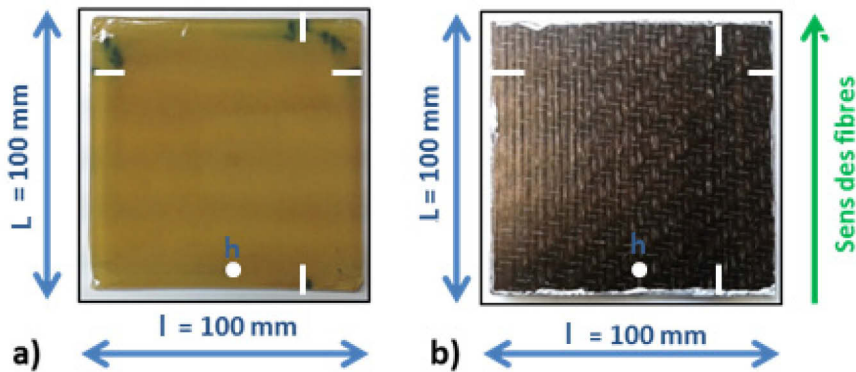


Figure 65 : Échantillons de polymère massif (a) et de composite UD (b) destinés aux suivis gravimétrique et dimensionnel.

### II.3.1.c. Pertes de masse après désorption

Lors de vieillissement en immersion dans de l'eau, les matériaux sont susceptibles de présenter d'éventuelles dégradations chimiques et/ou physiques. Les dégradations chimiques telles que l'hydrolyse des chaînes moléculaires, par exemple, s'accompagnent généralement d'un lessivage. Il s'ensuit une diminution de la masse initiale du matériau.

Dans le but de quantifier les éventuelles pertes de masse subies lors du vieillissement en immersion, les matériaux (fibres de lin, polymère massif et composite) sont séchés aux échéances choisies. La température de séchage est de 50°C et ce jusqu'à l'obtention d'une masse stable. Elle a été choisie afin de ne pas dégrader d'avantage les matériaux.

Les pertes de masse sont obtenues en comparant les valeurs de masse entre l'état anhydre avant et après immersion. Ainsi, les pertes de masse évaluées selon l'équation 15 sont utilisées pour tracer les cinétiques de pertes de masse:

$$\text{Pertes de masse après séchage } P_t (\%) = \frac{m_{dt} - m_d}{m_d} \times 100 \quad (\text{Equation 15})$$

où  $m_d$  est la masse anhydre initiale avant immersion et  $m_{dt}$  est la masse anhydre après l'instant  $t$  passé en immersion.

### II.3.1.d. Gonflement des fibres au sein du composite

Cet essai a été mis en place afin de caractériser le gonflement des fibres *in-situ* au cours du vieillissement en immersion. Il consiste à placer l'échantillon de composite sur un support placé sous un microscope optique (voir Figure 66) et plongé dans de l'eau distillée. Les précautions sont prises pour garantir la répétabilité des mesures. De plus, le montage est conçu pour éviter l'assèchement des fibres exposées à la chaleur émanant du microscope.

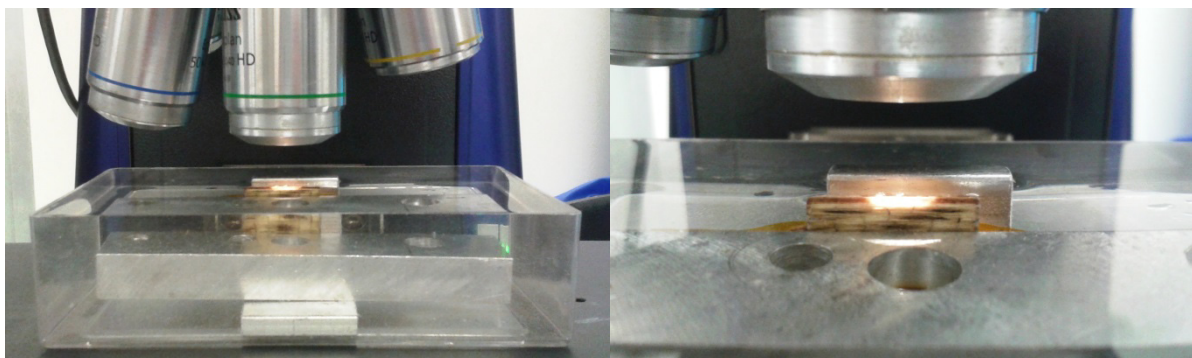


Figure 66 : Dispositif de suivi in-situ du gonflement des fibres au cours du vieillissement en immersion.

Des prélèvements de dimensions  $2 \times 2 \times h$  cm sont pratiqués dans les plaques composites par découpe au jet d'eau. Les faces latérales de ces petits parallélépipèdes (perpendiculaires aux fibres UD) sont finement polies aux fins d'analyse d'image (voir II.3.3.a.2.).

Le suivi du gonflement des fibres est alors fait sous deux échelles à l'aide de différents grossissements : à l'échelle du ruban de fibres au grossissement  $\times 50$  (échelle méso), et à l'échelle de la fibre unitaire et du faisceau au grossissement  $\times 200$  (échelle micro). Le suivi du gonflement aux deux échelles est fait selon l'épaisseur  $h$  (trait plein) et la largeur  $l$  (trait en pointillé) du composite (voir Figure 67). La Figure 67 illustre comment les mesures de gonflement des fibres/faisceaux et des rubans (en bleu) et de la matrice inter-fibre et inter/toron (rouge) sont réalisés.

Pour le gonflement des faisceaux de fibres, le principe du diagramme de Féret est utilisé afin de prendre en compte le nombre de fibres unitaires mis en jeu. L'analyse d'image à l'aide du microscope optique permet une précision de mesure des longueurs de  $\pm 0,5\%$ .

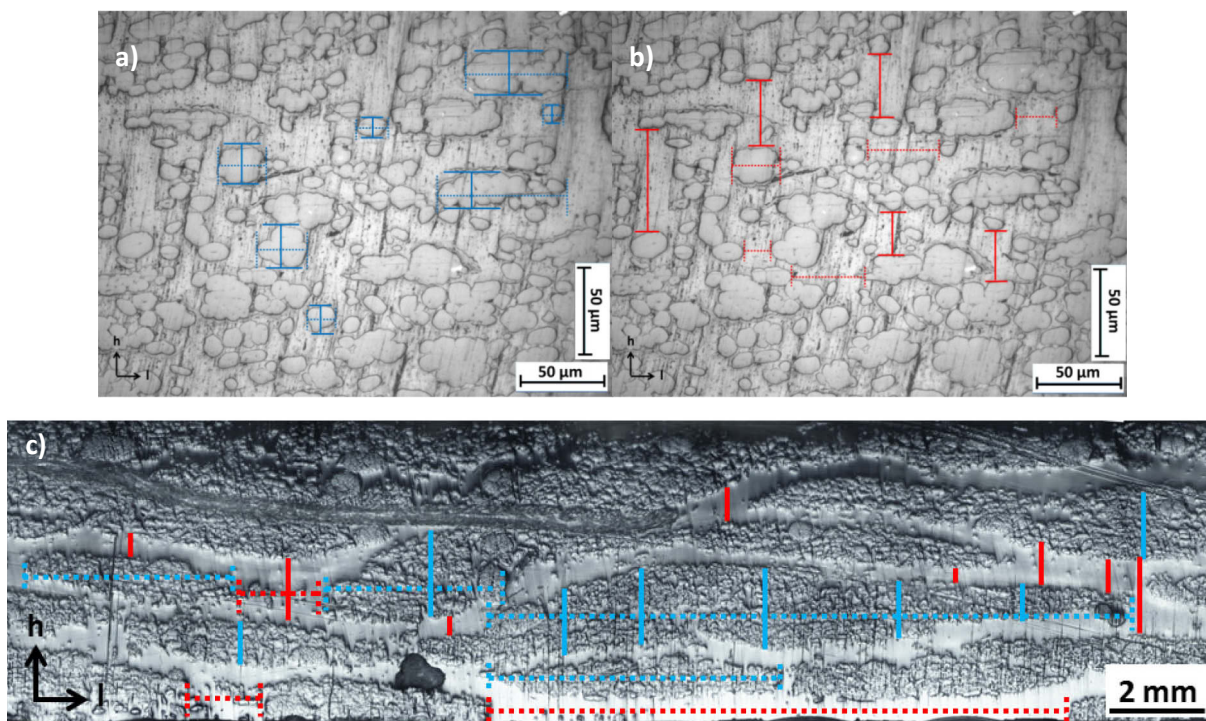


Figure 67 : Clichés microscopiques (a et b) et macroscopique (c) de l'échantillon composite à l'état initial pour le suivi du gonflement des fibres/faisceaux (a), de la matrice inter-fibre (b), des rubans de fibres (bleu) et de la matrice inter-rubans (rouge) (c) selon l'épaisseur  $h$  (trait plein) et la largeur  $l$  (trait pointillé) du composite.

## II.3.2. Observations morphologiques

### II.3.2.a. Préparation des échantillons

Pour l'observation morphologique de certains matériaux étudiés (dans l'état vieilli ou non), il est important que la surface à analyser soit la plus propre et nette possible. C'est le cas pour les échantillons de polymère massif et de composite. Pour cela, nous procédons à une préparation soignée des échantillons avant chaque analyse.

#### II.3.2.a.1. Enrobage des échantillons

La première étape pour la préparation d'un échantillon à analyser consiste à le prélever puis à l'enrober dans une résine d'enrobage. Cette étape permet le bon maintien de l'échantillon pour l'étape suivante, le polissage.

Les prélèvements sont effectués à proximité du centre de la plaque à étudier, à raison de 3 échantillons de dimensions  $2 \times 2 \times h$  cm. Ils sont placés dans un moule d'enrobage de sorte à ce que la section à analyser soit en contact avec le fond du moule. Une résine époxy de type DGEBA (Presi MA2+) est alors coulée, puis un dégazage sous cloche à vide est réalisé avant de procéder à la réticulation de la résine (8 h minimum à la température ambiante) et enfin au polissage.

#### II.3.2.a.2. Polissage des échantillons

L'étape du polissage permet dans un premier temps, de supprimer les éventuelles microfissures créées lors de la découpe, puis d'obtenir une surface parfaitement plane et lisse. Une étape de finition permet d'obtenir une surface la plus nette et propre possible (voir Figure 68).

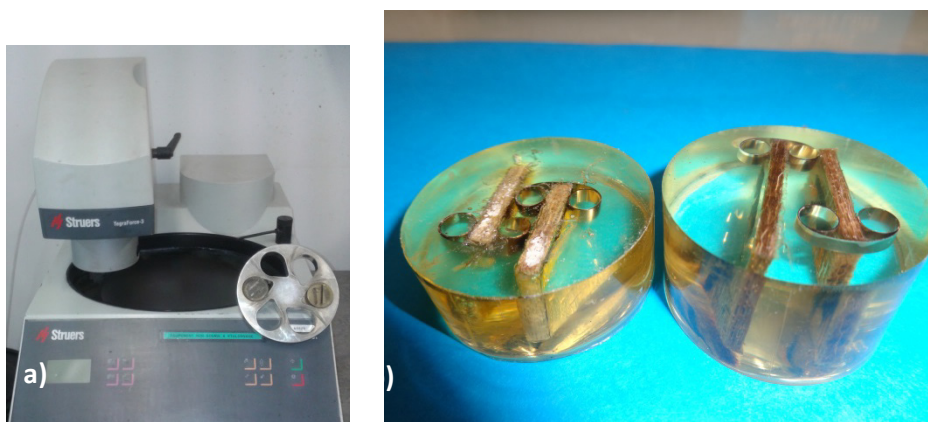


Figure 68 : Photographies de la polisseuse et du porte-échantillon (gauche) et de l'aspect des échantillons enrobés (droite) avant polissage et après polissage, respectivement.

Pour cela, les échantillons sont placés sur une polisseuse (voir Figure 68) à l'aide d'un porte échantillon avant d'être soumis à différentes passes de polissage dont la taille des grains devient de plus en plus petite :

- Polissage 1 : poncé à sec aux grains 300, 500 et 1200 : suppression des microfissures liées à la découpe et aplanissement de la surface ;
- Polissage 2 : poncé avec une solution à base d'alcool et de particules de diamants en suspension (DP suspension A) pendant 5 min au  $7 \mu\text{m}$ , 4 min au  $3 \mu\text{m}$  et finalement une finition au  $1 \mu\text{m}$  pendant 2 min : rendre la surface propre et nette.



### II.3.2.b. Appareils de mesure

Pour l'observation des échantillons, différents appareils sont utilisés selon l'échelle et la précision souhaitées : le Microscope Électronique à Balayage (MEB) et le microscope optique.

#### II.3.2.b.1. Microscope Électronique à Balayage MEB

La caractérisation de la microstructure des matériaux est réalisée à l'aide d'images prises par un microscope électronique à balayage de type HITACHI TM-1000.

L'utilisation d'un tel appareil à faible tension d'accélération (fixée à 15 kV) et à faible pression de vide permet l'observation d'échantillons sans préparation préalable. Son système de détection des électrons rétrodiffusés/secondaire permet une observation selon de forts agrandissements (x 30 000). Cependant, l'une des principales difficultés pour l'observation d'une surface non conductrice telle que celle des fibres, du polymère et par conséquent des matériaux composites, est la saturation progressive de l'image induite par l'accumulation de charges électroniques ne pouvant pas être évacuées. Ces artéfacts perturbent l'observation de la surface et ne permettent pas de travailler à de fort grandissement. La Figure 69 illustre la présence de ces artéfacts, repérables par les zones en surbrillance, où l'angle d'émergence des électrons avec le matériau est grand.

Pour contrer ce problème de surbrillance, un scotch carbone conducteur est disposé de façon à ce que la surface de l'échantillon observée soit reliée à la platine (porte échantillon) et au « bloc masse » du système MEB (voir Figure 70). Cette opération a pour but de créer un circuit conducteur des électrons vers le « bloc masse » du système afin d'optimiser le déchargement des électrons.

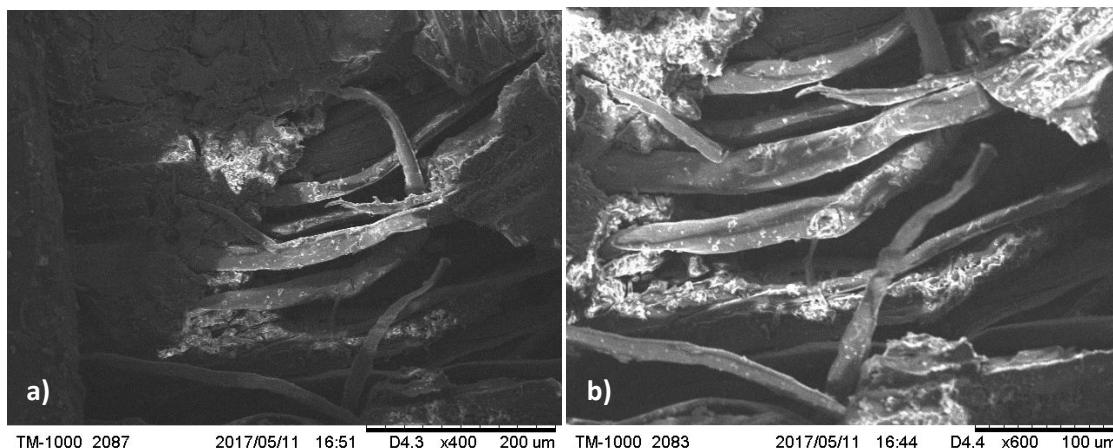


Figure 69 : Illustration des difficultés d'observation de la surface d'un matériau non conducteur : zones de saturation par l'accumulation des charges sur le matériau.



Figure 70 : Préparation de l'échantillon pour l'analyser par la mise en place d'un scotch carbone destiné à minimiser les artéfacts.

### II.3.2.b.2. Microscope optique

Le microscope optique ZEISS AXIO Imager.A1m permet la caractérisation de la morphologie des matériaux à différentes échelles sans préparation préalable des échantillons. Il permet une utilisation rapide et facile. De plus, il est doté de différentes lentilles offrant un large choix de grossissement : x50, x100, x200 et x500.

Le logiciel Archimède associé à cet appareil permet d'effectuer différents types de mesures (longueur, section...) et également des analyses d'image spécifiques (cartographie, image multi-focus...). Les mesures de section réelles des faisceaux de lin ainsi que le gonflement des fibres au sein du composite sont faites à l'aide de ce logiciel. Il autorise des mesures précises avec une erreur de mesure estimée (par un prestataire métrologue) à  $\pm 0,4\%$  pour les longueurs et à  $\pm 0,25\%$  pour les sections.

### II.3.3. Caractérisation mécanique

L'essai de traction uniaxe a été utilisé pour la caractérisation mécanique des différents matériaux avant et après le vieillissement car tous les matériaux de l'étude s'y prêtent et il permet d'accéder assez facilement aux principales propriétés mécaniques. Toutefois, le dispositif d'essai doit être adapté à la nature, la morphologie, la géométrie et la taille des matériaux.

#### II.3.3.a. Les mèches de fibres de lin

##### II.3.3.a.1. Dispositif de traction

Le dispositif de traction sur les mèches de fibres de lin a été conçu et développé spécifiquement pour ces fibres végétales (voir paragraphe II.2.1.a.). Des mandrins de perceuse électrique font office de mors et cela permet un serrage homogène et régulier des coques tubulaires qui servent de talons. Par ailleurs, ces mandrins autocentrés facilitent l'alignement du train de traction sur l'axe vertical de la machine d'essai (voir Figure 71).

Les éprouvettes sont testées en contrôle de déplacement de traverse à la vitesse de 1 mm/min, sur une machine de traction de type LLOYD LR 50K équipée d'une cellule de charge de capacité 500 N.

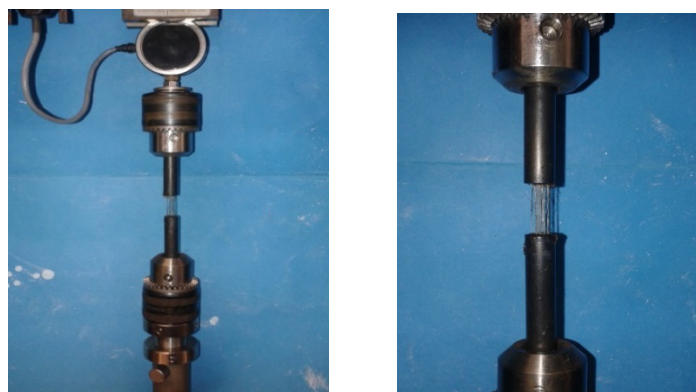


Figure 71 : Dispositif de traction pour la caractérisation mécanique des mèches de fibres de lin.

##### II.3.3.a.2. Complaisance du montage

Pour prendre en compte les déformations parasites du montage lors du chargement, la complaisance du montage a été évaluée.

Différents auteurs, tels que Barbulée et al. [7] ou Biswas et al. [214] ont souligné l'importance de la complaisance du montage mécanique dans la détermination des propriétés élastiques. Pour

déterminer la complaisance du montage, des fibres de verre aux propriétés et dimensions bien connues ont été utilisées. Les éprouvettes de fibres de verre sont mises en œuvre selon le même mode opératoire que les mèches de lin et sont testées sur le même montage. Le nombre de faisceaux de fibres de verre a été choisi afin que la force à rupture soit du même ordre de grandeur que les éprouvettes de lin, soit entre 50 et 200 N.

La mesure de complaisance du montage en fonction de la longueur de jauge des éprouvettes de fibres de verre permet, par extrapolation de cette courbe pour une longueur de jauge nulle, de déterminer la complaisance du montage seul. D'après la Figure 72, la complaisance du montage est 0,00248 mm/N.

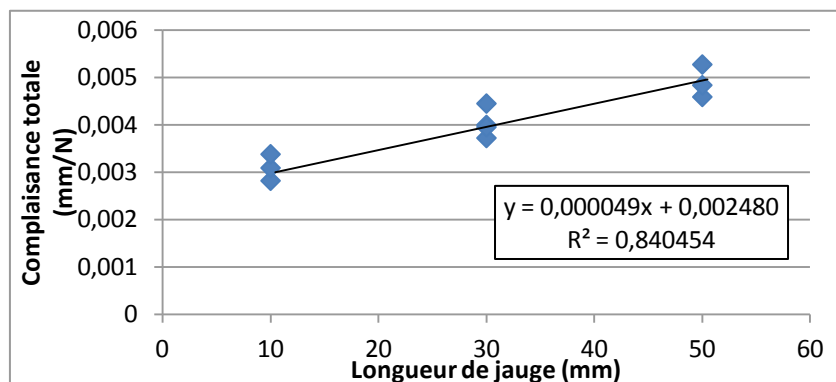


Figure 72 : Détermination de la complaisance du montage.

#### II.3.3.a.3. Mesure de la section utile

La mesure de la section réelle de la mèche de fibres de lin est mesurée à l'aide d'un microscope optique. La section de chaque faisceau est mesurée avec une incertitude de  $\pm 0,25\%$ , à partir d'une coupe transversale dans chaque talon de l'éprouvette. Ainsi, la section réelle de la mèche mesurée est obtenue en effectuant la moyenne des deux mesures.

La Figure 73 montre une coupe transversale de la mèche déterminée après l'essai de traction uniaxe.

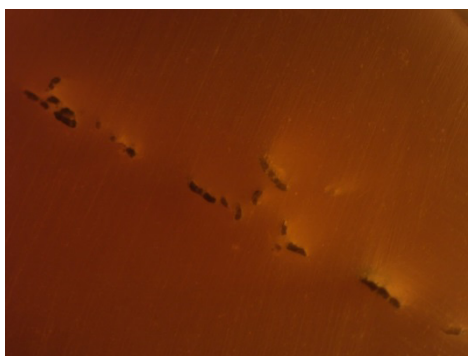


Figure 73 : Coupe transversale d'une mèche de fibres de lin observée au microscope optique pour la mesure de la section réelle.

#### II.3.3.a.4. Nombre d'échantillons testés

La provenance naturelle des mèches de fibres de lin fait que les propriétés (morphologiques, mécaniques...) sont différentes d'une mèche à l'autre [74], [207], [215], [216]. En effet, si la variabilité du nombre de faisceaux et de fibres unitaires contenues dans les mèches est prise en compte pour la mesure de la section réelle de celles-ci, il est difficile de prévoir la variabilité des propriétés mécaniques. Pour minimiser cette dispersion, il est nécessaire de caractériser un grand

nombre d'éléments par lot. Dans la littérature, pour la caractérisation mécanique des fibres unitaires de lin, les auteurs penchent généralement pour une population de 100 fibres.

Cependant, Destaing et al. [166] ont montré (dans le cas des fibres unitaires) que la population minimale nécessaire pour atteindre une valeur moyenne des propriétés mécaniques avec un écart type réduit (10%) est 15 fibres. A partir de cette méthode, qui consiste à tracer l'évolution de la moyenne en fonction du nombre d'éprouvettes testées, il s'avère que ce nombre minimum de 15 éprouvettes testées est le même pour le cas des mèches. En effet, la Figure 74 montre qu'à partir de 17 éprouvettes de mèches testées, la valeur moyenne du module d'Young longitudinal atteint une valeur stable avec une précision de  $\pm 2\%$ . Cette analyse se vérifie pour chaque propriété mécanique mesurée et chaque longueur de jauge étudiée.

Un nombre de 20 mèches de fibres par temps d'exposition a été choisi afin d'obtenir des valeurs moyennes des propriétés mécaniques caractérisées par de faibles écarts-type. Cela représente 15 000 fibres de lin unitaires caractérisées par lot (par temps d'exposition au vieillissement).

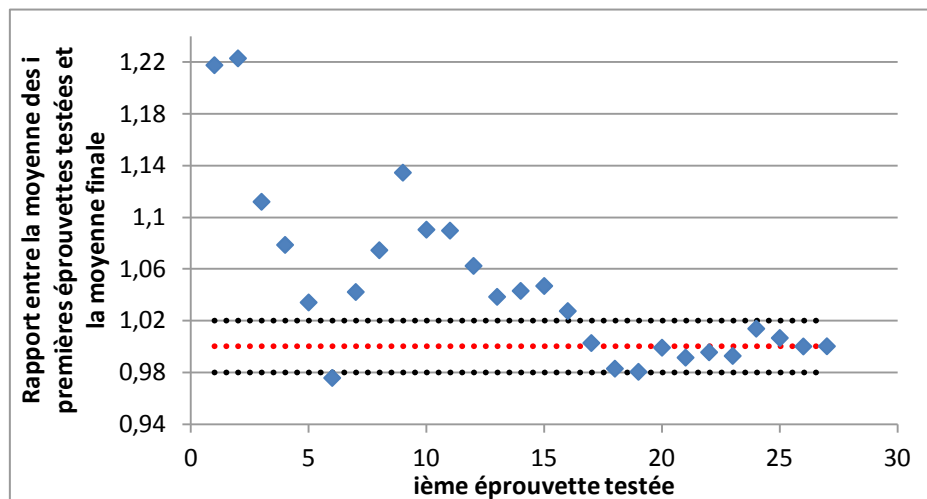


Figure 74 : Évolution de la valeur moyenne du module d'Young longitudinal d'une mèche de fibres de lin (longueur de jauge  $l_0 = 20$  mm) en fonction du nombre d'éprouvettes testées.

### II.3.3.b. Le polymère massif et le composite

#### II.3.3.b.1. Dispositifs de traction

Dans le but d'étudier l'influence de la prise en eau sur les propriétés mécaniques du polymère massif et des composites, des essais de traction uniaxe ont été menés sur des éprouvettes soumises à un vieillissement hydrothermique, c'est-à-dire une immersion dans de l'eau distillée à 23°C ou 70°C sur des durées atteignant 70 jours. Les éprouvettes de composite sont toutes protégées sur les faces latérales usinées par l'application d'un Gelcoat afin d'éviter l'entrée de l'eau. Une étude préalable sur l'absorption en eau par le Gelcoat a été réalisée dans le but de s'assurer que celui-ci n'absorbe pas d'eau.

Les essais de traction sont réalisés selon les paramètres suivants :

- Le polymère massif est testé sur le banc de traction LLOYD LR 50K avec une cellule de charge de capacité 5 kN, à la vitesse de déplacement de traverse de 1 mm/min. La déformation longitudinale est mesurée à l'aide d'un extensomètre INSTRON de base de mesure 50 mm. La section utile d'éprouvette est 10\*3 mm.



- Les composites sont testés sur un banc de traction ZWICK/ROELL Z250 équipé d'une cellule de charge de capacité 250 kN, à la vitesse de déplacement de traverse de 1 mm/min. La mesure des déformations longitudinale et transversale est menée à l'aide d'extensomètres INSTRON de base de mesure 50 mm et 20 mm, respectivement. La section utile d'éprouvette est 25\*3 mm.

### II.3.3.b.2. Dimensions des éprouvettes testées

Les éprouvettes de forme haltère pour le polymère massif et rectangulaire pour les composites ont, selon les côtes représentées en Figure 75, les dimensions suivantes :

- Polymère massif :  $L_0 = 50$  mm ;  $l_1 = 80$  mm ;  $l_2 = 110$  mm ;  $l_3 = 160$  mm ;  $b_1 = 10$  mm ;  $b_2 = 20$  mm et  $h \approx 3$  mm.
- Composite :  $L_0 = 150$  mm ;  $L_1 = 250$  mm ;  $b = 25$  mm et  $h \approx 3$  mm.

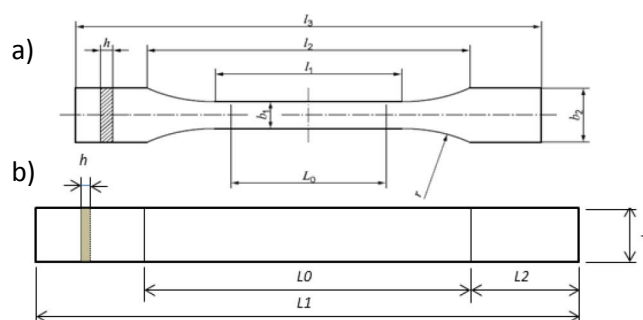


Figure 75 : Dimensions des éprouvettes de polymère massif (a) et de composite (b) destinées à la caractérisation mécanique par traction.

### II.3.3.b.2. Nombre d'échantillons testés

Pour chaque température, 10 échantillons sont prélevés toutes les 2 semaines pour une caractérisation mécanique à l'état humide (5 échantillons) et après séchage en étuve à 50°C jusqu'à stabilisation de la masse (5 échantillons). Par la suite, la caractérisation mécanique à l'état humide sera notée V (vieillie) tandis que celle après séchage sera notée VS (vieillie et séchée).

Vu le faible nombre d'éprouvettes testées par temps d'exposition, l'erreur de mesure est représentée par l'écart maximal absolu par rapport à la valeur moyenne calculée sur les 5 éprouvettes.



## Chapitre III : Étude de sorption en eau

Sous l'action de l'humidité, la fibre végétale manifeste des changements dimensionnels que l'on résume souvent sous le terme générique de gonflement. Pour un même niveau d'humidité relative, le gonflement d'une fibre végétale est sans commune mesure avec celui d'une fibre synthétique (verre ou carbone, par exemple). Ce comportement spécifique aux fibres végétales s'explique par le caractère hydrophile de certains constituants. En effet, dans la fibre végétale, la cellulose cristalline à environ 65% n'absorbe pas d'eau et la lignine (peu abondante) est pratiquement hydrophobe. Les constituants hydrophiles sont surtout les hémicelluloses, les pectines l'étant dans une moindre mesure.

Devant le manque de données sur la quantité, la localisation et l'arrangement topologique de ces constituants majeurs de la fibre, les modélisations proposées par Morvan et al.[15] et Gorchkova et al. [217] serviront de support à notre analyse.

La prise d'eau sélective par les constituants de la fibre et la structure en couches de celle-ci vont promouvoir un gonflement anisotrope à l'instar du comportement mécanique considéré comme orthotrope. Ceci a été mis en évidence par A. Barbulée [7] qui a mesuré les variations dimensionnelles radiale et longitudinale d'une fibre de lin avec une teneur initiale en eau de 115% (immergée dans de l'eau distillée) puis portée à la teneur en eau de 8%. Le Tableau 3 reporte ses résultats obtenus.

	Retrait radial	Retrait Axial	Gonflement volumique
Retrait entre 115% à 8% de teneur en eau	40%	0,5%	200%
Coefficient de retrait (par % de teneur en eau)	0,37	0,0047	1,90

Tableau 3 : variations linéaires et volumique des fibres entre l'état humide et l'état sec[7].

L'auteur explique cette anisotropie du comportement hydrique de la fibre de lin par celle de sa structure en couches. Avec un angle microfibrillaire d'environ 10° dans la couche S2 la plus épaisse, le départ de l'eau de cette couche s'accompagne d'un retrait dans la phase amorphe bien plus important dans le sens radial que celui longitudinal.

Dans ce chapitre nous déterminons les isothermes de sorption et de désorption des fibres et du polymère puis nous étudions la prise en masse des composites et les variations dimensionnelles subséquentes. Nous concluons par une analyse détaillée des influences des constituants sur les cinétiques de sorption des composites et l'identification des processus d'endommagement en fonction des conditions de vieillissement hydrothermique.

### III.1. Les fibres de lin

#### III.1.1. Isothermes de sorption/désorption

En vue d'étudier les mécanismes de vieillissement des fibres de lin soumises à différentes conditions hydrothermique, il est indispensable d'établir au préalable les isothermes de sorption et de désorption, d'identifier les mécanismes en œuvre et analyser les mécanismes de dégradation liés à l'absorption d'eau.

La teneur en eau au sein des fibres est une caractéristique très variée selon les conditions paramétriques des conditions ambiantes : taux d'humidité relative et température de l'air ambiant. Il n'est donc pas facile de prendre en compte les variations des conditions sur la teneur en eau des

fibres. Pour cette raison, les isothermes de sorption/désorption sont fréquemment réalisées afin de prendre en compte les variations du taux d'humidité de l'air ambiant, à une température constante, sur la teneur en eau des fibres.

### III.1.1.a. Isotherme de Sorption

L'évolution de la teneur en eau des fibres de lin en fonction de l'humidité relative pour une température de 23°C est présentée en Figure 76 (isotherme de sorption à 23°C). Rappelons que pour une humidité relative donnée, le temps d'exposition des fibres était de 24 heures.

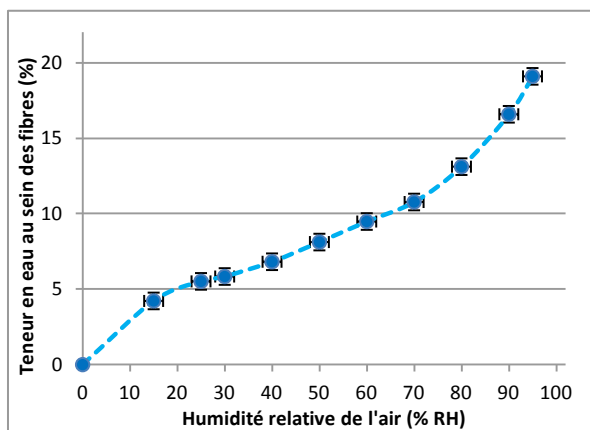


Figure 76 : Isotherme de sorption des fibres de lin étudiées effectué à 23°C.

Dans les conditions de référence que nous nous sommes données dans cette étude ( $T= 23^{\circ}\text{C}$  et 50% RH), la teneur en eau est d'environ  $8 \pm 0,6\%$ . Ce résultat concorde bien avec les valeurs reportées dans la bibliographie [54], [218]. En revanche, nous obtenons une teneur en eau voisine de 20% pour une d'humidité relative de 95% RH, ce qui est notablement faible par rapport au niveau de 25% que l'on trouve dans la bibliographie [23], [54]. Cet écart peut être dû :

- à des différences de composition biochimique entre les lots de fibres. On sait qu'au sein d'une même variété, la composition biochimique diffère selon la localisation du prélèvement des fibres le long de la tige : le taux d'hémicelluloses est plus important dans les fibres prises dans la zone milieu de la tige [15], [25], [217]. Par ailleurs, ce taux dépend du degré de rouissage [219]. Par une analyse biochimique comparative de diverses variétés de fibres, A. Thuault [9] a noté une proportion cumulée de composés amorphes plus importante pour la variété Marylin (15%) que celles Suzanne et Alizée (8%).
- au traitement mécanique de défibrage (teillage et peignage) qui déterminent le taux d'écorces à la surface des fibres. Les résidus d'écorces étant très hydrophiles, ce facteur nous paraît être celui dont l'influence serait prépondérante sur la prise en eau.

L'allure sigmoïdale de la courbe de sorption, mise en évidence par différents auteurs quelle que soit la nature de la fibre végétale (Alix et al. [60] : Lin ; Bessadok et al. : Agave [53] ; Belbekhouch et al. [220] : Cellulose ; Gouanvé et al. [52] : Lin ; Hill et al. [54] : diverses fibres végétales) est identifiée au type II selon la classification des différents types d'isothermes de sorption, donnée par l'Union International de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) (voir Figure 77) Figure 77 : Les différents types de sorption isotherme selon la classification de l'IUPAC. Ce type de courbe de sorption isotherme est caractéristique d'une absorption multimoléculaire dont l'épaississement de la couche d'eau adsorbée survient de manière progressive, couche par couche. Elle est également caractéristique d'un matériau non poreux ou macroporeux et est couramment obtenue pour des matériaux

cellulosiques. Elle convient bien pour définir les isothermes de sorption d'une grande partie des matériaux hydrophiles [221][51].

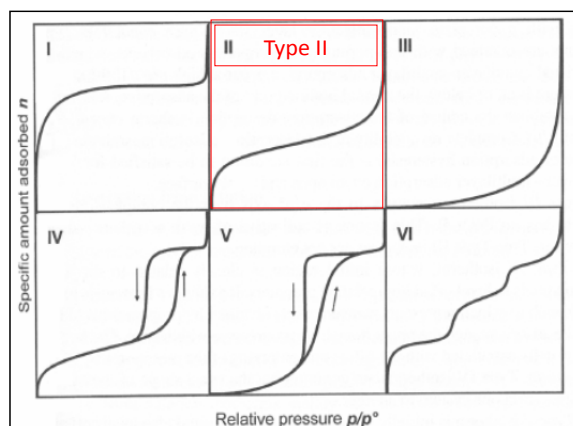


Figure 77 : Les différents types de sorption isotherme selon la classification de l'IUPAC[221].

Les résultats de nos mesures sont présentés sur la Figure 78 en même temps que les modélisations de GAB et de PARK. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les estimations par ces deux modèles y est présentée également. Les paramètres utilisés dans chaque modèle sont répertoriés dans le Tableau 4.

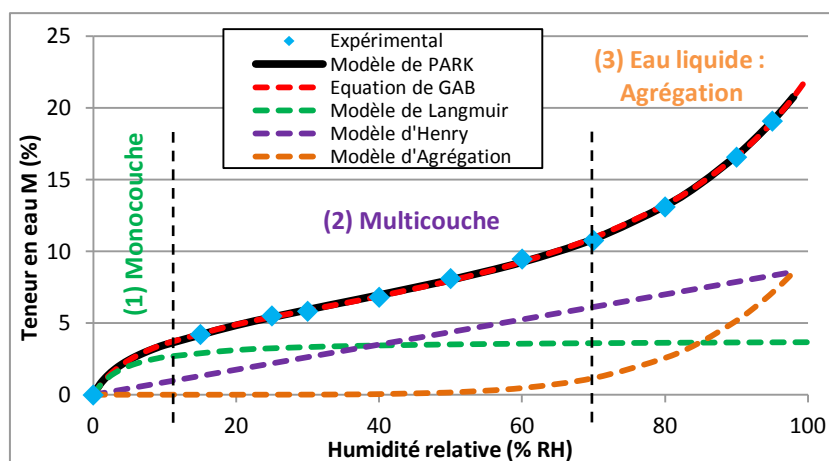


Figure 78 : Courbe d'isotherme de sorption expérimentale (points en bleu) comparée aux modèles de PARK (trait noir) et de GAB (pointillé rouge), ainsi que la décomposition du modèle de PARK selon les trois mécanismes de sorption mis en jeu : Langmuir (pointillé vert), Henry (pointillé violet) et agrégation (pointillé orange).

On peut clairement observer que les courbes obtenues par les deux modèles se superposent parfaitement avec les mesures expérimentales. Quoique les deux modèles décrivent correctement les mesures, celui de PARK présente l'avantage de décrire plus finement les trois mécanismes de sorption mis en jeu (Figure 78). On identifiera donc les différentes zones observables sur la courbe de sorption isotherme aux trois modes de sorption du modèle de PARK :

- La zone 1 des faibles activités de l'eau ( $a_w < 0,1$ ) est celle de sorption de Langmuir

Elle correspond à l'adsorption d'une première couche de molécules d'eau en surface des fibres sur des sites spécifiques et dans les microcavités. Les sites spécifiques se trouvent principalement dans le ciment pectique et dans les résidus d'écorces riches en pectines situés à la périphérie des faisceaux. Les pectines, très riches en acide galacturonique portant de fortes charges négatives, ont une forte

affinité avec l'eau (composés très polaires) [23]. Lorsque les sites de Langmuir sont saturés, la sorption d'Henry peut alors se produire.

- La zone 2 est le domaine des valeurs intermédiaires de l'activité de l'eau ( $0,1 < a_w < 0,8$ )

Elle définit la partie linéaire de la courbe où la pente est régie par le coefficient de solubilité d'Henry  $k_h$ . Elle correspond à une absorption aléatoire des molécules d'eau dans la paroi secondaire (dissolution) dont le volume représente 80% de celui de la fibre [176]. L'absorption des molécules d'eau se fait par les groupements hydroxyles des polysaccharides (sucres contenus dans les hémicelluloses) et par les polyanions dans la matrice pectique (pectines). Dans cette étape, l'eau absorbée provoque une plastification de la paroi cellulaire, ce qui engendre une augmentation du volume libre et le gonflement des fibres. L'absorption se produit jusqu'au cœur des fibres (lumen) où les molécules d'eau peuvent s'agréger.

- La zone 3 se caractérise par une forte activité de l'eau ( $a_w > 0,8$ )

Le matériau est saturé en « eau liée ». L'agrégation des molécules de l'eau au sein du lumen et du volume libre (microcavités) entraîne leur mobilisation. L'eau est alors sous forme dite « libre », c'est-à-dire liquide. L'eau ainsi absorbée ne contraint plus la fibre, c'est-à-dire qu'elle n'engendre plus le gonflement de la fibre.

### III.1.1.b. Désorption

Après avoir tracé l'isotherme de sorption, les échantillons ont été conditionnés à des taux d'humidité relative décroissants, afin d'obtenir l'isotherme de désorption. Le graphe global de sorption/désorption est représenté sur la Figure 79.

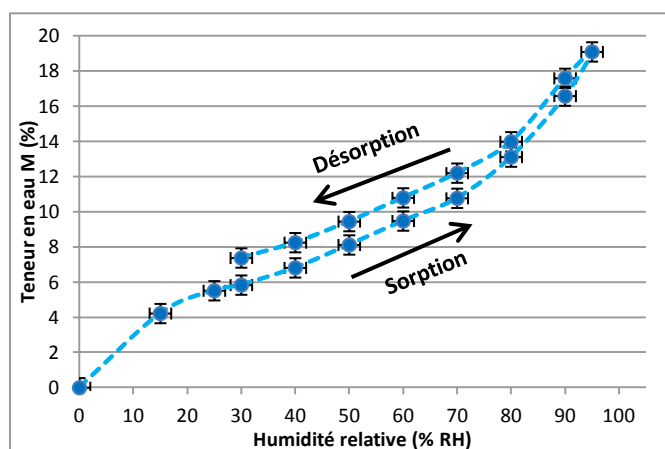


Figure 79 : Isotherme de sorption/désorption, mise en évidence d'une hystérésis.

D'après cette figure, on remarque que la teneur en eau des fibres est plus forte lors de la désorption. Une hystérèse est observée entre les isothermes de sorption et de désorption. Pour un taux d'humidité relative de 50% RH, une différence de +1,5% est observée entre la sorption et la désorption. Cette différence (hystérésis) est le résultat d'un endommagement de la fibre [54].

Lors de l'absorption en eau, et plus particulièrement durant la sorption d'Henry, les molécules d'eau vont s'insérer dans la structure de la matrice amorphe des fibres de lin. Il s'ensuit une modification structurale par plastification qui va engendrer un gonflement des fibres du fait de la création de volume libre. Ainsi, avec l'augmentation de l'humidité relative, l'eau pourra accéder à de nouveaux sites de sorption (groupes hydroxyles de la matrice amorphe), c'est-à-dire que de nouvelles surfaces

actives sont créées [54]. La réduction de l'humidité relative (assimilable à un assèchement relatif) va détruire certaines des liaisons formées entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles dans les zones amorphes, c'est-à-dire que la densité de sites actifs diminue.

L'hystérésis observée est donc reliée à la densité des sites actifs vis-à-vis de l'eau quand l'humidité relative est modifiée pendant la sorption ou la désorption. .

Le cycle sorption-désorption induit donc une augmentation du volume libre et de la taille des microcavités dans la phase amorphe, ainsi qu'une microfissuration plus importante. Ce cycle conduit donc à une dégradation microstructurale de la fibre, localisée dans les zones amorphes.

### III.1.2. Influence du temps de séchage sur les isothermes de sorption

Le séchage de la fibre est effectué à une température de 100°C pendant 24h afin de s'assurer du départ de toute l'eau adsorbée. Si l'effet d'un séchage plus prolongé sur les propriétés mécaniques de la fibre est bien connu [222], il n'en va pas de même en ce qui concerne l'effet de la durée de séchage sur les propriétés hygrophiles. En effet, de nombreuses études ont été publiées sur l'effet de traitements thermiques courts sur les propriétés d'hygrophilie (voir Chapitre I, paragraphe 1.4.1.a.), mais peu d'auteurs ont traité des effets induits par des traitements thermiques longs. Nous proposons ici une étude de l'influence de la durée de séchage sur les isothermes de sorption/désorption, ce qui permettra de comprendre les mécanismes de dégradation des fibres de lin soumises à des vieillissements thermique et hydrothermiques.

#### III.1.2.a. Influence sur l'isotherme de sorption

Les isothermes de sorption établis pour différents temps de séchage (24h, 48h, 168h, 336h et 504h) sont représentées en Figure 80. Afin d'améliorer la compréhension de l'influence du temps de séchage sur la prise en eau, les différentes composantes de ces courbes selon le modèle de PARK (Langmuir, Henry et Agrégation) sont représentées en Figure 81. Pour chaque temps de séchage, les paramètres du modèle de PARK et de l'équation de GAB ont été obtenus à l'aide du solveur EXCEL à partir des courbes expérimentales. Ces paramètres sont répertoriés dans le Tableau 4. Les résultats obtenus après des temps de séchage de 24h, 48h et 168h apparaissent identiques au vu de la bonne superposition des courbes entre elles. Pour plus de clarté, seule la courbe obtenue après 24h de séchage est représentée.

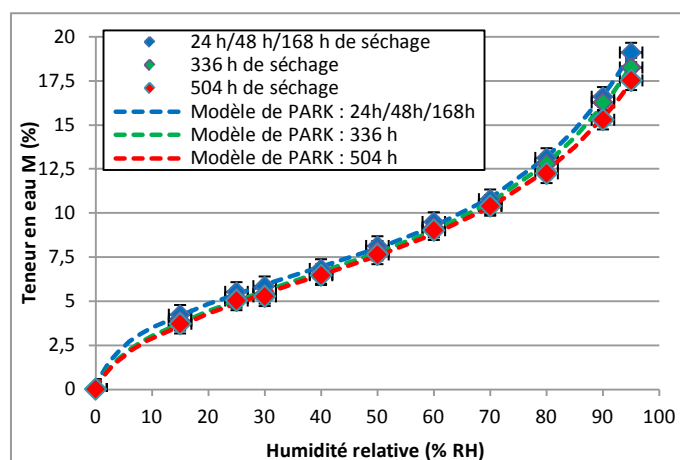


Figure 80 : Influence du temps de séchage sur l'isotherme de sorption et représentation des modèles de PARK associés.



Comme on peut l'observer, le temps de séchage influe sur la prise en eau : plus le temps de séchage est long plus la prise en eau est diminuée, et cela vaut pour tous les niveaux RH.

En-deçà de 168 h, le temps de séchage n'a pas d'effet significatif sur la teneur en eau, sauf aux forts taux d'humidité relative (> 80% RH), voir Tableau 4. Au-delà de ce temps de séchage, la teneur en eau diminue : 19,1% à 95% RH après 24h de séchage contre 18,2% et 17,5% après 336 h et 504 h de séchage, respectivement.

Il est important de noter que nous avons observé une prise en eau légèrement plus faible pour un temps de 168h. On remarque également que la différence de teneur en eau, mesurée entre 336h et 504h d'exposition dans la partie de courbe dominée par la sorption de Henry (10 <% RH <70), est accentuée au-delà d'une humidité relative de 70% RH (agrégation des molécules d'eau).

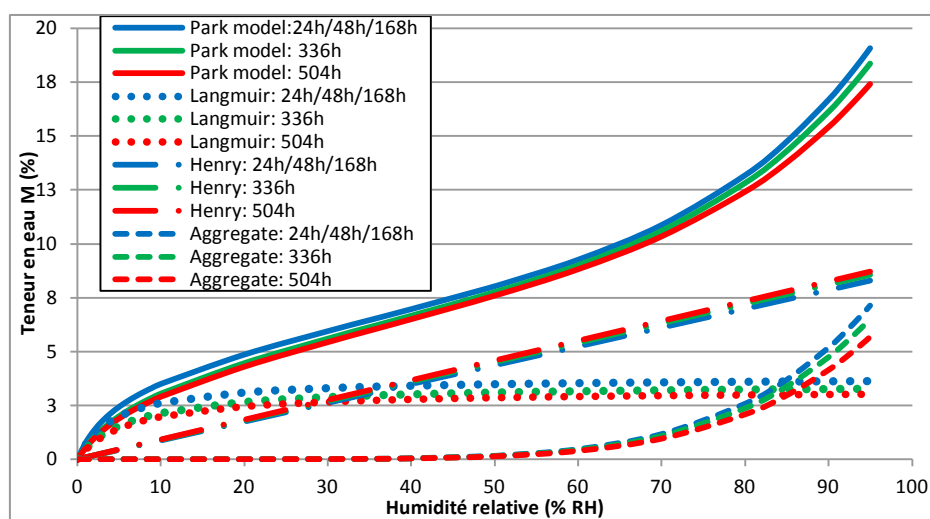


Figure 81 : Influence du temps de séchage sur les trois parties différentes du modèle de PARK : Langmuir, Henry et Agrégation.

Constantes	Cm	Cg	K	R <sup>2</sup>		
<b>Modèle de GAB</b>						
24 h	0,0533	19,52	0,7633	0,9999		
336 h	0,0536	14,07	0,7530	0,9999		
504 h	0,0539	12,96	0,7366	0,9999		
Constantes	Al	Bl	Kh	Ka	n	R <sup>2</sup>
<b>Modèle de PARK</b>						
24 h	0,0381	21,90	0,087	0,097	5,94	0,9999
336 h	0,0348	15,94	0,090	0,088	5,90	0,9999
504 h	0,0323	15,89	0,092	0,077	5,84	0,9999

Tableau 4 : Paramètres des modèles de GAB et de PARK selon le temps de séchage pratiqué afin d'obtenir l'état anhydre.

L'observation de la Figure 81 indique que les comportements aux temps courts (< 168h) et aux temps longs diffèrent surtout dans les plages d'humidité où prédominent le mécanisme de sorption par formation d'une monocouche de molécules d'eau (modèle de Langmuir) ou celui de sorption par agrégation des molécules d'eau.

Les paramètres de sorption de Langmuir (constante de capacité, Al, et d'affinité, Bl) sont dépendants au temps de séchage. La diminution de ces deux facteurs atteste que le temps de séchage à 100°C contribue à réduire l'affinité de l'eau à la surface et, par conséquent, il affecte la quantité d'eau absorbée par monocouche. Ce phénomène s'explique par la dégradation des résidus du cortex et de la lamelle mitoyenne, tous deux très riches en pectines. La dégradation des pectines diminue la

densité de charges négatives et augmente celle des polysaccharides neutres [60]. L'affinité de l'eau avec la surface est alors réduite.

Différents auteurs ont étudié l'influence d'un traitement thermique sur l'hygrophilie du bois [169][223] et des fibres naturelles telles le lin[165] ou le jute [168]. Ils expliquent la diminution du caractère hydrophile par un amoindrissement des groupes hydroxyles contenus dans les hémicelluloses et par la cristallisation de la cellulose amorphe présents dans la paroi secondaire. La dépolymérisation des hémicelluloses et de la lignine suite au traitement thermique survient par scission des chaînes. Stamboulis et al. [165] ont rapporté que le maintien à 150°C pendant 2h des fibres de lin était suffisant pour dépolymériser les constituants amorphes en molécules de plus faibles masse molaires. Il va de soi qu'un traitement thermique à 100°C pendant une longue période activerait les mêmes mécanismes de dégradation.

Plus le temps de séchage est long, plus la densité des groupes hydroxyles diminue et donc l'effet de plastification par l'eau est réduit [23] ainsi que le gonflement des fibres. La prise en eau et la constante  $K_a$  du modèle de Park, correspondant aux forts taux d'humidité relative, sont alors d'autant diminuées que le temps de séchage est long (voir Tableau 4).

En résumé, un traitement thermique à 100°C pour des durées inférieures à 168 h n'a pas d'influence particulière sur la reprise en eau en comparaison avec un temps de 24h. En revanche, pour un niveau d'humidité relative donné, la teneur en eau est réduite au-delà de 168h de maintien. Ceci peut s'expliquer par la combinaison de deux mécanismes de dégradation : (1) la dégradation des pectines (composés phénoliques essentiellement) qui réduit l'affinité de l'eau (BI) et la quantité d'eau adsorbée lors de la sorption de Langmuir ; (2) la dégradation des groupements hydroxyles des hémicelluloses qui interagissent avec les molécules d'eau lors de la sorption de Henry. Cette dernière dégradation se manifeste par une plastification et un gonflement moindre de la structure.

### III.1.2.b. Influence sur l'isotherme de désorption

Les isothermes de désorption sont représentées sur la Figure 82 pour différents temps de séchage. Les isothermes de sorption ont également été représentées afin d'illustrer les hystérèses. Pour éviter de surcharger la figure, seules les courbes associées au maintien pendant 24h, 336h ou 504h sont représentées.

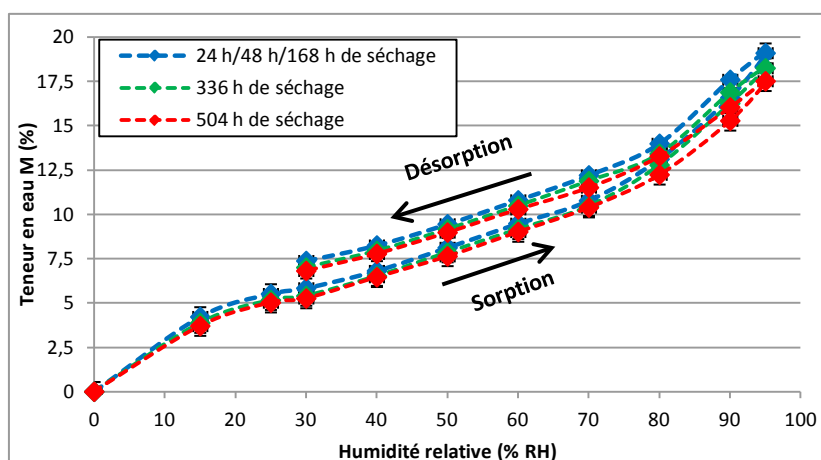


Figure 82 : Influence du temps de séchage sur les isothermes de sorption et de désorption.

Les tracés des données expérimentales montrent la présence d'hystérèses entre la sorption et la désorption, pour tous les temps de séchage explorés. Les mécanismes énumérés au paragraphe III.1.1.b., expliquant les phénomènes mis en jeu lors de la désorption sont donc valables malgré un temps de séchage long.

Pour tenter de comprendre l'influence du temps de séchage sur les hystérèses observés, nous avons reporté dans la Figure 83 les variations relatives de masse d'eau, H(%) :

$$H (\%) = \frac{(M_d - M_s)}{M_s} * 100 \quad (\text{Equation 16})$$

où Md et Ms sont les masses d'eau mesurées sur les branches de désorption et de sorption, respectivement, pour un niveau RH donné.

L'évolution du paramètre H en fonction de l'humidité présente deux zones distinctes comme il est renseigné sur la Figure 83 : zone (I) s'étend dans le domaine des taux d'humidité intermédiaires où prévaut le modèle de sorption d'Henry (30<% RH<70) et zone (II) où prévaut le modèle de sorption par agrégation de molécules d'eau (70<% RH<95). Cette analyse permet de travailler à une échelle plus fine que l'analyse des isothermes de sorption/désorption. A cette échelle, il s'avère que les résultats obtenus après 48h et 168h de séchage se détachent de ceux obtenus après 24h de séchage. Une similitude est observée entre les deux. Il en est de même pour les résultats obtenus après 336h et 504h. Pour une meilleur compréhension et clarté des graphiques, nous grouperons par la suite, les résultats obtenus entre 48h et 168h ainsi qu'entre 336h et 504h afin de présenter qu'une seule courbe par groupe.

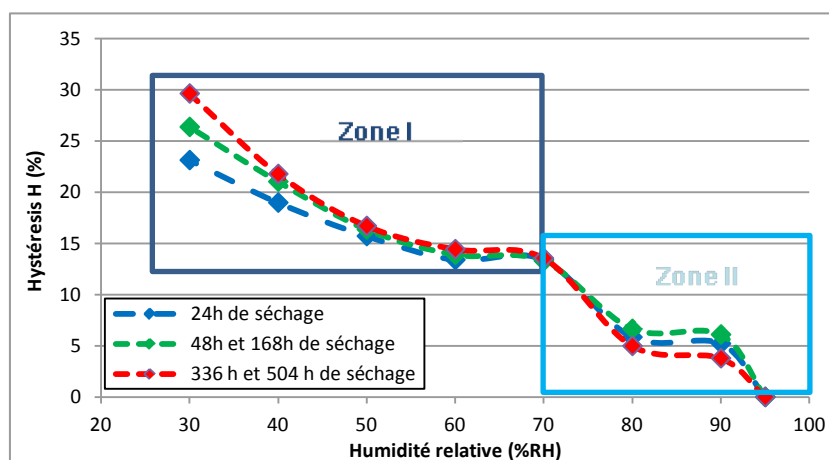


Figure 83 : Évolution des hystérèses en fonction du taux d'humidité pour des temps de séchage de 24/48h et 168h (bleue) et de 336h et 504h (rouge).

Dans la zone II, l'hystérèse H augmente de 95% RH à 90% RH puis elle est inchangée jusqu'à 80% RH pour tous les temps de séchage. Dans cette plage d'humidité, l'eau est présente sous forme liquide dans les microcavités ou fissures créées lors de la première sorption en eau par gonflement de la fibre. Dans cet état, chacun des sites spécifiques (groupements OH) est lié à une molécule d'eau [54]. La désorption entre 95% RH et 90% RH est donc associée à la diminution de l'eau liquide dans les volumes libres. La conservation de l'hystérèse pour 80% < RH < 90, signifie une stabilité du volume libre. L'accroissement de l'hystérèse (+8%) entre 70% RH et 80% RH témoigne d'un endommagement important.

Dans la zone I, on remarque que les hystérèses augmentent continument quand le taux d'humidité baisse de 70% RH à 30% RH. Rappelons que dans ce domaine l'absorption des molécules d'eau par

liaison aux groupements hydroxyles –OH des hémicellulose et pectines conduit à la création de volumes libres lors de la désorption (retour inélastique des fibres). La relaxation structurale de la matrice amorphe des parois cellulaires entre son état gonflé et celui initial est d'autant prononcée que l'écart d'humidité relative est grand. Autrement dit, plus on se rapproche d'un % RH faible, plus le retour inélastique sera important.

En ce qui concerne l'influence du temps de séchage, on remarque que celui-ci a une incidence directe sur les hystérèses. En effet, aux forts niveaux d'humidité relative (RH > 70%), les hystérèses diminuent quand le temps de séchage est accru. Cette observation est cohérente avec la diminution de la teneur en eau pour les temps de séchage longs. En revanche, pour les faibles niveaux d'humidité relative (RH < 70%), on constate que les hystérèses augmentent avec le temps de séchage, source d'une dégradation de la structure interne des fibres plus prononcées.

### III.1.3. Influence d'un cyclage en humidité

En service, l'environnement de la pièce composite sera soumis à des changements d'humidité relative qui se répercuteront sur les fibres. Bien que la matrice polymère contribue à atténuer l'amplitude de la variation d'humidité et à retarder le moment de sa manifestation au niveau des fibres, celles-ci subiront des fluctuations en termes de changement hygrométrique. Nous étudions ici l'influence d'une variation cyclique de l'humidité relative sur la teneur en eau des fibres de lin et les conséquences sur les mécanismes d'endommagement induits. Deux modes de cyclage ont été appliqués : un cyclage de période 48h (simulant des changements climatiques naturels en humidité) entre les niveaux 30% RH et 90% RH (a) ; un cyclage en humidité d'amplitude croissante (b).

#### III.1.3.a. Cyclage en humidité alterné entre 30% RH et 90% RH

Dans cette étude nous prenons comme référence la teneur en eau de la fibre (5,84%) exposée à une humidité relative de 30% RH. Le cyclage en humidité alterné consiste à porter l'humidité relative du niveau de référence 30% RH à un niveau de 90% RH de façon cyclique et sous condition isotherme de manière à mesurer la variation de la teneur en eau à 30% RH. L'objectif est d'étudier l'endommagement résultant des fibres via l'évolution de la teneur en eau. Pour une teneur en eau maximale de 19% à 90% RH et une durée de cycle de 48h, nous avons appliqué 5 cycles en humidité (voir Chapitre II). La teneur en eau des fibres relevée à 30% RH, ramenée à celle de référence (5,84%), est reportée dans la Figure 84 en fonction du nombre de cycles pour différents temps de séchage.

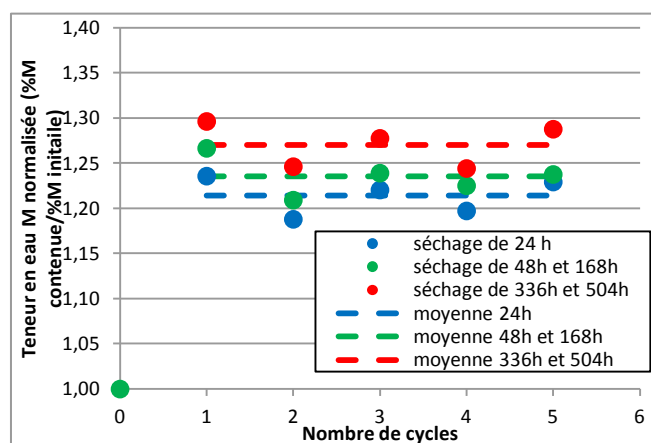


Figure 84 : Évolution de la teneur en eau à mesurée à 30% RH en fonction du nombre de cycles pour différents temps de séchage.

Ces résultats corroborent les observations faites lors de l'étude des isothermes de désorption, à savoir un accroissement de la teneur en eau de la fibre après avoir été soumise à un niveau d'humidité relative supérieur. Ceci traduit une dégradation structurale de la fibre végétale. En sus, la prise en eau croît quand le temps de séchage est rallongé : +21%, +23% et +27% pour un temps de séchage de 24h, 48 à 168h et 336 à 504h, respectivement. Ces résultats suggèrent que le temps de séchage engendre une dégradation structurale plus prononcée.

Le fait que la teneur en eau est inchangée après le premier cycle signifie que l'endommagement n'évolue pas quand on applique un faible nombre de cycles entre 30%RH et 90%RH.

En corrélation avec la littérature, cette étude permet de mettre en évidence trois points intéressants :

- (1) le cyclage en humidité instaure une déformation inélastique comme dans le cas d'un cyclage mécanique. Cette déformation inélastique se manifeste dès le premier cycle d'absorption ;
- (2) pour une humidité relative donnée, les fibres de lin présentent une certaine capacité de déformation inélastique sous l'effet de l'eau. Cette capacité de déformation est d'autant élevée que l'humidité relative est grande ;
- (3) le temps de séchage augmente cette capacité de déformation inélastique.

L'étude démontre que l'augmentation de l'humidité relative s'accompagne d'un endommagement de la fibre par création de volume libre. Ainsi donc l'évaluation du volume libre créé peut se faire via un suivi gravimétrique. En revanche, cette étude ne nous permet pas de quantifier à partir de quel taux d'humidité relative la fibre atteint ce seuil maximal de déformation.

### III.1.3.b. Cyclage en humidité d'amplitude croissante

Le cyclage en humidité avec un cycle de 48h et une amplitude constante de 90%RH est maintenant remplacé par une sollicitation de même période mais dont l'amplitude croît de 10%RH à chaque cycle (Figure 85.a). L'évolution de la teneur en eau, mesurée à la fin de chaque cycle, est présentée en Figure 85.b.

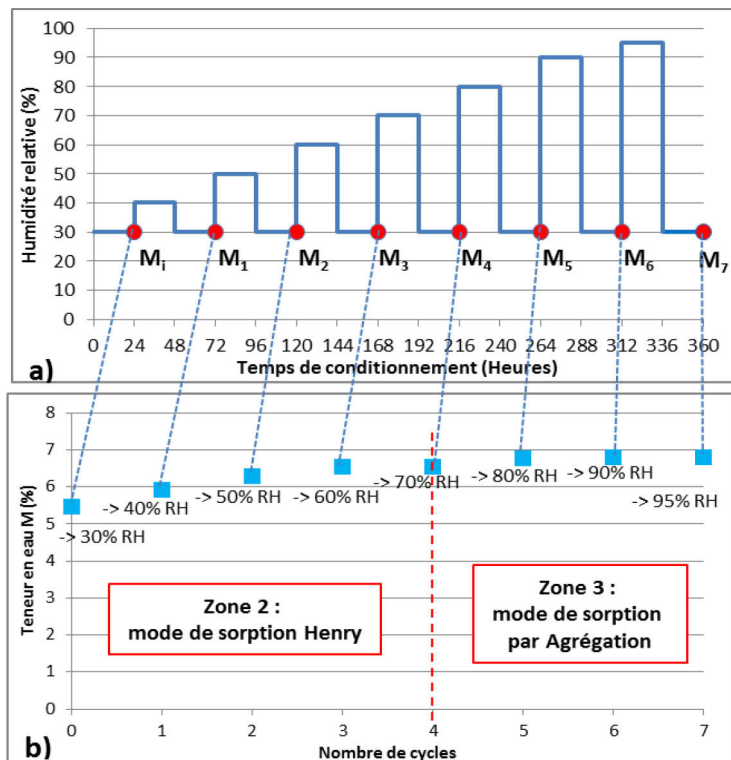


Figure 85 : Schéma récapitulatif de l'essai de cyclage progressif en humidité relative mis en place (a) et évolution de la teneur en eau à 30% RH en fonction du nombre de cycles réalisés (b).

On note que la teneur en eau croît avec le nombre de cycles, depuis la valeur correspondant à 30% RH (5,8%) jusqu'à une valeur plateau de 6,8%. Il est important de noter que la teneur en eau maximale mesurée est similaire à celle fréquemment citée dans la littérature pour des conditions ambiantes (23°C et 50% RH), à savoir une teneur en eau d'environ 7-8%.

Le domaine de variation de la teneur en eau se situe entre 30% RH et environ 80% RH, c'est-à-dire qu'il recouvre la plage d'humidité relative où la sorption est régie par le modèle d'Henry. Dans ce domaine, l'eau absorbée induit des endommagements structuraux dans la fibre, alors qu'au-delà dans la zone d'agrégation des molécules d'eau (>80% RH) la teneur en eau n'augmente pas : sorption par capillarité dans les volumes libres. On peut donc suggérer que l'apparition de volume libre intervient dès le début du mode de sorption de Henry, c'est-à-dire vers % RH > 10% (voir paragraphe III.1.1.a.). Le suivi de la teneur en eau par les fibres, conditionnées à des niveaux d'humidité relative d'amplitude croissante, nous permet donc de caractériser l'endommagement des fibres par l'apparition de volume libre.

La Figure 86 ci-dessous présente l'évolution du taux d'absorption d'eau mesurée à un niveau d'humidité de 30% RH en fonction du nombre de cycles pour les différents temps de séchage à 100°C.

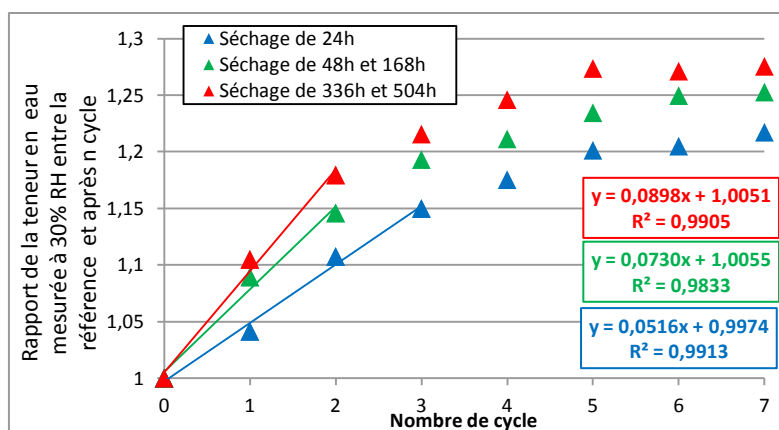


Figure 86 : Influence du temps de séchage sur l'évolution du rapport de la teneur en eau mesurée à 30% RH entre la référence et après n cycle en humidité relative d'amplitude croissante : 24h (bleue), 48h/168h (orange) et 336h/504h (rouge).

On constate, pour toutes les échéances, que la prise en eau est d'autant plus grande que le temps de séchage est long : +21% après 24h de séchage contre +23% après 48h/168h de séchage et +27% après 336h/504h de séchage. Le temps de séchage à 100°C engendre, par dépolymérisation de la matrice amorphe, une structure plus déformable sous l'effet de la pression de l'eau. La vitesse de prise en eau et la quantité d'eau absorbée sont accentuées avec le temps de séchage par l'apparition plus ardue de volume libre au sein de la structure moléculaire de la matrice amorphe des fibres. Le niveau d'humidité relative nécessaire pour atteindre une déformation inélastique maximale de la structure est d'autant plus faible que le temps de séchage est long : 95% RH pour 24h de séchage contre 90% RH pour 48/168h de séchage et 80% RH pour 336/504h de séchage.

Cela suggère que l'effet du séchage sur la diffusion de l'eau dans la fibre peut être étudié en termes de coefficients de diffusion. Cependant, notre dispositif expérimental ne nous permet d'avoir accès aux temps caractéristiques de la diffusion. En effet, par cette méthode de mesure, seule la teneur en eau à saturation est mesurée (> 24h de conditionnement). Il serait alors intéressant d'avoir à chaque niveau d'humidité relative, accès aux cinétiques de diffusion afin d'analyser plus finement l'influence du temps de séchage et de l'apparition de volumes libres sur la diffusion de l'eau au sein de la fibre.

Cette analyse nous permettrait de comprendre d'avantage les mécanismes d'endommagement liés à une déformation inélastique des fibres et comment ils influent sur la diffusion de l'eau.



### ***Ce que l'on retient***

Nous avons procédé à une étude de sorption/désorption ainsi qu'à l'analyse des influences du temps de séchage à 100°C et du cyclage en humidité sur la reprise en eau des fibres de lin. Il en ressort les principaux résultats suivants :

- La **non-réversibilité totale** de la **prise en eau** des fibres de lin en fonction de l'humidité relative (**hystérésis du comportement hydrique**) s'explique par les **endommagements** générés dans la **phase amorphe** (plastification, volumes libres) et qui se manifestent par des **déformations structurales irréversibles**.
- Les essais de **cyclage en humidité** à amplitude constante indiquent que l'**endommagement** créé lors du **premier cycle** n'est pas aggravé par les cycles suivants. Par contre, le **cyclage à amplitude croissante** définit **deux zones de comportement**. Dans la **première** (teneur en eau entre 5,8% et 6,8%), le **mode de sorption de Henry** opère alors que la **sorption par capillarité** prévaut quand la **teneur en eau est maximale à 6,8%**.
- **L'augmentation du temps de séchage réduit la prise en eau** par une **diminution de la densité des groupements hydroxyles**.

### ***Ouvertures***

Dans cette étude, l'analyse détaillée des courbes de sorption/désorption établies dans différentes conditions hygrométriques a permis l'identification des mécanismes d'endommagement de la fibre de lin et les domaines d'humidité associés. Elle pourrait être corrélée à des mesures de gonflement des fibres pour tenter d'identifier leurs caractéristiques hygroélastiques anisotropes en relation avec leur structure.

## III.2. Le polymère massif

### III.2.1. Sorption en eau

#### III.2.1.a. Prise en masse

Les suivis gravimétriques mis en place sur les échantillons de polymère massif immergés dans de l'eau distillée portée à 23°C et 70°C ont permis d'établir les cinétiques de sorption représentées sur la Figure 87. Dans cette représentation la variabilité de l'épaisseur des échantillons est explicitement prise en compte.

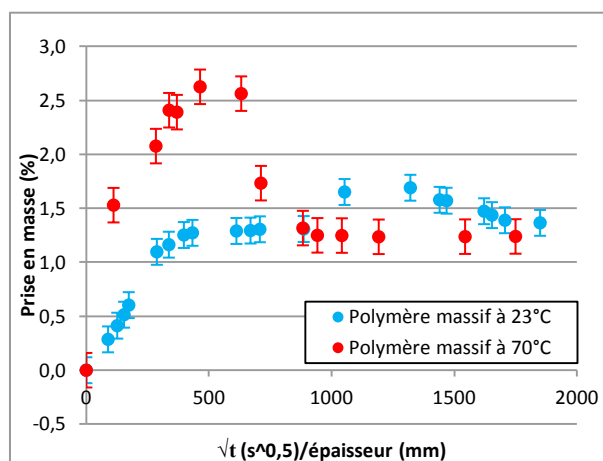


Figure 87 : Cinétiques de sorption du polymère massif immergé dans de l'eau distillée portée à 23°C (bleue) ou 70°C (rouge).

Pour une température d'essai de 23°C, la prise en masse du polymère massif augmente de façon monotone jusqu'à un pseudo plateau à environ 1,3% qui est atteint au bout d'une durée d'immersion d'environ  $t^{1/2}/\text{mm} \approx 430$  (soit  $\approx 2,2 \times 10^6$  secondes  $\approx 25$  jours) puis elle augmente vers un deuxième plateau situé à environ 1,7%.

L'accroissement de la reprise en eau qui survient après  $t^{1/2}/\text{mm} \approx 885$  (soit  $9 \times 10^6$  secondes  $\approx 105$  jours) est interprétée par l'apparition de microfissures qui permet à l'eau de s'infiltrer davantage [127][224][159]. La création des microfissures est causée par un effet de pression osmotique au sein des micropores et de la structure moléculaire [144]. Ce phénomène est suivi d'une diminution rapide de la masse au-delà d'environ  $t^{1/2}/\text{mm} \approx 1320$  (soit  $\approx 2 \times 10^7$  secondes  $\approx 233$  jours).

A l'état d'équilibre, il existe une compétition entre la prise en masse et la perte de masse. Cette dernière résulte du lessivage de résidus d'adjuvants et de certains composés produits par la dégradation hydrolytique du polymère [159][89][113]. La forte diminution relevée indique que la perte de masse par dégradation hydrolytique des chaînes macromoléculaires est le processus dominant. Selon Bélan et al. [127], la propagation des microfissures dans les micropores va accentuer le lessivage des composants qui y sont enfermés.

Pour une température d'essai de 70°C, la prise en masse augmente rapidement jusqu'à une valeur maximale d'environ 2,6% atteinte au bout d'un temps  $t^{1/2}/\text{mm} \approx 460$  (soit  $1,3 \times 10^6$  secondes  $\approx 15$  jours), puis diminue très vite vers un niveau palier d'environ 1,25% (au bout de  $t^{1/2}/\text{mm} \approx 940$ , soit  $\approx 5,5 \times 10^6$  secondes  $\approx 63$  jours).

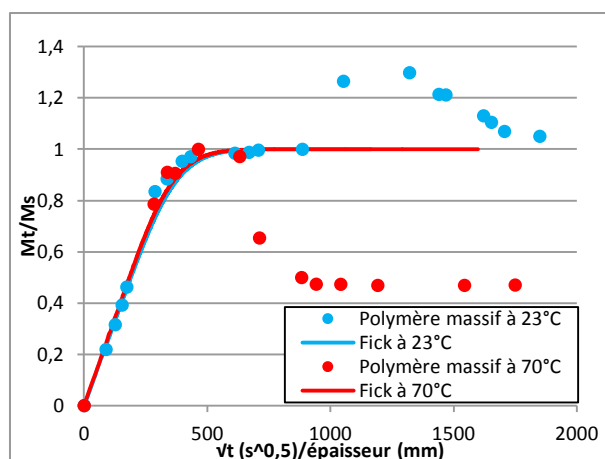


Figure 88 : Données expérimentales et modélisation par la loi de Fick.

En comparaison avec le comportement observé à 23°C, on remarque sur la Figure 87 que la prise en masse à saturation à 70°C (deux fois plus grande) est atteinte après la même durée d'immersion ( $t^{1/2}/\text{mm} \approx 460$ ) alors que la masse d'eau à saturation est deux fois plus élevée.

Dans la Figure 88, les deux séries de valeurs sont rapportées aux masses d'eau à saturation respectives et ces résultats sont comparés selon le modèle unidirectionnel de diffusion de Fick. Ceci permet de calculer les coefficients de diffusion sur la partie linéaire de la courbe. Il en ressort que la cinétique de diffusion est très légèrement plus rapide à 70°C ( $1,3 \times 10^6 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) qu'à 23°C ( $1,2 \times 10^6 \text{ mm}^2/\text{s}$ ).

Selon Bélan et al., ce phénomène serait dû à l'augmentation des volumes libres au sein de la structure causée par la plastification du matériau. Ce mécanisme serait accentué par la dilatation thermique du matériau. Sachant que la température d'essai (70°C) se trouve à l'onset du domaine de la  $T_g$ , il est fort probable que l'explication de Bélan soit valable dans notre cas. En effet, l'augmentation de la mobilité des chaînes moléculaires par relaxation structurale à cette température, facilite l'expansion du matériau et l'apparition de nouveaux sites propices à l'insertion des molécules d'eau (voir Figure 89) [133].

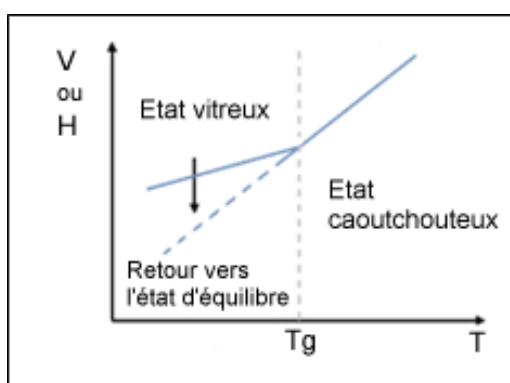


Figure 89 : Évolution du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température [133].

La forte diminution observée après un niveau plateau, est le résultat d'un lessivage des produits d'hydrolyse des chaînes macromoléculaires [160] et des résidus d'adjuvants (polystyrène et autres) [113]. L'élévation de la température accentue la dégradation du matériau par vieillissements physique (osmose) et chimique (hydrolyse); cela engendre une augmentation des volumes libres beaucoup plus importante que pour une température d'immersion inférieure.

### III.2.1.b. Pertes de masse après séchage

Comme on a pu le voir précédemment, le polymère massif soumis à une exposition hydrothermique va subir à la fois un vieillissement physique et chimique. Il s'ensuit un lessivage (plus ou moins important selon la température d'essai) qui se caractérise par une diminution de la prise en masse après avoir atteint un plateau de saturation.

Dans le but de quantifier les pertes de masse liées à un lessivage, les échantillons de polymère massif ont été séchés après différents temps d'immersion puis pesés selon le protocole présenté au Chapitre II. Les évolutions des pertes de masse en fonction du temps d'immersion sont représentées sur la Figure 90. Pour une meilleure compréhension, les cinétiques d'absorption ont également été représentées en fonction du nombre de jours d'immersion.

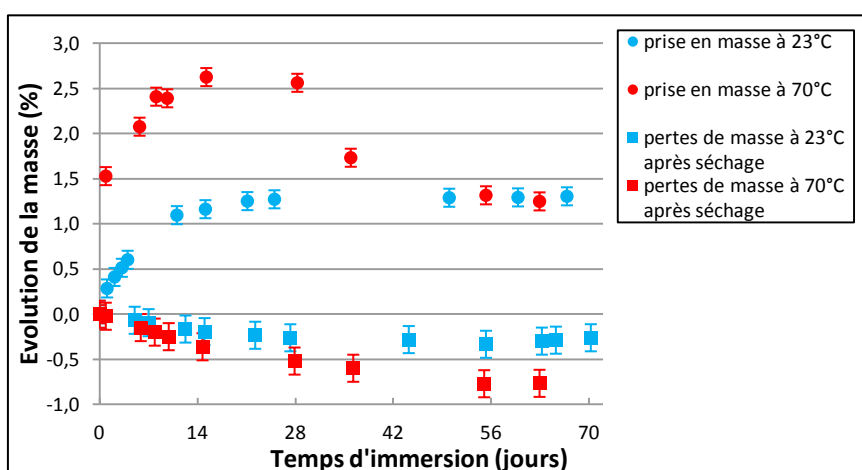


Figure 90 : Évolution des pertes de masse du polymère massif séché après différents temps d'immersion à 23°C (bleue) et à 70°C (rouge).

On relève, tout d'abord, que les courbes de perte de masse après séchage tendent vers un niveau plateau dépendant de la température d'immersion : -0,77% au bout de 56 jours pour le maintien à 70°C ; -0,27 au bout de 42 jours pour le maintien à 23°C. De plus, il est clair que l'élévation de la température d'immersion engendre une dégradation hydrolytique plus sévère.

Les pertes de masse sont associées aux lessivages des résidus de molécules organiques et des fragments de chaînes rompues par phénomène d'hydrolyse [126], [127]. D'après la Figure 90, il s'avère que la cinétique de sorption à 23°C n'est pas affectée par les éventuelles pertes de masse mesurées.

En revanche, la cinétique de sorption à 70°C semble être perturbée par les mécanismes d'endommagement hydrolytique. En effet, l'évolution de la masse due à une prise en eau présente une forte diminution, après 28 jours d'immersion, qui atteint une valeur plateau en même temps que les pertes de masse mesurées après séchage. Cela suggère que les pertes de masse dues à la dégradation hydrolytique prennent le dessus par rapport à la prise en eau.

### III.2.2. Gonflement induit

#### III.2.2.a. Cinétique de gonflement

Le changement de volume du polymère massif a été mesuré pendant son immersion dans de l'eau portée à 23°C (Figure 91) ou 70°C (Figure 92). L'évolution de la prise en eau est également représentée dans ces graphes. Les valeurs de gonflement portées dans les figures sont calculées à partir des moyennes des variations de longueur  $L$ , de largeur  $l$  et d'épaisseur  $h$ .

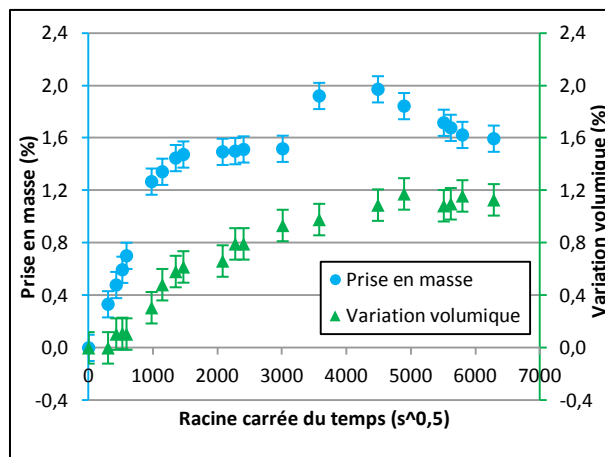


Figure 91 : Variation volumique (verte) du polymère massif immergé dans de l'eau distillée portée à 23°C ainsi que la variation du volume d'eau absorbée (bleue).

Au cours du vieillissement à 23°C (Figure 91), le gonflement est stabilisé autour d'une variation volumique globale de +1,2% atteinte au bout de  $t^{1/2} = 4900$  (soit  $\approx 24 \times 10^6$  secondes  $\approx 277$  jours). Par contre, à 70°C le gonflement n'est pas vraiment stabilisé : après un pseudo plateau à +1,4% (situé entre  $t^{1/2} = 4,9 \times 10^5$  secondes, soit 5,6 jours et  $8,7 \times 10^6$  secondes, soit 100,7 jours), il décroît de façon monotone (Figure 92). Cependant, ces gonflements du matériau sont bien inférieurs aux volumes d'eau absorbée à saturation : +1,2% contre +2% à 23°C et +1,4% contre 3% à 70°C. Cette différence met en évidence que l'accessibilité du matériau aux molécules d'eau est privilégiée par les microporosités quelle que soit la température.

Pour une température d'immersion de 23°C, on constate que le gonflement présente un temps de latence. Ce phénomène est le résultat d'un remplissage des micropores avant que l'eau s'infilte dans la structure du matériau. On remarque également, malgré l'existence d'un premier plateau sur la prise en masse, que le gonflement augmente continûment jusqu'à atteindre un niveau plateau. Cette observation met en évidence le fait que l'insertion de l'eau dans le réseau macromoléculaire est toujours active malgré une compétitivité entre prise en masse et perte de masse. De plus, on constate que le deuxième plateau de la prise en eau n'influe pas sur le gonflement du matériau. Ce constat démontre que cette absorption en eau est bien régie par l'apparition de volumes libres (fissures, porosités).

Pour une température d'immersion de 70°C, on observe que le gonflement atteint un niveau plateau en même temps que la saturation en eau. En comparaison avec l'immersion à 23°C, on remarque que le gonflement du polymère massif immergé à 70°C atteint une valeur maximale plus rapidement : environ  $t^{1/2} \approx 1000$ , soit environ 12 jours contre  $t^{1/2} = 4900$ , soit 277 jours. Or, comme cela a été observé précédemment, la cinétique de diffusion jusqu'au premier plateau est identique pour les deux températures ; on s'attendait donc à ce que les cinétiques de gonflement soient identiques. Il

semblerait donc que l'élévation de la température du bain d'immersion induit une plastification du réseau macromoléculaire et une dilatation du matériau, augmentant ainsi la vitesse et la capacité de déformation de la structure.

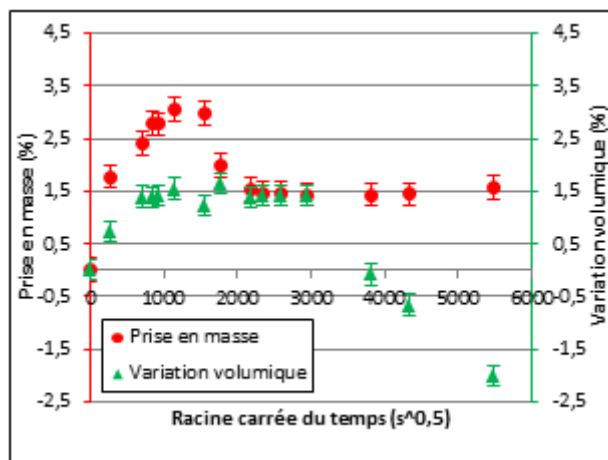


Figure 92 : Variation volumique (verte) du polymère massif immergé dans de l'eau distillée portée à 70°C ainsi que la variation du volume d'eau absorbée (rouge).

Pour finir, en immersion à 70°C, on remarque que la variation volumique reste constante à valeur égale de celle de la prise en masse, avant de présenter une forte diminution. Cela démontre, que l'eau présente lors du deuxième plateau est liée au réseau moléculaire. La diminution rapide du gonflement après le plateau provient d'une flexion de l'échantillon (visible à l'œil nu) par relaxation des contraintes créées lors de la mise en œuvre (voir Figure 93).



Figure 93 : Flexion du polymère massif due à la relaxation des contraintes résiduelles de mise en œuvre après 100 jours d'immersion dans l'eau distillée portée à 70°C.

### III.2.3. Relation gonflement volumique – taux d'absorption de l'eau

Les résultats de suivi dimensionnel et gravimétrique renseignent que la prise en eau survient tout d'abord par le remplissage des micropores puis par l'insertion de l'eau dans la structure du matériau. Si la comparaison des deux cinétiques (sorption et gonflement) permet d'appréhender les mécanismes de sorption en jeu, qu'en est-il réellement du rôle des molécules d'eau absorbée sur le gonflement ?

Nous définissons le gonflement volumique comme la variation relative de volume. La Figure 94 représente l'évolution du gonflement volumique en fonction du taux volumique d'absorption d'eau pour les deux températures explorées. L'allure de la courbe obtenue à 23°C confirme les différents mécanismes de sorption cités précédemment selon 4 étapes décrites par Bélan et al. [127] :

- Étape 1 : pénétration de l'eau dans les micropores sans incidence sur le gonflement.

- Étape 2 : le gonflement commence mais stagne rapidement tandis que la prise en eau croît : le remplissage des micropores prédomine devant l'insertion des molécules d'eau dans le réseau macromoléculaire (faibles incidences sur le gonflement).
- Étape 3 : augmentation de plus en plus rapide du gonflement avec la prise en masse. Les molécules d'eau s'insèrent davantage dans le réseau macromoléculaire.
- Étape 4 : la prise en eau se poursuit alors que le gonflement a atteint un plateau de saturation. L'eau s'infiltre davantage dans les microfissures et les volumes libres créés par divers mécanismes : hydrolyse, pression osmotique, lessivage...

Le taux volumique d'absorption d'eau est faible et le gonflement volumique peu important.

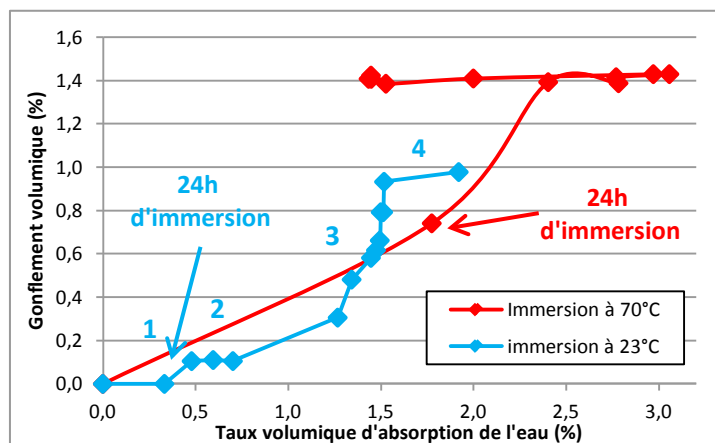


Figure 94 : Évolution du gonflement volumique en fonction du taux volumique d'absorption de l'eau pour des températures d'immersion de 23°C (bleue) et de 70°C (rouge).

Contrairement au comportement relevé à 23°C, dans celui établi à 70°C, les deux premières étapes sont occultées par l'étape 3, c'est-à-dire par l'infiltration de l'eau dans le réseau macromoléculaire. Mortaigne et al. et Bélan et al. reportent les mêmes phénomènes sur le polyester insaturé massif dès 50°C. L'insertion des molécules d'eau dans le réseau est thermiquement activée et le gonflement volumique est accentué par la plastification du réseau macromoléculaire du matériau. En effet, on constate, pour une même durée d'immersion ( $t=24h$ ), que la variation volumique est plus forte à 70°C et, est décalée vers des valeurs de prise en masse plus forte.

Pour finir, la portion finale de la courbe obtenue pour une immersion à 70°C confirme que dans le second plateau les molécules d'eau sont effectivement liées à la structure, ce qui permet de maintenir le gonflement volumique constant. Ceci démontre, une fois de plus, que la prise en masse jusqu'à 2,5% est pilotée par l'augmentation des volumes libres.



### ***Ce que l'on retient***

Les suivis gravimétrique et dimensionnel du polymère massif immergé à 23°C et 70°C ont permis de caractériser son comportement hydrique. Le matériau présente, pour ces deux températures d'immersion, d'abord un **comportement Fickien** puis un écart à ce comportement expliqué comme suit :

- **A 23°C**, il semblerait qu'il y ait **formation de microfissures** et de **microvides** par **sous l'effet de la pression osmotique** ; la **prise en eau augmente** ;
- **A 70°C**, il semblerait qu'il y ait **hydrolyse des chaînes secondaires** et que le **lessivage s'instaure d'où une forte diminution de la prise en masse**.

De plus, la **relation gonflement volumique - volume d'eau absorbée** indique que l'**absorption d'eau** à **23°C** survient dans un premier temps **via les pores** puis par **insertion dans la structure macromoléculaire (gonflement)**. A **70°C**, la première étape est masquée car **l'infiltration des molécules au sein de la structure est accélérée par la température**.

### ***Ouvertures***

Après avoir analysé les comportements hydrothermiques des fibres de lin et du polyester insaturé, nous allons étudier celui du composite obtenu par l'association de ces deux constituants. L'objectif est d'évaluer dans quelles mesures le vieillissement du composite peut être appréhendé à partir de celui des constituants.

### III.3. Cinétiques de sorption du composite

Cette partie traite du comportement hydrothermique des matériaux composites dont les constituants ont été étudiés ci-dessus. Il est important de souligner que contrairement à un composite dit « classique », les matériaux composites biosourcés de cette étude sont constitués de deux matériaux aux propriétés hydriques et thermiques très différentes : la matrice polymère est peu hydrophile alors que le renfort fibreux est très hydrophile. Outre ces particularités, le comportement hydrothermique des composites va dépendre également des propriétés de la zone d'interphase entre les fibres et la matrice. Étant donné les difficultés expérimentales pour accéder aux propriétés de cette zone, le comportement hydrothermique des composites ne peut pas être « déduit » à partir des propriétés de chacune des entités présentes (fibres, matrice et interphase). Les mêmes difficultés sont rencontrées quand on s'intéresse au comportement thermomécanique d'un composite. Dans un premier temps nous déterminerons expérimentalement la prise en eau et le gonflement des composites. Ensuite, nous évaluerons les contributions de la zone d'interphase en comparant les résultats expérimentaux aux valeurs calculées par l'application de la loi des mélanges aux deux constituants (fibres et matrice).

#### III.3.1. Prise en masse

##### III.3.1.a. Cinétiques de sorption

Les résultats des suivis gravimétriques du composite immergée dans l'eau portée à 23°C ou 70°C sont représentés sur la Figure 95. Sur ces graphes, la raciné carrée du temps d'immersion a été normalisée en la rapportant par l'épaisseur de l'échantillon. Les valeurs de prise en masse à saturation ainsi que les coefficients de diffusion pour le polyester insaturé et le composite sont répertoriées dans le Tableau 5, aux deux températures explorées.

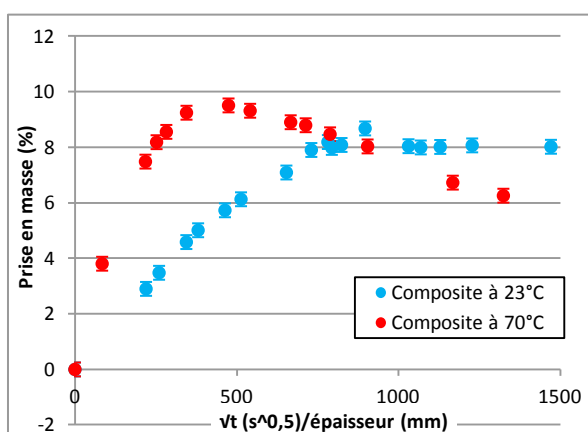


Figure 95 : Évolution de la prise en masse du composite immergé à 23°C et 70°C.

Matériau	Température	Prise en masse à saturation <i>M<sub>s</sub></i> (%)	Coefficient de diffusion <i>D<sub>c</sub></i> (mm <sup>2</sup> /s)
	°C		
Polyester insaturé	23°C	+1,3 / +1,7	1,19E-6
	70°C	+2,5	1,32E-6
Composite	23°C	+8	4,94E-7
	70°C	+9,5	1,94E-6

Tableau 5 : Valeurs de prise en masse à saturation du polymère et du composite immergés à 23°C ou 70°C, ainsi que les coefficients de diffusion respectifs.

Tout d’abord, en se référant au polyester instauré (Tableau 5), on remarque que la présence des fibres de lin exacerbe la prise en eau aussi bien en ce qui concerne la teneur à saturation que l’occurrence temporelle de cette saturation. Par ailleurs, la diffusion étant un processus thermiquement activé, ces effets sont encore plus prononcés à 70°C.

D’ailleurs, le plateau de saturation est bien marqué pour une température de maintien de 23°C alors qu’il est inexistant quand on opère à 70°C (Figure 95 et Figure 96) : la teneur en eau décroît de façon monotone après une valeur maximale de +9,5%. Li et al. reportent le même phénomène pour un composite lin/époxyde [202].

De façon générale, l’occurrence du palier de saturation en eau résulte de la compétition entre les mécanismes d’absorption d’eau (prise en masse) et ceux de dégradation chimique et physique (pertes de masse). Les pertes de masse ainsi relevées indiquent que la dégradation du matériau prend le dessus tout comme cela a pu être observé pour le polymère massif. Cependant, en comparaison avec le comportement hydrique du polymère massif, il semblerait que les pertes de masse relevées sont dues à la dégradation des fibres de lin (nous y reviendrons plus tard).

### III.3.1.b. Coefficient de diffusion

L’analyse des données de la Figure 95 par le modèle unidirectionnel de Fick (voir Figure 96 ci-dessous) permet d’évaluer les coefficients de diffusion D répertoriés dans le Tableau 5.

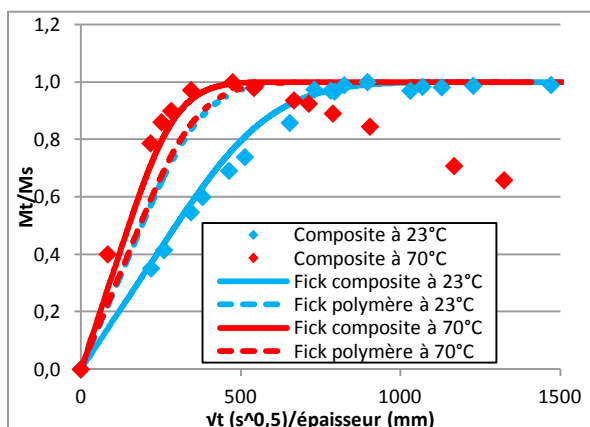


Figure 96 : Courbes expérimentales et modélisations par la loi de Fick de la prise en masse du composite immergé à 23°C et 70°C.

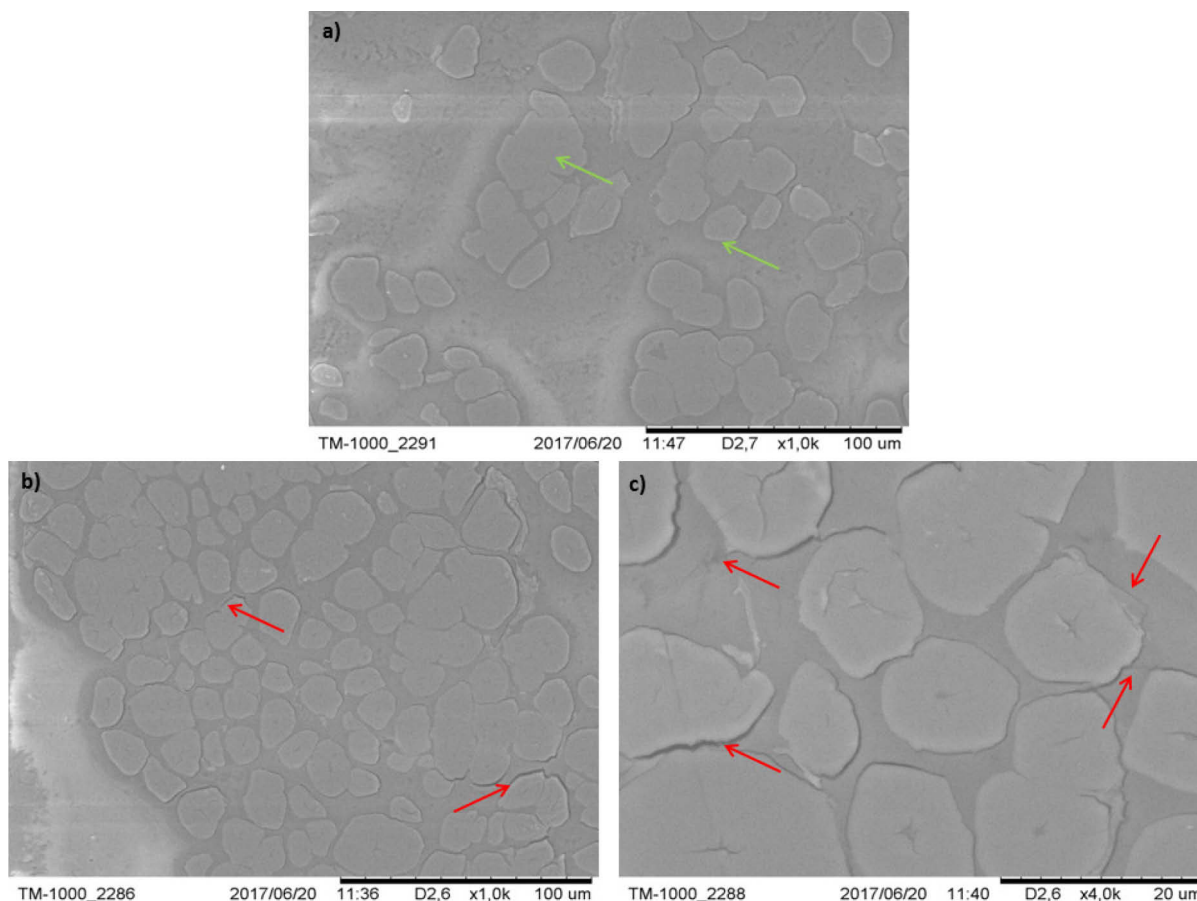
En immersion à 23°C, on constate que le matériau composite présente un comportement purement Fickien : sorption linéaire suivie d’un plateau. En revanche, en immersion à 70°C, le composite présente un comportement Fickien dans un premier temps, puis s’ensuit un écart à ce comportement (absence de plateau). Ici donc la loi de Fick n’est utilisée que pour l’évaluation du coefficient de diffusion (partie linéaire du comportement hydrique).

La comparaison des coefficients de diffusion montre bien que les cinétiques de diffusion sont thermoactives :  $4,9 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$  à 23°C contre  $1,9 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$  à 70°C pour le composite. Cependant, il est important de noter, à l’instar de Dhakal et al. [201] et Roudier et al. [10], que la cinétique de diffusion au sein du composite à 23°C est plus faible que celle du polymère massif :  $4,9 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$  à 23°C contre  $1,2 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ .

La différence de cinétique s’explique par la création de microfissures au sein de la matrice et aux interfaces fibres/matrice, du fait du gonflement différentiel entre les fibres et la matrice. Les

molécules d'eau peuvent alors s'infiltrer d'avantage par capillarité dans ces défauts créés [90][109]. Cette dégradation évolutive retarde donc le niveau de saturation en eau et par conséquence le coefficient de diffusion.

Les clichés MEB du composite séché après 14 jours d'immersion à 23°C (voir Figure 97) illustrent les diverses dégradations survenues, en comparaison avec l'état initial (Figure 97.a.) où les interfaces sont intactes (flèches vertes). On y aperçoit des interfaces fibres/matrice dégradées (Figure 97.b.) ainsi que des microfissures formées en périphérie des fibres (Figure 97.c.).



**Figure 97 : Clichés MEB du composite séché après 14 jours d'immersion à 23°C (b et c). Comparaison avec l'état initial non vieilli (a). Mise en évidence des dégradations survenues (flèches rouge).**

L'élévation de la température de 23°C à 70°C accélère la cinétique de diffusion par l'augmentation de la solubilité de l'eau d'une part, et d'autre part par la multiplicité des phénomènes de dégradation. L'eau diffuse alors plus rapidement aux interfaces fibres/matrice et dans la matrice via les volumes libres créés. En effet, les clichés MEB pris à 70°C dans les mêmes conditions que ceux pris à 23°C, témoignent de phénomènes de dégradation plus sévères (voir Figure 98) : décohésions aux interfaces fibre/matrice et fibre/fibre. De plus, on peut également remarquer la dégradation de la matrice par enlèvement de matière (Figure 98.b.), ainsi que des microfissures grandement ouvertes aux alentours des fibres (Figure 97.b.et c.).

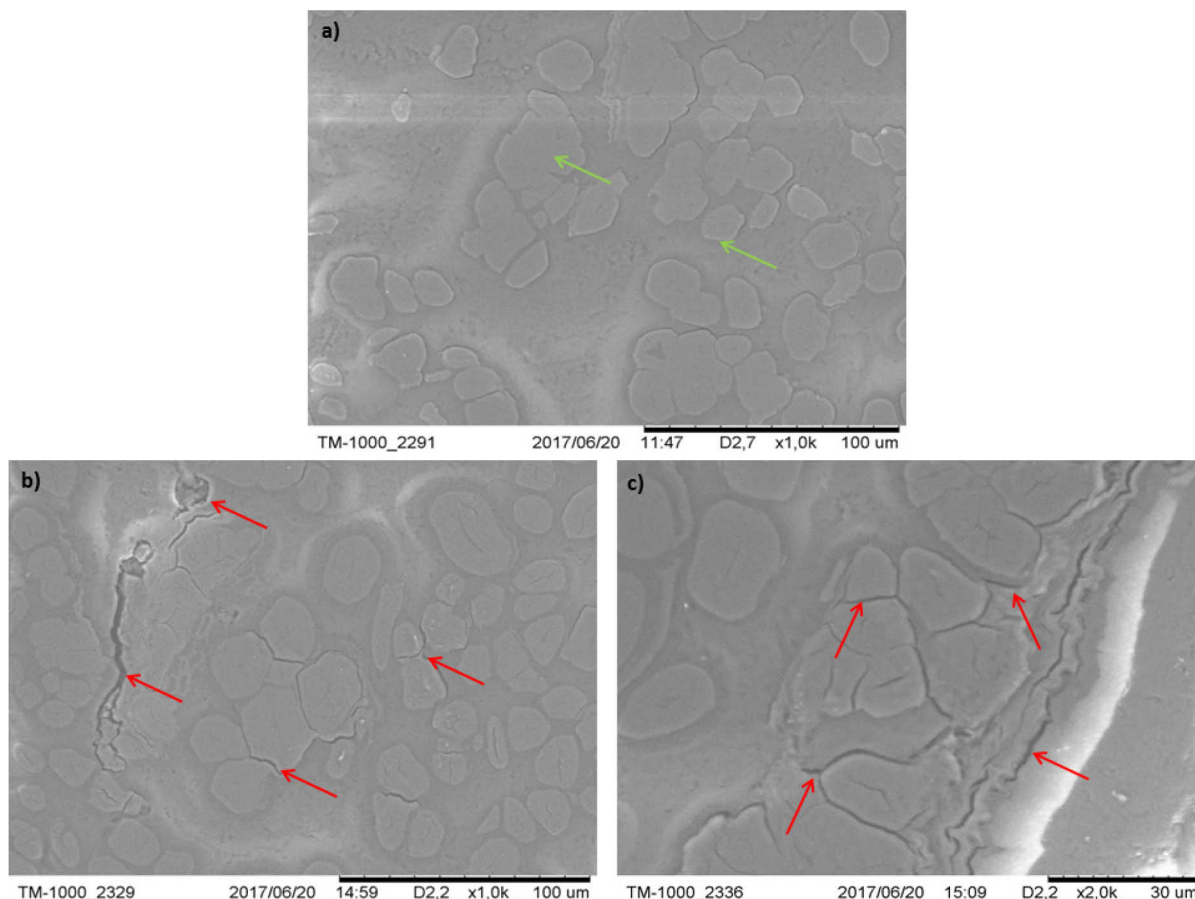


Figure 98 : Clichés MEB du composite séché après 14 jours d’immersion à 70°C (b et c). Comparaison avec l’état initial non vieilli (a). Mise en évidence des dégradations survenues (flèches rouge).

### III.3.1.c. Pertes de masse après séchage

Dans le but de quantifier les dégradations survenues au cours du vieillissement, les échantillons de composite ont été séchés après différents temps d’immersion dans l’eau puis ont été pesés (voir Chapitre II, paragraphe 2.3.1.c.). Les cinétiques de perte de masse qui en résultent sont illustrées dans la Figure 99.

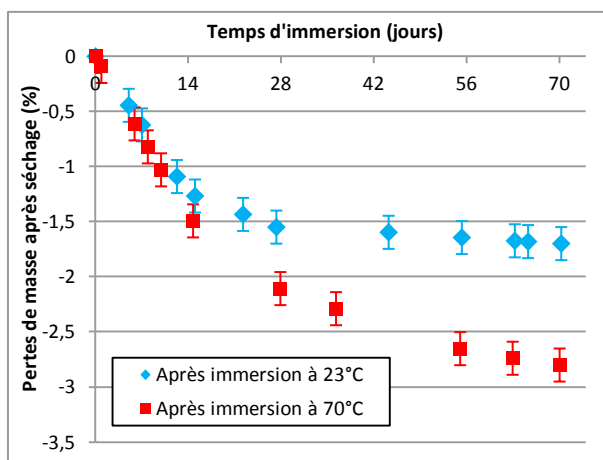


Figure 99 : Cinétiques de perte de masse du composite séché après immersion dans de l’eau distillée portée à 23°C (bleue) et à 70°C (rouge).

Il ressort que les pertes de masse mesurées après immersion à 23°C (première série de valeurs) et 70°C (seconde série de valeurs) suivent la même cinétique sur les 10 premiers jours de vieillissement. Au-delà de cette période, les pentes de décroissance diminuent. Après 70 jours d'immersion, les pertes de masse obtenues sont de 1,7% à 23°C contre 2,8% à 70°C.

Rappelons que les pertes de masse du polymère massif après séchage sont bien inférieures à celles mesurées sur le composite : 0,27% contre 1,7% à 23°C et 0,75% contre 2,8% à 70°C. Or, le taux massique de matrice au sein du composite s'élevant à environ 65%, la part du polymère dans les pertes de masse mesurées après séchage du composite est encore plus faible. On conclut donc que la dégradation des fibres participe pour une bonne part aux pertes enregistrées.

L'étude bibliographique sur la durabilité des fibres de lin avait mis en évidence les fortes dégradations qu'elles pouvaient subir par immersion dans de l'eau : les pertes de masse de 6% après 2 jours d'immersion dans de l'eau à 23°C sont portées à 9% lorsqu'elles sont immergées pendant 1h dans de l'eau bouillante [174]. Ces pertes de masse sont le résultat de la dégradation des tissus corticaux, de la lamelle mitoyenne et des parois cellulaires (paroi primaire, voire secondaire) [9]. De plus, il s'avère que la dégradation des fibres est moins dépendante de la quantité d'eau absorbée que du temps d'immersion (nécessaire par exemple pour que les champignons apparaissent et agissent) [165].

En corrélant nos résultats avec ces diverses données de la bibliographie, nous arrivons à la conclusion importante que les fibres semblent être bien protégées au sein de la matrice. Cela est confirmé par la longévité de coques de bateaux ou de planches de surf (pourtant soumis de façon permanente à l'action de l'eau de mer) dès lors que la protection polymère en surface est intacte (trimaran Gwalaz de chez KAÏROS [225], planches de surf de chez NOTOX [226]). De plus, le fait que les pertes de masse sont identiques pendant les 10 premiers jours de vieillissement à 23°C ou 70°C suggère que seuls les composés riches en pectines (tissus corticaux résiduels et lamelle mitoyenne) sont dégradés en un laps de temps si court. Le maintien en immersion à 70°C au-delà de cette période entrainerait la dégradation de la paroi primaire, voire secondaire (couche S1 voire S2), d'où des pertes de masse plus importantes. Ces observations confortent les hypothèses de Thuault et al. [9] qui stipulent qu'il faut un minimum de temps d'immersion pour qu'il y ait dégradation des parois cellulaires.

La Figure 100 représente l'évolution des pertes de masse mesurées en fonction du volume d'eau absorbée à 23°C ou 70°C. Pour induire une même perte de masse (-1%, par exemple), la teneur en eau est bien plus élevée pour l'échantillon vieilli à 70°C que celui à 23°C (8,9% contre 4,3%). Les pertes de masse ne sont donc, effectivement, pas reliées à la quantité d'eau absorbée, ce qui consolide les hypothèses de Thuault [9].

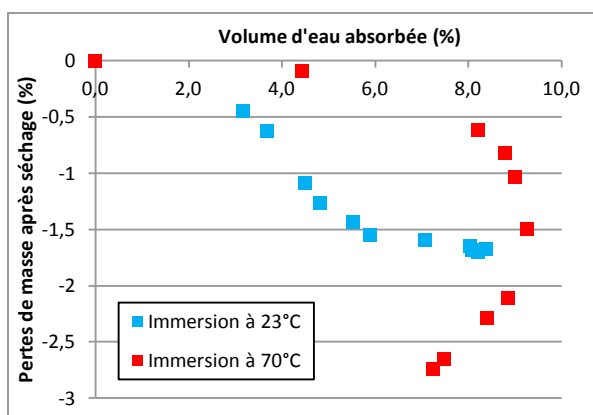


Figure 100 : Évolution des pertes de masse du composite immergé dans de l'eau à 23°C (bleue) ou 70°C (rouge) en fonction du volume d'eau absorbée.

### III.3.2. Gonflement induit

#### III.3.2.a. Cinétiques de gonflement

##### III.3.2.a.1. Cinétique de gonflement en immersion à 23°C

Les gonflements induits par l'absorption d'eau au sein du matériau immergé à 23°C sont représentés en Figure 101 en termes des variations dimensionnelles des trois grandeurs (l'épaisseur  $h$ , la longueur  $L$  et la largeur  $l$ ) au cours du vieillissement. Pour une meilleure compréhension de l'effet de l'eau sur ces grandeurs physiques, nous avons également représenté la variation volumique d'eau absorbée correspondante.

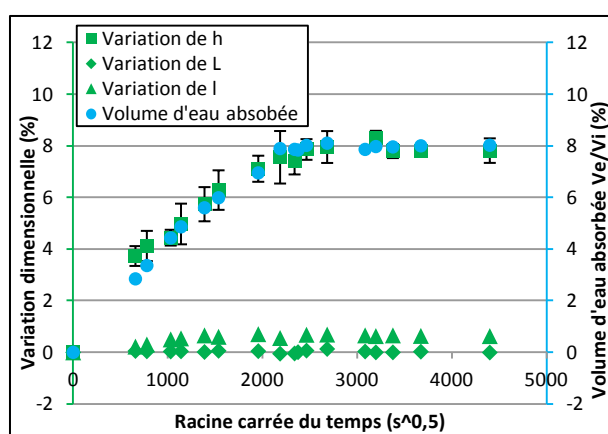


Figure 101 : Variations dimensionnelles du composite immergé à 23°C (symboles vert) ainsi que l'absorption volumique d'eau correspondante (rond bleu).

Le gonflement dans l'épaisseur  $h$  est bien plus important que celui dans les deux autres directions, c'est-à-dire que le gonflement est fortement anisotrope. Le gonflement maximal dans l'épaisseur (8%) survient au bout de  $4,77 \times 10^6$  secondes, soit 55 jours. Le gonflement volumique total du composite est régi par la variation de l'épaisseur  $h$ , elle-même gouvernée par l'absorption en eau [227].

L'agrandissement de la partie basse de la Figure 101 permet d'apprécier les variations de  $L$  et  $l$  (Figure 102). On relève qu'à saturation du composite il n'y a quasiment pas d'expansion en longueur (moyenne d'environ +0,05%) alors que dans la largeur, l'expansion est stabilisée à +0,65%. Les variations dimensionnelles à saturation du composite et du polymère massif sont répertoriées dans le Tableau 6.



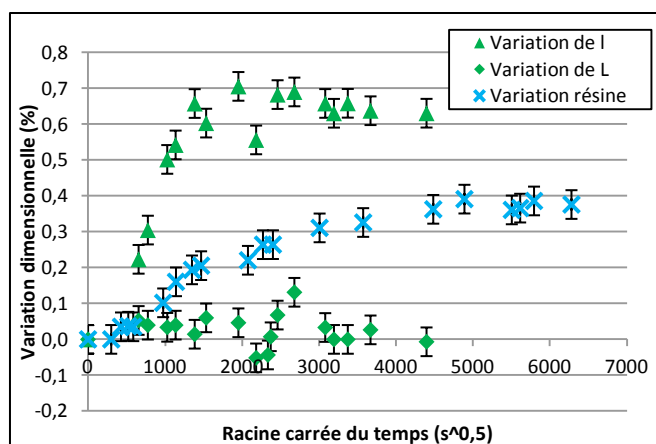


Figure 102 : Zoom sur les variations dimensionnelles  $L$  et  $I$  du composite immergé à 23°C (symboles verts) ainsi que la variation dimensionnelle du polymère massif immergé à 23°C (croix bleue).

Matériau	Température °C	Volume d'eau à saturation $V_e$ (%)	Variation dimensionnelle			Variation volumique à saturation
			$\Delta h$ (%)	$\Delta L$ (%)	$\Delta I$ (%)	$\Delta V$ (%)
Polymère	23°C	+1,5 / +2	+0,4	+0,4	+0,4	+1,2
	70°C	+3	+0,5	+0,5	+0,5	+1,5
Composite	23°C	+8	+8	+0,05	+0,7	+8
	70°C	+9,5	+10	-0,3	+0,5	+10

Tableau 6 : Valeurs à saturation ou valeurs maximales du volume d'eau absorbée et des variations dimensionnelles et volumique correspondantes pour le polymère massif et le composite immergés à 23°C ou 70°C

L'anisotropie structurale des fibres confère au composite unidirectionnel un comportement d'hygro-expansion orthotrope en présence d'eau, avec un gonflement de +0,5% et +27% dans les directions axiale et radiale, respectivement [50][228]. En effet, le gonflement axial du composite est entravé par la grande rigidité des microfibrilles de cellulose par ailleurs essentiellement hydrophobes. Par contre, le gonflement dans le plan d'orthotropie de la fibre est important de par le caractère hydrophile des constituants de la phase amorphe. Si l'anisotropie structurale de la fibre peut expliquer la différence de variation dimensionnelle entre  $L$  et  $I$  du composite, le grand écart de variation dimensionnelle entre  $h$  et  $I$  semble paradoxal compte tenu de l'isotropie structurale dans la direction radiale de la fibre. Dans le sous-chapitre suivant, nous tenterons d'élucider les phénomènes à l'origine de cette différence entre les variations dimensionnelles  $h$  et  $I$  (voir paragraphe III.3.2.b. Gonflement anisotrope).

III.3.2.a.2. Cinétique de gonflement en immersion à 70°C

La cinétique du gonflement du composite immergé à 70°C et les variations dimensionnelles qui s'ensuivent sont représentées sur la Figure 103. L'agrandissement de la partie basse de la Figure 103 est reporté dans la Figure 104 afin de mieux discerner les variations de  $L$  et  $l$ .

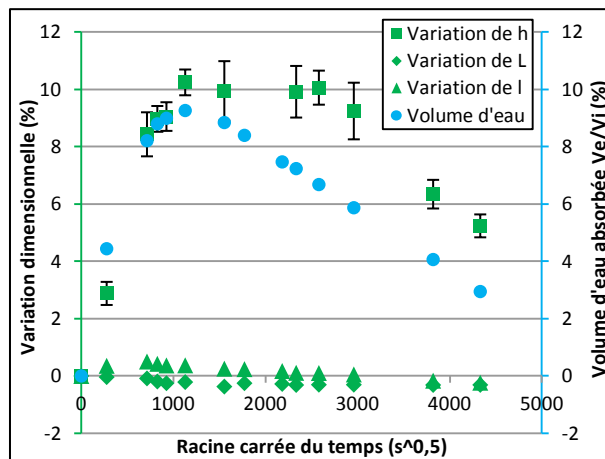


Figure 103 : Variations dimensionnelles du composite immergé à 70°C (symboles vert) ainsi que l'absorption volumique d'eau correspondante (rond bleu).

Il apparaît dans la Figure 103 que la variation volumique totale du composite est quasiment gouvernée par le gonflement dans l'épaisseur ; le comportement hydrique présente une grande anisotropie avec des cinétiques propres à chacune des dimensions :

- épaisseur  $h$  : le gonflement augmente rapidement (jusqu'à atteindre un niveau maximal de 10% en  $1,13 \times 10^6$  secondes (soit 15 jours), puis commence à décroître après  $6,6 \times 10^6$  secondes d'immersion (77 jours) ;
- largeur  $l$  : un faible gonflement (+0,5%) survient dès les premiers instants de l'immersion ( $4,9 \times 10^5$  secondes, soit 6 jours), suivi d'une lente décroissance continue ;
- longueur  $L$  : la variation dimensionnelle consiste en une contraction qui débute dès le début d'immersion et atteint un palier à environ -0,3% au bout de  $5,4 \times 10^6$  secondes, soit 62 jours.

Les diminutions du gonflement, voire les contractions, dans les dimensions  $l$  et  $L$  surviennent très tôt au cours du vieillissement à 70°C. En ce qui concerne  $L$ , la contraction débute dès les premiers instants de l'immersion. Les fortes variations dimensionnelles dans le plan d'orthotropie des fibres résulteraient des interactions de l'eau avec les fibres (voir Figure 101 et Figure 103). Les contractions observées pour les dimensions  $h$  et  $l$  interviennent toutes deux après environ 10 jours d'immersion : temps pour lequel la prise en masse présente une forte diminution. Il est donc certain que les contractions des grandeurs  $h$  et  $l$  proviennent toutes deux de la dégradation des fibres faisant diminuer leur diamètre (détérioration de la paroi cellulaire P voire de la couche S1).

Cependant, la contraction du composite parallèlement aux fibres est surprenante et montre la complexité structurale des fibres végétales. Nous tenterons d'élucider ce phénomène dans le sous chapitre suivant.

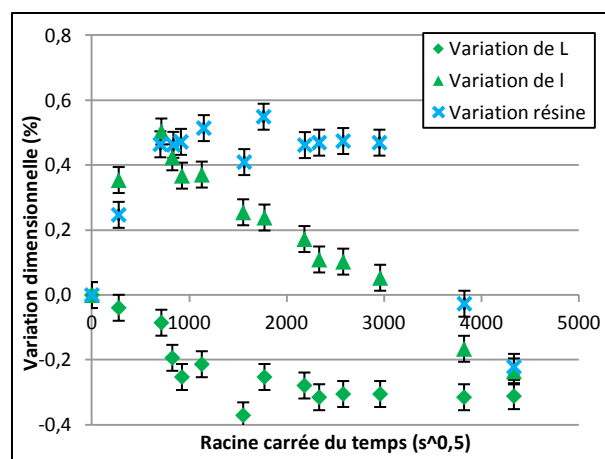


Figure 104 : Zoom sur les variations dimensionnelles  $L$  et  $l$  du composite immergé dans l'eau portée à 70°C (symboles verts) ainsi que la variation dimensionnelle du polymère massif immergé à 70°C (croix bleue).

### III.3.2.b. Gonflement anisotrope

L'anisotropie de gonflement hydrique entre les dimensions  $L$ ,  $l$  et  $h$  est telle que :  $\Delta h \gg \Delta l > \Delta L$ .

L'anisotropie structurale de la fibre entre les directions principales de symétrie permet d'inférer une anisotropie du comportement hydrique du composite, qui expliquerait la différence de variation dimensionnelle relevée parallèlement ou perpendiculairement aux fibres. En revanche, il est plus difficile de comprendre la différence de variation dimensionnelle entre  $h$  et  $l$ , les deux directions qui définissent le plan d'orthotropie de la fibre.

Certains auteurs, tels que Regazzi et al. [229], Madsen et al. [230], ont reporté une différence de gonflement entre l'épaisseur et la largeur de matériaux composites unidirectionnels PLLA/Lin et Epoxy/Chanvre. Ils expliquent ce phénomène de gonflement différentiel par la mise en compression des fibres dans la direction  $h$  lors de la mise en œuvre du composite. Après la réticulation de la matrice, les fibres seraient maintenues dans le matériau précontraint dans la direction  $h$ . L'absorption de l'eau et son insertion dans le réseau macromoléculaire favorisent le « retour élastique » des fibres. Cette reprise élastique se traduit par un gonflement dans l'épaisseur  $h$  et, subséquemment, un retrait dans la largeur  $l$ , ce qui peut induire des microfissures [109].

La contraction du composite dans la direction axiale du renfort serait due aux fibres de lin a priori car, en immersion à 70°C le polymère massif gonfle dans les premiers temps. Des résultats de modélisation par Cichocki et al. [231] donnent, pour des fibres de jute enrobées dans une matrice époxyde, un coefficient d'expansion thermique longitudinal négatif ( $\alpha_{1f} = -25 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  à 75°C) contrairement au sens transversal ( $\alpha_{2f} = +122 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  à 50°C). En revanche, Gentles et al. [232] et Gamstedt et al. [233] ont mesuré respectivement les coefficients d'expansion thermique et hydrique dans les directions axial et radial des fibres de lin seules :  $\alpha_{1f} = 2,1 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  à 50°C et  $\alpha_{2f} = 80 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  à 50°C ;  $\beta_{1f} = 0,014 \epsilon/\% \text{RH}$  à 23°C et  $\beta_{2f} = 0,17 \epsilon/\% \text{RH}$  à 23°C. Au vu de ces résultats, il semblerait que la contraction du composite soit le résultat du comportement des fibres lorsqu'elles sont enrobées par la matrice.

Dans le but d'acquérir des données sur le comportement hydroélastique des fibres de lin, nous avons suivi leurs variations dimensionnelles au sein d'un composite en cours d'immersion.

### III.3.2.b.1. Variations dimensionnelles dans le sens transverse des fibres

Le dispositif de mesure dimensionnelle in-situ mis en place permet des mesures de gonflement des fibres et de la matrice au sein du composite. La préparation préalable des échantillons de composite avant leur immersion dans l'eau à 23°C ou 70°C a été décrite dans le Chapitre II, paragraphe II.3.1.d.

Aux échéances prédéfinies, les échantillons sont sortis du bain de vieillissement et placés dans un contenant rempli d'eau pour la prise des clichés microscopiques sous un microscope optique. Le choix de placer l'échantillon dans l'eau est justifié par le souci de ne pas altérer le gonflement des fibres par dessèchement.

Nous avons veillé à ce que les clichés soient pris toujours aux mêmes endroits à la surface des échantillons ; les observations et mesures ont été menées à l'échelle microscopique en ce qui concerne les fibres unitaires et les faisceaux, et à l'échelle mésoscopique pour les rubans de fibres.

#### III.3.2.b.1.a. A l'échelle microscopique : fibres unitaires/faisceaux

Les clichés pris à l'échelle microscopique ont permis de suivre le gonflement des fibres unitaires, des faisceaux et la matrice présente entre les fibres. Le gonflement est mesuré dans deux directions orthogonales parallèlement à la hauteur  $h$  et la largeur  $l$  du matériau composite. Le cliché de référence pris sur un échantillon à l'état initial est représenté sur la Figure 105 ; y sont mentionnées différentes mesures faites sur les fibres, les faisceaux et la matrice à titre d'exemples.

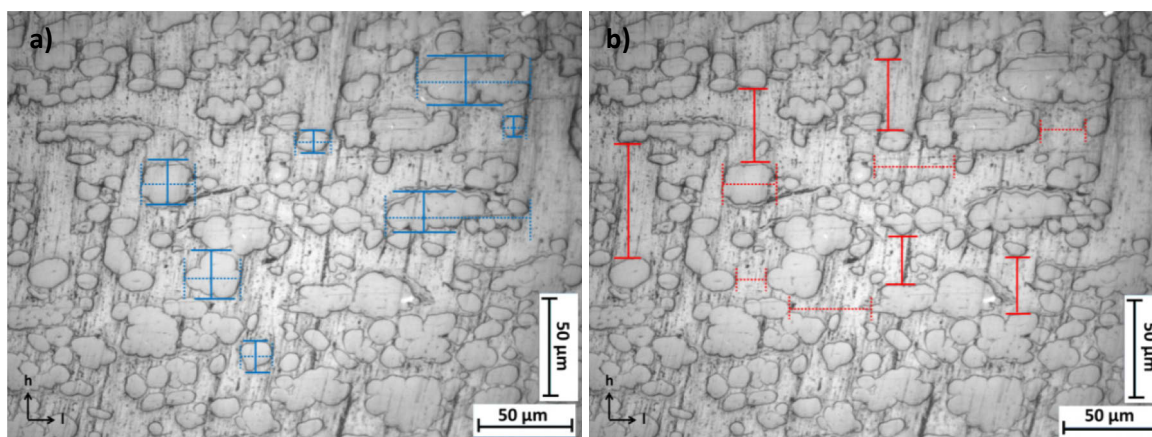


Figure 105 : Clichés microscopiques d'un matériau composite à l'état initial pour le suivi du gonflement des fibres et faisceaux (a) et de la matrice (b). Les mesures sont faites parallèlement à la hauteur  $h$  (trait plein) ou à la largeur  $l$  (trait pointillé) de l'échantillon.

L'évolution du gonflement des fibres unitaires et des faisceaux en fonction du temps d'immersion sont représentées sur la Figure 106 et la Figure 107, respectivement. Les références a et b désignent les mesures dans les directions  $h$  et  $l$ , respectivement. L'incertitude de mesure des différentes longueurs est estimée à  $\pm 0,5\%$ .

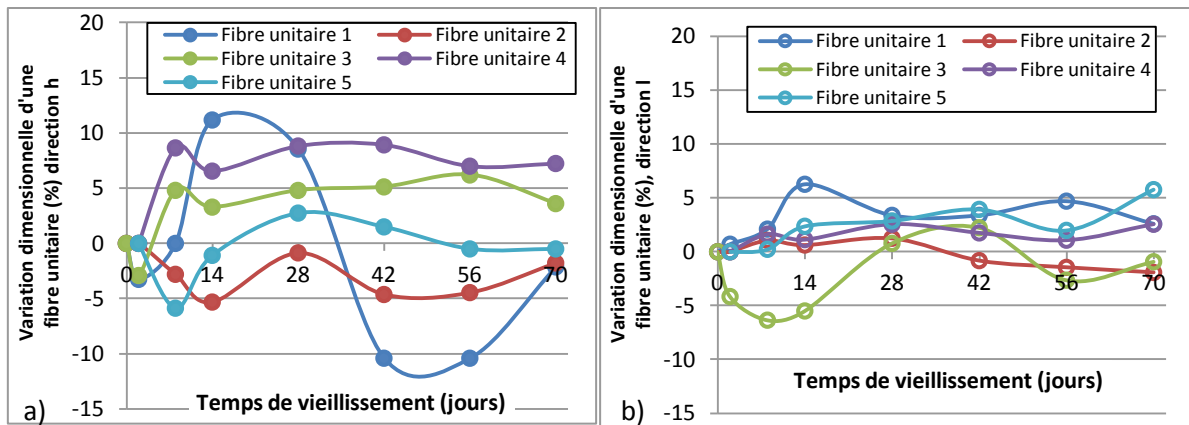


Figure 106 : Évolution du gonflement des fibres unitaires dans les directions *h* (a) et *l* (b) du composite immergé dans l'eau portée à 23°C.

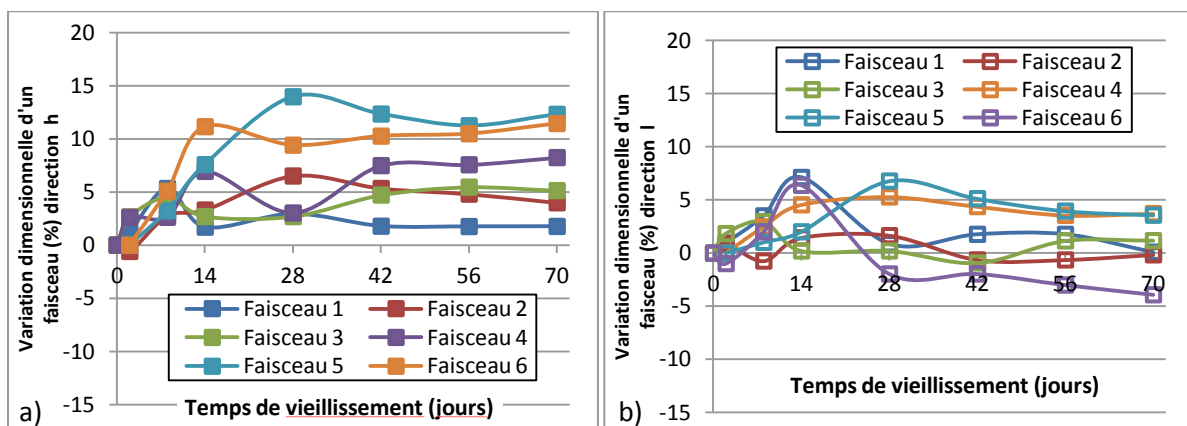


Figure 107 : Évolution du gonflement des faisceaux dans les directions *h* (a) et *l* (b) du composite immergé dans l'eau portée à 23°C.

On remarque tout d'abord une forte dispersion des mesures, que ce soit pour les fibres unitaires ou les faisceaux. Il est clair qu'à cette échelle la mesure du gonflement est dépendante du voisinage (présence ou non de faisceaux aux alentours), de la taille et de la morphologie de l'objet (fibre unitaire ou faisceau). En effet, les mesures sur les faisceaux apparaissent moins chaotiques que celles sur les fibres unitaires. Pour prendre en compte cette forte dispersion dans notre analyse, nous évoquerons des tendances.

La comparaison entre les séries de mesures dans les directions *h* et *l* donne les amplitudes de variation suivantes :  $\Delta h_f \approx 0$  à 12% contre  $\Delta l_f \approx -2$  à 4% pour les fibres unitaires et  $\Delta h_F \approx 2$ -12% contre  $\Delta l_F \approx 0$  à 4% pour les faisceaux. La tendance est donc un gonflement plus important dans la direction *h*. A l'inverse de ce que l'on aurait pu penser, la configuration des faisceaux (ensemble de plusieurs fibres unitaires) ne semble pas influencer sur le gonflement. En effet, le fait de compresser un faisceau conduit à augmenter le nombre moyen de contacts entre les fibres, ce qui pourrait favoriser le gonflement.

Pour tester cette hypothèse, nous avons étudié la variation dimensionnelle des faisceaux en fonction du nombre de fibres contribuant au gonflement (Figure 108). Il n'apparaît pas de corrélation manifeste entre le gonflement et le nombre de fibres impliquées. Par contre, la mise en compression des interfaces entre les fibres adjacentes dans le faisceau du fait de la prise d'eau pourrait améliorer les propriétés de rupture du composite par un meilleur transfert de charge (voir Chapitre IV, paragraphe V.1.3.b.3.).

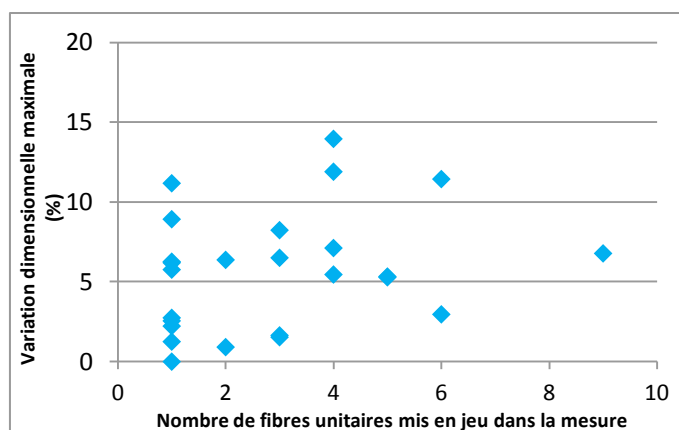


Figure 108 : Evolution de la variation dimensionnelle des faisceaux selon le nombre de fibres unitaire présentes.

L'expansion quasi nulle (voire la contraction) dans la direction *l* du composite, suggère que le gonflement dans cette direction est entravé par la matrice. En effet, sous l'effet de la contrainte de compression lors de la mise en œuvre, les fibres vont s'ovaliser avec le grand axe de l'ellipse dans la direction *l*. Par absorption d'eau, le gonflement des fibres sera donc plus important dans la direction *h* que *l* ou l'expansion de la matrice.

Cette hypothèse est mise à l'épreuve en étudiant le gonflement de la matrice dans les deux directions, entre les fibres ou entre les faisceaux (zones inter-fibres) Les résultats sont présentés sur la Figure 109.a et b., respectivement.

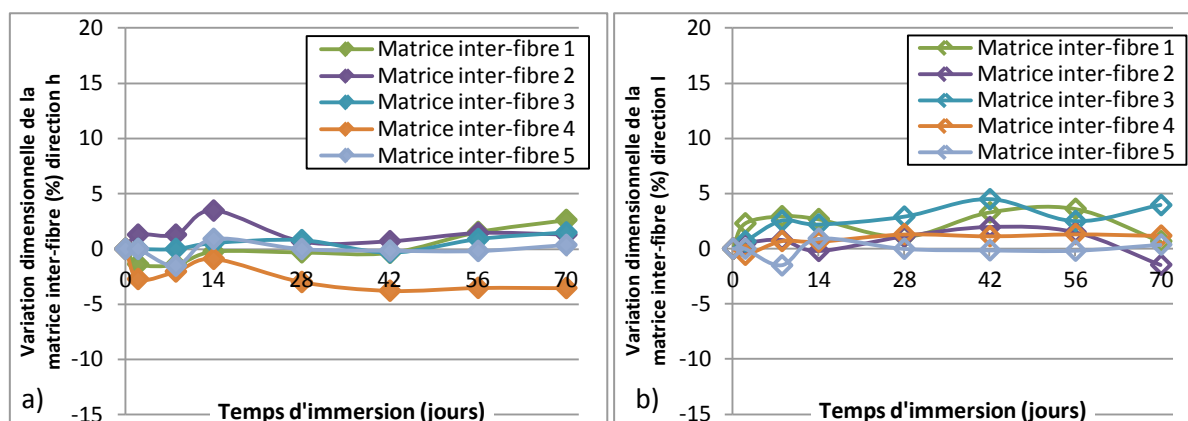


Figure 109 : Évolution du gonflement de la matrice inter-fibre dans les sens h (a) et l (b) du composite immergé dans l'eau à 23°C.

La tendance est un gonflement de la matrice inter-fibres plus important dans la direction *l* du composite :  $\Delta l_{mf} \approx 0$  à 4% contre  $\Delta h_{mf} \approx -1$  à 2%. Il est clair que la matrice est contrainte par le fort gonflement des fibres dans la direction *h* et qu'au contraire celle-ci peut s'expanser plus librement dans la direction *l* où le gonflement des fibres est faible.

En résumé (voir Figure 110) la compression des fibres lors de la mise en œuvre induit une importante déformation des fibres dans la direction *l*. Sous l'effet de l'eau, les fibres vont gonfler bien plus fortement dans la direction *h* comparativement à *l*. L'expansion de la matrice sera donc contrainte dans la direction *h* et beaucoup moins dans l'autre direction. Ceci va créer des microfissures aux interfaces fibre/matrice qui permettront à l'eau de s'infiltrer d'avantage.



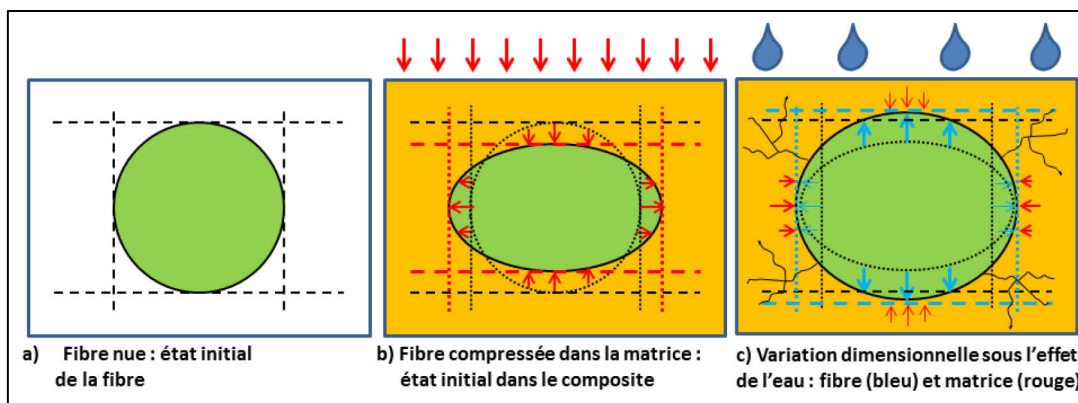


Figure 110 : Comportement de la section transverse d'une fibre de lin (a) compressée dans une matrice (b) et soumise à l'effet de l'eau (c).

### III.3.2.b.1.b. A l'échelle mésoscopique : ruban de fibres

Une étude similaire a été faite sur les rubans de fibres, à l'échelle mésoscopique. La Figure 111 représente les différentes mesures sur les rubans de fibres (bleue) et la matrice inter-rubans (rouge) dans les directions  $h$  et  $l$  du composite.

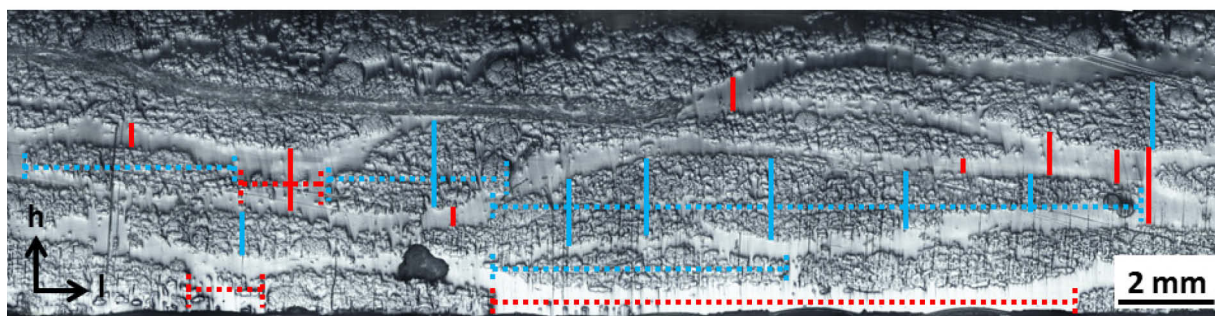


Figure 111 : Clichés microscopiques de l'échantillon composite à l'état initial pour le suivi du gonflement des rubans (bleu) et de la matrice inter-rubans (rouge) dans les directions  $h$  (trait plein) et  $l$  (trait pointillé) du composite.

L'évolution de la variation dimensionnelle des rubans de fibres au cours du vieillissement est représentée sur la Figure 112.a et b. dans les directions  $h$  et  $l$ , respectivement. De même, les variations dimensionnelles de la matrice inter-rubans est représentée sur la Figure 113.a et b.

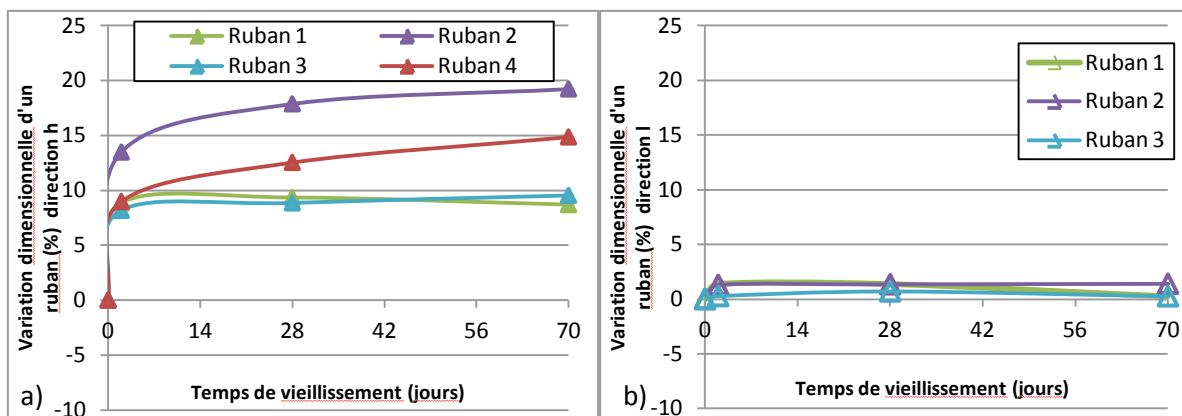


Figure 112 : Évolution du gonflement des rubans dans les sens  $h$  (a) et  $l$  (b) du composite immergé dans l'eau à 23°C.



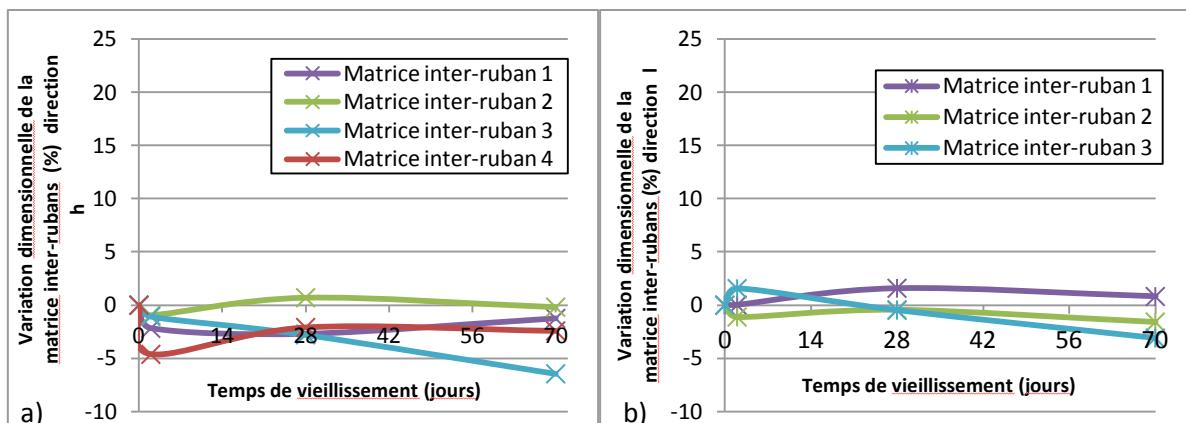


Figure 113 : Évolution du gonflement de la matrice inter-rubans dans les sens  $h$  (a) et  $l$  (b) du composite immergé dans l'eau portée à 23°C.

L'observation de la Figure 112 indique que le gonflement relevé à l'échelle microscopique (celle des fibres unitaires et des faisceaux) est accentué lorsque l'on étudie le phénomène à une échelle plus grande (celle des rubans). En effet, en comparaison avec les variations dimensionnelles obtenues pour un faisceau, on note que celles du ruban sont accentuées dans la direction  $h$  et réduites dans la direction  $l$  :  $\Delta h_F \approx 2-12\%$  et  $\Delta l_F \approx 0$  à  $4\%$  pour les faisceaux contre  $\Delta h_T \approx 10-20\%$  et  $\Delta l_T \approx 0,3$  à  $1,4\%$  pour les rubans de fibres. On remarque également sur la Figure 113 que le gonflement de la matrice n'est pas influencé pas un effet d'échelle.

Cependant, à l'échelle du ruban de fibres, la mesure de variation dimensionnelle fait intervenir non-seulement les fibres unitaires et les faisceaux, mais également les plages de matrice entre les fibres (languettes de matrice).

Dans le but de comprendre comment le gonflement d'un constituant (ruban ou matrice inter-ruban) influence le gonflement de l'autre, nous avons étudié l'incidence de la taille du constituant sur sa variation dimensionnelle (Figure 114.a et b).

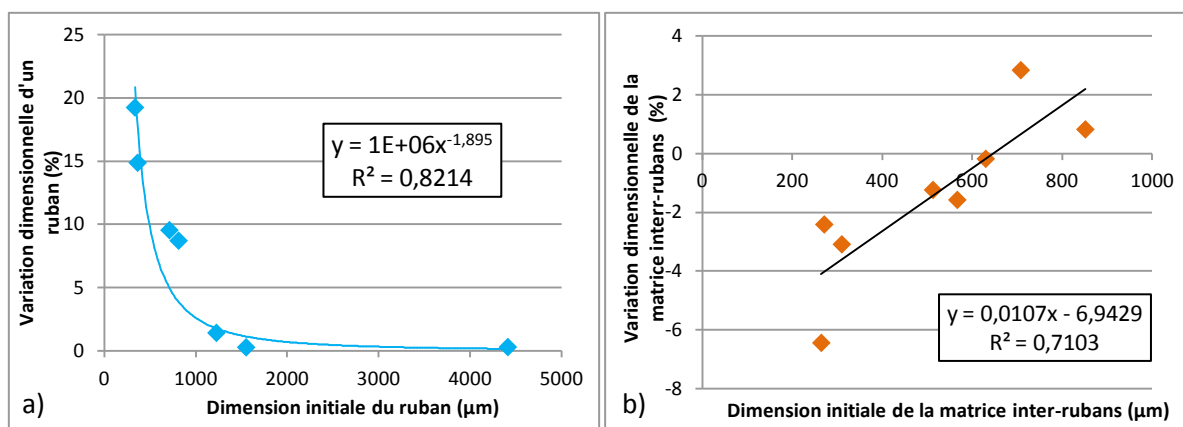


Figure 114 : Variation dimensionnelle maximale d'un ruban en fonction de sa dimension initiale (a) ; Variation dimensionnelle maximale de la matrice inter-rubans en fonction de sa dimension initiale (b).

D'après la Figure 114.a., plus la dimension initiale du ruban est grande, plus sa variation dimensionnelle est faible. Or, la mesure dimensionnelle en cours de vieillissement fait intervenir à la fois les fibres de lin et les plages de matrice entre elles. Cela suggère que plus la dimension initiale du ruban est grande, plus il y a de languettes de matrice entre les fibres. Autrement dit, l'effet « barrière » que joue la matrice vis-à-vis du gonflement des fibres est d'autant prononcé que la

dimension initiale du ruban est grande. On relève qu'au-delà d'une dimension initiale de 1500  $\mu\text{m}$ , la variation dimensionnelle est quasiment nulle : +0,25% contre +20% pour une dimension initiale de 330  $\mu\text{m}$ .

Dans la Figure 114.b., la déformation de la plage de matrice entre deux rubans voisins est représentée en fonction de sa taille initiale. On remarque que la déformation en compression du fait du gonflement des rubans est d'autant prononcée qu'ils sont rapprochés. La compression s'installe quand la distance entre les bords des rubans est inférieure à 600  $\mu\text{m}$ .

En résumé, les gonflements inégaux entre les directions  $h$  et  $l$  du composite résultent de plusieurs effets :

- le gonflement diamétral anisotrope des fibres initialement ovalisées du fait de la mise en œuvre par compression. En immersion dans l'eau, le retour élastique s'ajoute au gonflement hydrique pour produire une variation dimensionnelle dans l'épaisseur  $h$  du composite plus importante que celle dans la largeur  $l$  (voir Figure 110).

- le gonflement anisotrope des rubans dépendant de leur morphologie. Le nombre et la largeur des languettes de matrice inter-fibre diffère selon les directions  $h$  et  $l$  (voir Figure 115).

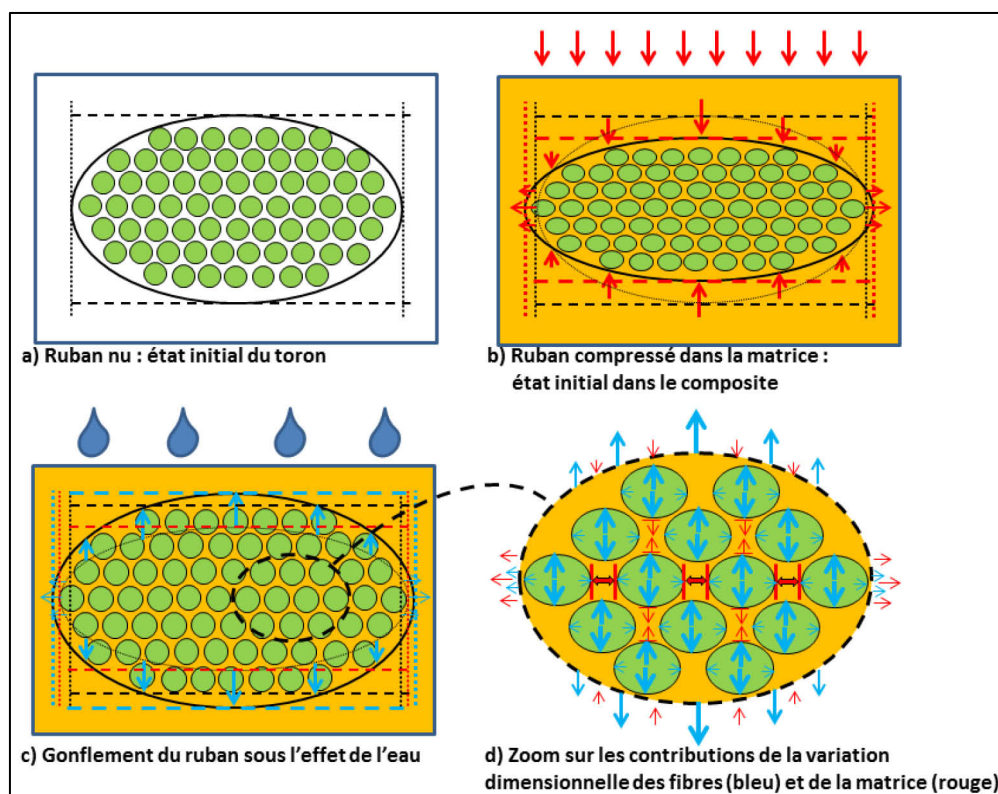


Figure 115 : Évolution morphologique d'un ruban de fibres de lin (a) comprimé dans une matrice (b) et soumis à l'effet de l'eau (c et d).

Ces résultats mettent en exergue les influences de la structure du renfort sur les variations dimensionnelles, même dans le cas simple d'un composite unidirectionnel. Par des choix judicieux de la nature et du taux de fibres, ainsi que la nature de la matrice polymère, le contrôle de la cinétique de prise en eau du composite peut être envisagé, ainsi que la teneur maximale en eau. Cela ouvre la voie à la mise en œuvre de matériaux massifs dotés de propriétés hygromorphes, qui succéderont aux prototypes actuels de faibles dimensions non utilisables dans des applications réelles.

III.3.2.b.1.c. Influence de la température

Dans le but d'étudier l'influence de la température du bain d'immersion sur le gonflement anisotrope ( $\Delta h \gg \Delta l$ ), les mêmes essais ont été faits sur le matériau composite immergé à 70°C. Les évolutions des variations dimensionnelles des faisceaux et des rubans dans les directions  $h$  et  $l$  en fonction du temps d'immersion sont représentées sur la Figure 116. Pour permettre la comparaison des comportements à 23°C ou 70°C, les valeurs extrêmes des variations dimensionnelles des faisceaux et des rubans sont répertoriées dans le Tableau 7.

Matériau	Température	Variation dimensionnelle maximale $\Delta h$ (%)		Variation dimensionnelle maximale $\Delta l$ (%)	
		A 14j	A 70j	A 14j	A 70j
Faisceau	23°C	2 à 12		0 à 5	
	70°C	6 à 25	-10 à 5	-5 à 5	-15 à 0
Ruban	23°C	10 à 20		0 à 2	
	70°C	10 à 15	5 à 10	0	-1 à 0

Tableau 7 : Étendue des variations dimensionnelles maximales des faisceaux et des rubans du composite immergé dans l'eau à 23°C (à 70 jours) et 70°C avant (à 14 jours) et après (à 70 jours) dégradation des fibres.

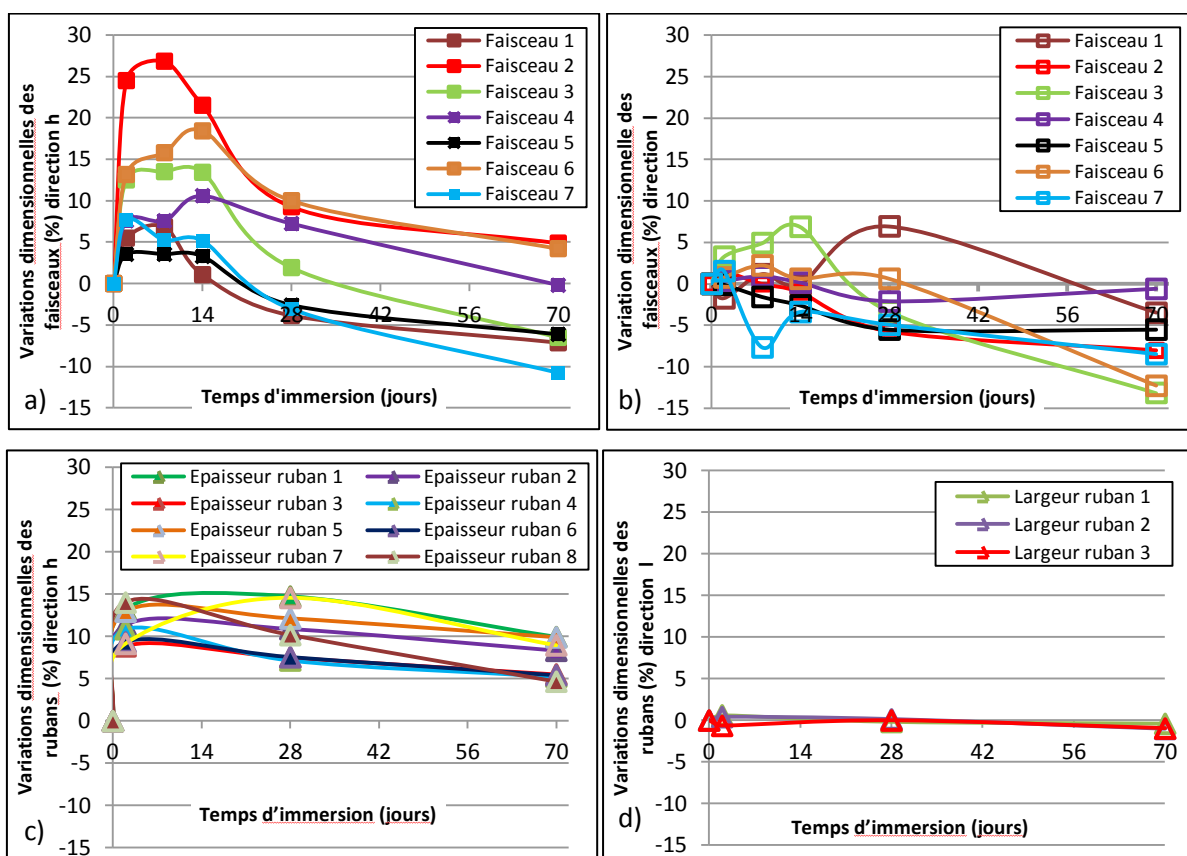


Figure 116 : Évolution du gonflement du composite en fonction du temps d'immersion dans l'eau portée à 70°C pour : les faisceaux dans les directions  $h$  (a) et  $l$  (b) ; les rubans dans les directions  $h$  (c) et  $l$  (d).

Les rapprochements entre la Figure 95 et les Figure 107.a. et Figure 116.a. témoignent de l'influence de la température de vieillissement sur les variations dimensionnelles des faisceaux de fibres dans la direction  $h$ . En immersion à 23°C, une déformation stable s'établit après environ 14 jours de maintien alors qu'à 70°C la déformation décroît au-delà de ce temps du fait de la dégradation des fibres par

destruction de certaines parois cellulaires (diminution de la section). Les déformations des rubans suivent la même allure que celles des faisceaux, mais par un effet de moyenne les courbes sont moins dispersées.

On relève également une forte anisotropie de la variation dimensionnelle entre les directions  $h$  et  $l$ , comme cela avait été signalé pour les essais menés à 23°C (voir Tableau 7).

Cependant, on peut remarquer que les variations dimensionnelles des faisceaux dans la direction  $h$  semblent être accentuées avec la température : 6 à 25% à 70°C contre 2 à 12% à 23°C tandis que celles des rubans ne présentent pas de différence pour les deux températures.

En revanche, les variations dimensionnelles des faisceaux et des rubans de fibres dans la direction  $l$  ne semblent pas être affectées par l'élévation de la température. Il semblerait qu'à une échelle microscopique, le gonflement des fibres à 70°C est moins contraint par la matrice. A cette température et par la présence d'eau, la matrice est assouplie par un effet combiné de la dilation thermique et de la plastification par l'eau. Cependant, à l'échelle mésoscopique (ruban), ce gonflement semble être tout de même atténué par la matrice environnante.

Afin d'évaluer la contribution de la matrice au gonflement du composite, nous avons étudié la variation dimensionnelle de la plage de matrice inter-rubans dans la direction  $h$  en fonction du temps d'immersion. Les résultats sont présentés sur la Figure 117.

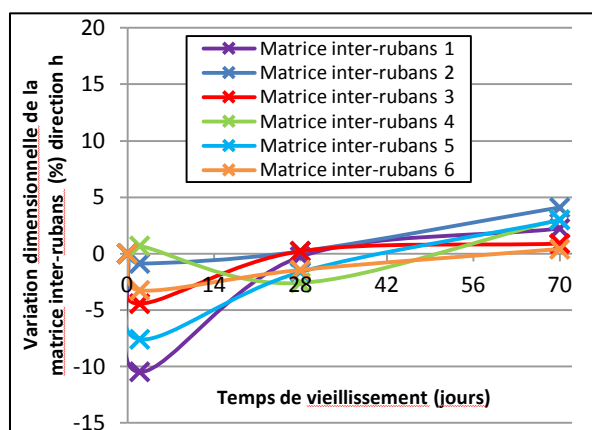


Figure 117 : Évolution du gonflement de la matrice inter-rubans dans la direction  $h$  pour le composite immergé dans l'eau portée à 70°C.

Dans les premiers temps du vieillissement, la plage de matrice inter-rubans est en compression du fait du fort gonflement des fibres. En immersion à 70°C, la dégradation progressive des fibres se traduit par une expansion de la matrice. Il s'ensuit une diminution du gonflement du composite.

### III.3.2.b.2. Variation dimensionnelle dans le sens longitudinal des fibres

La Figure 118 ci-dessous, présente la variation dimensionnelle du composite dans la direction  $L$  en fonction de la racine carrée du temps d'immersion à 23°C et à 70°C. Sur cette figure sont également portées les déformations de la matrice polymère aux mêmes températures. L'analyse de ces mesures fait ressortir les points suivants :

- A 70°C, le gonflement du polymère massif présente un niveau plateau à 0,4% après 6 jours d'immersion. A 23°C le gonflement croît continûment vers le niveau plateau qui est atteint au bout de 277 jours ;
- A 23°C, le composite présente une variation dimensionnelle nulle dans la direction  $L$  ;

- A 70°C, le composite présente une contraction dans la direction  $L$  dès le début du vieillissement.

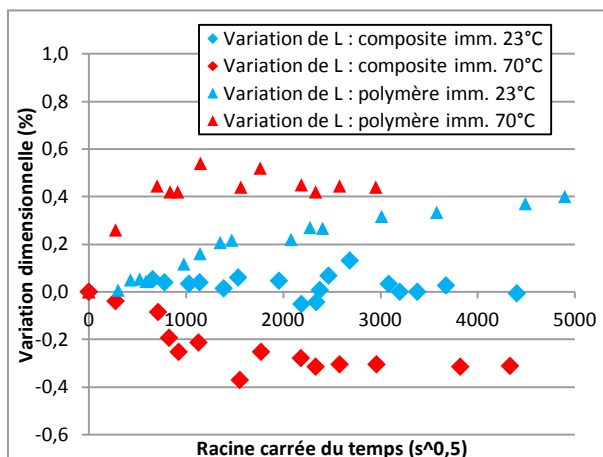


Figure 118 : Variations dimensionnelles du composite (dans la direction longitudinale des fibres,  $L$ ) et du polymère massif immergés à 23°C et 70°C

En corrélant ces trois informations, il semblerait que la contraction du composite dans cette direction en immersion à 70°C est gouvernée par la présence des fibres.

Les fibres de lin sont composées principalement de microfibrilles présentes sous forme de spirale dans une matrice amorphe (hémicelluloses et pectines) [48]-[14]. Les microfibrilles de cellulose (très cristallines) dans la paroi secondaire (couche S2) peuvent être vues comme un ressort enroulé autour de l'axe de la fibre avec un angle microfibrillaire  $\alpha \approx 10^\circ$  [36]-[234] (voir Figure 119.a.).

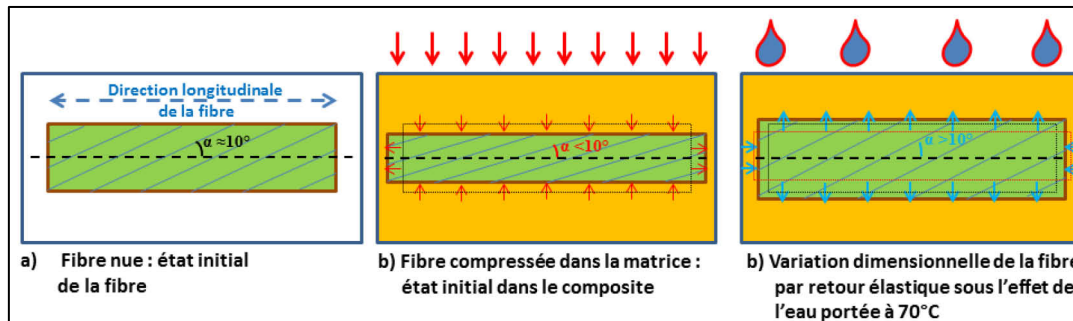


Figure 119 : Comportement d'une fibre de lin dans sa direction longitudinale (a) comprimée dans une matrice (b) et soumise à l'effet de l'eau portée à 70°C (c).

Lors de la mise en œuvre du matériau composite, réalisée par infusion sous vide, la fibre passe par plusieurs états comprimés. La mise sous vide des tissus quasi UD de fibres induit une compression mécanique à la fibre. Il s'ensuit une diminution diamétrale et un allongement de la fibre par effet de Poisson : réorganisation interne de la fibre surtout dans la couche S2.

L'infusion de la résine polymère à travers les tissus de fibres va, dans un premier temps, exacerber la compression des fibres. Lors du processus de réticulation de la matrice polymère, l'élévation de la température va induire la dilatation thermique des matériaux (fibres et polymère). Le différentiel de dilatation entre les deux constituants, dont celle de la matrice est plus faible que celle des fibres, va contraindre la matrice en compression. Lorsque les fibres sont comprimées dans la matrice réticulée, la matrice amorphe et les microfibrilles de cellulose sont figées sous un état déformé. Les microfibrilles de cellulose sont alors allongées perpendiculairement à l'axe de compression, réduisant

ainsi l'angle microfibrillaire :  $\alpha < 10^\circ$ . Cet état compressé des fibres représente l'état initial dans le composite (voir Figure 119.b.).

L'insertion de l'eau, portée à 70°C, au sein du matériau modifie la structure interne des fibres et de l'interface fibre/matrice (ramollissement). Les contraintes de compression sont alors diminuées. La relaxation structurale des fibres additionnée à la plastification des interfaces fibre/matrice et fibre/fibre permet aux fibres de revenir vers un état initial avant compression, expliquant ainsi la contraction du matériau composite dans le sens longitudinal des fibres (voir Figure 119.c.).

### III.3.2.c. Relation entre le taux de gonflement volumique et taux d'absorption volumique d'eau

La comparaison entre les cinétiques de sorption et de gonflement a montré que ce dernier était régi par la prise en eau. Ceci est confirmé par l'existence d'une relation affine entre le taux de gonflement volumique du composite et le taux d'absorption d'eau, pour les deux températures explorées (Figure 120).

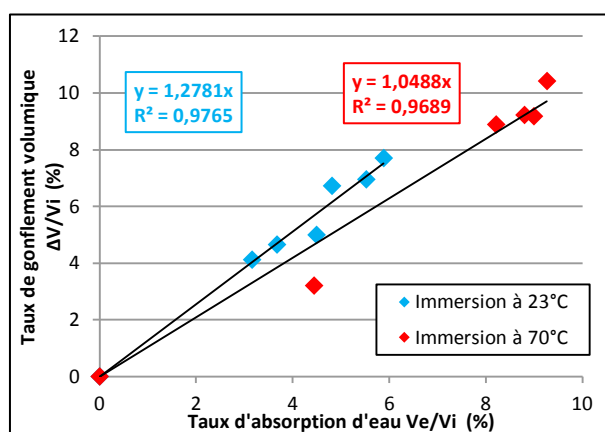


Figure 120 : Relation entre le taux de gonflement volumique et le taux d'absorption d'eau, influence de la température d'immersion.

Pour une température de 23°C, la comparaison avec le polymère massif (voir paragraphe 3.2.3.), indique que la présence des fibres accroît la prise en eau et occulte le rôle des micropores dans l'absorption de l'eau. Par ailleurs, le taux de gonflement volumique relevé est supérieur au taux d'absorption volumique d'eau : pente de la droite = 1,3 (voir Figure 124).

Pour une température de 70°C, le taux maximal d'absorption d'eau est plus élevé qu'à 23°C (9% contre 8%). Cette augmentation est imputée aux volumes libres créés par la plastification de la matrice. Le taux de gonflement volumique est identique à celui du taux d'absorption en eau : pente de la droite = 1 (voir Figure 124).

La différence de pente entre l'immersion à 23°C et 70°C peut s'expliquer par le fait qu'en immersion à 70°C, la matrice plastifiée est aussi assouplie par dilatation thermique [120], [123], [159], [196]. La matrice polymère accommode donc plus facilement le gonflement des fibres contrairement en immersion à 23°C.

### ***Ce que l'on retient***

En comparaison avec le comportement hydrique du polymère massif, la présence des fibres est à l'origine de :

- Une **forte augmentation** de la **prise en eau** et du **gonflement**, associée au caractère très hydrophile des fibres.
- Un **gonflement anisotrope** caractérisé par la relation  $\Delta h \gg \Delta l / \Delta L$  :
  - Le **gonflement** est **régi** par l'augmentation de l'**épaisseur,  $\Delta h$**
  - Ce **comportement ( $\Delta h \gg \Delta l$ ) relève** de la méthode de **mise en œuvre par compression axiale**.
  - Une **contraction dans la direction axiale** des fibres ( $\Delta L$ ) en **immersion à 70°C**.

De plus, les suivis gravimétrique et dimensionnel ont permis d'identifier certains mécanismes de dégradation du composite :

- La **cinétique de diffusion de l'eau à 23°C** est **ralentie** par la **présence des fibres** dont le **différentiel de gonflement** avec la matrice crée des **microfissures à l'interface fibre/matrice** et au **sein de la matrice** ; la **saturation en eau est retardée**. A **70°C**, ces **mécanismes de dégradation** sont **accélérés et accentués** ; la **diffusion de l'eau est plus rapide**.
- **Après 14 jours d'immersion à 70°C**, la **prise en masse et le gonflement diminuent fortement** : **dégradation par hydrolyse de la phase amorphe** des fibres ; **destruction** de la **lamelle mitoyenne** et de la **paroi primaire voire secondaire (couche S1)**.

### ***Ouvertures***

Ces résultats suggèrent que la tenue au vieillissement des composites biofibrés peut être notablement améliorée par un choix judicieux de la **matrice vis-à-vis de l'absorption d'eau** et qui présente une **bonne ténacité** (afin de **réduire** le plus possible la **formation de microfissures** qui contribuent à accroître l'absorption de l'eau). Concrètement, il faut rechercher un **bon compromis** entre de **bonnes propriétés mécaniques (taux de fibres élevé)** et une **faible absorption d'eau (faible taux de fibres)**. Une étude de l'influence du taux de fibres sur le comportement hydrique du composite est alors nécessaire.

Ces améliorations apportées à la tenue au vieillissement permettraient de promouvoir l'utilisation de ces composites biofibrés pour des applications structurales et hygromorphes.



### III.4. Influence des fibres sur le comportement du composite

Les études précédentes sur la sorption du polymère seul ainsi que sur le composite, ont démontré que l'incorporation des fibres végétales très hydrophiles augmente fortement la prise en eau par. Il s'ensuit un gonflement anisotrope exacerbé par la structure anisotrope des fibres et la méthode de mise en œuvre.

S'il est possible de comparer le composite au polymère seul afin d'analyser l'influence de la présence des fibres sur les mécanismes de vieillissement, il est plus difficile de quantifier réellement la part des fibres.

Pour cela, nous nous proposons d'étudier la contribution des constituants (fibres et polymère) sur le comportement hydrique du composite en termes de prise en masse, du gonflement induit et des pertes de masse après séchage. La loi des mélanges est utilisée pour évaluer la contribution de chaque constituant. Par la suite, nous comparerons le comportement hydrique des fibres enrobées ou non dans la matrice polymère.

#### III.4.1. Contribution des constituants

##### III.4.1.a. Méthode de dissociation

##### III.4.1.a.1. Loi des mélanges

A partir des données expérimentales obtenues lors des essais de sorption par des suivis gravimétrique et dimensionnel, il est possible de calculer la contribution des constituants au comportement hydrique du composite. Les contributions des constituants sont calculées à l'aide de la loi des mélanges inversée. Connaissant la prise en masse du polymère seul à l'instant  $t$ , et celle du composite ainsi que le taux massique de fibres et de matrice, il est possible de remonter à la quantité d'eau absorbée par les fibres (en négligeant la porosité). Prenons l'exemple de la prise en eau à saturation en immersion à 23°C :

Le taux massique de fibres est  $M_{\text{fibre}} = 39,2\%$  et celui du polymère  $M_{\text{polymère}} = 60,8\%$  ont été mesurés lors de la mise en œuvre du matériau composite (masse des constituants et du composite) ;

La masse initiale du composite est  $m_{\text{icomp}} = 39,47 \text{ g}$  et celle du composite à saturation  $m_{\text{scomp}} = 42,67 \text{ g}$  ;

Or,  $m_{\text{icomp}} = 39,47 \text{ g} = 39,2\% * m_{\text{icomp}} + 60,8\% * m_{\text{icomp}} = 15,46 \text{ g} (m_{\text{ilin}}) + 24,01 \text{ g} (m_{\text{ipolymère}})$  ;

Et,  $m_{\text{scomp}} = 42,67 \text{ g} = (39,2\% * m_{\text{icomp}} + \Delta m_{\text{ilin}}) + (60,8\% * m_{\text{icomp}} + \Delta m_{\text{ipolymère}})$  ;

Or, à saturation le polymère seul atteint une teneur en eau de 1,3% :

$m_{\text{scomp}} = 42,67 \text{ g} = (15,46 + \Delta m_{\text{ilin}}) + (24,01 + 1,3\% * 24,01) = (15,46 + \Delta m_{\text{ilin}}) + (24,01 + 0,31)$  ;

On a donc :  $\Delta m_{\text{ilin}} = 42,67 - 15,46 - 24,32 = 2,89 \text{ g}$ , soit une teneur en eau des fibres  $M_{\text{fibre}} = \Delta m_{\text{ilin}} / m_{\text{ilin}} = 18,68\%$ .

Ce qui représente :  $(\Delta m_{\text{comp}} / \Delta m_{\text{ilin}}) * 100 = 90,2\%$  de la prise en eau totale par le composite.

Dans ces expressions,  $m_{\text{ifibre}}$  et  $m_{\text{ipolymère}}$  sont les masses initiales (g) des fibres et du polymère, respectivement ;

$\Delta m_{\text{ilin}}$ ,  $\Delta m_{\text{ipolymère}}$  et  $\Delta m_{\text{comp}}$  sont les quantités d'eau absorbée (g) par les fibres, le polymère et le composite, respectivement.

La même méthode est appliquée pour calculer la contribution des constituants au gonflement et les pertes de masse après séchage du composite.

#### III.4.1.a.2. Limites de l'approche

Cette méthode de calcul, simple et rapide à mettre en place permet une évaluation du comportement des fibres au sein de la matrice polymère. En effet, la loi des mélanges reste très théorique et sous-entend que l'interface fibre/matrice est parfaite tout au long de la sorption. En revanche, le fait d'utiliser des valeurs issues du composite rempli d'eau prend en compte l'absorption de l'eau par les interfaces, micropores et microfissures présents. Parmi les limitations à cette approche, on peut relever que :

- malgré la forte prise en eau par le composite, on considère que la matrice polymère n'absorbe pas davantage que le polymère massif (sous-estimation).
- on considère que toute l'eau absorbée est prise par les fibres ; cela conduit à une surestimation du rôle des fibres.

#### III.4.1.b. Parts des constituants au comportement du composite

Nonobstant ces différentes limitations, la loi des mélanges permet d'évaluer les contributions des constituants au comportement du composite en immersion dans l'eau à 23°C ou 70°C, en termes de la prise en masse (Figure 121), la perte de masse (Figure 122) et du gonflement (Figure 123).

Il en ressort que les fibres participent aux variations massiques et dimensionnelles à hauteur d'environ 90-95% et 83-88% à 23°C et 70°C, respectivement. Ces estimations confirment le rôle prépondérant des fibres dans le comportement hydrique du composite. Il sera très intéressant par la suite d'étudier comment le comportement des fibres influence les propriétés mécaniques du composite soumis à un vieillissement hydrothermique.

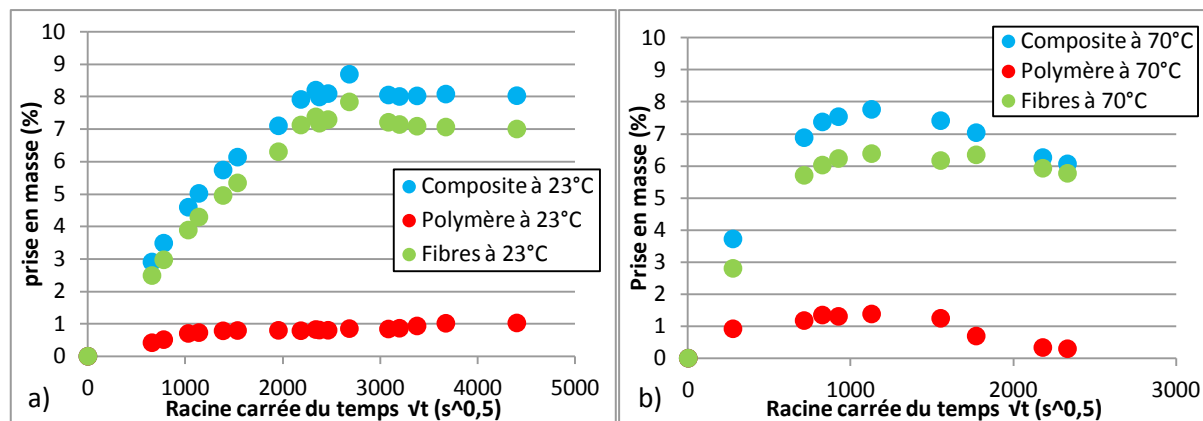


Figure 121 : Contribution des constituants à la prise en masse du composite immergé à 23°C (a) et à 70°C (b).

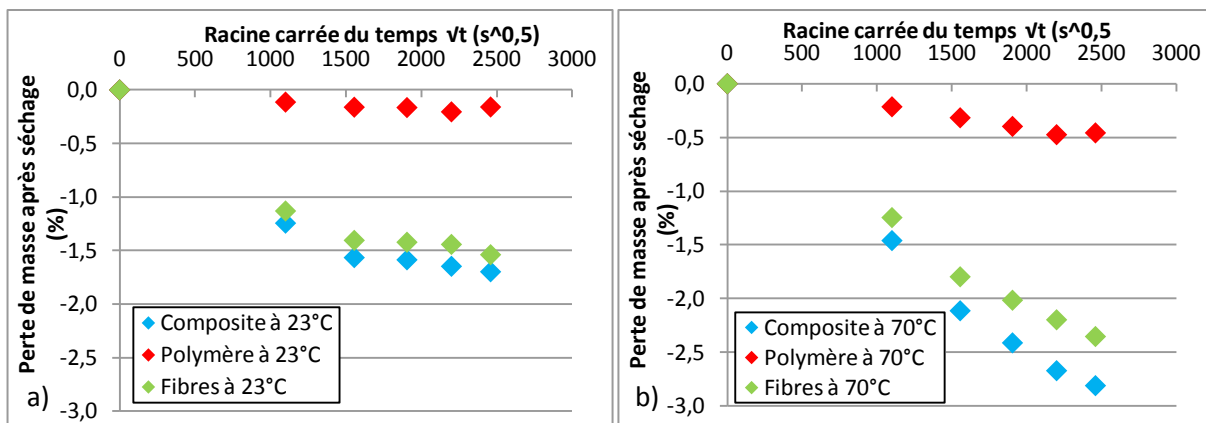


Figure 122 : Contribution des constituants à la perte de masse après séchage du composite immergé à 23°C (a) et à 70°C (b).

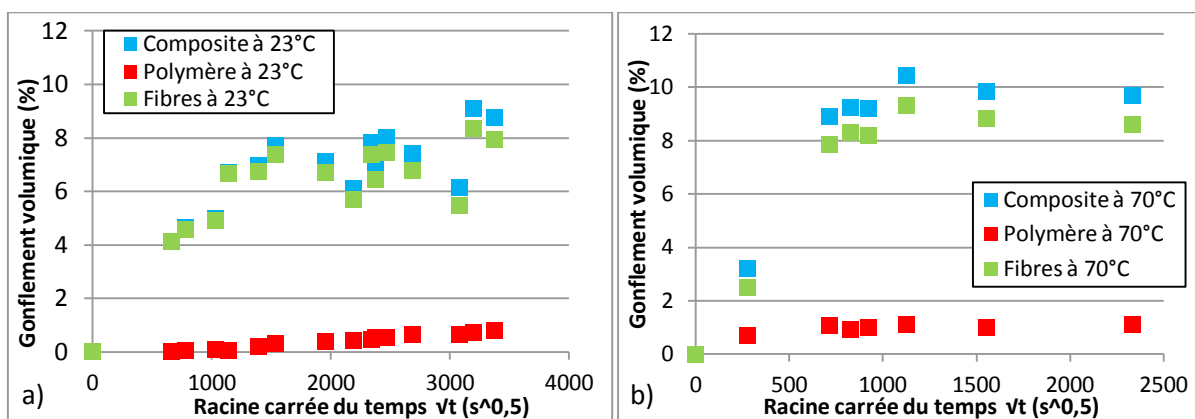


Figure 123 : Contribution des constituants au gonflement du composite dans la direction  $h$  immergé à 23°C (a) et à 70°C (b).

### III.4.2. Comportements des fibres enrobées dans la matrice ou non

L'approche par la loi des mélanges de la contribution des constituants au comportement du composite a permis de calculer les teneurs en eau, les pertes de masse après séchage et les taux de gonflement des fibres au sein de la matrice polymère ou non enrobées. Ces estimations renseignent sur l'influence de la matrice sur le comportement des fibres (voir Tableau 8), par comparaison de ces valeurs avec celles que nous avons déterminées expérimentalement ou issues de la littérature.

Matériau	Immersion à 23°C		Immersion à 70°C	
	Fibres nues	Fibres enrobées	Fibres nues	Fibres enrobées
Teneur en eau $M(\%)$	100-200 [50], [230]	18	-	22
Pertes de masse (%)	-9	-4	-15	-6
Gonflement volumique $V(\%)$	40-50 [7], [10], [230]	23	-	27

Tableau 8 : Valeurs à saturation ou maximales déterminées pour les fibres nues ou dans le composite.

La comparaison des résultats entre les fibres nues et les fibres enrobées dans le composite montre que la matrice permet de réduire considérablement la prise en eau et le gonflement induit. Les auteurs Rowell et al. [235] et Biagiotti et al. [236] reportent les mêmes observations.

On remarque également que les fibres de lin enrobées présentent des pertes de masse après séchage (dégradations de la fibre) environ 2,5 fois plus faibles que les fibres nues (voir Figure 124).

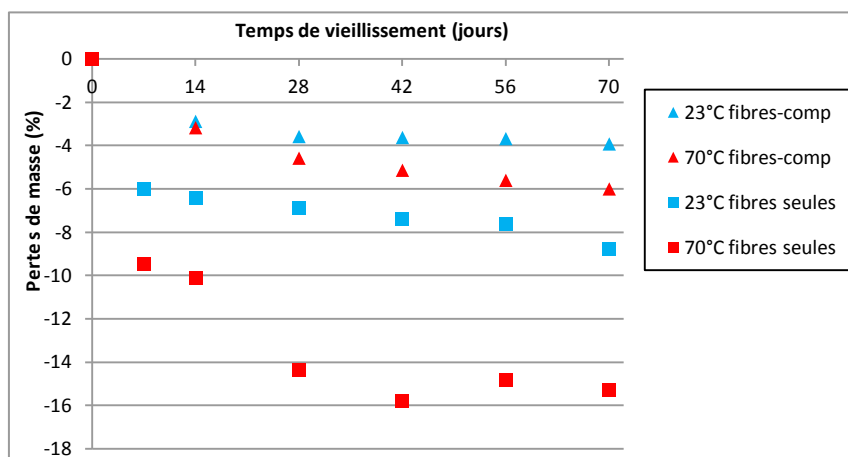


Figure 124 : Pertes de masse après séchage des fibres nues (carrée) et enrobées (triangle) immergées dans l'eau distillée à 23°C (bleu) et à 70°C (rouge).

Il apparaît que la présence de la matrice (de caractère moins hydrophile) permet de réduire considérablement les endommagements de la fibre (hydrolyse de la phase amorphe, destruction des parois cellulaires et lessivage) par l'action de l'eau.

#### Ce que l'on retient

- La **contribution des fibres** au **comportement hydrique** du **composite** (prise/perte de masse, gonflement) est évaluée à **90-95%** pour une température d'immersion de **23°C** et entre **83-88%** pour une immersion à **70°C**.
- Les **fibres** au **sein du composite** sont **protégées** par la **matrice polymère** : elle permet de **réduire** considérablement la **prise en masse** et par conséquent la **dégradation** des **fibres**.

#### Ouvertures

Nous avons établi que le comportement hydrique du composite biofibré est gouverné par la présence des fibres végétales, que ce soit du point de vue cinétique de sorption, de gonflement mais aussi des mécanismes de dégradation. Il faut maintenant évaluer l'incidence de l'eau sur les pertes de propriétés mécaniques des constituants et du composite, via les endommagements qu'elle induit.

## Chapitre IV : Vieillessement des constituants

Ce chapitre traite du vieillissement, accéléré et naturel, des constituants du composite, c'est-à-dire les fibres de lin et le polyester insaturé à l'état massif. Il s'agit de déterminer les mécanismes physico-chimiques de dégradation de ces constituants afin d'être en mesure d'analyser l'évolution microstructurale du composite lin/polyester insaturé en fonction des conditions hydrothermiques appliquées, et quantifier les propriétés mécaniques résultantes.

### IV.1. Vieillessement accéléré des mèches de fibres de lin

Dans le but d'étudier le vieillissement des fibres de lin, nous avons fait le choix de procéder sur la mèche définie comme l'ensemble des faisceaux issus d'une même tige. Ce choix a été fait afin de minimiser la dégradation des fibres pendant leur sélection et avec le souci d'une bonne représentativité (caractériser un grand nombre de fibres par essai).

A cette échelle, la caractérisation mécanique porte sur un ensemble de faisceaux, eux-mêmes composés de plusieurs fibres unitaires. Il est donc normal que la réponse à la sollicitation mécanique (essai de traction) ne soit pas la même que celle d'une fibre unitaire, et cela à différents niveaux : allure de la courbe contrainte-déformation, valeurs des propriétés mécaniques, endommagements créés ...

Dans la littérature, les propriétés des fibres végétales sont souvent déterminées sur des fibres unitaires [39], [76], [170], [237]; peu de travaux se situent à l'échelle de la mèche [7], [20], [26], [71]. Cette démarche est très raisonnable lorsque l'on étudie, par exemple, l'influence de la variété ou des conditions de croissance sur les propriétés biochimiques par exemple. Mais, si l'on cherche à déterminer les propriétés du renfort, il faut se placer à l'échelle mésoscopique, c'est-à-dire, celle des faisceaux ou groupes de faisceaux de fibres.

Dans un premier temps, nous présentons la morphologie et la structure des mèches de fibres dans l'état de référence (telles qu'elles sont issues du teillage), puis nous étudions leurs propriétés mécaniques en adoptant deux longueurs de jauge. Ensuite, nous investiguons les mécanismes de dégradation lors d'un vieillissement thermique puis d'un vieillissement dans l'eau. Les incidences de ces vieillissements sur les propriétés élastiques et de rupture des mèches sont discutées.

#### IV.1.1. État de référence

##### IV.1.1.a. Morphologie/structure

Une mèche de fibres de lin regroupe la totalité des faisceaux contenus dans la tige. Elle est obtenue après l'étape de teillage (voir Figure 125.a.). Elle se compose d'environ 25 faisceaux de fibres contenant chacun une quarantaine de fibres unitaires reliées par un ciment pectique (lamelle mitoyenne)(voir Figure 125.b.). Les faisceaux de fibres sont maintenus entre eux par un ensemble de tissus formant l'écorce (voir Figure 125.c.) et qui constitue une barrière entre le milieu extérieur et les tissus vivants de la plante. De l'intérieur de la tige vers l'extérieur, l'écorce comprend trois couches distinctes : le parenchyme cortical (cortex), une couche de cellules (épiderme) et la cuticule constituée de subérine (cires). L'organisation des différentes zones concentriques d'une tige de lin est illustrée dans la coupe transversale présentée sur la Figure 7 du Chapitre 1.

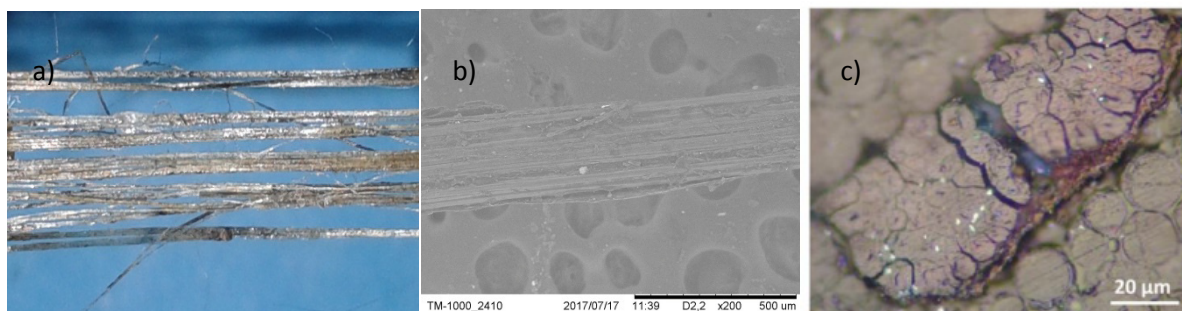


Figure 125 : Photographie d'une mèche de fibres à l'échelle macro (a) ; image MEB d'une partie de mèche (b) ; section de faisceaux de fibres, mise en évidence de l'écorce (c).

La cuticule a un caractère hydrophobe ; elle joue le rôle de barrière à l'entrée de l'eau et ralentit l'action microbienne et, donc, freine le rouissage. La paroi des cellules du cortex constituées essentiellement de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire, sont riches en pectines tout comme l'épiderme. La finesse de l'écorce et sa proximité avec les faisceaux de fibres font qu'elle est difficile à supprimer pendant les différentes étapes de défibrage. Barbulée [7] a mesuré la quantité d'interface fibre/matrice polluée par les écorces et donc défavorable au mouillage par des résines polymères. Il définit le taux d'écorces par le ratio entre la surface de fibres couverte par les écorces et le volume de fibres. Ce taux varie de  $0,012 \text{ mm}^{-1}$  pour un teillage sévère à  $0,015 \text{ mm}^{-1}$  pour un teillage doux.

Les faisceaux de lin contenus dans une mèche de fibres présentent une surface rugueuse et poreuse recouverte de diverses matières : des résidus de tissus corticaux, des cires, des poussières de ciments pectiques et des structures filamenteuses (champignons), voir Figure 125. Dans cet état, l'adhésion des faisceaux entre eux est plus ou moins de bonne qualité du fait du caractère non homogène du rouissage et la concentration en résidus d'écorce variable. En revanche, les fibres unitaires présentent une très bonne adhésion entre elles puisque la lamelle mitoyenne n'est quasiment pas dégradée (Figure 125.b.).

En raison de l'apparition de feuilles lors de la croissance, les faisceaux de fibres vont présenter une discontinuité qui correspond aux implantations des feuilles. Cette discontinuité se présente sous la forme d'un renflement (L) appelé zone d'abscission (voir Figure 126.a.). Une fois que la feuille a joué son rôle d'alimentation à la plante (pourvoyeur de lumière pour la photosynthèse et la construction des parois), celle-ci fane et tombe. La plante sécrète alors une forte quantité de subérine afin de cicatrifier la blessure (protéger la plante des microorganismes et de l'entrée d'eau). L'interruption naturelle du faisceau est alors masquée par la subérine sécrétée. Ces zones (riches en microorganismes) sont des points de faiblesses lorsque les faisceaux sont sollicités mécaniquement [26]. En effet, les ruptures de sous faisceaux surviennent surtout au voisinage de ces zones (voir Figure 126.b.).

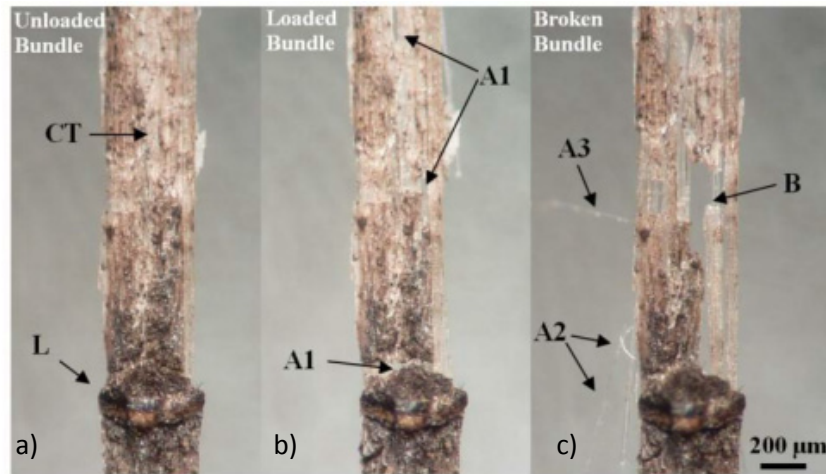


Figure 126 : Mode d'endommagement d'un groupe de faisceaux de fibres de lin prélevé à proximité du point d'implantation d'une feuille : faisceaux non sollicités (a), faisceaux sous traction (b) et faisceaux rompus (c) ; CT : écorce et L : renflement. [26]

La longueur des faisceaux dans la plante est directement liée à l'emplacement des feuilles sur la tige, qui détermine les débuts et fins de faisceaux. Les feuilles sont implantées selon un positionnement quasi régulier sur la tige. La position de la feuille se définit par le rapport entre le nombre  $x$  de tours autour de la tige et le nombre  $y$  de feuilles qu'il faut remonter pour retrouver une feuille à la verticale de la première. Ce rapport, nommé fraction phyllotaxique  $x/y$ , est de  $5/8$  pour les plantes de lin. Cela confère un angle de divergence de  $135^\circ$ , très proche de l'angle optimal (angle d'or) qui est d'environ  $137^\circ$  (voir Figure 127.a.). Cette configuration des feuilles sur la tige impose des faisceaux courts (rouge) et des faisceaux continus sur toute la longueur de la tige (vert) (voir Figure 127.b.)

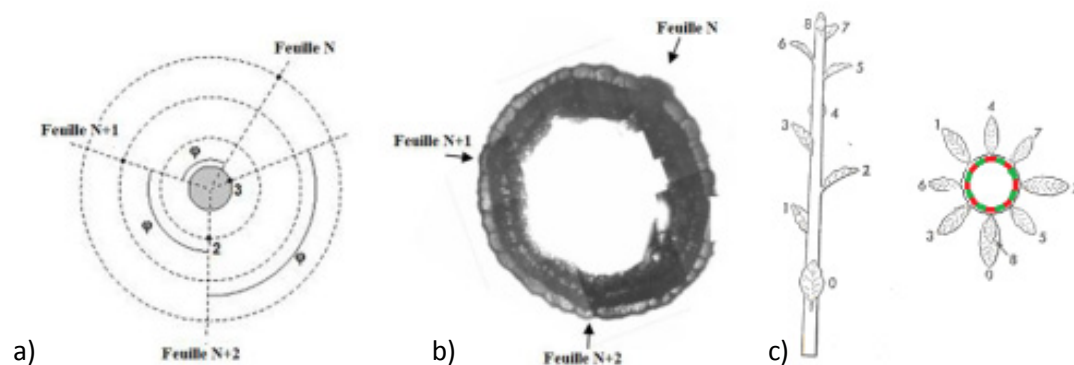


Figure 127 : Angle d'or (a) et angle des feuilles sur la tige de lin (b) ; Phyllotaxie d'une plante de lin de type  $5/8$ , mise en évidence de deux populations de faisceaux dont les longueurs diffèrent (c) : faisceaux courts d'une longueur de 5 entrenœuds (rouge) et faisceaux théoriquement continus (vert) [7].

#### IV.1.1.b. Propriétés mécaniques

Contrairement à la caractérisation d'une fibre unitaire de lin, la réponse à la sollicitation mécanique d'une mèche de fibres présente un domaine de comportement linéaire suivi d'une zone d'infléchissement jusqu'à la contrainte maximale. Au-delà, l'allure en escalier de la courbe contrainte-déformation ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) traduit la survenue de ruptures séquentielles des faisceaux et des fibres unitaires [20], [26], [238].

Figure 128.a. présente l'évolution des courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  des mèches dans l'état de référence pour deux longueurs de jauges :  $l_0 = 20$  mm et 50 mm.



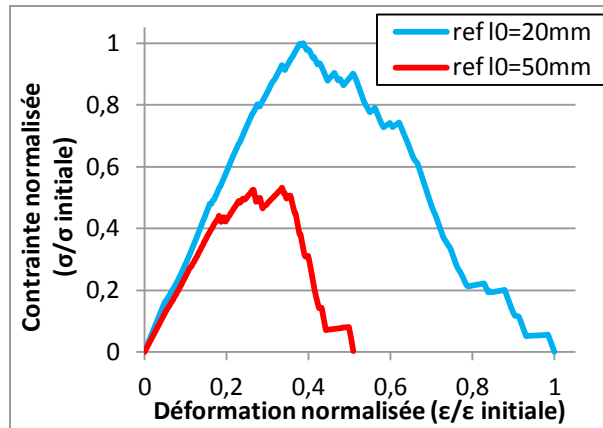


Figure 128 : Influence de la longueur de jauge sur la courbe  $\sigma$ - $\epsilon$  de la mèche dans l'état de référence.

La différence essentielle entre les deux longueurs de jauge étudiées se trouve dans le nombre de faisceaux maintenus entre les deux mors (voir Tableau 9). En effet, du fait de la discontinuité des faisceaux de fibres dans la tige, la proportion de fibres plus grandes qu'une longueur prédéfinie  $l_0$  (la longueur de jauge, par exemple) décroît rapidement en fonction de  $l_0$  : 93% pour  $l_0 = 20$  mm contre 78% pour 50 mm [7].

Cela signifie que lors d'un essai par traction uniaxe avec une longueur de jauge de 20 mm, 93% des fibres seront uniformément chargées en tension et 7% des fibres seront plutôt soumis à du cisaillement là où il y a des recouvrements avec d'autres fibres (zones de liaisons pectiques fibre/fibre). La proportion de fibres sollicitées en cisaillement atteint 22% pour une longueur de jauge de 50 mm. Les propriétés en cisaillement des interfaces pectiques étant a priori plus faibles que celles en tension longitudinale de la fibre [20], on perçoit la nécessité de prendre en compte l'influence de la longueur de jauge dans l'analyse du comportement mécanique des assemblages de fibres unitaires. La rupture survient précocement pour les grandes longueurs de jauge.

Le Tableau 9 répertorie les propriétés mécaniques des mèches dans l'état de référence lorsqu'elles sont testées par traction uniaxe, pour deux longueurs de jauge.

Longueur de jauge	Taux de faisceaux maintenus	Module d'élasticité	Contrainte maximale	Déformation à contrainte maximale	Déformation à rupture	Taux volumique d'énergie de rupture
mm	%	GPa	MPa	%	%	J/m <sup>3</sup>
20	93	M <sub>20</sub>	C <sub>m20</sub>	D <sub>m20</sub>	D <sub>r20</sub>	E <sub>20</sub>
50	78	M <sub>50</sub>	C <sub>m50</sub>	D <sub>m50</sub>	D <sub>r50</sub>	E <sub>50</sub>

Tableau 9 : Comparaison des propriétés selon la longueur de jauge étudiée.

Outre les propriétés mécaniques usuelles, nous avons mesuré le taux volumique d'énergie de rupture qui renseigne sur l'énergie mécanique à apporter pour rompre une éprouvette. Il est mesuré par l'aire totale sous la courbe  $\sigma$ - $\epsilon$ . Ce travail incorpore l'énergie de déformation élastique et les énergies associées aux mécanismes d'endommagement tels les fissurations matricielles, les ruptures de fibres, le déchaussement des fibres de la matrice polymère, leur frottement contre la matrice, etc.

Le module d'élasticité longitudinal et la contrainte maximale augmentent linéairement en fonction du taux volumique d'énergie de rupture, indépendamment de la longueur de jauge (Figure 129). On remarque bien que la longueur de jauge n'influe pas sur le module contrairement à la contrainte maximale qui elle est influencée. Il est tout de même important de noter que le rapport entre ces

grandeurs présente une pente supérieure pour une longueur de jauge de 50 mm. Cette différence est sans doute le résultat d'une forte dispersion entre les éprouvettes testées et d'une différenciation de sollicitation.

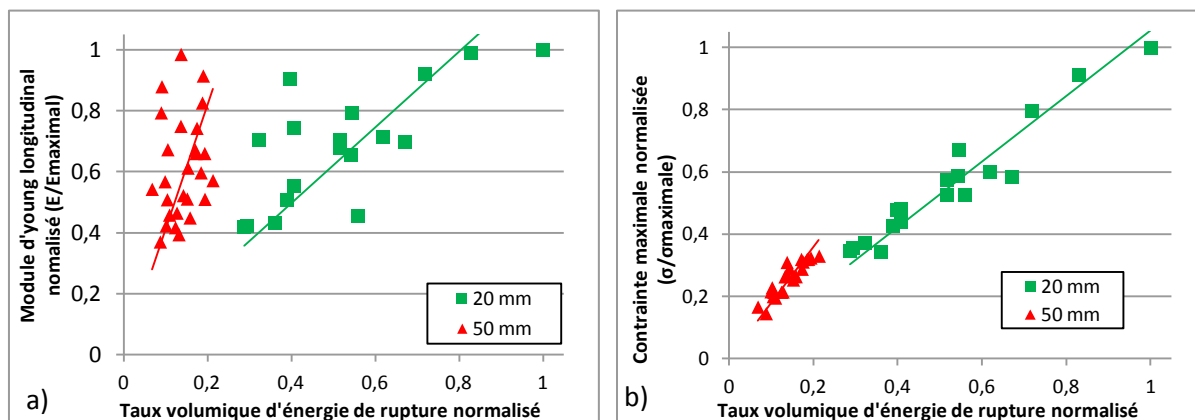


Figure 129 : Relation entre le taux d'énergie de rupture (aire sous la courbe  $\sigma$ - $\epsilon$ ) et les propriétés mécaniques : module d'Young longitudinal (a) ; contrainte maximale (b).

La Figure 130.a. et la Figure 130.b. présentent respectivement l'évolution du pourcentage de faisceaux non maintenus en fonction du taux volumique d'énergie de rupture et l'évolution de ce dernier paramètre en fonction de la longueur de jauge. Pour compléter cette analyse, nous avons caractérisé l'état de référence des mèches pour une longueur de jauge de 10 mm.

Par corrélation entre ces deux figures, on observe que ces trois grandeurs (taux d'énergie de rupture, longueur de jauge et % de fibres non-maintenues) sont dépendantes les unes aux autres et linéaires entre elles. Il en ressort que, plus le nombre de fibres maintenues est élevé, plus le taux d'énergie de rupture sera élevé. Dans le cas contraire, la diminution du travail nécessaire pour la rupture est due à une sollicitation des interfaces.

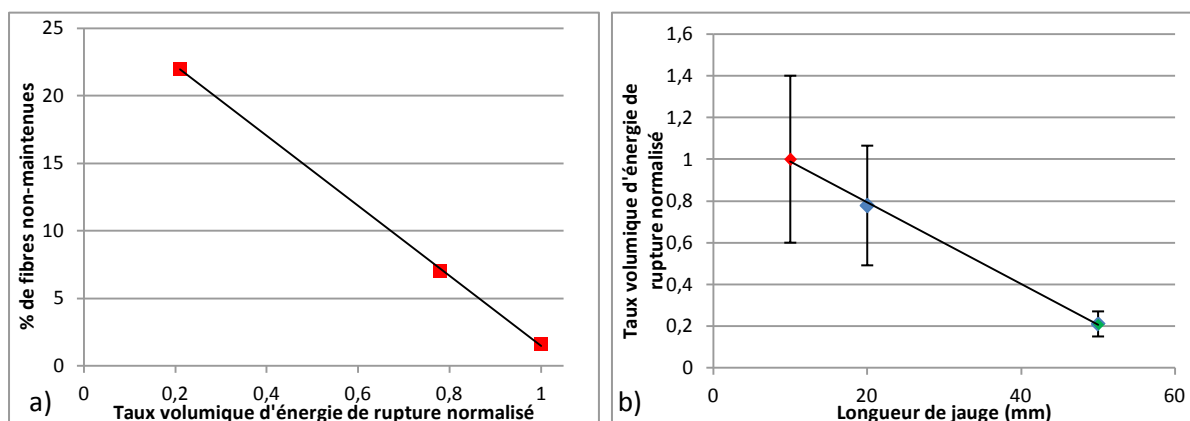


Figure 130 : Mise en évidence d'une relation linéaire entre les trois grandeurs suivantes : % de fibres non-maintenues d'un bout à l'autre, longueur de jauge utilisée et taux volumique d'énergie de rupture.

Au vu de la relation linéaire entre ces grandeurs, on peut suggérer qu'au-delà de  $l_0 = 50$  mm, le taux volumique d'énergie de rupture tend vers zéro. Cela sous-entend que pour une longueur de jauge d'environ 60 mm, les propriétés mécaniques seraient quasiment nulles ; de même pour un taux de fibres non-maintenues supérieur à 27%. Or, par analogie, le taux de fibres maintenues est de 73%, ce qui est en contradiction avec cette hypothèse puisque cela paraît impossible que les faisceaux ne présentent aucune tenue mécanique. De plus, différents auteurs ont démontré que les fibres de lin atteignaient une valeur plateau au-delà d'une longueur de jauge de 50 mm [7], [16], [20], [210]. On

peut donc supposer que la valeur du travail à rupture tend vers une valeur plateau d'environ 300 au-delà de  $l_0 = 50$  mm.

Enfin, on note une dispersion des résultats de moins en moins importante avec l'augmentation de la longueur de jauge. La dispersion s'amenuise et tend vers zéro. Ceci peut s'expliquer par le fait que le nombre de défauts est plus homogène et plus répétitif d'une éprouvette à une autre. Il semblerait que plus la longueur de jauge est grande, plus on s'approcherait d'une valeur seuil du nombre de défauts au-delà duquel ceux-ci n'influenceraient plus les propriétés mécaniques [7].

Le recours au taux d'énergie de rupture semble être une bonne solution pour estimer rapidement l'influence de la longueur de jauge sur les propriétés mécaniques puisqu'il permet une analyse globale. Sa mesure, effectuée par solveur Excel, est fiable et rapide. Ce paramètre semble être un bon outil pour évaluer l'influence de vieillissements accélérés sur une grandeur mécanique globale.

### IV.1.2. Mécanismes de dégradation

Les éprouvettes de mèche de fibres, au nombre de 20 par temps d'exposition, sont soumises à des vieillissements accélérés thermiques (70°C sec) ou hydriques (immersion dans de l'eau distillée portée à 23°C ou 70°C). Le temps de conditionnement en environnement sévère est fixé, pour chaque vieillissement, à 70 jours.

#### IV.1.2.a. Vieillissement thermique

Les fibres de lin sont sujettes à des dégradations thermiques. En effet, l'étude bibliographique et nos résultats sur l'influence du temps de séchage sur la reprise en humidité ont montré que ces fibres pouvaient être dégradées quand elles sont maintenues longtemps à des températures relativement faibles. Parmi les mécanismes en jeu, la dépolymérisation de certains composés de la phase amorphe est le plus évoqué. Il a donc été jugé judicieux d'étudier d'abord l'influence de la température sur le long terme pour ensuite analyser celle du couplage température-eau.

##### IV.1.2.a.1. Aspect visuel

Visuellement, le vieillissement thermique à 70°C et RH <5% n'a pas de réelles influences sur l'aspect général du matériau pour des temps d'exposition courts (<42 jours) : pas de changement de couleur, pas de dégradation apparente. Cependant, sur les temps longs, les mèches de lin paraissent de plus en plus rugueuses et fragiles au toucher. On peut également observer un léger brunissement.

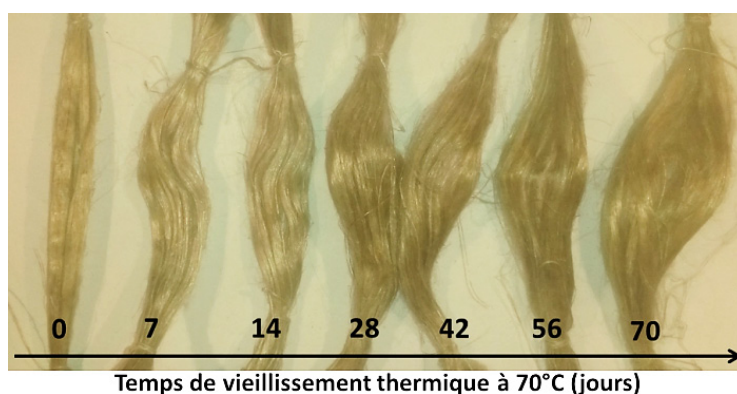


Figure 131 : Aspect visuel des fibres de lin après un vieillissement thermique à 70°C pendant différents temps.

### IV.1.2.a.2. Morphologie/structure

L'état de surface ainsi que la structuration des faisceaux au sein de la mèche ont été analysés au MEB. Par souci de clarté, nous avons fait le choix de présenter les états de surface après 0, 2, 6 et 10 semaines de vieillissement, temps d'exposition suffisants pour induire des dégradations croissantes et suffisamment marquées. La Figure 132 présente l'état de surface et la morphologie des faisceaux en fonction du temps de vieillissement.

Brut de teillage, les faisceaux de fibres dans la mèche peuvent être isolés (voir Figure 132.a) ou accolés par les tissus corticaux. Dans les faisceaux, il semble exister des liaisons cohésives entre les fibres unitaires (voir Figure 132.b et c). En comparaison avec l'état de référence (voir Figure 132.a, b et c), après 2 semaines de vieillissement thermique, on ne perçoit pas de dégradation manifeste : les fibres semblent bien liées au sein des faisceaux (voir Figure 132.d) et les tissus corticaux sont encore en place même si dans certaines zones on peut apercevoir des fibres unitaires dans les faisceaux (voir Figure 132.e). Cependant, on note tout de même des zones, dont le tissu cortical n'est pas présent. Cette observation laisse penser qu'en revanche celle-ci commence à être dégradée partiellement après deux semaines d'étuvage à 70°C (voir Figure 132.e.).

Après 6 semaines de vieillissement, les tissus corticaux ont volé en éclats, les fibres unitaires apparaissent plus nettement au sein des faisceaux ; elles sont plutôt accolées les unes aux autres, la lamelle mitoyenne étant partiellement dégradée (voir Figure 132.h, i.). Ceci suggère que les tissus corticaux protègent thermiquement la lamelle mitoyenne. L'absence de tissu cortical au niveau des « genoux » laisse apparentes des discontinuités transverses dans les faisceaux qui correspondent à des extrémités de fibres (zones d'abscissions) à moins que ce soient des fissures (voir Figure 132.i). Les nombreux débris observés sont les reliquats de la destruction du tissu cortical et des lamelles mitoyennes (voir Figure 132.i). La destruction du tissu cortical et de la lamelle mitoyenne devient plus flagrante après 10 semaines de vieillissement (voir Figure 132.j.k.l). Les faisceaux sont dissociés et laissent voir les fibres aux surfaces nues.

Si l'eau permet la dégradation de certains composés pectiques, il semblerait que la température permet également leur dégradation. Cependant, contrairement à l'eau qui opère par décomposition (hydrolyse) et lessivage des composés, la température semble dégrader l'adhésion entre l'écorce et les faisceaux (certainement régie par des liaisons chimiques) et cela conduit à la formation de nombreux débris. Un grossissement de la Figure 132.l révèle des destructions localisées de la paroi primaire des fibres unitaires.

En conclusion, on retiendra que le vieillissement thermique à température modérée sur des temps longs peut induire des défauts tels que des arrachements de matières, des microfissurations et des « dislocations ». Les mécanismes de dégradation des parois cellulaires des fibres sont représentés sur la Figure 133.

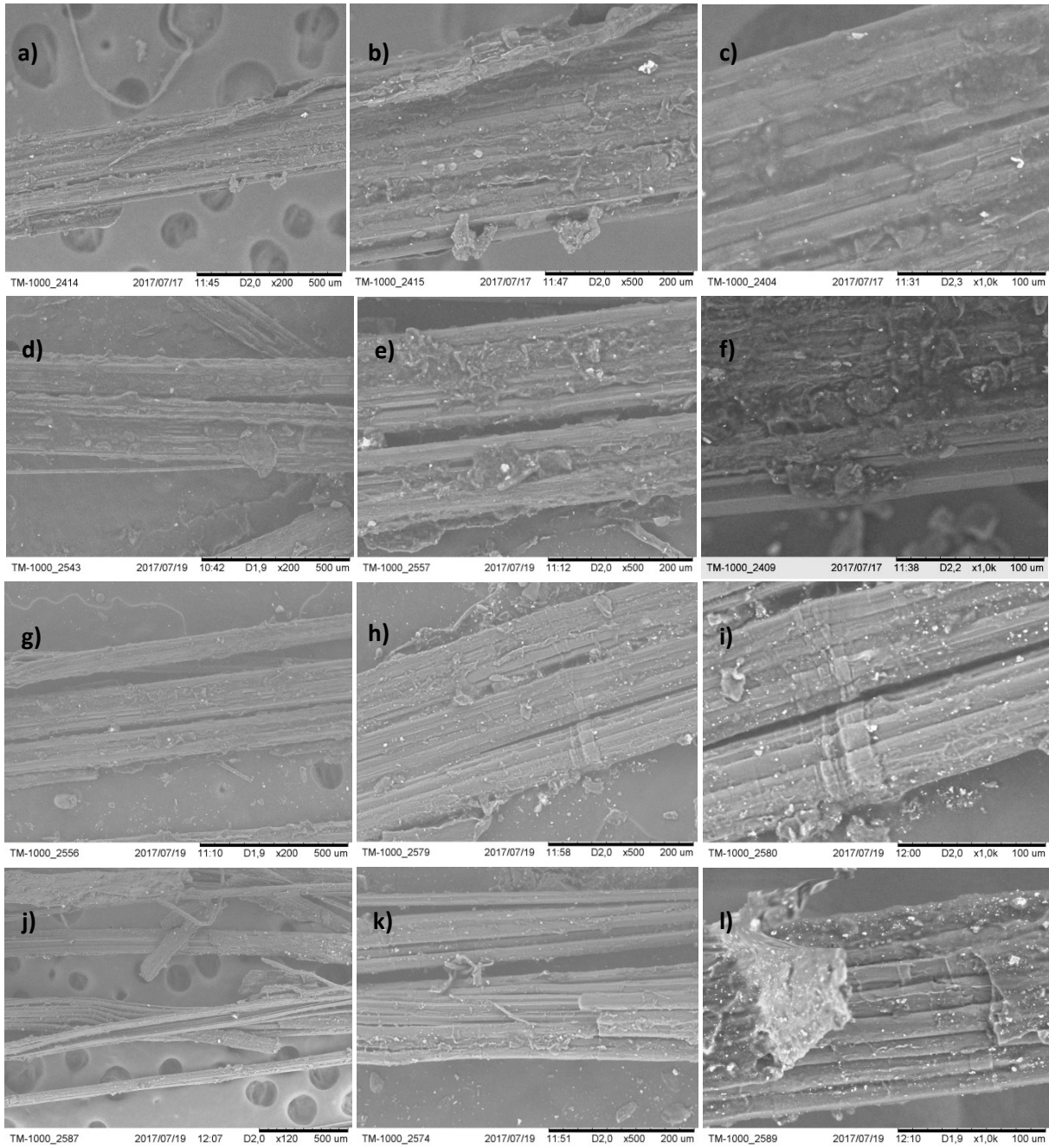


Figure 132 : Évolution de l'état de surface des mèches de fibres de lin exposées à un vieillissement thermique (70°C) selon différents temps : état de référence (a, b et c) ; 2 semaines (d, e et f) ; 6 semaines (g, h et i) ; 10 semaines (j, k et l).

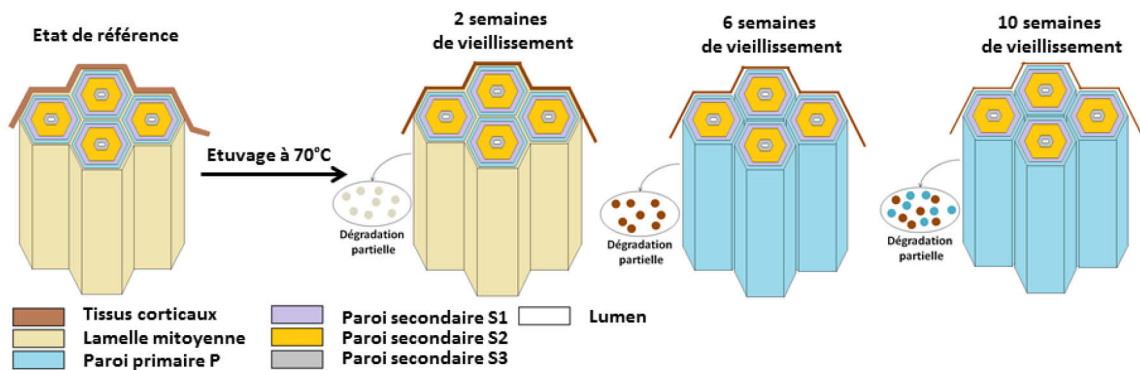


Figure 133 : Mécanismes de dégradation des parois cellulaires des fibres de lin soumises à un vieillissement thermique à 70°C.



### IV.1.2.b. Vieillissements hydrique

#### IV.1.2.b.1. Aspect visuel

Visuellement, il y a un faible changement de la couleur des fibres dès le début de vieillissement, pour les deux températures explorées (voir Figure 134).

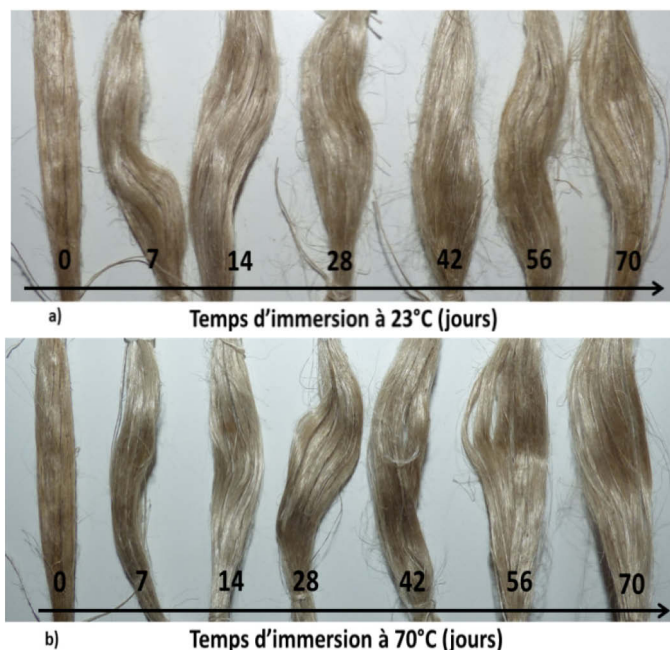


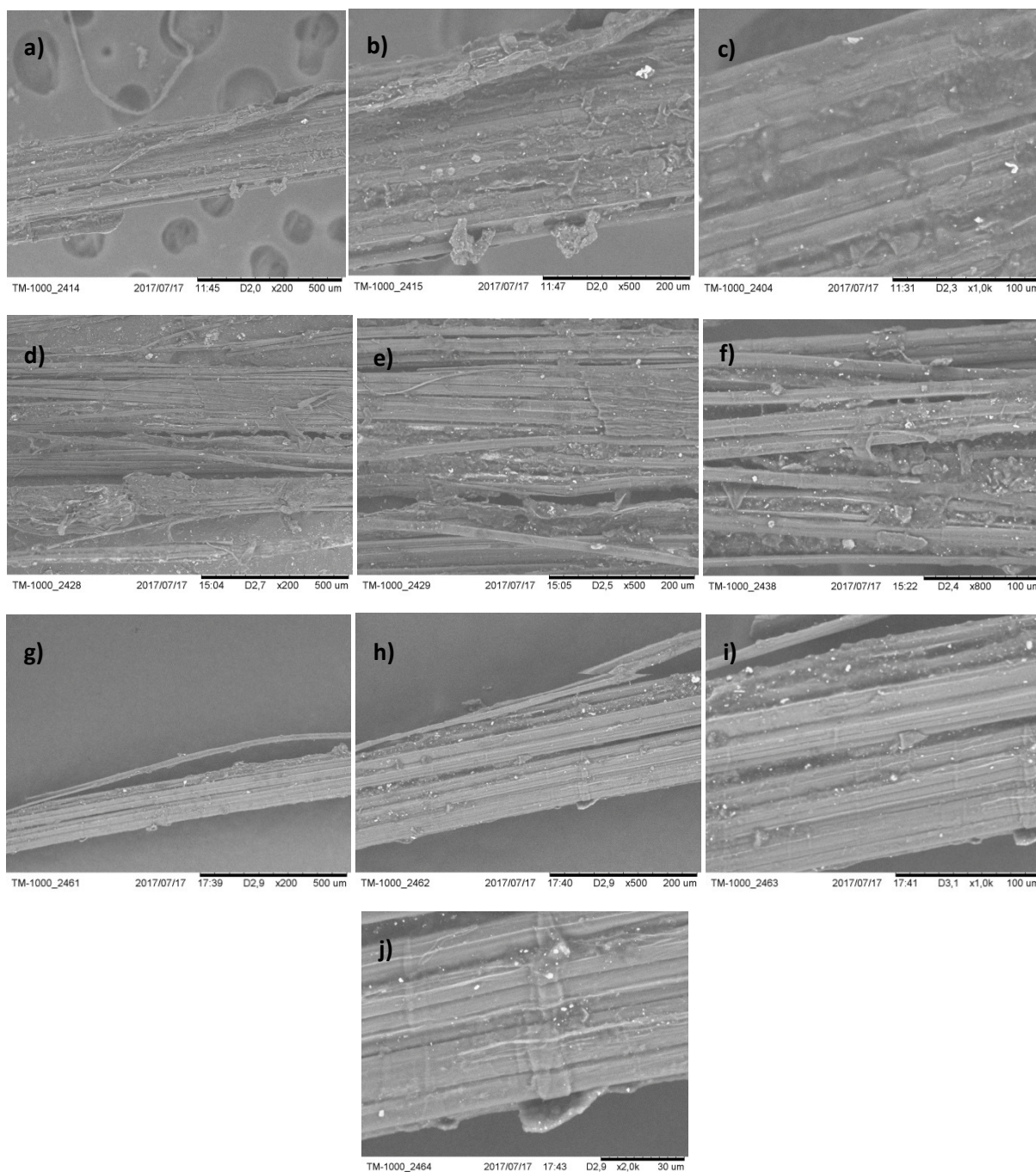
Figure 134 : Aspect visuel des fibres de lin vieillies dans de l'eau distillée portée à 23°C (a) ou à 70°C (b) pendant différents temps.

Ce faible blanchiment des fibres est également remarqué lorsque les fibres sont exposées aux UV [239]. Il s'avère que ce blanchiment par les UV est dû à la dégradation des lignines et de certains composés qui confèrent la couleur marron naturelle au lin. Par analogie, nous admettrons que le changement de couleur des fibres au début du vieillissement hydrique relève de processus de destruction des ciments pectiques dans l'eau. Cette hypothèse est confortée par le fait que l'on peut distinguer, à l'œil nu, la désagrégation des faisceaux en fibres unitaires en cours de vieillissement (ce qui met en évidence la dégradation de la lamelle mitoyenne).

Cette caractérisation préalable permet de mettre en évidence facilement et rapidement quelques phénomènes de dégradation des fibres de lin exposées au vieillissement hydrique. Le passage de 23°C à 70°C permet une séparation plus facile des fibres entre elles, ce qui signifie que les composés pectiques sont d'avantage dégradés. Cependant, il n'est pas aisé d'établir une comparaison entre les deux températures d'exposition du fait du très faible changement de couleur.

#### IV.1.2.b.2. Morphologie/structure

Au même titre que le vieillissement thermique, une analyse de l'état de surface et de la morphologie des faisceaux est menée en fonction du temps de vieillissement en immersion à 23°C. Les différents changements morphologiques relevés sont illustrés dans les images MEB présentées sur la Figure 135.



**Figure 135 : Évolution en fonction du temps de l'état de surface des mèches de fibres de lin vieilles en immersion à 23°C : état de référence (a, b et c) ; 2 semaines (d, e et f) ; 6 et 10 semaines (g, h, i et j).**

Contrairement à un vieillissement thermique, la présence d'eau affecte très rapidement les composés pectiques contenus en grande quantité dans la lamelle mitoyenne et la paroi primaire [15], [17], [30], [32], [34] ; l'écorce se gorge d'eau et se désagrège. Dès la première semaine, on constate un important décollement des fibres unitaires entre elles au sein des faisceaux, qui eux-mêmes sont divisés en sous faisceaux (voir Figure 135.d.). De plus, on remarque que la surface des fibres unitaires est dégradée, présentant de nombreux débris d'écorce et également des champignons sous forme de structures filamentaire (voir Figure 135.e.). Ces observations confirment la dégradation de la lamelle mitoyenne et des résidus de tissus corticaux. Elles correspondent à une perte de masse après séchage d'environ 6% entre 7 et 14 jours d'immersion (voir Figure 136)[12], [13]. Les mêmes



résultats et conclusions sont reportés dans la littérature après seulement 72h d’immersion [174], [176], [230]. Vu la faible différence d’aspect entre les fibres immergées pendant une semaine ou deux semaines, il semblerait que la dégradation de la lamelle mitoyenne ait lieu dès les premiers jours de vieillissement. Au-delà de cette période jusqu’à 2 semaines d’exposition, seule la dégradation des résidus corticaux et de la lamelle mitoyenne est relevée.

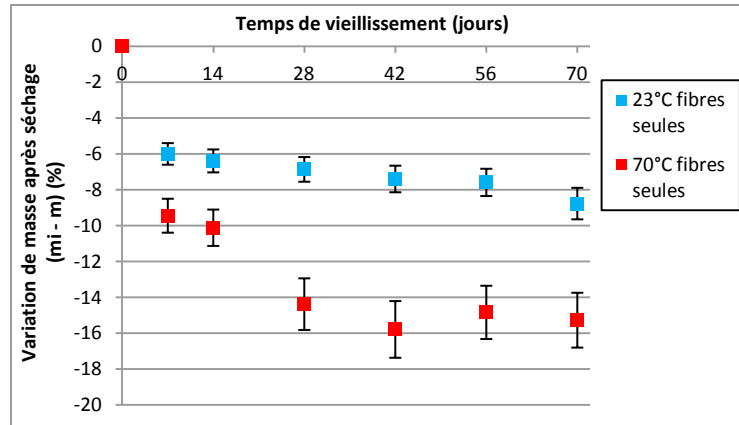


Figure 136 : Variation de pertes de masse des fibres de lin après vieillissement en immersion à 23°C ou 70°C puis séchage. Comparaison avec l’état initial (perte =  $m_i - v_{\text{ieilli et séché}}$ ).

Après 6 semaines de vieillissement, on remarque que les fibres sont de plus en plus décollées entre elles avec une surface plus ou moins lisse. On peut voir apparaître des craquelures et des arrachements partiels d’une fine couche en certains endroits sur les fibres, ce qui correspond certainement à la dégradation partielle de la paroi primaire P (voir Figure 135. g, h, i et j.). Le tissu cortical est lui aussi de plus en plus dégradé, ce qui contribue à accentuer la division des faisceaux en sous-faisceaux. Au-delà de ce temps d’exposition, la dégradation de la fibre n’est pas accentuée, sauf le lessivage lent et continu des résidus corticaux et ceux de la paroi primaire se poursuit.

La présence de l’eau favorise le développement des champignons et accentue ainsi la dégradation des fibres. Bourmaud et al. [174] ont mis en évidence un relargage important de sucres contenus dans les pectines dû aux enzymes secrétés par les champignons.

Les mécanismes de dégradation des parois cellulaires sont représentés sur la Figure 137.

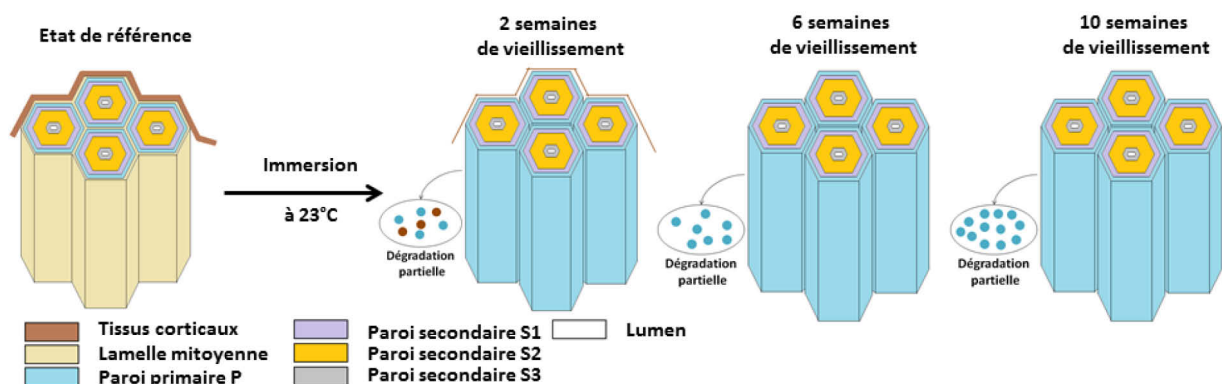


Figure 137 : Mécanismes de dégradation des parois cellulaires des fibres de lin soumises à une immersion portée à 23°C.

### IV.1.2.b.3. Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée en élevant la température du bain d'immersion à 70°C. Les photos MEB des états de surface des mèches de fibres aux différents temps d'immersion sont présentées sur la Figure 138.

L'élévation de la température du bain d'immersion conduit à une destruction très rapide de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire ainsi que des tissus corticaux permettant le bon maintien des faisceaux entre eux (voir Figure 138.d.). Ces dégradations représentent une perte de masse de 9% dès 7 jours d'immersion (voir Figure 136). Les photos MEB prises après deux semaines de vieillissement montrent clairement que les fibres sont décollées des unes aux autres et que leur surface est devenue très lisse, avec l'apparition de défauts (voir Figure 138.d, e et f.).

Après 6 semaines de vieillissement, on remarque que les faisceaux sont d'avantage divisés en sous faisceaux et en fibres unitaires (voir Figure 138.g, h.). Il n'y a pratiquement plus de résidus d'écorce. Les fibres unitaires présentent une surface bien moins lisse qu'après 2 semaines d'immersion. En effet, un grossissement de la Figure 138.h et i. laisse voir la couche S1 sous la paroi primaire.

Ces dégradations ne vont cesser de s'accroître avec le temps de vieillissement, laissant place à une destruction complète de la couche S1 et une dégradation partielle de la couche S2. En effet, les fibres présentent, après 10 semaines d'immersion, des surfaces très dégradées (voir Figure 138.k et l.). De plus, après un tel temps d'exposition, il n'y a plus de faisceaux, seules les fibres unitaires sont présentes.

L'élévation de la température accélère la destruction de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire et le lessivage des composés qui maintenaient les fibres entre elles au sein des faisceaux. Pour des temps de vieillissement longs (>6 semaines), la dégradation de la couche S1 est active (voir Figure 139). En plus, de ces endommagements, on constate la présence d'une nouvelle famille de défauts qui se présentent sous la forme de traits blanchâtres qui évoquent des débuts de fissurations. Ce type de défauts n'a été observé que dans les échantillons soumis aux vieillissements thermique ou hydrique à 70°C.

Cette analyse de l'état de surface et de la morphologie en fonction des paramètres de vieillissement thermohydrique sera utilisée pour établir des corrélations entre les dégradations relevées et l'abaissement des propriétés mécaniques.

## Chapitre IV : Vieillissements des constituants

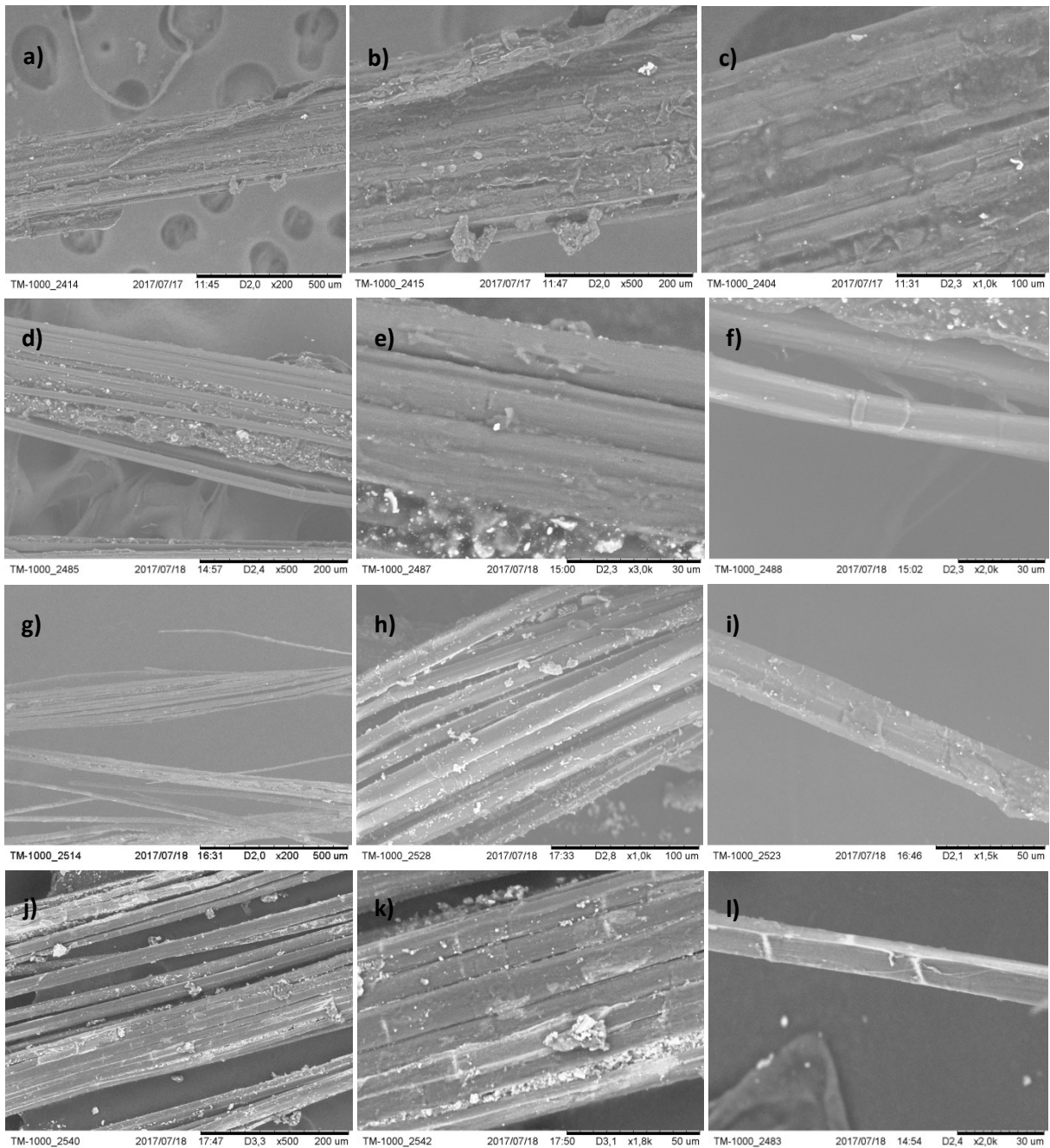


Figure 138 : Évolution en fonction du temps de l'état de surface des mèches de fibres de lin vieilles par immersion à 70°C: état de référence (a, b et c) ; 2 semaines (d, e et f) ; 6 semaines (g, h et i) ; 10 semaines (j, k et l).

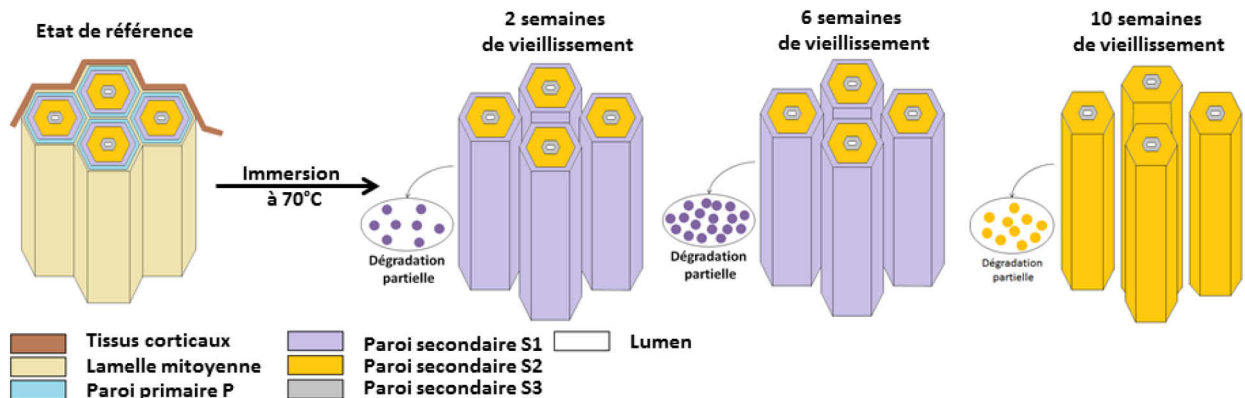


Figure 139 : Mécanismes de dégradation des parois cellulaires des fibres de lin soumises à une immersion portée à 70°C.

### IV.1.3. Conséquences sur les propriétés mécaniques des mèches, $l_0 = 20 \text{ mm}$

#### IV.1.3.a. Évolution des courbes $\sigma$ - $\epsilon$ et du taux volumique d'énergie de rupture

La réponse mécanique des mèches de fibres de lin soumises aux différentes conditions de vieillissements appliquées est illustrée sur la Figure 140. Elle représente l'évolution de l'allure des courbes  $\sigma$ - $\epsilon$ , obtenues par sollicitation en traction monotone, en fonction du temps de vieillissement. Les taux volumiques d'énergie de rupture ont été calculés et sont représentés sur la Figure 141 pour illustrer les performances des mèches de fibres. En effet, ce paramètre incorpore toutes les énergies mises en jeu pour les endommager et les rompre. L'allure globale de chacune des courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  est similaire à celles présentées au paragraphe IV.1.1.a. Les différences entre elles s'expliquent par les effets des conditions de vieillissement via les mécanismes d'endommagement et de rupture.

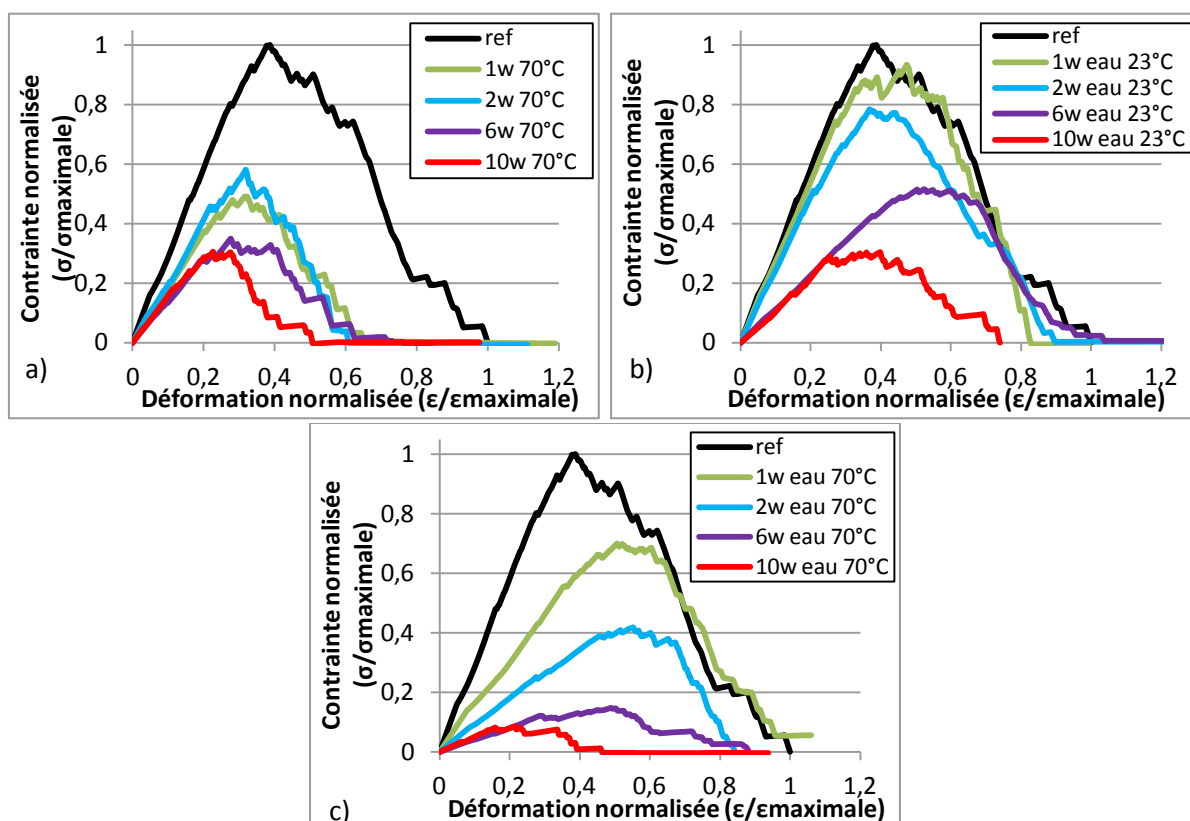


Figure 140 : Évolution de l'allure de la courbe de comportement  $\sigma$ - $\epsilon$  des mèches de fibres sollicitées par traction, en fonction du temps de vieillissement : en étuvage à 70°C (a) ; en immersion à 23°C (b) et en immersion à 70°C (c).

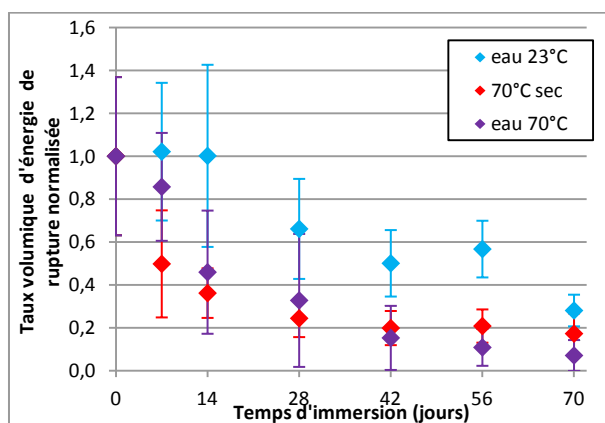


Figure 141 : Évolution du taux volumique d'énergie de rupture en fonction du temps de vieillissement en immersion dans de l'eau à 23°C (bleu) ou à 70°C (violet), et en étuvage à 70°C (rouge).

***Le vieillissement par étuvage à 70°C***

- conduit à la réduction drastique de l'ampleur de la courbe contrainte-déformation pour tous les temps d'exposition. La contrainte et la déformation sont diminuées en même temps
- le comportement mécanique (courbe de chargement) est le même pour un temps d'exposition d'une semaine ou deux semaines. En particulier la rigidité est la même mais notablement plus faible que celle de la mèche de référence. Ceci reflète la dégradation des interfaces entre les fibrilles de cellulose et la matrice amorphe au sein des fibres unitaires. La forte diminution de la contrainte à la rupture s'explique par les destructions localisées du tissu cortical, ce qui limite le transfert de contrainte entre les faisceaux. Les échantillons exposés pendant six ou dix semaines présentent la même raideur mais la déformation de l'échantillon exposé le plus longtemps est plus réduite.

Ces résultats indiquent une fragilisation croissante quand le temps de vieillissement est augmenté, du fait que la lamelle mitoyenne s'est dépolymérisée (rigidifiée) car n'étant plus thermiquement protégée par le tissu cortical éparpillé en de nombreux débris. La décroissance continue du taux d'énergie de rupture en fonction du temps de vieillissement thermique à 70°C sous air (Figure 141) témoigne du changement ductile-fragile dans le comportement de la mèche.

***Le vieillissement par immersion dans l'eau portée à 23°C***

Dès la première semaine de maintien, on remarque une augmentation notable de la déformation alors que la contrainte n'est pas affectée. Cette plus grande déformabilité traduit la plastification de la phase amorphe dans les fibres sous l'action de l'eau. A cela s'ajoute le ramollissement de l'écorce et la destruction de la lamelle mitoyenne quand le maintien est porté à deux semaines : le report de contrainte entre les fibres étant dégradé, la contrainte à rupture s'en ressent. Au bout de six semaines de vieillissement, la contrainte à rupture a diminué de moitié par rapport à la référence. Le lessivage continu participe à réduire la cohésion des faisceaux ; après dix semaines d'immersion la contrainte maximale et la déformation maximale représentent, respectivement, 1/3 et 3/4 des niveaux relevés dans les conditions de référence. La diminution de la raideur des mèches suit logiquement l'accroissement du temps d'immersion sauf qu'à partir de 6 semaines cette décroissance semble se stabiliser.

***Le vieillissement par immersion dans l'eau portée à 70°C***

En portant la température de l'eau à 70°C, l'accélération des phénomènes d'endommagement discutés ci-dessus conduit à une dégradation mécanique importante qui affecte surtout la contrainte maximale, la déformation ultime se situant toujours entre 3 et 4% sauf après un maintien au-delà de 10 semaines. Dans ce dernier cas, la mèche ne présente plus aucune tenue mécanique. L'effet de synergie entre la température et l'eau amène une fragilisation qui rend les mèches inaptées à toute utilisation dans des matériaux structuraux.

### IV.1.3.b. Évolution du module d'Young longitudinal

L'évolution de la rigidité des mèches de lin soumises aux trois différentes conditions de vieillissement est illustrée sur la Figure 142. On peut remarquer que l'influence du vieillissement thermique à 70°C sur le module longitudinal des mèches de lin est proche à celle du vieillissement hydrique à 23°C. En effet, en prenant en compte la dispersion de mesure, on constate que cette grandeur suit la même évolution en fonction du temps de vieillissement, c'est-à-dire, une diminution continue. La cinétique de dégradation a une allure semblable pour un vieillissement hydrique à 70°C, mais la décroissance est un peu plus prononcée.

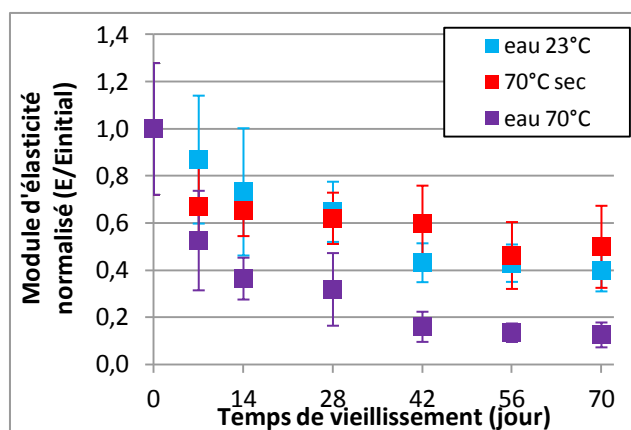


Figure 142 : Évolution du module d'Young longitudinal des mèches de fibres de lin (longueur de jauge  $l_0 = 20$  mm) sollicitées par traction monotone après avoir été soumises à différents temps de vieillissements.

Cette diminution de rigidité peut être assimilée à la dégradation de la matrice amorphe (constituée des hémicelluloses et des pectines) par les phénomènes d'hydrolyse et de dépolymérisation (ce qui augmente la mobilité des chaînes moléculaires [54], [100], [165], [240]).

En ce qui concerne l'influence de l'eau, Le Duigou et al. ont démontré par des mesures in situ dans un matériau lin/PLLA que le module de nano-indentation de la couche S2 des fibres de lin diminue linéairement en fonction de la quantité d'eau absorbée et de la quantité d'acides uroniques (présents dans l'hémicellulose) lessivés. Ils concluent que la dégradation des hémicelluloses participe fortement à la diminution de la rigidité et la résistance à rupture de la fibre.

De plus, comme nous l'avons montré auparavant par des analyses MEB, la lamelle mitoyenne est dégradée très rapidement avec la présence de l'eau et de manière plus lente avec la température. Il s'ensuit une décohésion plus ou moins forte des fibres entre elles, ce qui rend la structure globale plus souple.

Si les paramètres eau et température induisent des cinétiques semblables, leur couplage accentue les phénomènes de dégradation. En effet, la synergie résulte en une perte de masse après séchage (voir Figure 136) bien plus conséquente du fait de la dégradation de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire pour des temps courts ; de la paroi secondaire (couche S1 voire S2) pour des temps longs ; de la matrice amorphe tout au long du vieillissement.



### IV.1.3.c. Évolution des propriétés à rupture

La Figure 143 (a et b) présente, respectivement, l'évolution de la résistance à rupture (contrainte maximale) et de la déformation ultime en fonction du temps de vieillissement pour chaque condition. Les mécanismes de rupture proposés découlent des analyses par MEB. Les photographies des faciès de rupture sont présentées en Figure 144.

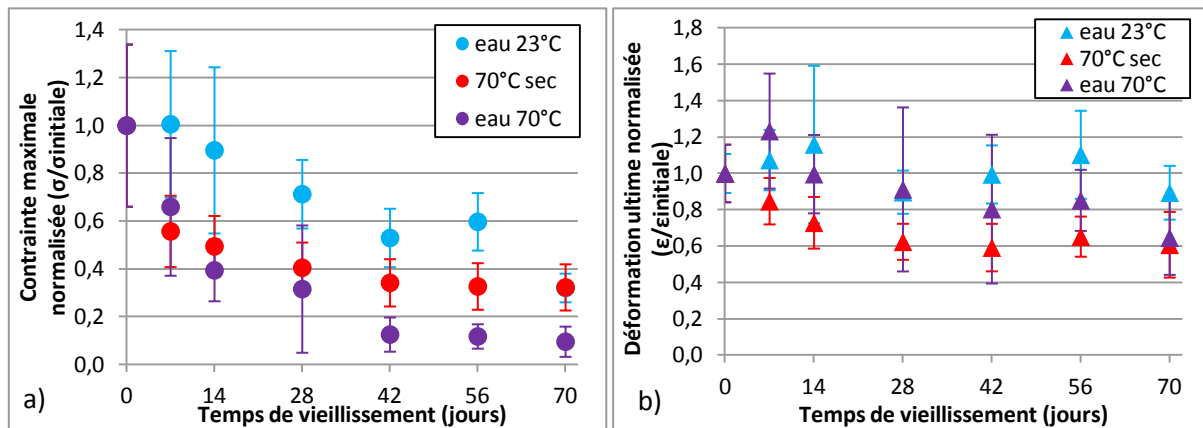


Figure 143 : Évolutions des propriétés à rupture des mèche de fibres de lin (longueur de jauge  $l_0 = 20$  mm) sollicitées par traction monotone après avoir été soumises à différents temps de vieillissements : contrainte maximale (a) ; déformation ultime (b).

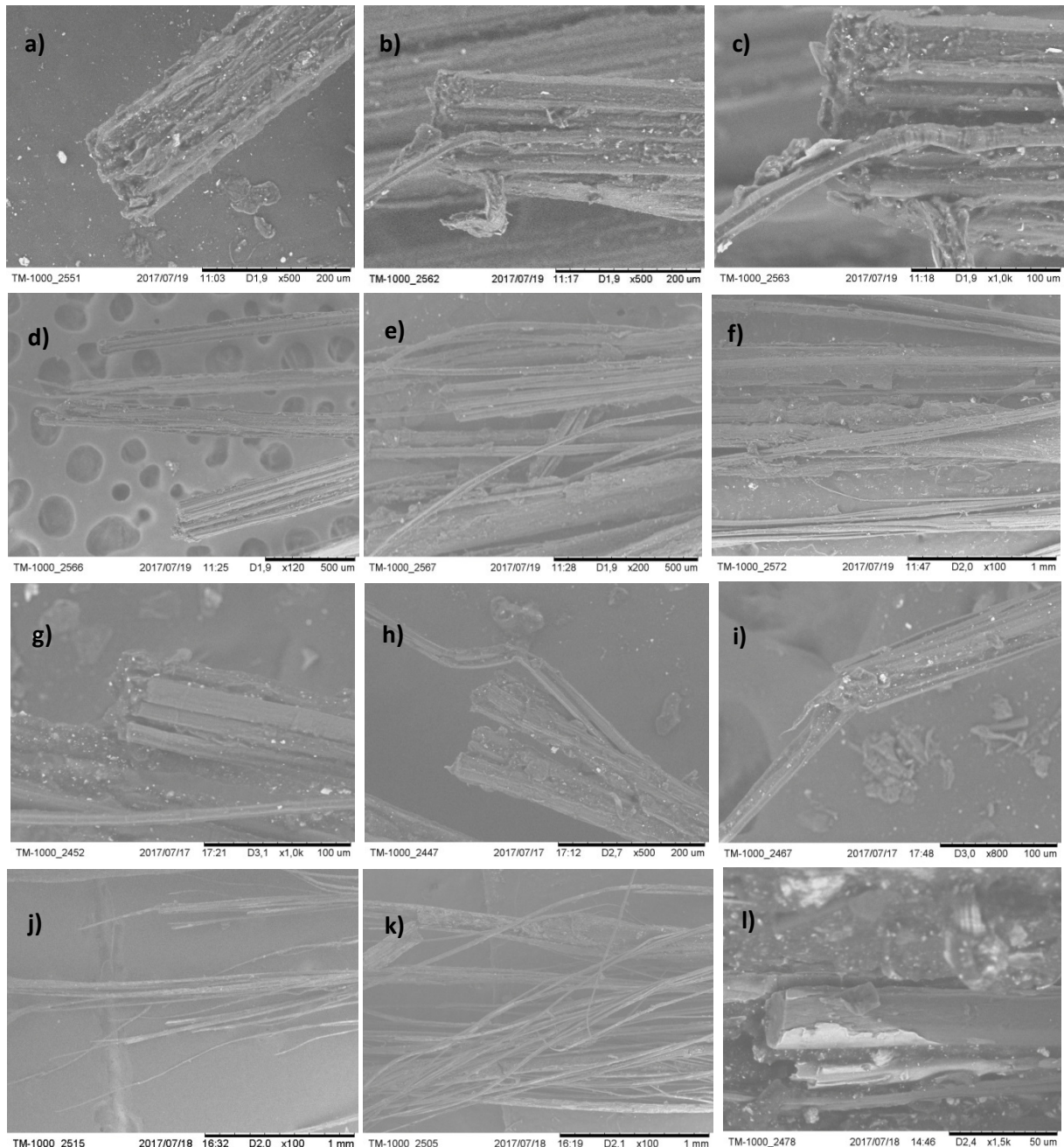
Tout d'abord, la dégradation de la lamelle mitoyenne, remarquée dès les premières semaines d'immersion à 23°C, n'affecte pas les propriétés à rupture des mèches. Cela peut s'expliquer par le fait qu'elle concerne une très faible épaisseur de la phase amorphe composée essentiellement de pectines aux faibles propriétés mécaniques.

Jusqu'à 2 semaines de vieillissement, les mécanismes de rupture sont semblables à ceux des mèches dans l'état de référence : rupture franche des faisceaux malgré la désolidarisation des fibres entre elles (voir Figure 144). Par contre, la déformation ultime croît au cours de l'immersion pendant 2 semaines d'immersion. Ce comportement est en accord avec la baisse de rigidité due à une augmentation de la mobilité moléculaire par dégradation de la matrice amorphe.

Au-delà de 2 semaines d'immersion, la dégradation de la paroi primaire est marquée par une forte diminution de la contrainte maximale. La rupture des faisceaux est alors partielle. La dégradation de la paroi primaire permet de stopper la propagation des fissures d'une fibre à l'autre et facilite leur glissement. En plus de cette dégradation, s'ajoute l'hydrolyse des composés de la matrice amorphe ainsi que la décohésion à l'interphase des parois cellulaires par gonflement différentiel. En effet l'architecture en couches concentriques va favoriser, lors de la prise en eau, l'instauration de fortes contraintes de cisaillement entre les parois pouvant détruire l'adhésion entre elles [51], [176].

Le couplage eau-température amène une dégradation de la résistance à rupture plus sévère pour les deux autres vieillissements. Cependant, on constate que son évolution suit la même cinétique que celle obtenue pour le vieillissement thermique jusqu'à 28 jours. La formation de défauts suite au traitement thermique semble prendre le dessus par rapport à la dégradation simultanée de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire (hydrolyse et lessivage).





**Figure 144 : Mécanismes de rupture des mèches de fibres de lin sollicitées par traction après différents temps de vieillissements : état de référence (a, b et c) ; 2 semaines (d, g et j) ; 6 semaines (e, h et k) ; 10 semaines (f, i et l) ; et différentes conditions de vieillissements : thermique à 70°C (d, e et f) ; vieillissements hydriques à 23°C (g, h et i) ou 70°C (j, k et l).**

Si l'évolution de la contrainte maximale semble être régie par la température en début de vieillissement (même abattement que le vieillissement thermique à 70°C), celle-ci est ensuite pilotée par la présence de l'eau. En effet, au-delà de 28 jours, l'endommagement partiel de la paroi secondaire (destruction de la couche S1 voire S2) accentue la perte de résistance jusqu'à un pseudo-plateau contrairement au vieillissement thermique. Il est important de noter que la résistance présente tout de même une diminution par rapport à l'initiale de 2%. Cette diminution est le résultat d'une dégradation continue et lente de la paroi secondaire (voir Figure 144).

L'évolution de la déformation ultime, montre une augmentation puis une diminution au-delà de 7 jours d'immersion. Cette augmentation peut s'expliquer par la forte décohésion des fibres entre elles

permettant ainsi de retarder la rupture complète (propagation des fissures amorcée), mais également par la dégradation de la matrice amorphe (diminution de la rigidité). Cette décohésion, combinée à la création de défauts, entraîne de multiples ruptures des fibres unitaires (voir Figure 144) marquées sur les courbes  $\sigma - \epsilon$  (voir Figure 140.c.) par une succession de petites ruptures sans diminution de contrainte (plateau). Au-delà de 7 jours d’immersion, la fragilité accrue des fibres occasionne une rupture de plus en plus précoce. La déformation à laquelle la première rupture intervient est de plus en plus faible en fonction du temps d’immersion.

#### IV.1.3.d. Lois de comportement

Dans le but d’analyser l’influence du lessivage des composés biochimiques sur l’évolution des propriétés mécaniques, nous avons entrepris d’étudier la relation entre les pertes de masse et les réductions des propriétés mécaniques. La Figure 145 présente, respectivement, la relation entre la rigidité et la contrainte maximale en fonction des pertes de masse mesurées après séchage.

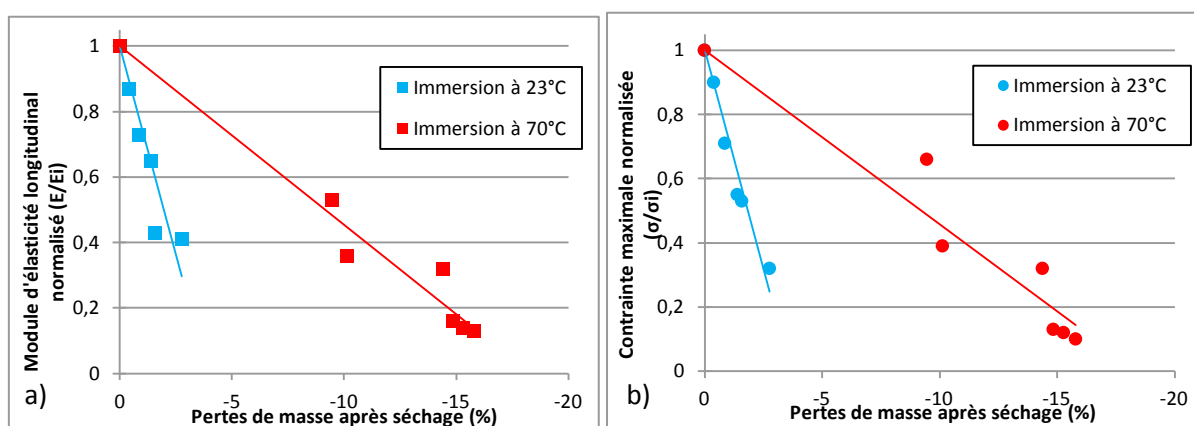


Figure 145 : Mise en évidence d’une relation linéaire entre les propriétés mécaniques et les pertes de masse mesurées après séchage pour une immersion dans de l’eau portée à 23°C (bleu) ou 70°C (rouge).

La dépendance du module d’élasticité longitudinal et de la contrainte maximale des mèches aux pertes de masse (Figure 145) souligne les rôles des phases amorphes dans le comportement mécanique des renforts végétaux. L’influence de la température d’immersion sur l’intensité du lessivage se traduit par des propriétés plus dégradées à 70°C. Ces résultats corroborent ceux de Le Duigou et al. qui ont reporté une décroissance linéaire du module de nano-indentation des fibres de lin en fonction de la quantité de composés lessivée provenant de la matrice amorphe [176].

Le résultat important à ce stade est que le module d’élasticité et la contrainte maximale des mèches de fibres peuvent être prédits simplement par des suivis gravimétriques.

#### IV.1.3.e. Influence de la longueur de jauge

Dans le but d’analyser l’influence du vieillissement de l’interface fibre/fibre sur la tenue mécanique des mèches, nous avons réitéré les essais de vieillissement en adoptant une longueur de jauge plus grande. Comme décrit supra, une taille de jauge de 50 mm sollicite d’avantage les interfaces fibre/fibre et les points de faiblesse des faisceaux qu’une longueur plus faible. En ce qui concerne la contrainte maximale en tension uniaxe, une différence entre ces deux jauges est considérable.

Pour une longueur de jauge  $l_0 = 50$  mm, l’évolution des propriétés mécaniques présente la même allure pour les trois conditions de vieillissement. En revanche, les abattements relevés sont différents. Nous avons alors fait le choix de ne présenter que l’évolution des propriétés mécaniques

après un vieillissement hydrique à 23°C (voir Figure 146). Cependant, les résultats obtenus pour chaque condition de vieillissement sont répertoriés dans le Tableau 10.

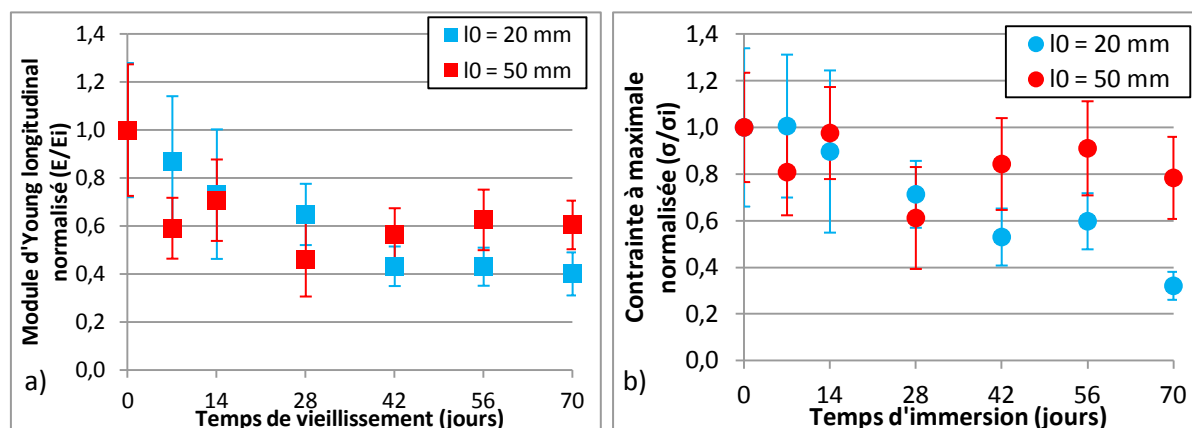


Figure 146 : Influence de la longueur de jauge sur l'évolution des propriétés mécaniques des mèches de fibres de lin en immersion dans de l'eau portée à 23°C : module d'élasticité longitudinal (a) ; contrainte maximale (b).

Propriétés mécaniques	Longueur de jauge	Conditions de vieillissement	État de référence	7 jours	14 jours	42 jours	70 jours
Module d'élasticité longitudinal normalisé $E/E_{initial}$	20 mm	23°C eau	1,00±0,28	0,87±0,27	0,73±0,27	0,43±0,08	0,4±0,09
		70°C sec	1,00±0,28	0,67±0,17	0,66±0,11	0,60±0,16	0,50±0,17
		70°C eau	1,00±0,28	0,53±0,22	0,36±0,09	0,16±0,06	0,12±0,05
	50 mm	23°C eau	1,00±0,27	0,59±0,13	0,71±0,17	0,57±0,11	0,60±0,10
		70°C sec	1,00±0,27	0,58±0,22	0,53±0,23	0,69±0,08	0,58±0,10
		70°C eau	1,00±0,27	0,58±0,20	0,65±0,18	0,64±0,18	0,72±0,28
Contrainte maximale normalisée $\sigma/\sigma_{initiale}$	20 mm	23°C eau	1,00±0,34	1,01±0,31	0,90±0,35	0,53±0,12	0,32±0,06
		70°C sec	1,00±0,34	0,56±0,15	0,50±0,13	0,34±0,10	0,32±0,10
		70°C eau	1,00±0,34	0,66±0,28	0,40±0,13	0,13±0,07	0,10±0,06
	50 mm	23°C eau	1,00±0,23	0,81±0,18	0,98±0,20	0,84±0,20	0,78±0,18
		70°C sec	1,00±0,23	0,51±0,25	0,63±0,24	0,58±0,17	0,51±0,15
		70°C eau	1,00±0,23	0,80±0,28	0,84±0,25	0,60±0,19	0,66±0,18
Déformation ultime normalisée $\epsilon/\epsilon_{initiale}$	20 mm	23°C eau	1,00±0,16	1,25±0,21	1,27±0,24	1,20±0,28	0,81±0,16
		70°C sec	1,00±0,16	0,82±0,13	0,82±0,14	0,64±0,13	0,71±0,18
		70°C eau	1,00±0,16	1,44±0,32	1,10±0,22	1,00±0,40	0,61±0,20
	50 mm	23°C eau	1,00±0,16	1,10±0,18	1,28±0,20	1,32±0,19	1,12±0,24
		70°C sec	1,00±0,16	0,65±0,26	1,00±0,21	0,75±0,16	0,69±0,19
		70°C eau	1,00±0,16	1,32±0,30	1,13±0,31	0,91±0,16	0,90±0,26

Tableau 10 : Valeurs des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement : mise en évidence de l'influence des conditions de vieillissement et de la longueur de jauge utilisée.

Avec une longueur de jauge de 20 mm, le module d'Young décroît en fonction du temps d'immersion, de la valeur initiale pour atteindre un niveau plateau à 0,4% au bout de 42 jours. Avec une jauge de 50 mm, il décroît d'une valeur initiale pour présenter une valeur plateau à 0,6% au bout de 7 jours de maintien. Cette différence de comportement peut être expliquée en se rappelant que pour une jauge de 50 mm, seulement 78% des fibres sont tenues d'un bout à l'autre dans les mors alors que cette proportion est de 93% pour une jauge de 20 mm. La forte décroissance du module de Young au bout de 7 jours s'explique par le grand nombre de liaisons fibre/fibre de faible résistance et facilement hydrolysables dans le cas de la jauge de 50 mm.

Pour une longueur de jauge de 50 mm, la contrainte maximale ne semble pas dépendre du temps d'immersion. Cela peut s'expliquer si l'on admet que la longueur de jauge est telle qu'une uniformité

de la densité de défauts critique est atteinte. Par contre, avec une longueur de jauge de 20 mm, on observe une décroissance de la contrainte maximale en fonction du temps d'immersion. Cela signifie que la répartition des défauts dans la fibre est modifiée pendant le maintien pour atteindre une densité critique au bout de 42 jours environ, et donc une valeur de contrainte maximale similaire à celle relevée pour la jauge de 50 mm.

Dans le but de corréliser les vieillissements accélérés avec le vieillissement naturel, il sera plus judicieux de poursuivre l'étude avec une longueur de jauge faible (20 mm). En effet, pour cette longueur de jauge, les mécanismes d'endommagement pris en considération se portent davantage sur les fibres que sur les interfaces fibre/fibre. De plus, l'évolution des propriétés mécaniques en tension est plus marquée. Par ailleurs, Barbulée [7] souligne que les fibres au sein du composite sont sollicitées mécaniquement sur de faibles distances. Il est donc préférable d'utiliser une longueur de jauge faible afin de se rapprocher du comportement des fibres au sein du composite.

#### IV.1.4. Corrélation entre les différents vieillissements hydriques

L'étude du vieillissement hydrique des mèches de lin, pour une longueur de jauge de 20 mm, a fait ressortir que l'abaissement des propriétés mécaniques est dû essentiellement à la dégradation des composés biochimiques par la présence de molécules d'eau (hydrolyse). La dégradation se manifeste par la destruction des parois cellulaires, la fragilisation des fibres et l'apparition de défauts. L'élévation de la température augmente la sévérité du vieillissement. Elle accélère et accentue ces phénomènes de dégradation. De plus, il s'avère que l'évolution des propriétés mécaniques en traction (module d'élasticité longitudinal et contrainte maximale) présente une allure semblable à celles des pertes de masse après séchage (voir Figure 145).

Les résultats des analyses entreprises ont fait ressortir que les phénomènes de vieillissement relevés après 70 jours en immersion à 23°C étaient semblables à ceux observés après seulement 7 à 14 jours d'immersion à 70°C ( $\approx 10$  jours). Cette similitude est vraie pour les mécanismes de dégradation et de rupture mais aussi pour l'abaissement des propriétés mécaniques, c'est-à-dire :

- dégradation de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire + apparition de défauts conséquents ;
- rupture fragile des fibres unitaires désolidarisées, destruction des faisceaux ;
- pertes de 61% du module longitudinal et de 65% de la contrainte maximale.

Cette correspondance entre les deux conditions de vieillissement permet d'élaborer une équivalence temps-température *via* la loi d'Arrhenius. Adapté à notre étude, le principe de cette loi phénoménologique serait qu'une même dégradation,  $D$ , relevée à la température  $T_{ref}$  au bout d'un temps  $t$  pourra être obtenue par l'élévation de la température à un niveau  $T$  associée à une sollicitation pendant le temps  $t/a_T$  [241], [242].

$$D(T_r, t) = D\left(T, \frac{t}{a_T}\right) \quad (\text{Equation 17})$$

Il est donc possible, à partir d'une série d'essais menés à différentes températures, d'obtenir une courbe unique dite « courbe maitresse » associée à la température de référence. L'obtention de cette courbe se fait par des glissements successifs des courbes établies aux différentes températures, en insérant donc un facteur multiplicatif  $a_T$  (voir Equation 18) afin qu'elles extrapolent la courbe de référence ( $a_T = 1$ ) (voir Figure 147). Si la loi d'Arrhenius est appliquée, le logarithme des facteurs  $a_T$  en

fonction de l'inverse de la température (en Kelvin) donne une droite dont le coefficient directeur est l'énergie d'activation  $E_a$ .

$$a_T = \exp\left[-\frac{E_a}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (\text{Equation 18})$$

Avec : T la température d'intérêt(K) ;  $T_{ref}$  = la température de référence (K) ; R la constante des gaz parfaits (= 8,134 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) ;  $E_a$  l'énergie d'activation (J.mol<sup>-1</sup>).

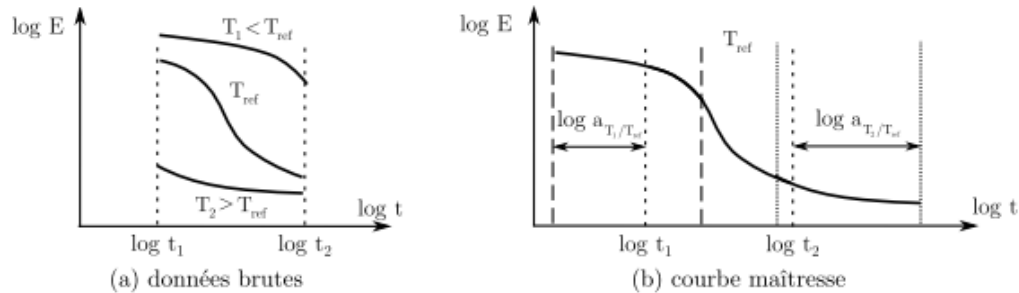


Figure147 : Illustration du principe d'équivalence temps-température : données brutes (a) ; courbe maîtresse (b) [241].

L'interprétation de nos résultats par l'approche d'Arrhenius est illustrée sur la Figure 148. Elle présente, en échelle log – log, les valeurs normalisée de la rigidité (a), de la contrainte maximale (c) et des pertes de masse après séchage (e) en fonction du temps avant (symboles bleu et rouge) et après (symbole jaune) application du coefficient multiplicatif aux abscisses des données de vieillissement hydrique à 70°C. Les courbes maîtresses associées présentent la rigidité (Figure 148.b.), la contrainte maximale (Figure 148.d.) et les pertes de masse après séchage (Figure 148.e.) en fonction du temps de vieillissement.

Les coefficients multiplicatifs  $a_T$  appliqués afin d'assurer l'extrapolation dépendent de la propriété examinée.

On remarque que la valeur des coefficients multiplicatifs  $a_T$  diffère d'une propriété à l'autre. Ceci s'explique par le fait que les mécanismes d'endommagements ne sont pas les mêmes d'une propriété à l'autre. La résistance à rupture est non-seulement tributaire de la dégradation hydrolytique, tout comme la rigidité, mais aussi de l'apparition des défauts. La résistance à rupture est plus rapidement affectée par les mécanismes d'endommagement mis en jeu que ne l'est la rigidité.

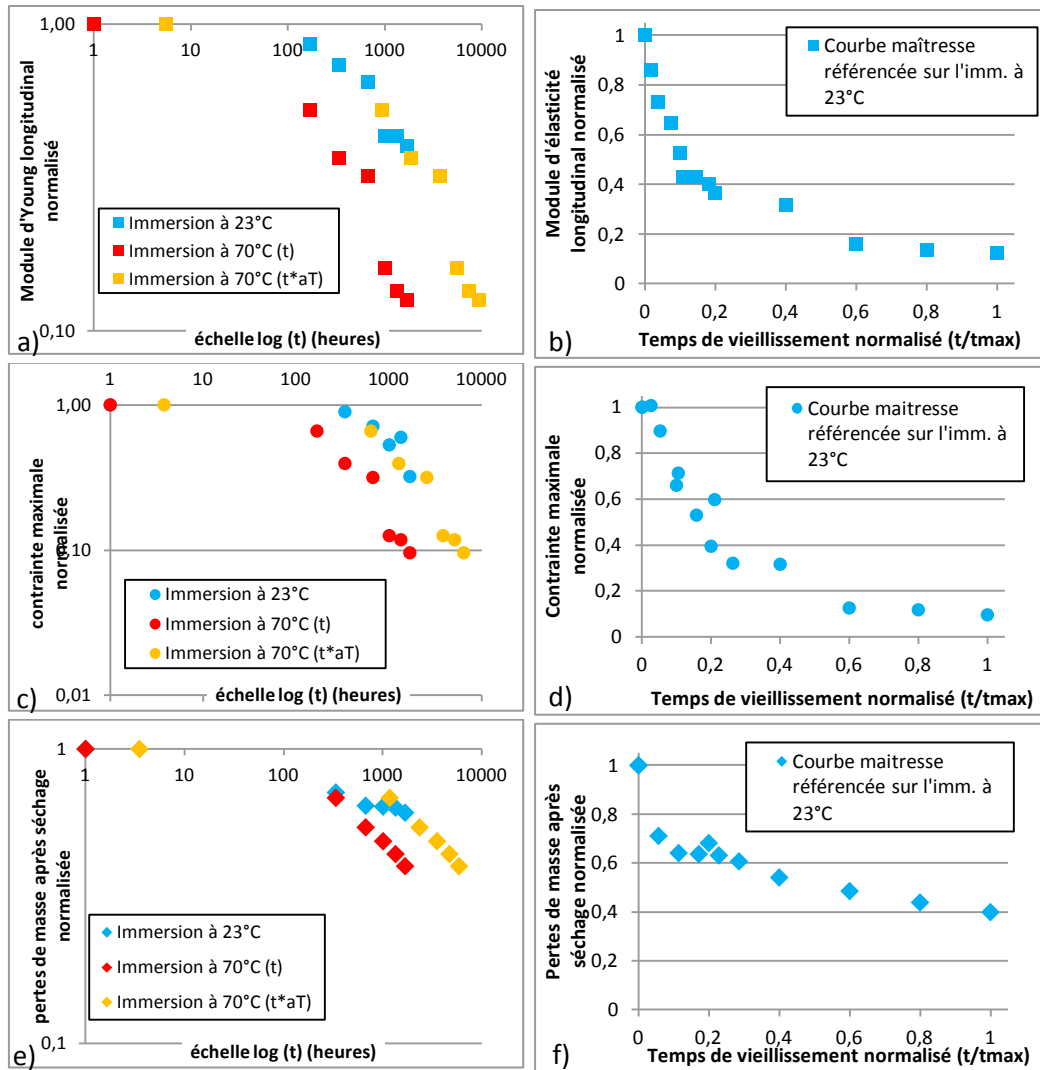


Figure 148 : Mise en place d’une équivalence temps-température pour des mèches de fibres de lin : module d’élasticité longitudinal (a et b) ; contrainte maximale (c et d) ; pertes de masse après séchage (d et e).

Cette observation est très intéressante puisqu’elle met en évidence l’importance du choix des performances visées (rigidité ou résistance à rupture, par exemple) quant à la durabilité des fibres au sein d’une structure. D’une approche conservatrice, la contrainte maximale est la plus contraignante. Le suivi de cette grandeur peut alors être une bonne solution car elle permettrait de prendre en compte le cas le plus critique. Cependant, avant de choisir les paramètres les plus pertinents concernant la durabilité des fibres, il est important d’étudier tout d’abord, dans quelles mesures les mécanismes d’endommagement déterminés par les essais de vieillissement accéléré sont représentatifs du vieillissement naturel.



**Ce que l'on retient**

L'étude du vieillissement accéléré des mèches de fibres de lin dans différentes conditions hydrothermiques a permis d'identifier les mécanismes d'endommagement en jeu :

- La **présence de l'eau** promeut la **destruction rapide des parois cellulaires** riches en pectines, du fait de leur forte sensibilité à l'**hydrolyse**. L'**élévation** de la **température** de l'eau étend la **dégradation** de la fibre à la **couche S1, voire S2**. L'**abaissement des propriétés mécaniques** est corrélé aux **pertes de masse** par lessivage des constituants de la phase amorphe de la fibre et de la lamelle mitoyenne, selon une **relation linéaire** dépendante de la température d'immersion.
- Les **vieillissements hydriques** et **thermiques** génèrent des **gonflements** ou des **retraits différentiels** entre les parois cellulaires, ce qui induit des **contraintes de cisaillements** à l'origine de **microfissures** et de **dislocation** par effet de cristallisation/décristallisation des zones amorphes de la cellulose.
- La nature des endommagements des mèches sous tension uniaxe dépend de la longueur de jauge. L'**augmentation** du **nombre de défauts** par élévation de la longueur de jauge ( $l_0 = 50$  mm) a mis en évidence que le nombre de défauts, pour  $l_0 = 20$  mm, atteint une **valeur critique** à partir de **42 jours**, au-delà duquel **les propriétés à rupture restent constantes**.

Les mécanismes de dégradation des parois cellulaires des fibres soumises aux différents vieillissements sont présentés ci-dessous :

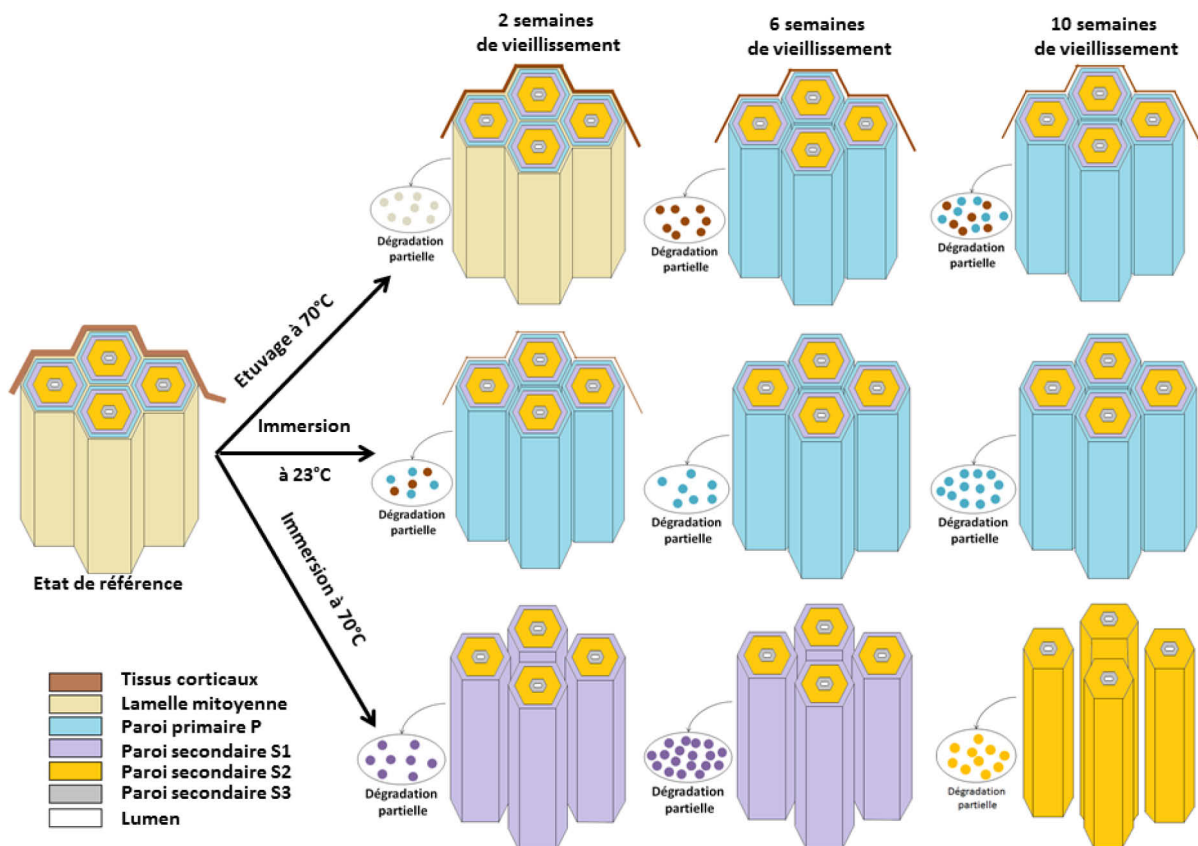


Figure 149 : Mécanismes de dégradation des parois cellulaires des fibres de lin soumises à différents vieillissements : vieillissement thermique à 70°C et vieillissement par immersion à 23°C ou 70°C.



Les **mécanismes de dégradation** et **l'abaissement des propriétés mécaniques** relevés suite au vieillissement par immersion dans l'eau à **23°C** pendant **70 jours** sont bien corrélés au maintien à **70°C** pendant **7 jours**. Cette similitude a conduit à la mise en place d'une courbe maîtresse référencée sur l'immersion à 23°C dont **l'échelle de temps** est désormais plus étendue.

Le facteur  $a_T$  utilisé pour l'établissement de la courbe maîtresse du module diffère de ceux de la contrainte maximale ou des pertes de masse. Ceci tient à la nature des mécanismes incriminés. Ce constat signifie qu'il est primordial de vérifier la représentativité des mécanismes d'endommagement identifiés en vieillissement accéléré vis-à-vis du vieillissement naturel.

### ***Ouvertures***

L'étude de l'influence de la longueur de jauge a démontré qu'il était plus intéressant de procéder avec une longueur de jauge faible car l'évolution des propriétés est alors plus marquée. Par ailleurs, cette configuration est assez représentative de la distance de travail d'un roving au sein d'un composite.

Par la suite, nous étudierons l'influence du vieillissement naturel sur les propriétés des mèches afin de rechercher, dans un premier temps, des corrélations avec les vieillissements accélérés explorés ci-dessus. Ensuite, le vieillissement de composites incorporant ces mèches sera étudié.

## IV.2. Vieillissement accéléré du polymère massif polyester insaturé

Le polymère massif a été soumis à deux conditions de vieillissement hydrique par immersion dans de l'eau distillée portée à 23°C ou 70°C. Comme dans le cas des mèches de lin, un lot d'échantillons (10 échantillons) est prélevé toutes les deux semaines sur un temps maximal d'immersion de 70 jours pour différentes caractérisations. A chaque échéance, nous procédons à une caractérisation mécanique sur 5 échantillons dès la sortie du bain, et aussi sur 5 échantillons après un séchage jusqu'à l'équilibre.

### IV.2.1. Aspect visuel

Une première caractérisation du vieillissement consiste en une observation visuelle. La Figure 150 présente l'aspect du matériau en fonction du temps des conditions de vieillissement.

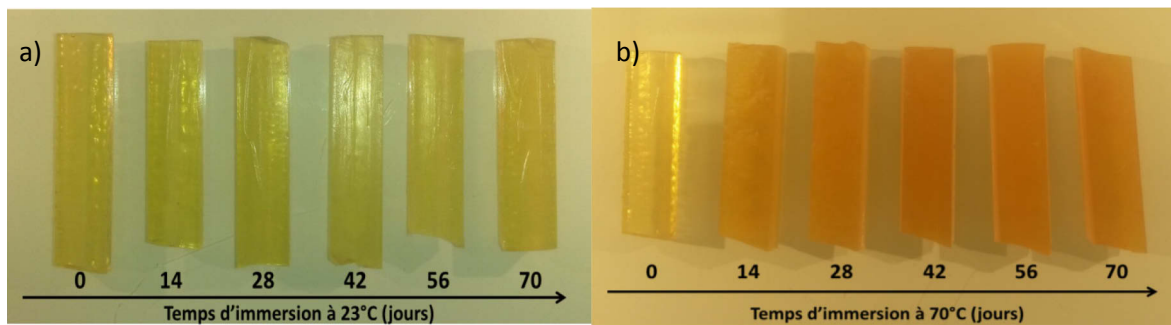


Figure 150 : Aspect visuel du polymère massif après avoir été conditionné dans de l'eau distillée portée à 23°C (a) et à 70°C (b) pendant différents temps d'immersion.

L'immersion dans l'eau aux différents temps à 23°C ne change pas notablement l'aspect visuel (couleur) du matériau. En revanche, l'élévation de la température du bain d'immersion entraîne un changement brutal de la couleur du matériau, et ce dès le début d'immersion. Le matériau présente une couleur orange de plus en plus marquée et un aspect qui s'opacifie quand le temps d'immersion est augmenté. Ce changement de couleur est très fréquemment observé lorsque ces matériaux sont soumis aux conditions naturelles ou à des vieillissements accélérés en cabine UV (voir paragraphe IV.3.2.a.). En effet, différents auteurs, tels que Jia et al. [243], Sampers et al. [188] et Zhao et al. [244] ont noté un changement de couleur de la surface de résines polyester insaturé réticulées par photo-dégradation. Ce changement de couleur peut être accompagné, à long terme, de microfissures en surface.

Cependant, dans notre cas, l'état de surface, à l'œil nu, ne semble pas être dégradée quelle que soit la durée d'immersion et la température du bain.

Dans la suite du texte nous utiliserons la notation V pour désigner les échantillons seulement vieillis et VS ceux séchés après un vieillissement.

### IV.2.2. Évolution des propriétés mécaniques

#### IV.2.2.a. Courbes $\sigma$ - $\epsilon$

La réponse du matériau polymère massif à la sollicitation mécanique par essai de traction uniaxe est représentée sur la Figure 151, en fonction du temps de vieillissement pour chaque température et condition de vieillissement étudiées.

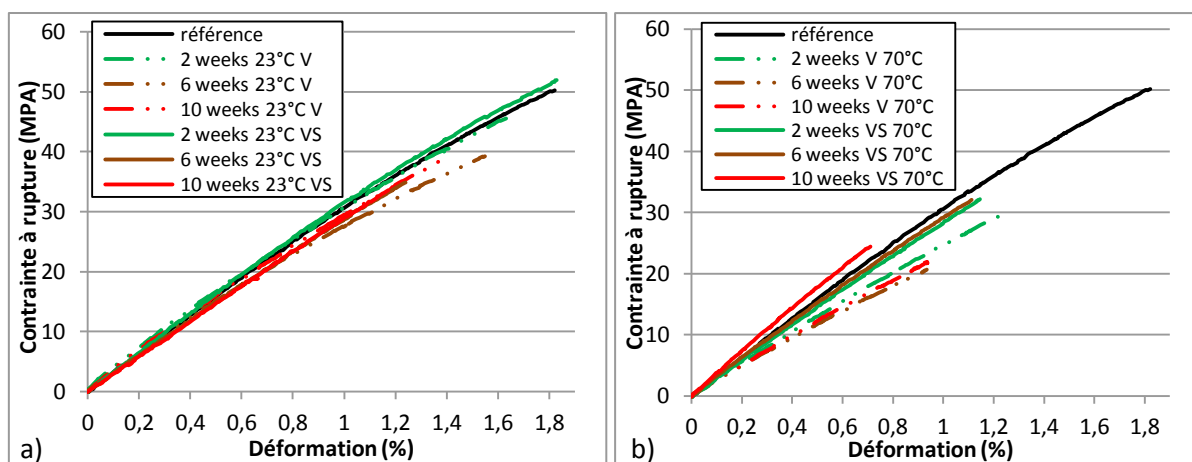


Figure 151 : Allures des courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  du polymère massif obtenues par essai de traction uniaxe, dès la sortie du bain d'immersion (V) et après séchage jusqu'à l'équilibre (VS), en fonction du temps de vieillissement : immersion dans l'eau portée à 23°C (a) ; immersion à 70°C (b).

Tout d'abord, on remarque que le polymère massif, dans l'état de référence ou vieilli pendant deux semaines en immersion à 23°C puis séché, présente un comportement de type fragile avec une légère non-linéarité.

On remarque également que le vieillissement contribue à accentuer ce caractère fragile (réduction de la contrainte et de la déformation à rupture). Cette fragilité diminue pour les échantillons séchés quand la température d'immersion est augmentée (70°C), alors qu'elle persiste pour les échantillons VS. Ceci suggère une plastification du matériau vieilli à 70°C. Ce phénomène est réversible puisqu'après séchage, les courbes sont superposables sur celle de référence. Il s'agit donc d'un vieillissement physique.

#### IV.2.2.b. Module d'élasticité longitudinal

La Figure 152 représente l'évolution du module d'élasticité du polymère massif après immersion aux deux températures étudiées. Pour une meilleure compréhension, la prise en eau est également représentée en fonction du temps d'immersion.

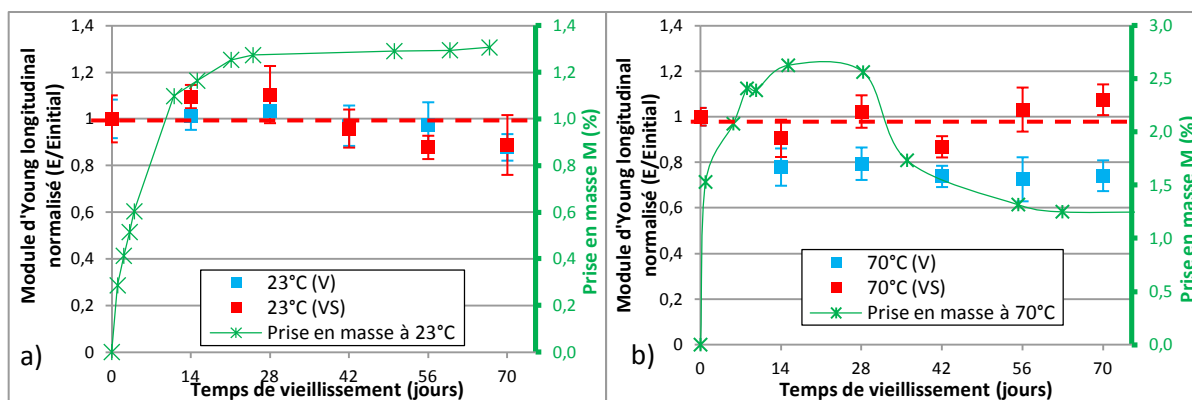


Figure 152 : Évolution du module d'élasticité du polymère massif en fonction du temps de vieillissement en immersion dans l'eau à 23°C (a) ou à 70°C (b), dès la sortie du bain d'immersion (V) et après séchage jusqu'à l'équilibre de la masse (VS).

En immersion dans l'eau à 23°C, le module est peu affecté par l'insertion des molécules d'eau (Figure 152.a.). La légère augmentation d'environ 8% observée en début de vieillissement est en accord avec la littérature [197], elle est associée au lessivage des résidus de monomères par l'eau dont le rôle

plastifiant est moins prononcé. On constate par la suite une légère baisse d'environ 12%. On ne note pas de différence entre les échantillons humides ou séchés.

L'augmentation de la température accentue l'insertion des molécules d'eau et leur rôle de plastifiant (Figure 152.b.). Une diminution de la rigidité d'environ 25% est relevée dès les 14 premiers jours d'immersion, temps pour lequel le matériau a atteint la saturation en eau.

Le fait de sécher les matériaux après vieillissement (VS) permet de vérifier l'hypothèse de la plastification par l'eau. Après séchage, le module recouvre la totalité de sa valeur initiale. Cette stabilité, vérifiée après une immersion à 70°C pendant 70 jours puis un séchage, permet de conclure que le module recouvre également sa valeur initiale après une immersion de 70 jours à 23°C.

#### IV.2.2.c. Propriétés à rupture

L'évolution des propriétés à rupture (contrainte et déformation) met en évidence la fragilisation du polymère au cours du vieillissement et ce, quelle que soit la température d'immersion (voir Figure 153.a et b). A titre d'exemple, les résultats de caractérisation mécanique après vieillissement et séchage sont présentés ci-après ainsi que les pertes de masse correspondantes.

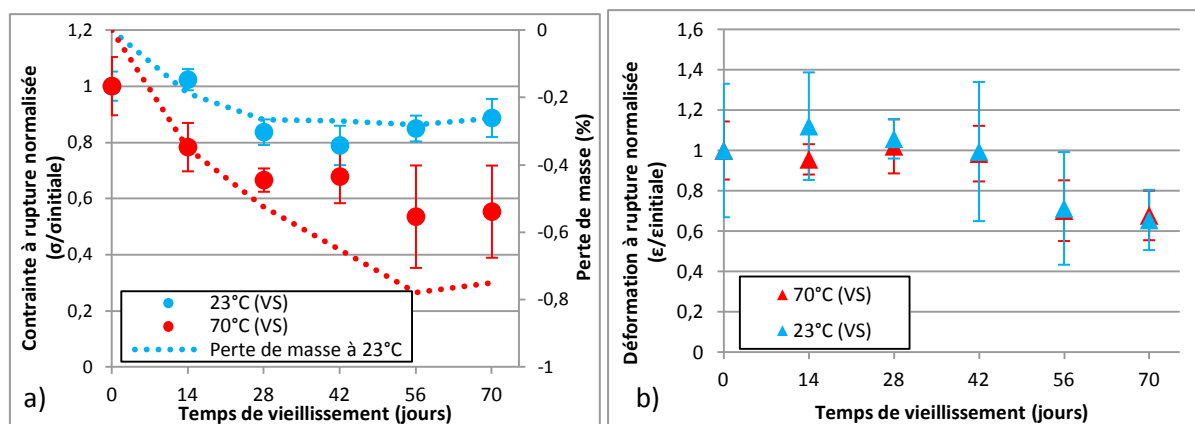


Figure 153 : Évolution des propriétés mécaniques à rupture du polymère massif en fonction du temps d'immersion dans de l'eau portée à 23°C ou 70°C : contrainte à rupture (a) et déformation à rupture (b).

La résistance à rupture des échantillons VS conditionnés à 23°C est maintenue pendant les 14 premiers jours de vieillissement, mais elle décroît vers un niveau plateau (perte d'environ 15%) au-delà de 28 jours. Un niveau plateau correspondant à une perte de 45% est également relevé après 56 jours de maintien à 70°C, mais la décroissance débute dès les premiers jours de vieillissement. P

Pour ces deux séries d'échantillons les profils des pertes de masse en fonction du temps d'immersion sont identiques à ceux correspondants aux contraintes à rupture (voir Figure 154.a.). La représentation de la contrainte à rupture en fonction des pertes de masse met en évidence l'effet dommageable de la température d'immersion : la résistance mécanique décroît linéairement quand les pertes en masse augmentent (voir Figure 154.a.). Le module des échantillons VS ne dépendant pas du temps de vieillissement (voir Figure 154.b.), on peut en conclure que les pertes de masse résultent de l'hydrolyse des chaînes pendantes qui ne participent pas à la raideur du réseau tridimensionnel. La bibliographie reporte que l'hydrolyse des fonctions ester favorise l'apparition de fissures et de cavités par endommagement osmotique. A l'œil nu, nous avons effectivement relevé la présence de défauts ressemblant à des cavités, qui sont apparus à après environ 150 jours d'immersion à 70°C (voir Figure 154.b.).

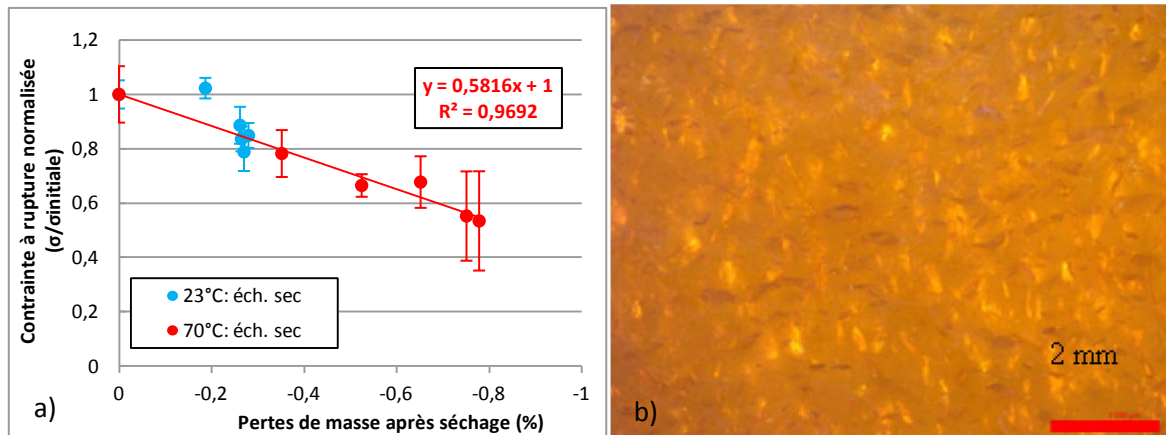


Figure 154 : Mise en évidence d'une relation entre les pertes de masse après séchage et l'évolution de la résistance à rupture du polymère massif suite à une immersion à 23°C et 70°C (a) et des cavités après 150 jours d'immersion à 70°C (b).

### Ce que l'on retient

Les résultats des vieillissements hydrothermiques mis en place pour étudier le comportement du polymère massif révèlent différents points intéressants :

- **En immersion à 23°C**, la rigidité n'est pas affectée par la présence de l'eau. Il n'y a pas de différence entre le polymère massif dans l'état initial, dans l'état vieilli humide (V) ou dans l'état vieilli puis séché (VS) ;
- **En immersion à 70°C** survient la **plastification du matériau** ; les pertes de masse peuvent atteindre **0,75%**. Le **module d'élasticité est totalement recouvré** suite au séchage, mais les propriétés de rupture diminuent irrémédiablement ;
- On note une **perte définitive** d'environ **15%** de la **résistance à rupture** après **14 jours d'immersion à 23°C** et **45%** au-delà de **56 jours d'immersion à 70°C** (**hydrolyse des chaînes pendantes** (fonctions ester) qui n'affecte pas la rigidité du polymère) ;
- **En immersion à 70°C**, l'abattement de la contrainte à rupture est linéairement corrélé aux **pertes de masses** ;
- Après environ **150 jours d'immersion à 70°C** : apparition de **cavités (endommagements osmotiques)**.

### Ouvertures

Ces résultats valident notre choix d'utiliser ce polyester insaturé afin de minimiser la prise en eau et les mécanismes d'endommagement afférant. La température d'immersion a été choisie en rapport avec la Tg du polymère ( $T^{\circ}\text{C} = T_g - 20^{\circ}\text{C}$ ).

Cependant, qu'en est-il des propriétés mécaniques lorsque le polymère massif est confronté à des conditions naturelles de vieillissement dont les paramètres peuvent rapidement varier, sans compter l'influence des UV ?

De même, comment le polymère massif va-t-il se comporter en vieillissement hydrothermique lorsqu'il sera associé aux fibres de lin dont le caractère hygrophile est bien supérieur ?

### IV.3. Vieillissement naturel

Les mèches de fibres de lin ainsi que le polymère massif sous forme de plaques ont été exposés aux conditions naturelles pendant deux ans sur le toit de l'entreprise. Les conditions climatiques qui ont prévalu pendant la durée d'exposition sur le toit sont représentées sur la Figure 63 du chapitre II, paragraphe II.2.3.a.2. Nous procédons ici à l'identification des mécanismes d'endommagement propres à chacune de ces matériaux constituant et proposons des corrélations avec ceux déterminés précédemment en vieillissement accéléré.

#### IV.3.1. Les mèches de fibres de lin

##### IV.3.1.a. Mécanismes de dégradation des faisceaux

###### IV.3.1.a.1. Aspect visuel

La première observation est le blanchiment de plus en plus prononcé des fibres (voir Figure 155). Ce blanchiment est dû à la photo-oxydation de la lignine par les UV qui, par dégradation, va libérer des groupes carbonyles augmentant ainsi la concentration des groupes chromophores, responsables du changement de couleur [239].

Le deuxième aspect que l'on peut noter est la décohésion des fibres de plus en plus prononcée jusqu'à 12 mois de vieillissement. Après 12 mois de vieillissement, les fibres présentent un aspect semblable au coton : elles paraissent très fines et souples. Cependant, on remarque tout de même que les fibres sont davantage collées entre elles avec le temps de vieillissement, formant des gros fils. Cela peut s'expliquer en considérant que sous l'action de l'eau de pluie, les pectines ont pu coller les fibres entre elles.

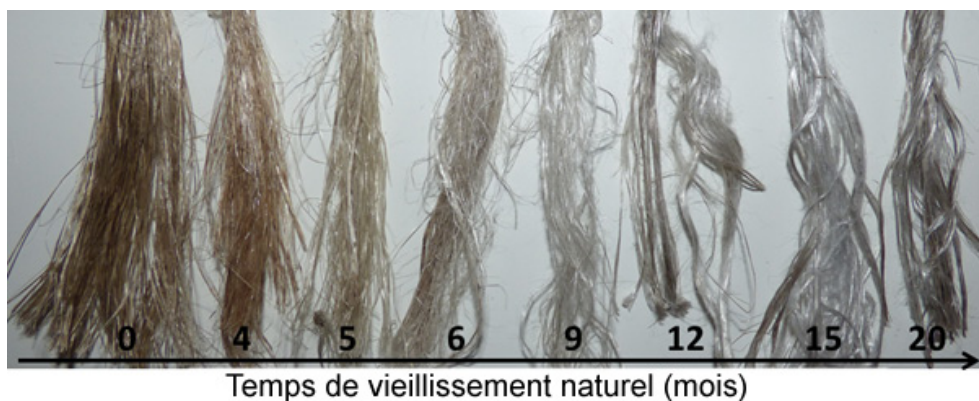
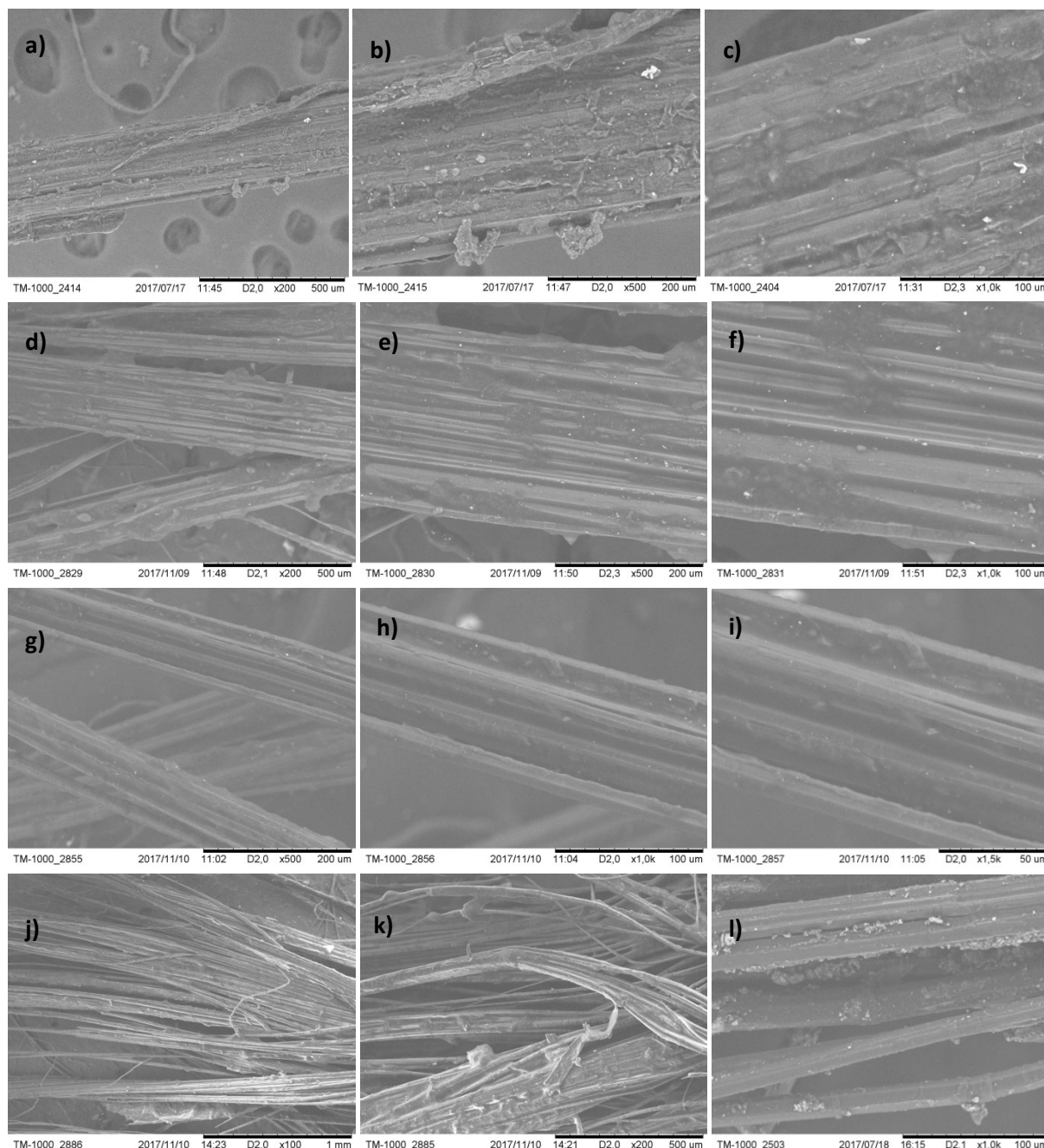


Figure 155 : Aspect visuel des mèches de fibres de lin après différents temps d'exposition aux conditions naturelles.

###### IV.3.1.a.2. Morphologie/structure

De la même manière que pour les vieillissements accélérés, l'état de surface des mèches de fibres de lin a été analysé par MEB dans le but d'identifier les endommagements. Les photos MEB les plus représentatives des endommagements observés sont présentées sur la Figure 156.





**Figure 156 : Évolution de l'état de surface des mèches de fibres de lin soumises à un vieillissement naturel selon différents temps d'exposition : état de référence (a, b et c) ; 4 mois (d, e et f) ; 6 mois (g, h et i) ; 12 mois (j, k et l).**

Après 4 mois de vieillissement, quelques faisceaux restent encore collés (Figure 156.d.). Cependant, un début de dégradation de la lamelle mitoyenne a tout de même été décelé en certains endroits.

Ce n'est qu'après 6 mois de vieillissement que l'on commence à observer la division des faisceaux en sous-faisceaux. La dégradation de la lamelle mitoyenne et des tissus corticaux devient marquante (Figure 156.g, h et i.). La dégradation de l'écorce laisse apparaître les fibres unitaires bien désolidarisées : la destruction de lamelle mitoyenne est très avancée au bout de 12 mois d'exposition (Figure 156.j, k et l.). Au-delà de 12 mois de vieillissement (jusqu'à 20 mois), on ne constate pas d'évolution de l'état de surface.

La corrélation entre les vieillissements accélérés et naturel révèle que les endommagements notés après 12 mois de vieillissement naturel sont similaires à ceux observés après 6 semaines d'immersion



à 23°C ou 10 semaines de vieillissement thermique à 70°C. Pour de telles durées de vieillissement naturel, celui en immersion à 70°C apparaît trop sévère puisque 7 jours de vieillissement suffisent pour atteindre un stade de dégradation plus avancé que 20 mois de vieillissement naturel. Cependant, les mécanismes semblent être les mêmes pour ces deux vieillissements quoique les cinétiques soient différentes.

L'étude bibliographique et nos résultats s'accordent sur le fait que la dégradation des fibres de lin n'est pas dépendante de la quantité d'eau absorbée, mais du temps et de la température d'immersion. Ayant démontré que les mécanismes d'endommagement sont identiques entre un vieillissement accéléré et vieillissement naturel, la question est de déterminer quelle durée d'exposition il faudrait appliquer en vieillissement naturel pour reproduire une sévérité de l'endommagement équivalente à 7 jours d'immersion à 70°C.

#### IV.3.1.b. Corrélation entre propriétés mécaniques et mécanismes de dégradation

##### IV.3.1.b.1. Évolution des courbes $\sigma$ - $\epsilon$

L'influence du temps d'exposition au vieillissement naturel sur l'allure des courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  est présentée sur la Figure 157. Les propriétés à rupture sont affectées dès 4 mois d'exposition mais la rigidité est inchangée. Au-delà de ce temps, le comportement global est continument affecté quand le temps d'exposition augmente.

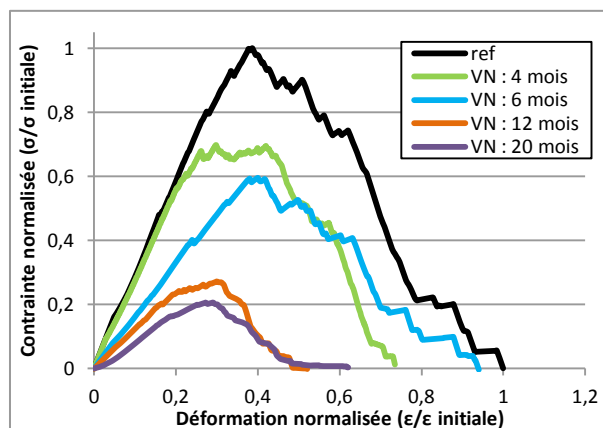


Figure 157 : Évolution des courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  en fonction du temps de vieillissement naturel.

##### IV.3.1.b.2. Conséquences sur le module d'Young longitudinal

L'évolution du module des mèches en fonction du temps d'exposition aux conditions naturelles révèle une allure très ressemblante à celle obtenue par immersion à 23°C (voir Figure 158). En effet, le module décroît de façon continue en fonction du temps d'exposition, pour atteindre un niveau plateau à environ 0,35% au bout de 360 jours, soit 12 mois.

La perte maximale de rigidité est semblable à celles obtenues après environ 42 jours de vieillissement en immersion à 23°C. Cela suggère que les mécanismes de dégradation sont les mêmes que ceux identifiés durant ce vieillissement : dégradation des composés amorphes de la fibre par dépolymérisation et/ou hydrolyse des chaînes macromoléculaires [54], [165], entraînant l'assouplissement des constituants de la matrice amorphe de la couche S2.

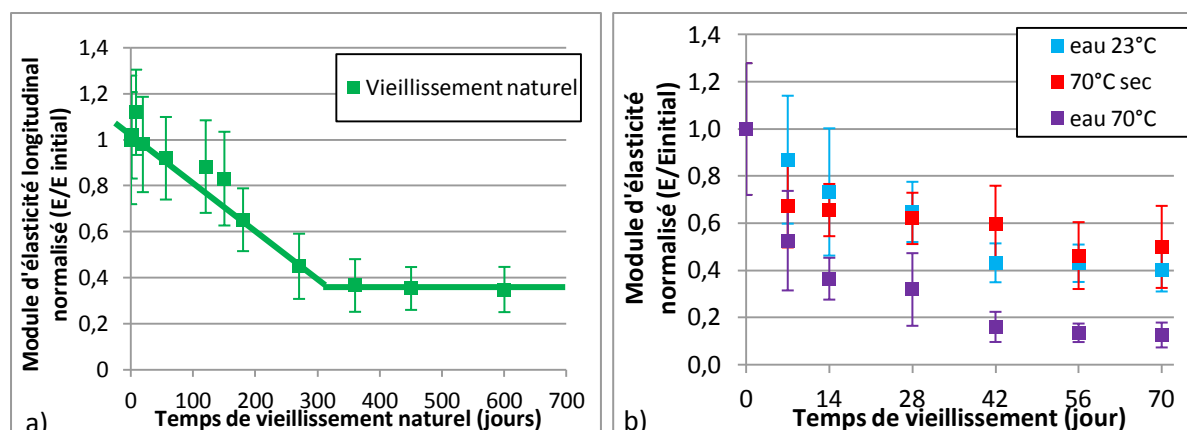


Figure 158 : Comparaison entre le vieillissement naturel (a) et les vieillissements accélérés (b) sur l'abaissement du modules d'élasticité longitudinal des mèches de fibres de lin ( $l_0 = 20\text{mm}$ ) en fonction du temps de vieillissement.

#### IV.3.1.b.3. Conséquences sur les propriétés à rupture

Les évolutions des propriétés mécaniques à rupture illustrées sur les Figure 159.a et b. et Figure 160.a et b. présentent des similitudes entre le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré. En effet, la contrainte maximale et la déformation maximale décroissent quand le temps d'exposition est augmenté. La contrainte maximale présente un niveau plateau à environ 0,22% après 310 jours d'exposition, les valeurs correspondantes pour la déformation sont 0,64% et 270 jours respectivement. On constate donc que les cinétiques sont différentes selon le paramètre considéré (module d'élasticité, contrainte maximale ou déformation maximale).

Après 4 mois d'exposition aux intempéries, les faciès de rupture montrent des groupes de fibres unitaires mal tenus ensemble du fait de la destruction de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire, partiellement (voir Figure 161.d.). Le morcellement des faisceaux donne de nombreux sous-faisceaux et fibres unitaires (voir Figure 161.f.) dont l'état de surface suggère d'importants glissements après leur rupture. Les principaux mécanismes à l'origine de la dégradation des interfaces sont :

- Le gonflement différentiel entre les parois cellulaires et les couches internes. Cela induit des contraintes de cisaillement qui facilitent le pelage des fibres ;
- Les cycles gonflement/retrait dus à des phénomènes de sorption/désorption au cours de l'exposition. Cela peut créer des dislocations (points de faiblesse) au niveau des zones amorphes de la cellulose par cristallisation/décristallisation ;
- La dégradation par hydrolyse de la phase amorphe qui perd sa capacité à transférer la charge aux microfibrilles de cellulose.

Ces différentes contributions expliquent la fragilisation progressive des mèches.

## Chapitre IV : Vieillissements des constituants

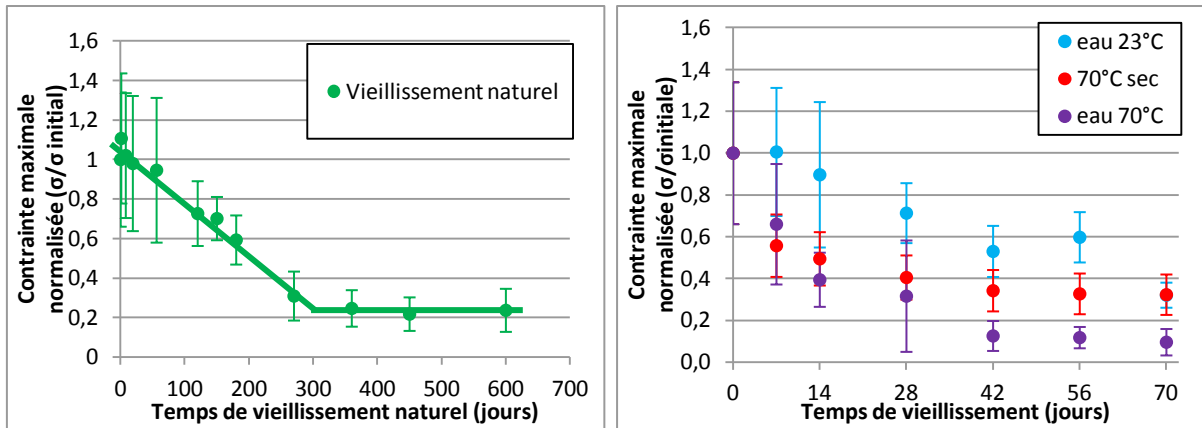


Figure 159 : Comparaison entre le vieillissement naturel (a) et les vieillissements accélérés (b) sur l'abaissement de la contrainte maximale des mèches de fibres de lin ( $l_0 = 20\text{mm}$ ) en fonction du temps de vieillissement.

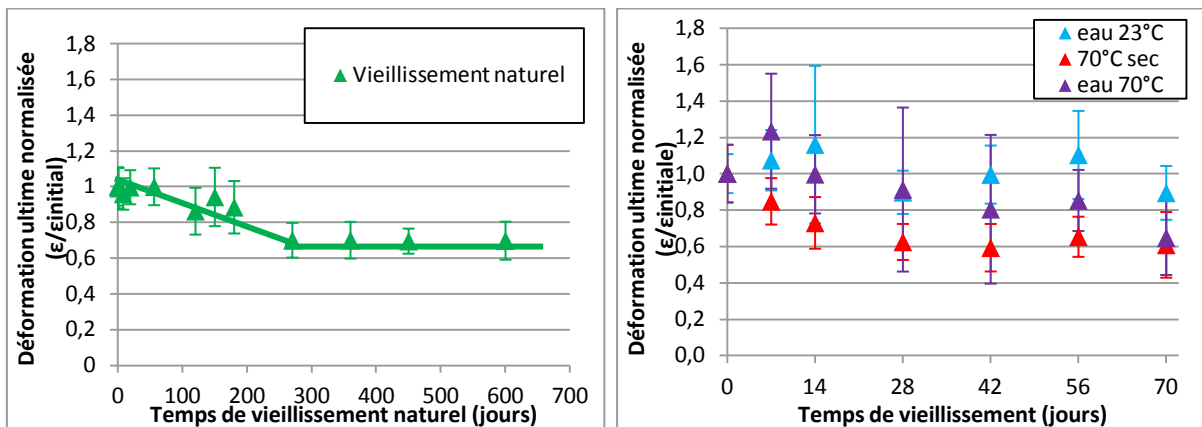
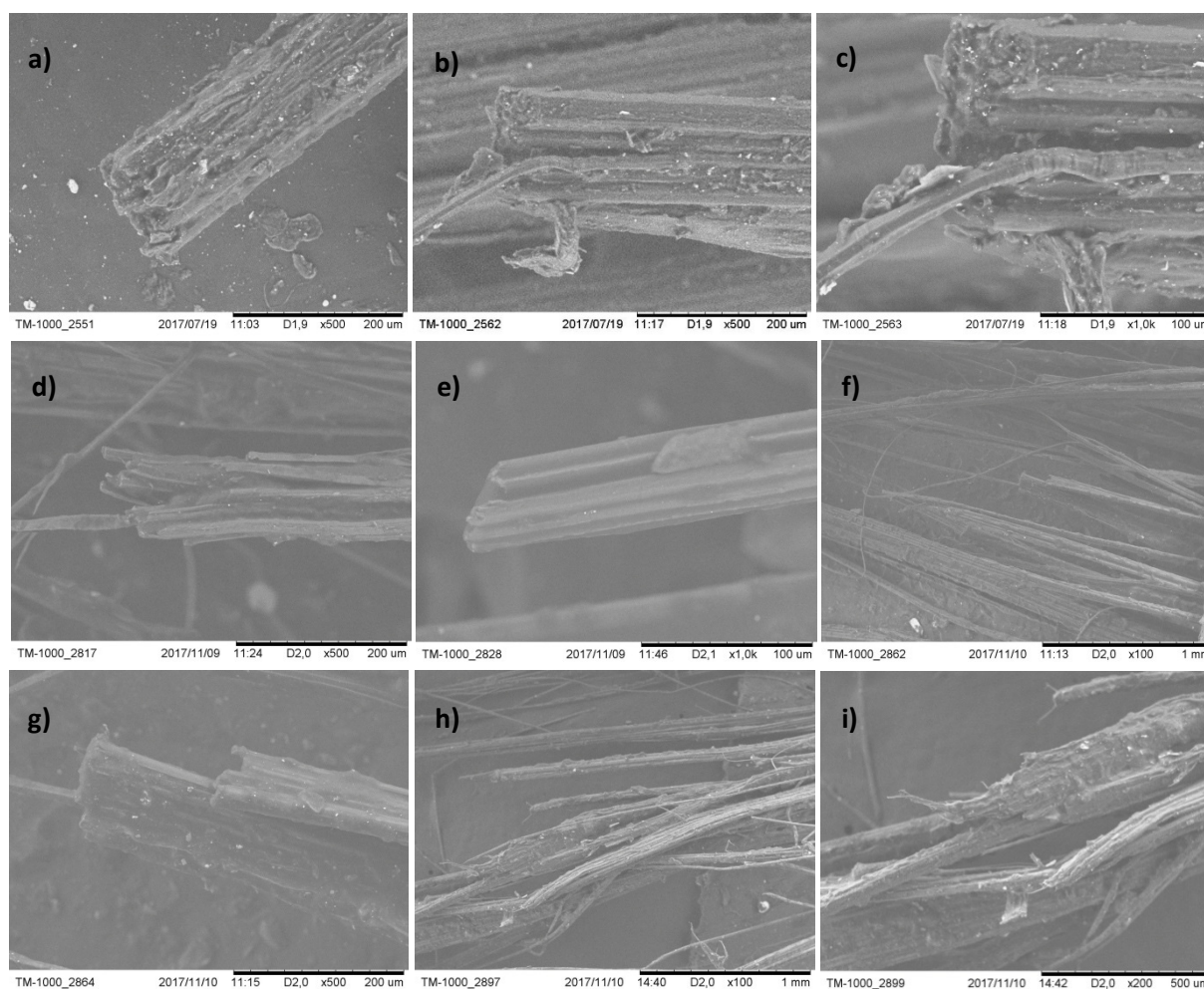


Figure 160 : Comparaison entre le vieillissement naturel (a) et les vieillissements accélérés (b) sur l'abaissement de la déformation ultime des mèches de fibres de lin ( $l_0 = 20\text{mm}$ ) en fonction du temps de vieillissement.



**Figure 161 : Faciès de rupture des mèches de fibres de lin sollicitées par traction en fonction du temps de vieillissement naturel : état de référence (a, b et c) 4 mois (d et e) ; 6 mois (f et g) ; 12 mois (h et i).**

#### IV.1.3.c. Corrélation avec le vieillissement accéléré

Certains auteurs ont proposé une corrélation entre les vieillissements accélérés et naturel en normalisant l'échelle des temps, c'est-à-dire, en rapportant le temps à la durée maximale de vieillissement. Dans notre étude du vieillissement accéléré des mèches de fibres de lin, les pertes de masse ainsi que l'abattement des propriétés mécaniques ont été évalués similaires entre l'immersion à 23°C et l'immersion à 70°C (voir paragraphe IV.1.3.b.4.). Cela a permis l'établissement de courbes maîtresses avec une température de référence de 23°C. Cela ouvre la voie aux comparaisons entre les vieillissements accélérés et le vieillissement naturel dont l'échelle de temps est similaire.

Ainsi donc nous avons entrepris de transposer la courbe maîtresse de vieillissement dans de l'eau à 23°C sur la courbe de vieillissement naturel, ceci pour ce qui concerne la rigidité et la contrainte maximale. La difficulté majeure ici est que le vieillissement naturel ne se passe pas à une température fixée. Nous admettons cependant que l'exposition des mèches de fibres à une température variable pendant 20 mois (voir Figure 63 du chapitre II, paragraphe II.2.3.a.2.) équivaut à une température effective de T°C (T = 19°C si l'on fait une moyenne arithmétique des relevés de températures, par exemple). Nous avons donc appliqué la même méthodologie que dans le paragraphe IV.1.4.

L'interprétation de nos résultats par l'approche d'Arrhenius est illustrée sur la Figure 162. Elle présente, en échelle log – log, les valeurs normalisée de la rigidité (a) et de la contrainte maximale (c) en fonction du temps avant (symboles bleu et rouge) et après (symbole jaune) application du coefficient multiplicatif  $a_T$  aux abscisses des données de la courbe maîtresse référencée sur l'immersion à 23°C. Les courbes maitresses associées (référéncées sur le vieillissement naturel) présentent la rigidité (Figure 162.b.) et la contrainte maximale (Figure 162.d.) en fonction du temps de vieillissement.

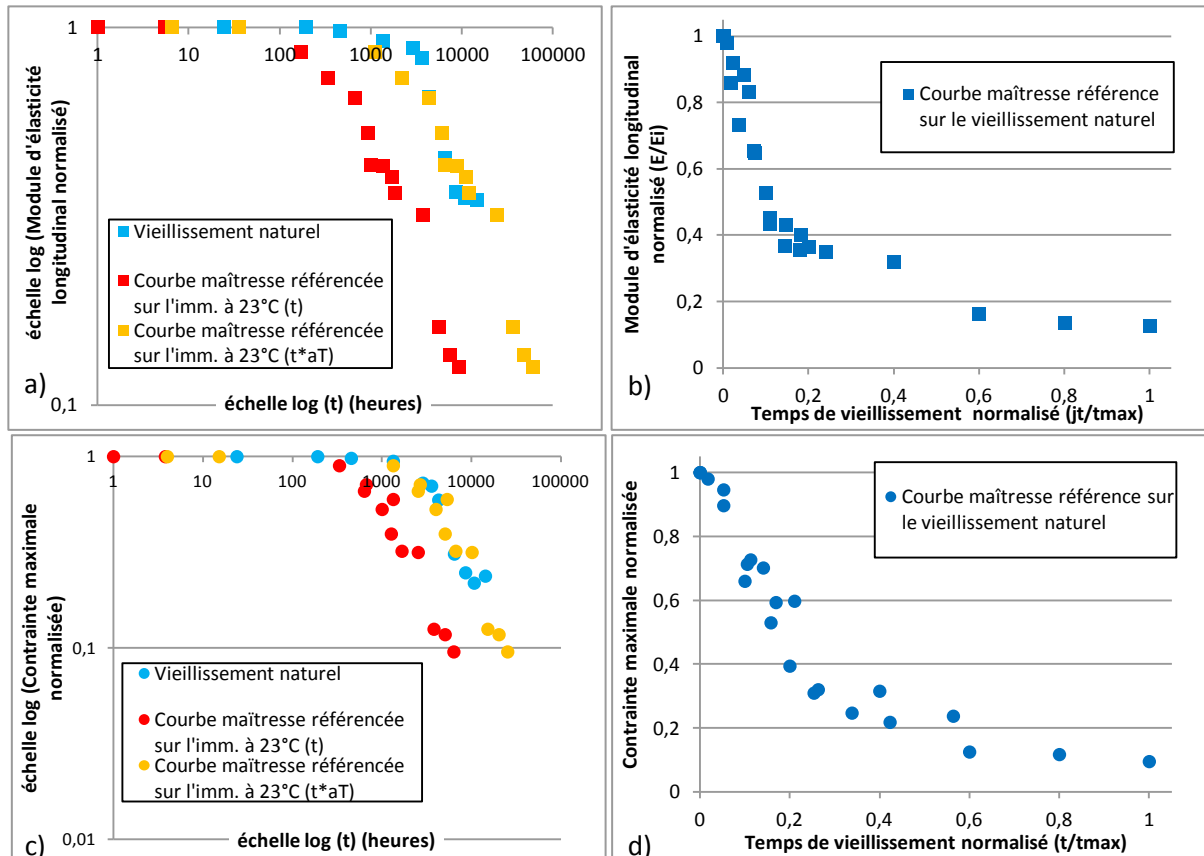


Figure 162 : Comparaison entre la courbe maîtresse référencée sur l'immersion à 23°C et la courbe obtenue par vieillissement naturel avant et après l'application d'un coefficient multiplicatif  $a_T$  ; cas pour la rigidité (a) et la résistance à rupture (b) des mèches de fibres de lin.

Les coefficients multiplicatifs  $a_T$  appliqués afin d'extrapoler au mieux les courbes diffèrent selon la propriété étudiée, ici, la rigidité ou la contrainte maximale. La différence des valeurs de coefficients multiplicatifs  $a_T$  entre les deux propriétés montre une fois de plus que les mécanismes d'endommagements n'ont pas les mêmes répercussions sur la rigidité et la contrainte maximale.

Ces résultats confirment les observations faites lors de la corrélation entre les températures de vieillissements accélérés, à savoir :

- le choix des performances visées est primordial quant à la durabilité des fibres au sein d'une structure ;
- la contrainte maximale des mèches de fibres est le critère le plus contraignant.

Il est donc préférable de prendre en compte la contrainte maximale si l'on souhaite obtenir la configuration la plus défavorable en termes de durabilité des fibres. Cependant, il serait judicieux de poursuivre le vieillissement naturel sur des temps d'exposition plus longs afin de valider

expérimentalement cette estimation de l'abattement des propriétés mécaniques des mèches de fibres de lin.

### IV.3.2. Le polymère massif

#### IV.3.2.a. Aspect visuel

Le vieillissement naturel fait intervenir successivement (des fois en même temps) : l'humidité, la pluie, la température et les rayons UV. Ces derniers sont très fréquemment responsables d'un changement de couleur des matériaux par photo-oxydation [188], [243]–[245]. Les plaques de polyester insaturé passent très rapidement d'une couleur verdâtre transparente (état de référence) à une couleur orange plus soutenue et opaque. Les rayons UV coupent les chaînes de la structure moléculaire (par photo-oxydation) au même titre que l'hydrolyse. La coupure des chaînes ester et du monomère Styrène entraîne la production de groupes hydroxyles et carboxyles ce qui opacifie le matériau car les rayons lumineux y subissent de nombreuses déviations. Ce changement d'aspect a également été observé lorsque le polymère est soumis à une immersion dans de l'eau distillée à haute température (70°C). Au vu de la température maximale enregistrée par la station météo (37°C), on peut supposer que le changement de couleur relevé lors du vieillissement naturel, est essentiellement dû aux rayons UV, sans pour autant exclure totalement l'action de la température.

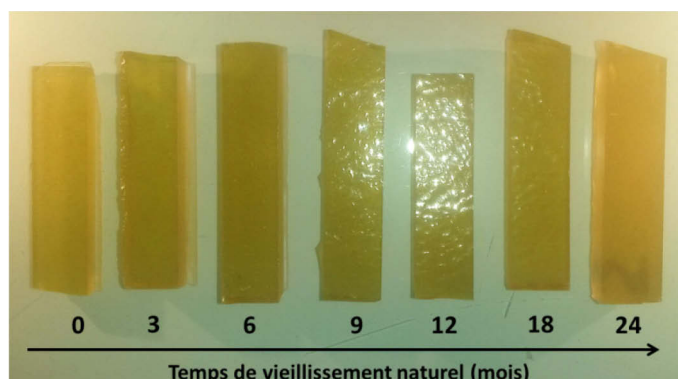


Figure 163 : Aspect visuel du polymère massif après différents temps d'exposition aux conditions naturelles.

#### IV.3.2.b. Évolution des propriétés mécaniques

Le vieillissement naturel fait intervenir des phénomènes de sorption/désorption en fonction de la variabilité de l'humidité relative de l'air. Pour cela, nous avons jugé plus cohérent de comparer les conséquences du vieillissement naturel avec celles d'un vieillissement accéléré après séchage (VS).

##### IV.3.2.b.1. Évolution des courbes $\sigma$ - $\epsilon$

Les courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  issues des essais de traction sur le polymère massif exposé aux conditions naturelles sont présentées sur la Figure 164. Le matériau reste essentiellement fragile ; une légère augmentation du module d'élasticité longitudinal est constatée en début de vieillissement mais la rigidité diminue sur le long terme.

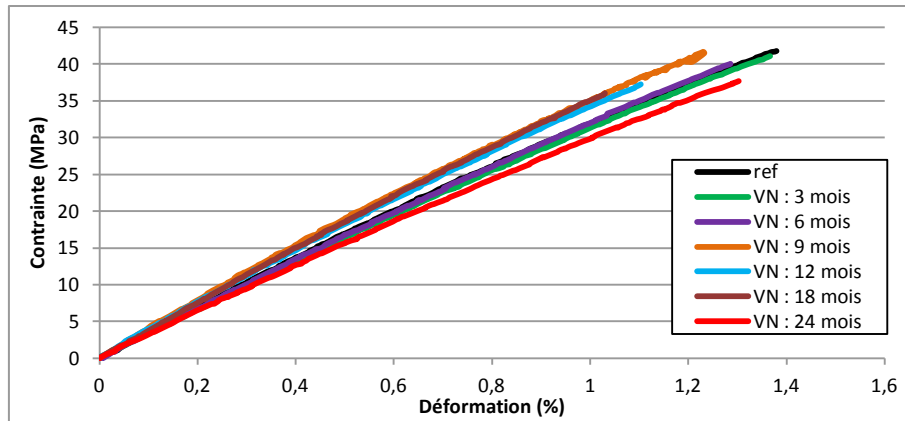


Figure 164 : Courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  du polymère massif sollicité par traction après différents temps d'exposition au vieillissement naturel.

#### IV.3.2.b.2. Conséquences sur le module d'Young longitudinal

La comparaison de l'évolution du module d'élasticité du polymère massif entre le vieillissement naturel et les vieillissements hydrothermiques est représentée sur la Figure 165.

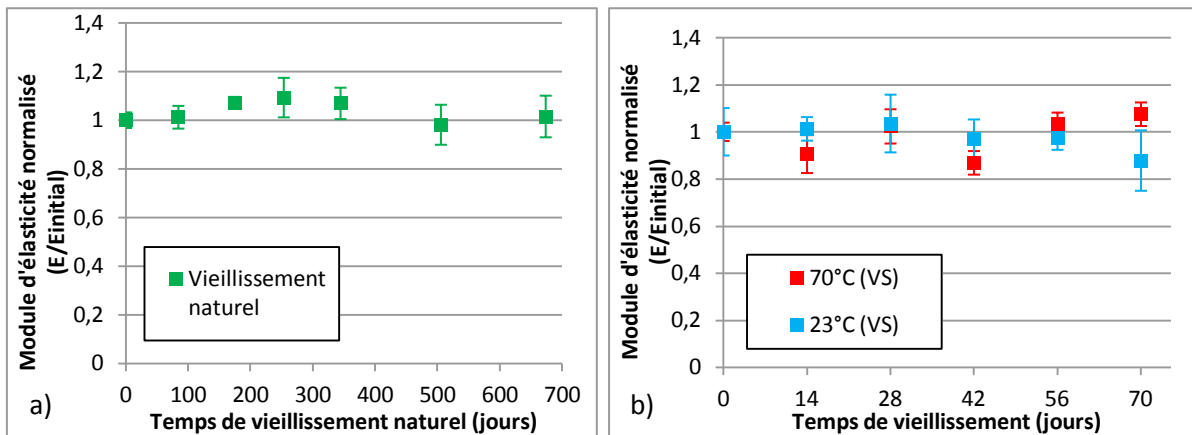


Figure 165 : Comparaison entre le vieillissement naturel (a) et les vieillissements accélérés (b) quant à l'évolution du module d'élasticité du polymère massif en fonction du temps de vieillissement.

Comme on pouvait s'y attendre au vu des résultats des vieillissements accélérés, on constate sur la Figure 165 que le vieillissement naturel n'affecte pas la rigidité du matériau sur la période d'essai (2 ans). Bien au contraire, le matériau gagne en rigidité en début de vieillissement, ce qui peut être interprété par la suppression de résidus de monomères ou encore par une amélioration de la réticulation du réseau tridimensionnel.



IV.3.2.b.3. Conséquences sur les propriétés à rupture

De la même manière que pour la rigidité du matériau, les conséquences du vieillissement naturel sur l'évolution des propriétés à rupture sont présentées sur la Figure 166.

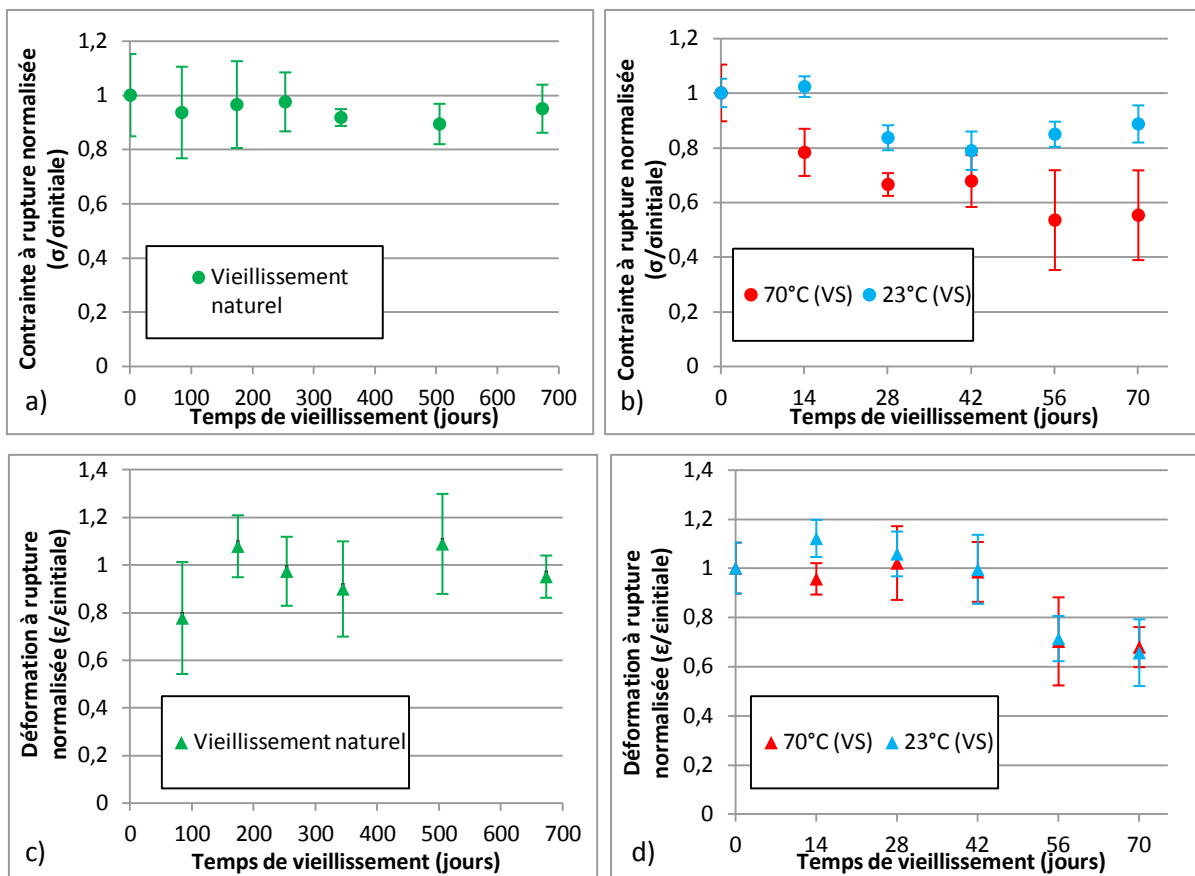


Figure 166 : Comparaison entre le vieillissement naturel (a et c) et les vieillissements accélérés (b et d) sur l'évolution des propriétés à rupture (contrainte (a et b) et déformation maximales (c et d)) du polymère massif en fonction du temps de vieillissement.

En ce qui concerne la contrainte à rupture, son évolution s'approche de celle obtenue par immersion à 23°C. Autrement dit, elle présente une stabilité suivie d'une légère diminution après un certain temps d'exposition : perte d'environ 10% après 344 jours de vieillissement naturel et d'environ 15% après 28 jours d'immersion à 23°C. Il en est de même pour la déformation à rupture, et donc le matériau se fragilise. Ainsi donc les changements de couleur relevés en début de vieillissement, et attribués à l'action des UV, ne dégrade pas les propriétés mécaniques.

La bonne tenue du polymère au vieillissement naturel conforte le choix d'une telle résine à associer aux fibres de lin. En effet, le choix de la résine portait sur le fait que celle-ci doit contribuer le moins possible à la prise en eau du composite, ceci afin de pouvoir étudier les mécanismes d'endommagements liés aux fibres de lin.

Pour conclure, on remarque qu'il est tout de même difficile d'émettre des conclusions fiables sur la corrélation entre ces vieillissements. En effet, aussi bien pour un vieillissement hydrique à 23°C que pour un vieillissement naturel, la dispersion des résultats est telle que les propriétés mécaniques peuvent être considérées stables sur toutes les durées explorées, qui sont 70 jours et 24 mois, respectivement. En revanche, un vieillissement en immersion à 70°C cause des endommagements non-négligeables tels que de l'hydrolyse, de l'oxydation.

Or, les connaissances ont grandement progressé sur les résines thermodurcissables du type polyester insaturé. Elles sont de nos jours formulées en termes de durabilité selon les applications envisagées.

L'intérêt de procéder par des essais de vieillissement accéléré réside dans le gain de temps que cela procure par rapport au vieillissement naturel. Mais on ne peut utiliser cet artifice que si les mécanismes d'endommagement sont les mêmes. Or ici, les mécanismes identifiés lors du vieillissement à 70°C sont différents de ceux mis en jeu lors du vieillissement naturel. On ne peut pas procéder par la méthode de la courbe maîtresse. Il faudrait rechercher des conditions de vieillissement accéléré moins sévères pour retrouver des mécanismes d'endommagement similaires à ceux du vieillissement naturel.

### ***Ce que l'on retient***

Le **vieillissement naturel** des **mèches de fibres** est similaire sur de nombreux points à une exposition dans le champ, c'est-à-dire que la dégradation **des résidus de tissus corticaux** et des **composés pectiques** se poursuit.

Les résultats indiquent que le vieillissement naturel pendant **12 mois** a les mêmes effets qu'un vieillissement de **70 jours en immersion à 23°C**, à savoir :

- La **dégradation complète** de la **lamelle mitoyenne** et **partielle** de la **paroi primaire** ;
- Une **diminution monotone des propriétés mécaniques** jusqu'à un **niveau plateau** : **perte maximale** de l'ordre de **60% et 70% de la rigidité et de la contrainte maximale**, respectivement.

L'établissement d'une courbe maîtresse avec une référence à 23°C a permis de comparer l'évolution des propriétés mécaniques sur une échelle de temps élargie. Il en ressort qu'un **vieillissement en immersion à 23°C** introduit un facteur d'accélération conséquent par rapport à un **vieillissement naturel**. De plus, cette étude a montré que la **contrainte maximale** est un paramètre pertinent pour le suivi des **vieillissements hydrothermiques** car **il est le plus critique** en termes de **durabilité des fibres**.

En revanche, **l'élévation de la température** d'immersion à 70°C **active des mécanismes** similaires à ceux du vieillissement naturel, mais aux conséquences plus **sévères**. Ceci pose le problème du choix des conditions de vieillissement accéléré qui permettent d'activer les mêmes mécanismes que ceux observés lors du vieillissement naturel avec les mêmes amplitudes.

En ce qui concerne le **polymère massif**, celui-ci présente une **bonne tenue au vieillissement naturel** malgré un faible changement de couleur dû aux rayons UV.

### ***Ouvertures***

La bonne tenue du polymère massif au vieillissement naturel conforte notre choix en faveur de cette résine afin de mener notre étude. Cependant, la présence des fibres en tant que renfort augmente considérablement la prise en eau et les effets de sorption/désorption du matériau. On peut se demander comment les cyclages en humidité (gonflement/retrait) et les comportements des fibres vont-ils influencer sur la tenue de la matrice polymère?

## Chapitre V : Vieillissements du composite

Ce dernier chapitre est dédié à l'étude des mécanismes d'endommagement du composite lin/polyester insaturé soumis à des vieillissements hydrothermiques et naturel.

Nous traiterons tout d'abord de l'influence des vieillissements accélérés mis en place sur les mécanismes d'endommagement et le comportement mécanique du composite. Ensuite, nous chercherons à établir des corrélations entre ces résultats et ceux obtenus dans l'étude du vieillissement des constituants (voir Chapitre IV). Pour finir, le vieillissement naturel du composite sera étudié et les endommagements identifiés seront comparés à ceux relevés dans les vieillissements accélérés. L'objectif est d'évaluer la représentativité des vieillissements accélérés.

### V.1. Vieillissements accélérés

Nous procéderons par immersion dans l'eau portée à 23°C ou 70°C, pour un temps maximal de 70 jours subdivisé en 5 échéances de durée de 14 jours. 10 échantillons sont testés pour chaque condition d'essai définie par la température et la durée d'immersion. Pour chaque prélèvement comprenant 10 échantillons, 5 seront testés par traction uniaxe dès la sortie du bain et les 5 autres subiront d'abord un séchage complet avant le chargement mécanique.

#### V.1.1. État de référence

##### V.1.1.a. Morphologie/structure

Dans le cas des matériaux composites à renfort de fibres végétales, les faibles propriétés mécaniques sont généralement imputées à :

- une interface de médiocre qualité du fait que l'état de surface des fibres n'est pas optimisé en termes de propriétés de mouillage et d'adhésion ;
- la présence de différentes matières à la surface des fibres végétales : résidus d'écorce et humidité notamment [246], [247].

Toutefois, l'humidité n'est pas toujours un paramètre pénalisant, cela dépend de la nature du polymère et des conditions de mise en œuvre. Le Duigou et al. [118] ont montré, par un test de microgoutte, que l'adhésion entre une matrice époxy et une fibre unitaire de lin est similaire à celle époxy/verre. Par ailleurs, les renforts fibreux de lin font intervenir des interfaces supplémentaires à une échelle inférieure dont les propriétés mécaniques sont faibles [20].

Pour tenter de comprendre les mécanismes d'endommagement liés au vieillissement et qui sont susceptibles d'induire des abattements de propriétés mécaniques, il est important de faire préalablement un état des lieux sur les interfaces dans le matériau de référence. Pour cela, des analyses par MEB ont été effectuées sur des coupes transverses aux fibres dans le composite UD (voir Figure 167.a, b et c.).

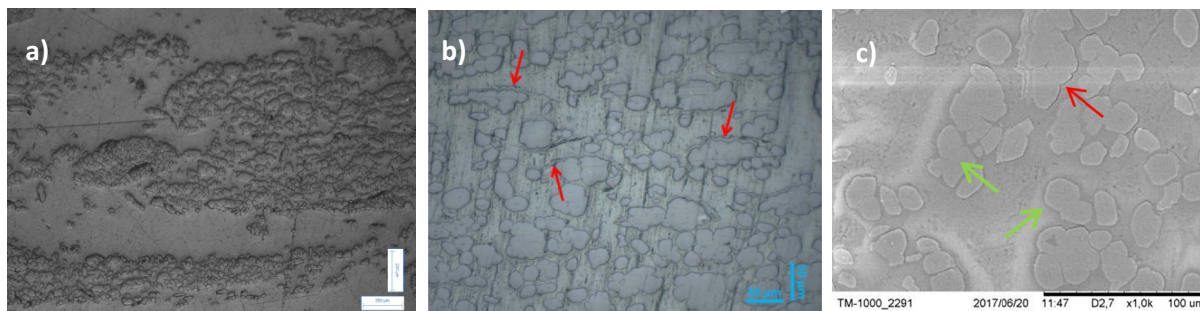


Figure 167 : Observations par MEB des interfaces fibre/matrice et fibre/fibre sur des coupes transversales d'un composite UD lin/polyester insaturé.

Sur la Figure 167.a., on remarque clairement les différents plis de tissus UD enrobés dans la matrice.

Sur la photographie MEB de la Figure 167.c. les interfaces fibre/fibre (flèches vertes) au sein des faisceaux paraissent intactes alors que l'on perçoit quelques gaps (flèche rouge) entre des faisceaux et la matrice. De plus, entre les fibres et la matrice subsistent des résidus d'écorce (signalés par une flèche rouge sur la Figure 167.b.). Ces résidus très riches en pectines ont un caractère très hydrophile et peuvent gonfler dans de fortes proportions, selon l'humidité du milieu. Ainsi, les variations d'humidité peuvent induire une dégradation de l'interface fibre/matrice. Dans une étude de l'influence de l'étirage sur la morphologie des faisceaux, Barbulée [7] a mesuré le taux d'interface fibre/matrice polluée par des écorces en fonction du stade de défibrage (voir Figure 168). Pour les renforts destinés aux matériaux composites, le taux d'écorces doit être particulièrement bas afin de favoriser l'adhésion fibre/matrice. Pour nos tissus quasi UD, ce taux est d'environ 4%. L'élimination des résidus de tissus corticaux est un enjeu majeur dans la préparation des renforts pour les matériaux composites.

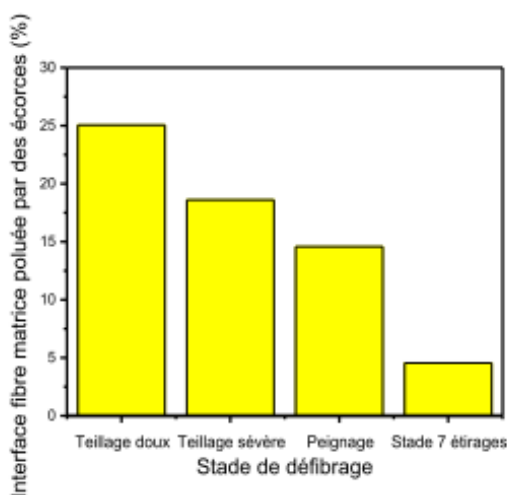


Figure 168 : Taux d'interface fibre/matrice polluée par des résidus d'écorces selon le type de défibrage (Barbulée, 2015).

### V.1.1.b. Propriétés mécaniques

Une courbe de comportement  $\sigma$ - $\varepsilon$  type obtenue par traction uniaxe est présentée sur la Figure 169. Les propriétés mécaniques associées sont répertoriées dans le Tableau 11.

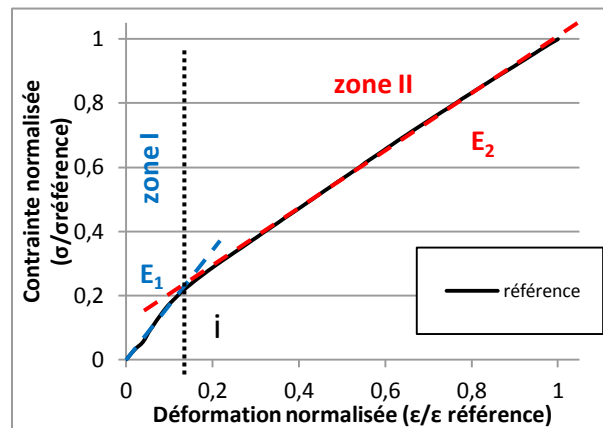


Figure 169 : Courbe  $\sigma$ - $\varepsilon$  du composite polyester insaturée/fibres de lin UD.

Cette courbe peut être représentée par deux zones définies à partir de considérations sur son allure générale. La zone I s'étend de l'origine de la courbe au point de changement de pente macroscopique (souvent dit « point d'inflexion »,  $i$ ). La zone II s'étend du point  $i$  au point de rupture brutale défini par  $(\varepsilon_{\max}, \sigma_{\max})$ . De manière pratique, le point  $i$  est déterminé de la façon suivante : la tangente à la courbe de comportement, tracée à partir du point origine, permet de calculer le module d'élasticité au départ  $E_1$ . La meilleure tangente à la courbe dans la zone II permet de calculer le module  $E_2$ . Les deux tangentes se rencontrent en un point  $i'$  dont l'abscisse sert à positionner le point  $i$  sur la courbe expérimentale. Notons que  $E_1$  désigne le module d'élasticité longitudinal du composite (module de Young) ;  $E_2$  est un module tangent, à ne pas confondre avec le module d'élasticité.

Cette allure de courbe, vaguement similaire à celle de la fibre unitaire, semble typique aux composites incorporant des fibres végétales [39], [237], [248], [249]. Dans la bibliographie, il est admis que les mécanismes qui sont à l'origine de l'allure particulière de la courbe de comportement des fibres unitaires sont également prépondérants dans la réponse mécanique du composite, au moins en début de chargement [62], [67], [249].

En corollaire, on peut supputer l'existence d'une interface fibre/matrice liée dans ces composites, quoiqu'aucun effort particulier n'ait été déployé pour cela lors de la mise en œuvre. Le protocole d'essai pour la détermination des propriétés des fibres par traction sur un composite UD renforcé par des faisceaux de fibres synthétiques a été adapté au cas des fibres végétales dans un travail récent [250] mené par le conseil scientifique de la CELC (Confédération Européenne du Lin et du Chanvre). Les propriétés des fibres de lin dans les composites ont été évaluées en utilisant la loi des mélanges. La comparaison des résultats de différents laboratoires (utilisant la même fibre mais des polymères différents) aux valeurs de module et de contrainte à rupture obtenues par ailleurs sur des fibres unitaires de lin, indique une bonne concordance. Cela constitue une confirmation indirecte de la bonne qualité de l'interface fibre/matrice dans les différents composites.

A la différence de la fibre unitaire aux grandes déformations, la rigidité du composite est plus faible dans la zone II que dans la zone I. Certains (Bensadoun et al., 2017 [250]) expliquent ces modules en invoquant deux cas de figure. Si toutes les fibres unitaires étaient bien liées à la matrice polymère, la

diminution de pente après le point  $i$  reflèterait simplement le comportement viscoélastique de ces fibres. Par contre, si les extrémités de certaines fibres sont liées par des phases amorphes (ciments pectiques), leur contribution au module sera très faible, d'où la diminution de la rigidité.

Poilâne et al. [249] ont montré, en procédant par des essais de cyclage en déplacement, que les modules  $E_1$  et  $E_2$  correspondent, respectivement, à un comportement élastique et viscoélastoplastique du matériau. Ainsi, l'amenuisement de  $E_2$  serait fortement dépendant de la température d'essai [203], [204], [249].

Dans la suite, Il sera intéressant d'analyser l'évolution des courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  ainsi que la variabilité des modules en fonction du temps de vieillissement afin de bien identifier les mécanismes d'endommagement.

Module de Young	Module tangent	Contrainte à rupture	Déformation à rupture	Point d'inflexion $i$	
$E_1$ (GPa)	$E_2$ (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$\sigma_i$ (MPa)	$\epsilon_i$ (%)

Tableau 11 : Propriétés mécaniques du composite dans l'état de référence.

### V.1.2. Mécanismes de dégradation

#### V.1.2.a. Aspect visuel

La Figure 170 présente l'aspect du matériau après vieillissement et séchage, en fonction du temps d'immersion à 23°C (Figure 170.a.) ou 70°C (Figure 170.b.).

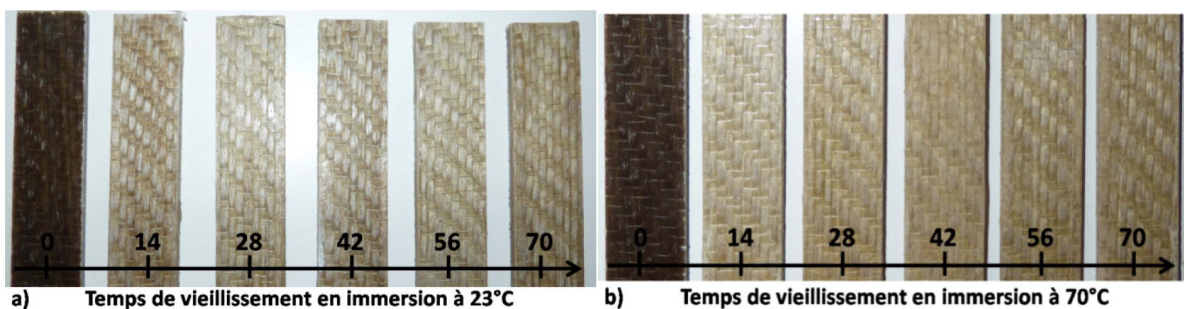


Figure 170 : Aspects du matériau composite en fonction du temps d'immersion à 23°C (a) ou 70°C (b).

D'après les photographies de la Figure 170, un changement de couleur survient très tôt au cours du vieillissement à 23°C ou 70°C. En effet, le matériau de couleur marron initialement blanchit au bout de 14 jours d'immersion, tout comme les mèches de fibres qui changeaient de couleur après 1 semaine d'immersion du fait de la dégradation de la lignine (voir Chapitre IV, paragraphe IV.1.1.b.1.). Cela montre que malgré la présence de la matrice, les fibres sont sensibles à la présence de l'eau.

Il est important de noter qu'à la sortie du bain d'immersion, les matériaux ont la couleur marron d'origine. Le changement de couleur se fait de manière progressive avec le retrait de l'eau. En revanche, la couleur du matériau redevient marron lorsqu'il est immergé à nouveau. Aucun autre changement n'a pu être décelé par observation à l'œil nu.

#### V.1.2.b. Morphologie/structure

Les analyses par microscopie optique et par MEB ont révélé des modifications morphologiques du matériau lors de l'immersion dans l'eau (Figure 171).



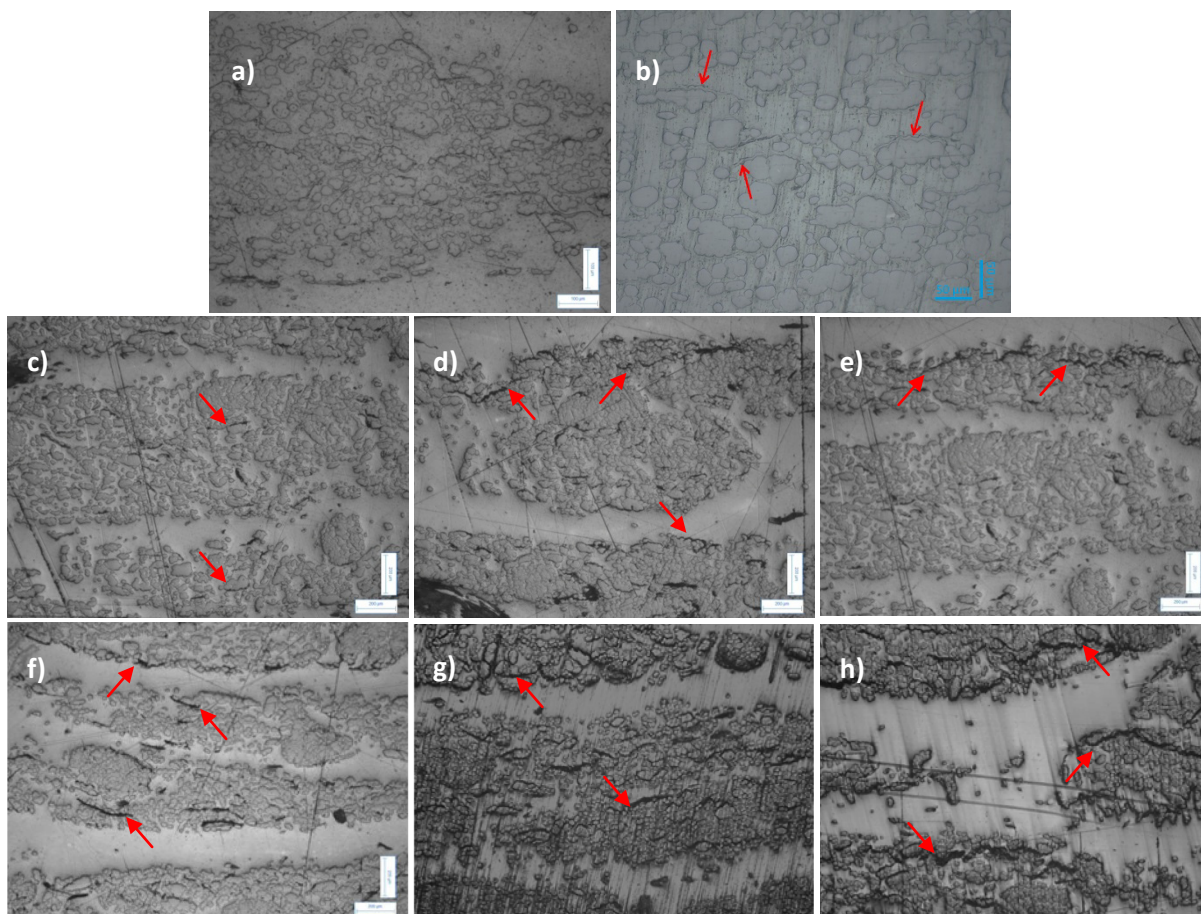


Figure 171 : Coupes transversale du composite vieilli par immersion dans l'eau à 23°C (c, d et e) ou 70°C (f, g et h) puis séché. Différents temps d'immersion : 0 jour (a et b) ; 14 jours (c et f) ; 42 jours (d et g) et 70 jours (e et h).

Pour les deux températures de vieillissement dans l'eau, des fissures apparaissent très tôt, dès les 14 premiers jours (voir Figure 171.c. et f.). Celles-ci sont surtout présentes aux interfaces renfort/matrice et s'étendent pendant l'immersion. Une observation plus précise indique qu'elles sont localisées au voisinage des résidus d'écorces, comme on peut le voir sur l'état de référence (flèches rouges, voir Figure 171.b.). Ces résidus constituent des points de faiblesse pour le matériau composite lorsqu'il est immergé. En effet, leur forte sensibilité hydrique[51] permet une dégradation rapide en présence d'eau qui, additionnée à un gonflement différentiel entre les fibres et la matrice, accentue la propagation des fissures au sein du matériau.

En immersion à 23°C, le nombre de fissures augmente légèrement pendant environ 42 jours d'immersion (Figure 171.c et d). Au-delà de ce temps, seule la propagation des fissures le long des interfaces évolue (Figure 171.e). Il semblerait donc que le lessivage des résidus d'écorces soit total ou qu'il n'évolue plus et que seul le gonflement différentiel ainsi que le retrait après séchage engendrent une dégradation supplémentaire (propagation des fissures).

En revanche, à la température à 70°C, ces phénomènes de dégradation sont accentués (Figure 171.f, g et h.). On constate que la densité et la largeur des fissures sont plus importantes qu'en immersion à 23°C, et qu'elles croissent en fonction du temps de vieillissement. A cette température, au-delà de 14 jours d'immersion, les fibres sont dégradées par destruction des parois cellulaires. Cela se traduit par une forte baisse de la teneur en eau et une diminution de l'épaisseur du composite (voir Chapitre III, paragraphe III.2.). Cette dégradation ajoutée à celles citées ci-dessus, contribue à accentuer les décohésions fibre/matrice après le séchage du matériau.



Le matériau se présente donc un état endommagé après le séchage. Cet état d'endommagement est mis en évidence sur la Figure 172. Elle présente le taux de variation de l'épaisseur  $h$  du composite jusqu'à la saturation en eau, puis lors du séchage jusqu'à atteindre une masse d'équilibre. On observe clairement qu'au séchage l'épaisseur diminue : en immersion à 23°C, la variation globale est 2,6% tandis qu'en immersion à 70°C, elle est d'environ 8,7%. L'épaisseur  $h$  du matériau présente donc un recouvrement partiel après séchage d'environ 72% et 24% pour les températures de 23°C et 70°C respectivement, c'est-à-dire des taux d'endommagement d'environ 28% et 76% associés à l'apparition de fissures et de vides aux interfaces fibre/matrice ainsi qu'à un retour inélastique des fibres (voir Chapitre III, paragraphe III.2.2.b.).

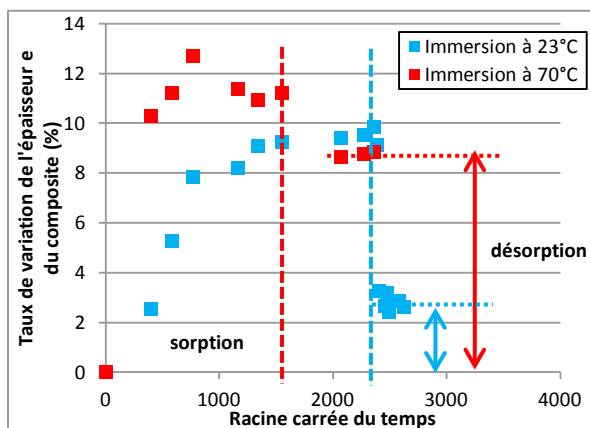


Figure 172 : Taux de variation de l'épaisseur  $h$  du composite associée à la prise en masse jusqu'à saturation en immersion à 23°C ou 70°C, puis au séchage.

Les images MEB des matériaux immergés puis séchés après différents temps d'immersion sont présentées sur la Figure 173.

Comme on pouvait s'y attendre, l'infiltration de l'eau par capillarité le long des fibres induit une dégradation partielle des interfaces [90] qui se manifeste par des microfissures (flèches vertes). Celles-ci se propagent à partir des fibres dans la matrice par gonflement différentiel entre les deux constituants, mais aussi par la dégradation des résidus d'écorce (flèches rouges) et la destruction des parois cellulaires des fibres.

Au cours du vieillissement en immersion à 23°C les dommages relevés sont la dégradation des interfaces fibre/matrice et les décohésions fibre/fibre, ces derniers étant peu nombreux. Les mécanismes de dégradation prépondérants sont donc les déchaussements des faisceaux au séchage et le lessivage des résidus de tissus corticaux.

Si la dégradation des interfaces ne semble pas être catastrophique au cours d'un vieillissement en immersion à 23°C, l'élévation de la température d'immersion à 70°C aggrave ces dommages dès 14 jours de maintien (voir Figure 173.d.).

Cette durée d'immersion correspond à celle pour laquelle la prise en masse et le gonflement présentent une forte baisse. Au-delà de ce temps, cette dégradation des interfaces qui résulte de celle des fibres (par la destruction de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire P) se poursuit (Figure 173.e.). Dès lors, la bonne cohésion initiale des fibres entre elles et avec la matrice n'est plus assurée. Les mesures après séchage avaient montré que la dégradation des fibres représente 90% des pertes de masse (voir chapitre III, paragraphe III.2.1.a.2.).

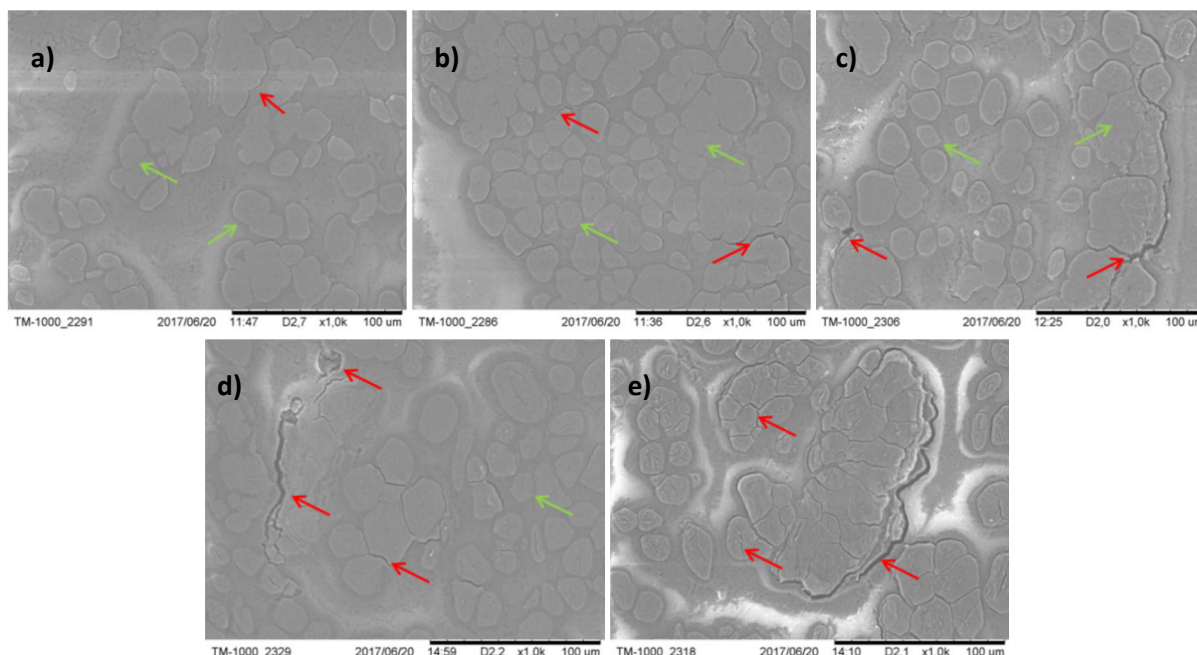


Figure 173 : Coupes transversales du composite vieilli par immersion dans l'eau à 23°C (b et c) ou 70°C (d et e) puis séché. Différents temps d'immersion : 0 jour (a) ; 14 jours (b et d) et 70 jours (c et e).

La dégradation des interfaces fibre/matrice et fibre/fibre ainsi que la microfissuration subséquente e la matrice au cours des vieillissements hygrothermiques sont les principaux mécanismes qui gouvernent la tenue mécanique sur le long terme de ces matériaux composites incorporant des fibres végétales.

### V.1.3. Évolution des propriétés mécaniques

#### V.1.3.a. Immersion à 23°C

##### V.1.3.a.1. Courbes $\sigma$ - $\epsilon$

Les courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  obtenues par des essais de traction uniaxe sur les éprouvettes de composite dès la sortie du bain (V) et après séchage (VS) sont présentées sur la Figure 174.a.

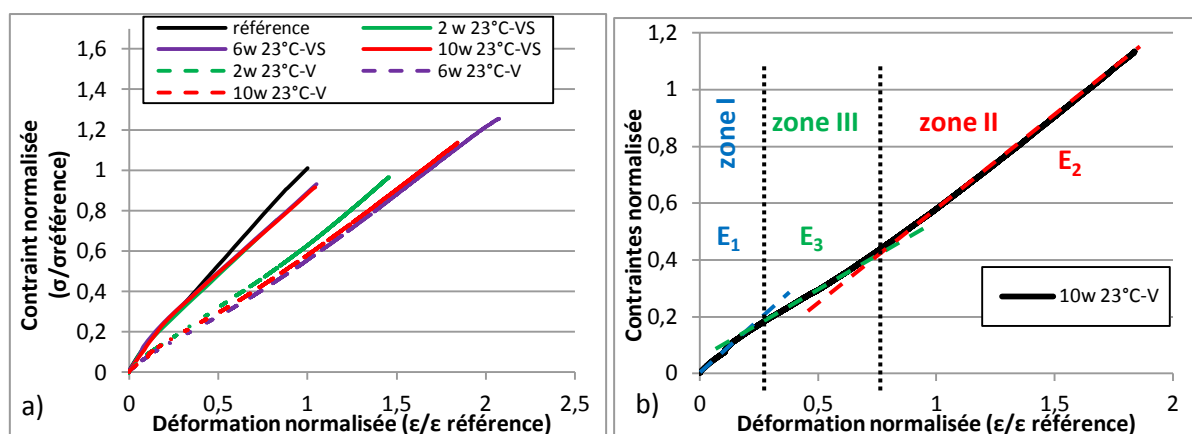


Figure 174 : Courbes de comportement après vieillissement dans l'eau à 23°C : dès la sortie du bain (V) et après séchage (VS) (a) ; différentes zones sur la courbe de comportement (b).

Tout d'abord un rappel : les éprouvettes de référence ont été conditionnées pendant 48 heures à 23°C et 50%RH, puis testées dans ces conditions. La courbe de comportement associée à cette référence a été discutée en début du paragraphe V.1.1.b. Les courbes de comportement des

échantillons vieillis et testés dans l'état humide(V) sont quelque peu différentes de celle de la référence sur deux points surtout :

- Elles sont plus étendues en déformation et en contrainte. L'effet de plastification par l'eau à 23°C est notable à l'issue d'une immersion pendant 14 jours, et il augmente avec le temps de vieillissement (Figure 174.a). Les résultats de vieillissement accéléré obtenus dans le chapitre IV permettent d'affirmer que la manifestation de la plastification du composite commence par les fibres dont la déformation à rupture augmente de façon importante dès la première semaine d'immersion ; suit alors la dégradation des interfaces fibre/matrice. La contribution du polyester insaturé à la plastification du composite à cette température est relativement faible.
- Entre les zones I et II définis pour les essais menés dans les conditions de référence, on peut remarquer un nouveau domaine (zone III) dans lequel le module est intermédiaire entre  $E_1$  et  $E_2$  (Figure 174.b). Cette zone est caractéristique d'un comportement viscoélastique du matériau en présence d'eau ; elle est inexistante dans les essais conduits en milieu sec [249]. Scida et al. [204] et Chilali et al. [203] ont obtenu des courbes semblables sur un matériau époxy/lin soumis respectivement à des vieillissements par immersion dans l'eau à 20°C et dans une enceinte portée à 20°C ou 40°C avec une humidité relative de 90%. Une étude fine des courbes de comportement du composite vieilli et testé dans l'état humide a permis de relever les coordonnées du point d'inflexion  $i$  ( $\epsilon_i, \sigma_i$ ). Il s'avère qu'il est décalé vers les valeurs plus basses de la contrainte et de la déformation quand le taux d'eau absorbé est augmenté. Ces coordonnées sont représentées dans la Figure 175.a et b. en fonction du temps d'immersion et du taux d'absorption d'eau. Le niveau  $\sigma_i$  semble corrélé aussi bien au temps d'immersion (indicateur de la détérioration de l'interface) qu'au taux d'absorption d'eau (indicateur du gonflement), alors que  $\epsilon_i$  est corrélé seulement au taux d'absorption d'eau. Ces résultats confortent l'analyse proposée ci-dessus sur les rôles des principaux mécanismes d'endommagement dans la plastification du composite. En particulier, le comportement hydrique des fibres semble gouverner celui du composite.

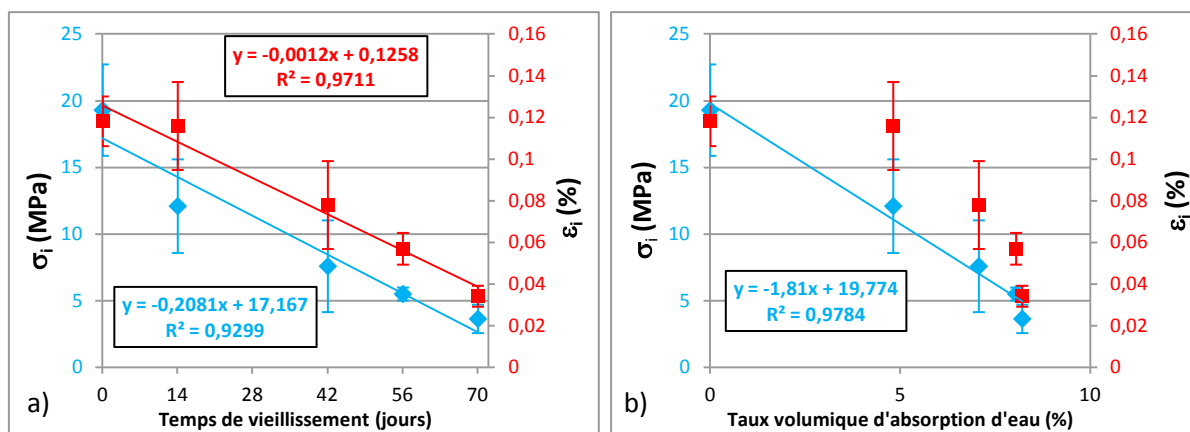


Figure 175 : Relations entre les coordonnées du point d'inflexion  $i$  et le temps d'immersion (a) ; le taux volumique d'eau absorbée (b).

Les courbes de comportement des éprouvettes vieillis puis séchés (VS) sont très ressemblantes à celle de l'éprouvette testée dans les conditions de référence (Figure 174.a), indépendamment du temps d'immersion. En particulier, le recouvrement des courbes de comportement est quasi total dans la zone I et il n'y a plus de zone III. Ceci montre que l'existence de cette zone est bien liée à la

présence de l'eau dans la fibre. Par contre, le module  $E_2$  des éprouvettes séchées après vieillissement est fortement réduit par rapport à la référence. Ceci peut s'expliquer par une combinaison des endommagements survenus pendant l'immersion : des modifications structurales des fibres exposées à l'eau pendant des temps longs ( $\alpha$ ), les fissurations aux interfaces faisceau/matrice qui amoindrissent le transfert de charge ( $\beta$ ), les endommagements secondaires créés dans la matrice ( $\gamma$ ). De fait, le recouvrement des propriétés mécaniques sera partiel.

A ce stade, en supposant que le composite est doté d'une interface fibre/matrice plus ou moins liée (selon la nature des constituants, le procédé et les paramètres de mise en œuvre), l'influence de la présence de l'eau sur la courbe de comportement du composite UD peut être décrite comme suit :

- Lors d'un chargement en tension parallèlement aux fibres, pour un niveau de contrainte appliquée donné, les différences entre les modules d'élasticité des fibres et de la matrice induisent des déformations différentes dans les constituants. Pour que subsiste un équilibre, une contrainte de cisaillement se crée à l'interface fibre/matrice. Au-delà d'un certain niveau ( $\sigma_i$ ) de la contrainte, le différentiel de déformation est tel que l'interface casse. Les ruptures aux interfaces réduisent le transfert de contrainte sur les fibres : il en résulte une diminution de la pente sur la courbe de comportement.
- Ainsi, sur la Figure 169 le point  $i$  correspondrait à la rupture partielle de l'interface fibre/matrice. En deçà de ce point, le composite présente un comportement élastique linéaire et la pente  $E_1$  dans cette zone est une mesure du module d'élasticité longitudinal. Au-delà du point  $i$ , la pente  $E_2$  exprime le module du matériau endommagé, c'est-à-dire essentiellement la rigidité de la proportion de fibres encore intactes.
- Le vieillissement du composite par immersion dans l'eau à 23°C détériore l'interface fibre/matrice par des modifications de sa texture (ramollissement ?), et donc le seuil de la contrainte critique de cisaillement (qui s'exprime en fonction de  $\sigma_i$  et  $\varepsilon_i$ ) est abaissé comme il apparaît pour les courbes 2w 23°C - (V), 6w 23°C - (V) et 10w 23°C - (V) sur la Figure 174.a. Une fois que la fibre est partiellement déchaussée, le module de l'ensemble,  $E_2$ , sera fortement réduit par rapport à celui qui prévaut au même stade d'endommagement dans l'état de référence.
- Avec le départ de l'eau, l'interface fibre/matrice peut être restaurée si le lessivage n'a pas été trop intense ; le degré de restauration dépendrait donc surtout du temps de vieillissement. Ceci expliquerait la dépendance des coordonnées du point  $i$  au temps d'immersion pour une température de vieillissement donnée. Ces hypothèses pourraient également expliquer la très bonne superposition des courbes 2w 23°C - (VS), 6w 23°C - (VS) et 10w 23°C - (VS) avec la courbe de référence dans la Figure 174.a.

Les hypothèses formulées ci-dessous quant au rôle de l'eau à 23°C sur le comportement du composite en fonction du temps d'immersion ont permis d'expliquer les courbes expérimentales obtenues dans les conditions (V) ou (VS). Nous continuerons à les éprouver au cours de ce travail en les appliquant au vieillissement à 70°C et au vieillissement naturel.

V.1.3.a.2. Modules d'élasticité longitudinaux

Les variations des modules longitudinaux  $E_1$  et  $E_2$  associés aux faibles (zone I) et aux fortes déformations (zones II), respectivement, sont représentées sur la Figure 176. Aux fins de corrélations, la prise en masse d'eau associée au temps d'immersion a également été représentée.

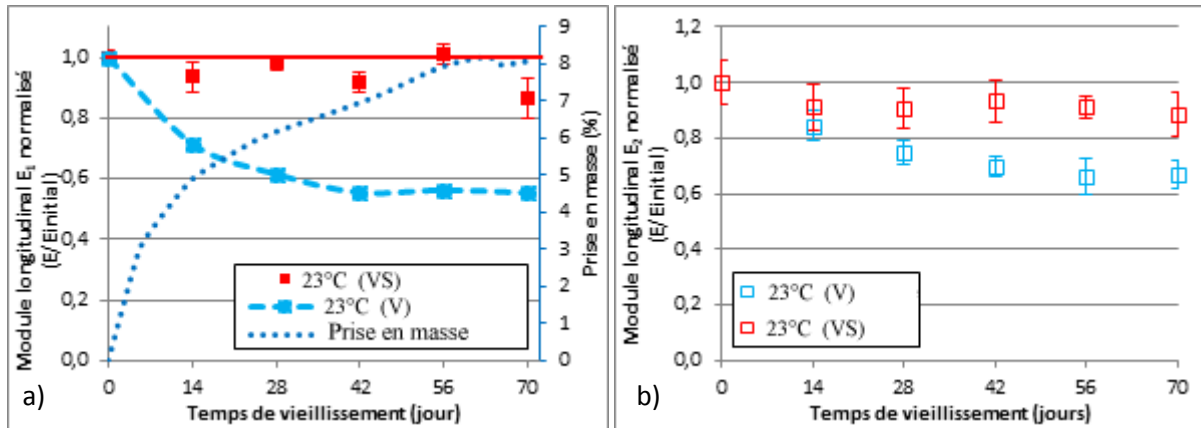


Figure 176 : Évolution des modules longitudinaux  $E_1$  (a) et  $E_2$  (b) en fonction du temps d'immersion à 23°C, dès la sortie du bain (V) et après séchage (VS).

Le module  $E_1$  diminue continuellement dès les premiers instants du vieillissement par un effet de plastification, pour stabiliser au bout de 42 jours après une perte relative de 45%. N'ayant pas relevé de plastification dans le cas du polymère massif, nous attribuons ce comportement du composite aux fibres de lin et aux interfaces. En effet, Le Duigou et al. [176] ont reporté une diminution du module des fibres de lin (mesuré par nano-indentation) quand la quantité d'eau absorbée par le composite est augmentée. Le module  $E_2$  présente la même variation que  $E_1$ , sauf que la stabilisation intervient au bout de 56 jours après une perte relative de 34%. Les mécanismes impliqués sont les mêmes que ceux invoqués à propos de  $E_1$ .

Après séchage, le module  $E_1$  est presque totalement recouvert (au moins à 90%) pour tous les temps d'immersion. Cette réversibilité conforte l'hypothèse de la plastification des fibres de lin et des interfaces par l'eau. Par contre, le module  $E_2$  est recouvert à 90% pour tous les temps d'immersion.

V.1.3.a.3. Propriétés à rupture

Les conséquences d'un vieillissement hydrique en immersion à 23°C sur les propriétés à rupture, contrainte et déformation, sont représentées sur la Figure 177.a. et b., respectivement.

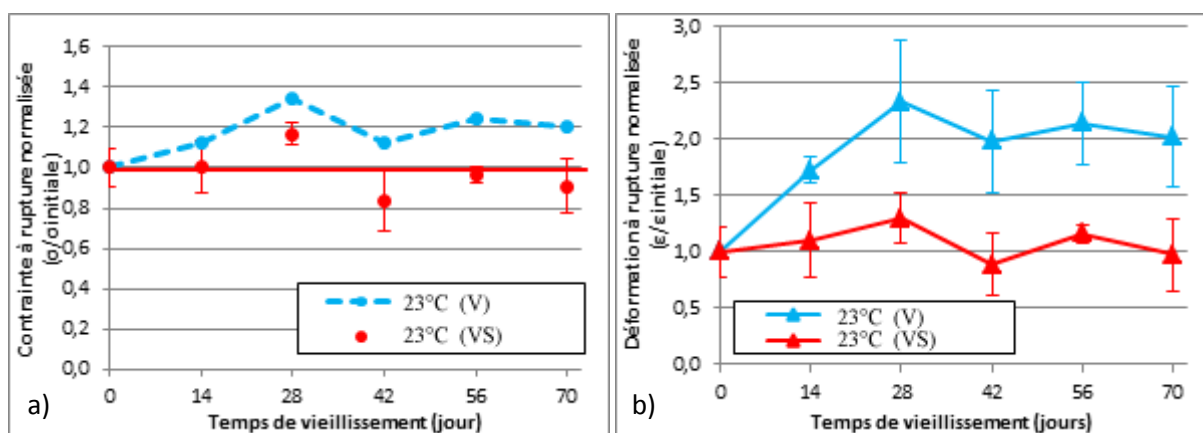


Figure 177 : Évolution des propriétés à rupture en fonction du temps d'immersion à 23°C, dès la sortie du bain (V) et après séchage (VS) : contrainte (a) et déformation (b) à rupture.

Dans l'état humide, la contrainte à rupture du composite vieilli à 23°C augmente de 20% par rapport à la référence pour les temps d'immersion supérieurs à 14 jours. Le gonflement des fibres permet le frottement par la matrice et donc améliore le transfert de charge de la matrice sur les fibres. Les niveaux élevés de déformation à rupture du composite à l'état humide (+100%) témoignent de l'ampleur de la plastification du composite et ce partir de 28 jours d'immersion.

Après séchage, la contrainte et la déformation à rupture recouvrent totalement leurs valeurs initiales. Les dégradations des interfaces observées au paragraphe V.1.2.b. ne sont donc pas assez conséquentes pour altérer les propriétés à rupture.

L'analyse des faciès de rupture (Figure 178) conforte cette hypothèse. En effet, on constate que le mode de rupture du matériau vieilli est semblable à celui de l'état de référence, quelle que soit la durée d'immersion à 23°C. Le faciès de rupture est quasiment plat, avec de faibles longueurs de fibres déchaussées (Figure 178.b.). L'analyse MEB des faciès de rupture (voir Figure 179) indique que :

- il y a un grand nombre de faisceaux de fibres et ceux-ci présentent des ruptures franches (Figure 179.a et e.). Le vieillissement hydrique à 23°C n'induit pas de dégradation trop sévère telle que la destruction totale de la paroi primaire P ;
- la surface des faisceaux et des fibres est très dégradée, on y discerne des arrachements et des dépôts de résidus de matière (Figure 179.b, d et f.). Cela indique que l'adhésion fibre/matrice est de bonne qualité.



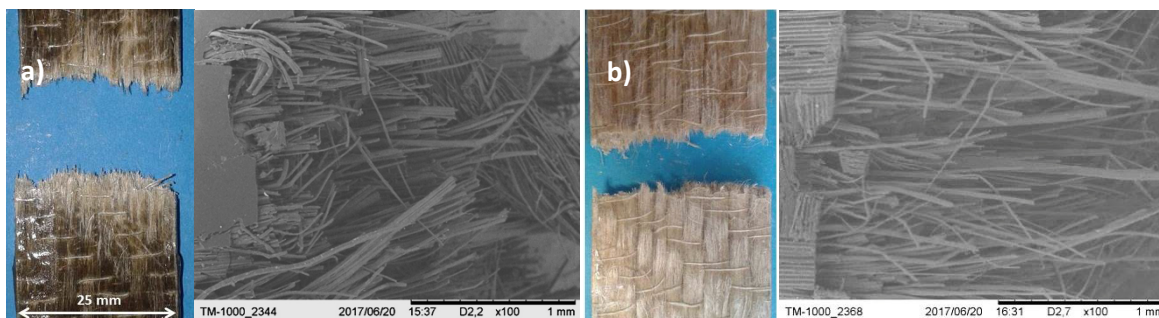


Figure 178 : Faciès de rupture du composite dans l'état de référence (a) et après 70 jours en immersion à 23°C (b).

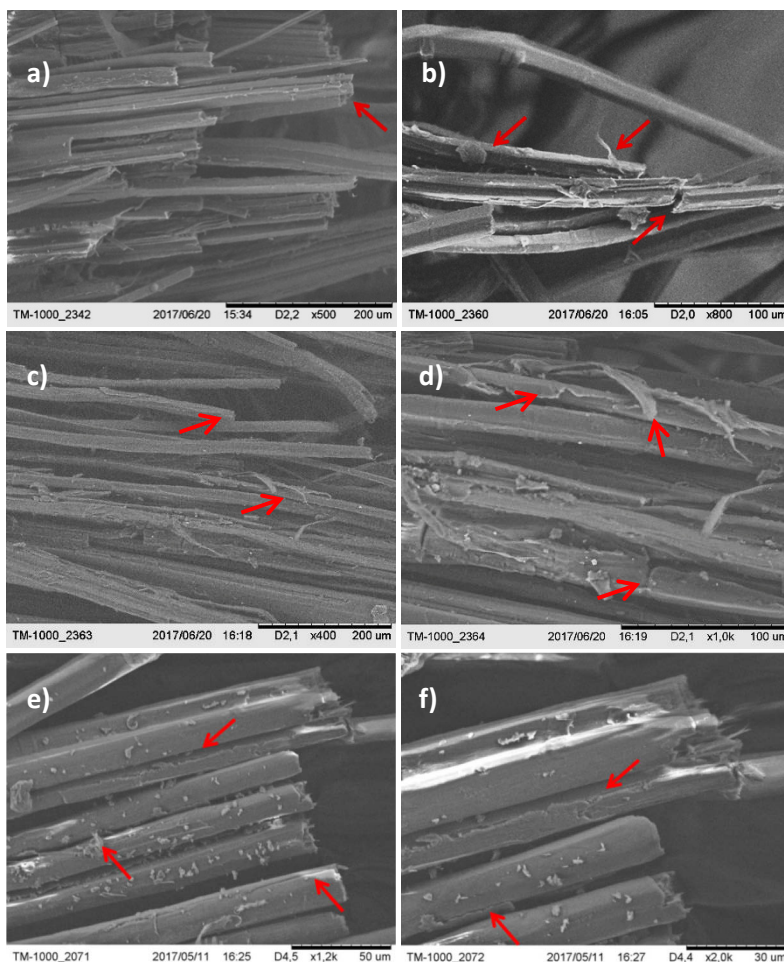


Figure 179 : État de surface des fibres de lin après rupture du composite dans l'état de référence (a et b), après 14 jours (c et d) ou 70 jours (e et f) d'immersion à 23°C.

Ces différentes observations concourent à la conclusion qu'un vieillissement pendant 70 jours en immersion à 23°C n'a pas de réelles incidences sur l'intégrité du matériau. La dégradation des faisceaux de fibres semble se limiter à la destruction de la lamelle mitoyenne, voire de la paroi primaire de manière partielle (sur les temps longs), sans influencer la tenue mécanique du matériau.

La bibliographie rapporte qu'un vieillissement en immersion dans de l'eau à 23°C est néfaste pour la durabilité du matériau (voir chapitre I, paragraphe I.4.3.). Il s'avère que notre composite lin/polyester insaturé semble bien se comporter en vieillissement dans l'eau à 23°C.



### V.1.3.b. Immersion à 70°C

#### V.1.3.a.1. Courbes $\sigma$ - $\varepsilon$

Les courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$  issues des essais de traction uniaxe sur les éprouvettes immergées dans l'eau portée à 70°C sont présentées sur la Figure 180.

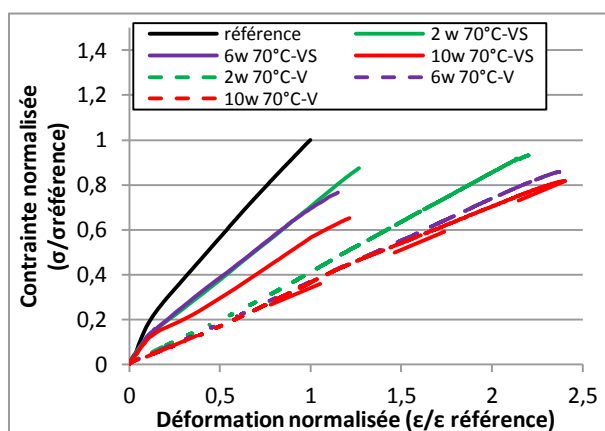


Figure 180 : Courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$  obtenues par essai de traction uniaxe après immersion à 70°C, dès la sortie du bain (V) et après séchage (VS).

Juste sorti du bain d'immersion, le composite exposé pendant 14 jours présente une grande déformabilité et un comportement linéaire jusqu'à la rupture. Aux temps d'exposition les plus longs (échantillons 6w 70°C -V et 10w 70°C -V), un faible écart à la linéarité est remarqué aux grandes déformations. Par ailleurs, les courbes de comportement des échantillons testés dans l'état humide se distinguent de celle du composite testé dans l'état de référence par le fait qu'elles ne présentent pas de point d'inflexion (*i*), au contraire des courbes associées aux éprouvettes conditionnées à 23°C et testées dans l'état humide (Figure 180.a). L'interface fibre/matrice étant détériorée très tôt quand le composite est immergé dans l'eau à 70°C, l'absence de liaison fibre/matrice estompe la zone I sur la courbe de comportement qui débute par la zone III.

A l'issue d'un séchage après l'étape de vieillissement, les courbes de comportement manifestent à nouveau une zone I bien établie (Figure 180.a). Le module d'élasticité longitudinal  $E'_1$  des échantillons 2w 23°C-VS est plus faible que celui des échantillons de la référence car la qualité de la nouvelle interface fibre/matrice est moins bonne que celle héritée de la mise en œuvre du composite. Cette dégradation de l'interface est effectivement corrélée avec la nouvelle position du point *i'*. Les fibres semblent également être affectées : la pente  $E'_2$  est notablement réduite comparée à  $E_2$ . L'influence du temps de maintien sur les courbes de comportement des échantillons (VS) est qualitativement évaluée par leurs positions relatives. La prolongation du temps d'immersion de 2 semaines à 6 semaines ne modifie pas sensiblement les allures de courbe dans les zones I et II, sauf un petit comportement plastique qui précède la rupture du matériau 6w 70°C-VS. Après une immersion plus longue, le point d'inflexion *i* est encore modifié, la pente  $E_2$  est encore plus faible et le début de plasticité est présent, ce qui traduit une dégradation plus avancée de l'interface fibre/matrice et des fibres.

Ces résultats mettent en évidence différents scénarios d'endommagement gouvernés par les fibres et les interfaces créées par leur incorporation. Ces états physico-chimiques du composite s'expliquent par les interactions entre sa structure et l'eau à une température d'essai particulière par rapport aux constituants amorphes de la fibre.

## V.1.3.b.2. Modules longitudinaux

La Figure 181.a et b. présente l'évolution du module d'élasticité  $E_1$ (a) et du module  $E_2$ (b) mesurés par traction dès la sortie du bain d'immersion ou après séchage du matériau. La teneur eau associée au temps d'immersion est également représentée.

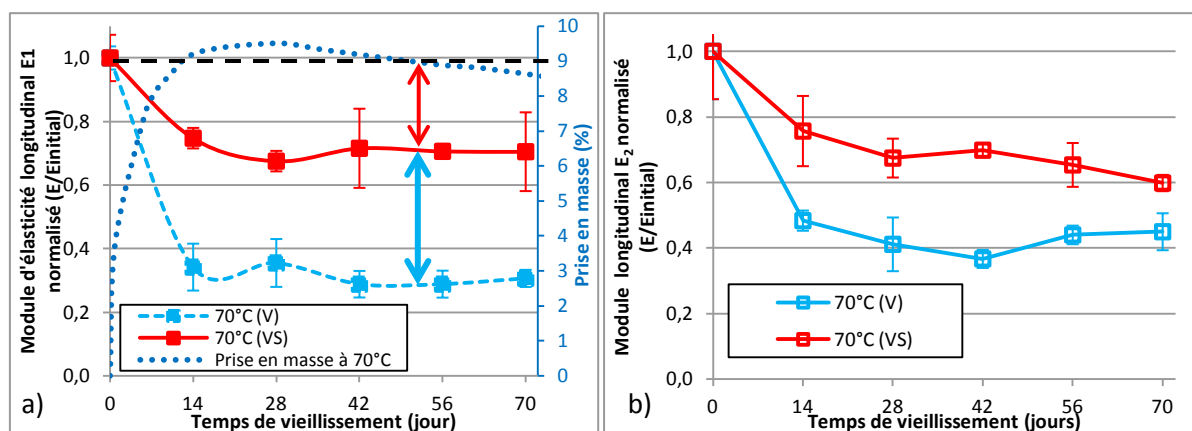


Figure 181 : Évolution des modules d'élasticité longitudinaux  $E_1$  (a) et  $E_2$  (b) en fonction du temps d'immersion à  $70^\circ\text{C}$ , dès la sortie du bain (V) et après séchage (VS).

Comme dans le cas du vieillissement à  $23^\circ\text{C}$ , les modules  $E_1$  et  $E_2$  mesurés dans l'état humide sont très fortement réduits par rapport à la référence.  $E_1$  et  $E_2$  valent seulement 30% et 40% de leur valeur initiale, respectivement, après seulement 14 jours d'immersion à  $70^\circ\text{C}$ . La prolongation du temps de maintien jusqu'à 70 jours ne modifie pas ces niveaux. Nous avons noté qu'à l'issue des vieillissements à  $23^\circ\text{C}$ , les modules étaient quasiment recouverts après séchage ( $\approx 0\%$  de perte, voir Figure 181.a.), du fait de la réversibilité de l'effet plastifiant de l'eau. Par contre, après vieillissement à  $70^\circ\text{C}$ , le module  $E_1$  ne vaut plus que 70% de sa valeur initiale (Figure 180.a.), du fait des divers endommagements induits. On peut donc évaluer la perte relative de module d'élasticité longitudinale due à la présence de l'eau à 40%. Cette valeur est en accord avec celle mesurée à  $23^\circ\text{C}$ . L'élévation de la température de l'eau n'augmente donc pas son pouvoir plastifiant ; en revanche, elle promeut des endommagements dans le composite.

L'immersion du composite dans l'eau active des processus aux différentes échelles : un accroissement de la mobilité moléculaire et structurale des fibres (échelle nano – micro) qui résulte en leur plus grande déformabilité ( $\alpha$ ) et le déchaussement des fibres et faisceaux (échelle macro) qui augmente le caractère plastique du matériau ( $\beta$ ). La perte de rigidité constatée au séchage indique que la présence de l'eau a modifié les structures des fibres et des interfaces, c'est-à-dire que le matériau a été endommagé. L'élévation de la température du bain d'immersion dégrade les fibres par destruction des parois cellulaires et par hydrolyse des composants de la matrice amorphe, ce qui diminue considérablement la masse moléculaire des fibres [165]. Ces dégradations sont marquées par une forte perte de masse après le séchage du composite, imputée à environ 90% aux fibres (voir Chapitre III, paragraphe III.3.1.b.). Nous tenterons, par la suite, d'établir une relation entre ces deux grandeurs (voir paragraphe V.1.3.c.).

## V.1.3.b.3. Propriétés à rupture

Les incidences des mécanismes de dégradation sur les propriétés à rupture sont représentées sur la Figure 182.

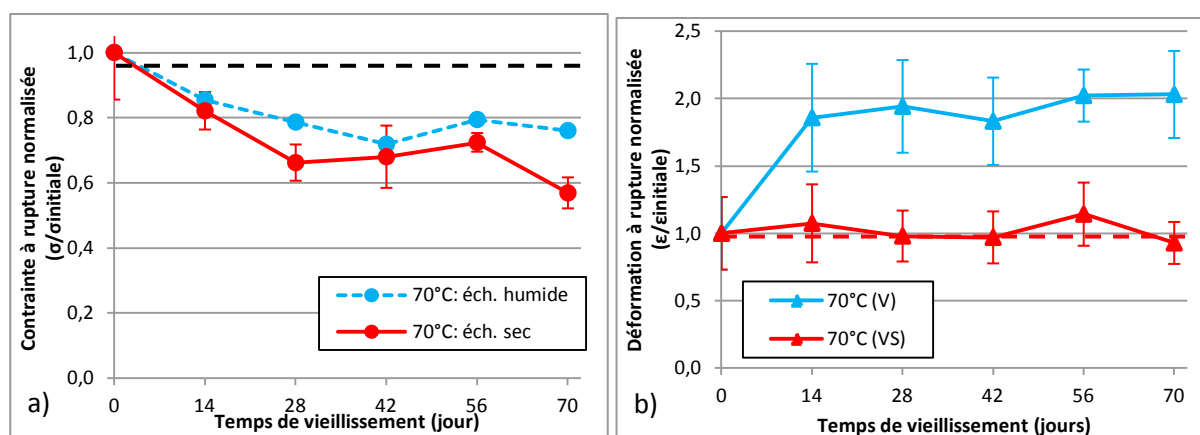


Figure 182 : Évolution des propriétés à rupture en fonction du temps d'immersion à 70°C, dès la sortie du bain (V) et après séchage (VS) : contrainte (a) et déformation (b).

La contrainte à rupture est affectée dès le début de vieillissement, aussi bien dans l'état humide que dans l'état sec. Étant donné que la contrainte à rupture est gouvernée par les fibres, le meilleur comportement du composite dans l'état humide est associée au faible module de la phase amorphe des fibres en présence d'eau. Cela permet une réorientation plus facile des microfibrilles pendant la mise en tension de la fibre ainsi que leur gonflement au sein de la matrice (augmentation du transfert de charge). La réduction de l'angle microfibrillaire amène à une contrainte à rupture plus élevée. Cette hypothèse explique également la grande déformation ultime (+100%) relevée lors des essais dans l'état humide (Figure 172.b.). Par contre, les interfaces fibre/matrice sont plus ou moins bien reconstituées après le séchage : la déformation à rupture est fortement diminuée par rapport à l'état humide et, au mieux, égale celle initiale.

Plus globalement, en corrélation avec l'analyse des interfaces par MEB (voir paragraphe V.1.2.b.), on constate que l'abaissement de la résistance à la rupture du composite résulte d'une dégradation des interfaces fibre/matrice et fibre/fibre. En effet, contrairement au vieillissement en immersion à 23°C où seul le gonflement différentiel et le retrait prédominent sur la dégradation des interfaces, l'élévation de la température à 70°C accélère la destruction des parois cellulaires et la décohésion entre les parois et les sous-couches cellulaires (voir Figure 173).

L'analyse des faciès de rupture (Figure 183) et de l'état de surface des fibres après rupture (Figure 184) met en évidence ces dégradations. Sur la Figure 183.a., le profil de rupture du composite dans l'état de référence n'est pas plat, de petites longueurs de déchaussement sont perceptibles. En portant la température à 70°C, le profil de rupture d'un échantillon 10w 70°C-V montre que les faisceaux de fibres sont peu nombreux, il y a surtout des fibres unitaires (voir Figure 183.b.), dont la surface est totalement lisse et ne présente pas de dégradation particulière (Figure 184.c, d, e et f.). Autrement dit, les adhésions fibre/fibre et fibre/matrice sont nettement dégradées. La lamelle mitoyenne et la paroi primaire, voire la secondaire, sont détruites.

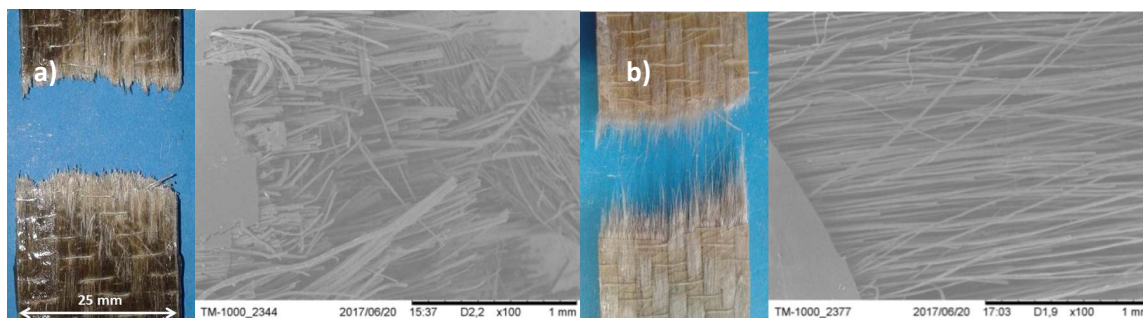


Figure 183 : Photographies des faciès de rupture du composite dans l'état de référence (a) et après 10 semaines d'immersion à 70°C (b).

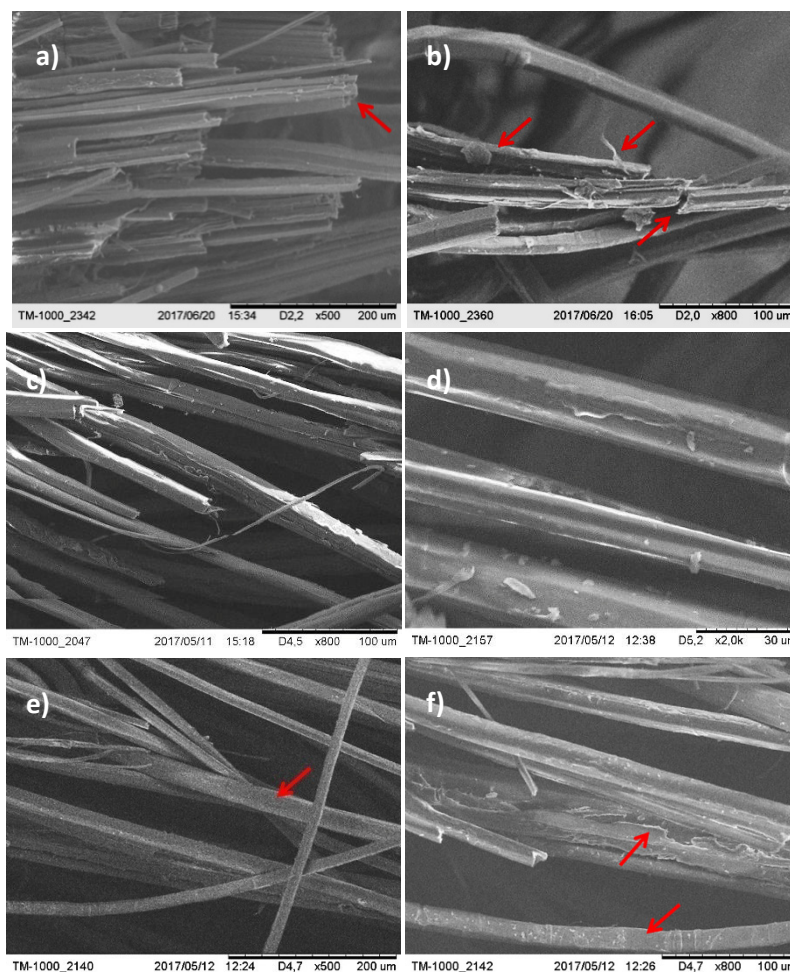


Figure 184 : État de surface des fibres de lin après rupture du matériau composite à l'état de référence (a et b), après 14 jours (c et d) et 70 jours (e et f) d'immersion à 70°C.

En comparaison avec le vieillissement par immersion à 23°C, l'élévation de la température accentue considérablement la sévérité du vieillissement par la multiplicité des mécanismes d'endommagements mis en jeu. Il est donc difficile d'établir une corrélation entre ces deux conditions de vieillissements. En revanche, il sera intéressant par la suite de corréler ces résultats avec ceux obtenus lors d'un vieillissement naturel si l'on veut juger de la représentativité des conditions de vieillissement accéléré mis en place dans ce travail.

### V.1.3.c. Lois de comportement

Les analyses développées ci-dessus amènent à la conclusion selon laquelle le comportement mécanique post-vieillessement du composite dépend énormément de sa teneur en eau. Dans l'état humide, l'abaissement de la rigidité est régi par la plastification des fibres et des interfaces par l'eau, tandis que dans l'état sec le comportement est similaire à celui du composite initial, mais avec un module  $E_1$  plus faible et surtout un module  $E_2$  bien diminué du fait de l'endommagement des fibres.

Dans le but d'appréhender le comportement mécanique du composite, l'influence du volume d'eau absorbée par le matériau ainsi que celle des pertes de masse après séchage a été étudiée.

La Figure 185 présente le module d'élasticité  $E_1$  (a) et le module  $E_2$  (b) dès la sortie du bain (V), en fonction de la teneur en eau à 23°C et 70°C. On remarque l'existence d'une relation affine entre  $E_1$  et la teneur en eau quand le vieillissement est opéré à 23°C. La diminution de la rigidité semble être bien corrélée à la teneur en eau du matériau. En revanche, le module d'élasticité  $E_1$  mesuré après immersion à 70°C ne semble pas présenter de dépendance linéaire).

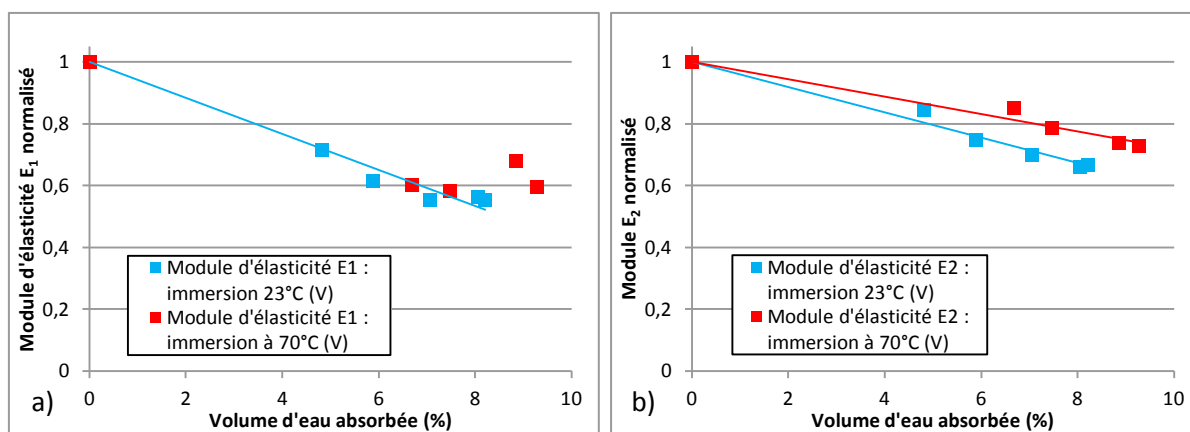


Figure 185 : Modules d'élasticité  $E_1$  (a) et  $E_2$  (b) du composite, dès la sortie du bain d'immersion en fonction du volume d'eau absorbée.

Puisque les pertes de masse après séchage sont directement liées à de profondes et irréversibles modifications structurales, nous avons voulu évaluer leur influence sur les abattements des propriétés mécaniques du composite. Les résultats sont présentés sur la Figure 186.

Les pertes de masse sont très faibles quand le vieillissement est opéré à 23°C et la variation du module d'élasticité est peu prononcée, module d'élasticité  $E_1$  varie très peu en fonction des pertes de masse (voir Figure 186.a). Son niveau, relativement à la valeur mesurée sur le composite neuf, baisse de 0,75 à 0,65 quand les pertes de masse augmentent de 1,9% à 3%. La variation du module  $E_2$ , un peu plus prononcée, peut être décrite par une loi linéaire de pente plus faible que celle relevée pour le vieillissement à 23°C. La diminution de la contrainte à la rupture quand les pertes de masse sont accrues (voir Figure 186.c) s'explique par la détérioration de la fibre dont l'organisation interne et la composition biochimique ont changé au cours du vieillissement. La loi de décroissance linéaire est identique à celle du module  $E_2$ . Ces différents résultats confirment que les diminutions de la rigidité et de la résistance du composite sont reliées directement à la dégradation des fibres de lin via la destruction des parois cellulaires (certainement la paroi primaire) et à l'hydrolyse de la phase amorphe. Compte tenu de la contribution supposée de la paroi primaire au comportement mécanique de la fibre (sa faible épaisseur et le caractère désorganisé de ses microfibrilles de

cellulose), il est probable que l'hydrolyse de la phase amorphe de la fibre soit le mécanisme de dégradation majeur.

Pour conclure, il faut retenir que les dépendances des propriétés mécaniques à la teneur en eau et aux pertes de masse (exprimées ici par des lois linéaires) qui ressortent de cette étude peuvent servir pour anticiper les abattements sur ces propriétés en procédant à des suivis gravimétriques.

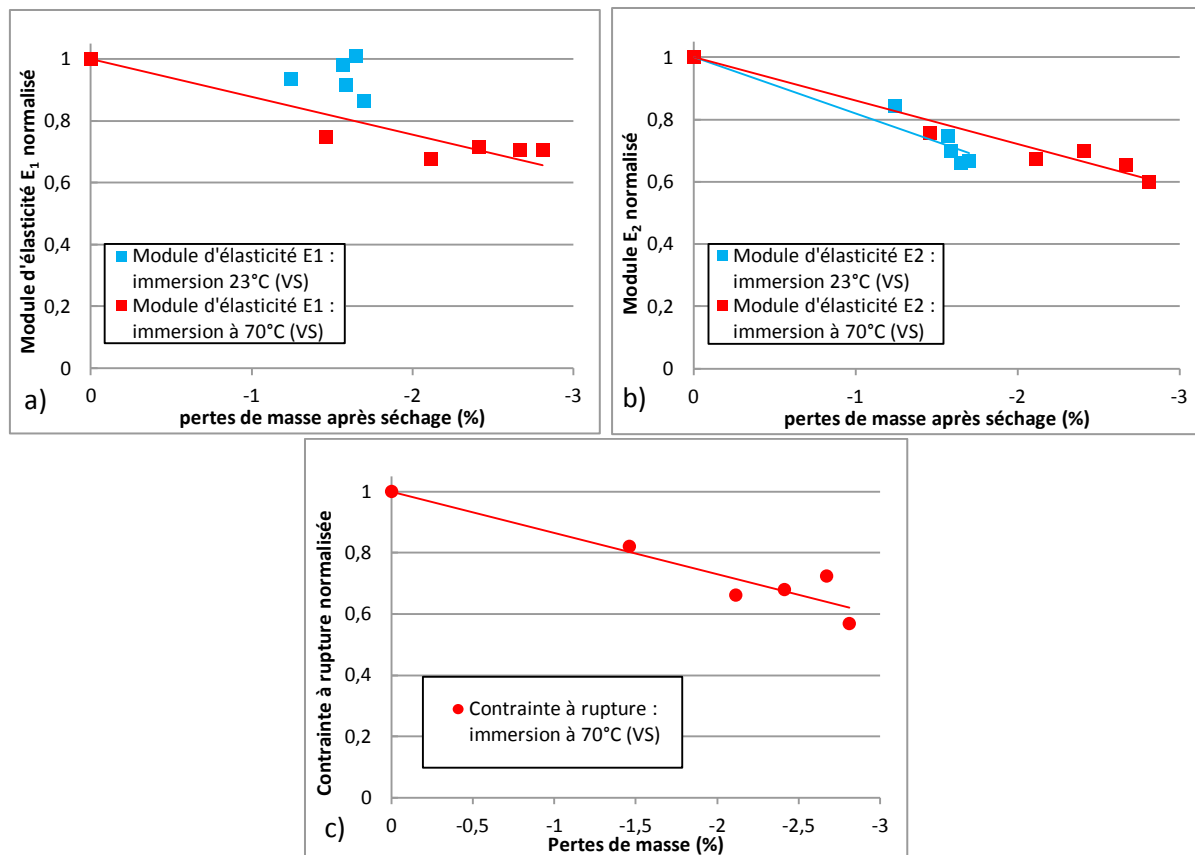


Figure 186 : Modules d'élasticité  $E_1$  (a) et  $E_2$  (b) et résistance à rupture (c) du composite après immersion puis séchage en fonction des pertes de masse

## V.1.4. Influence des constituants sur les propriétés mécaniques

### V.1.4.a. Rôles des constituants

Les résultats établis précédemment sur le vieillissement hygrothermique des mèches de fibres et du polymère massif seront utilisés pour tenter de mieux comprendre les rôles de ces constituants dans le comportement du composite, notamment sur ses mécanismes d'endommagement et de rupture. La Figure 187 présente les propriétés mécaniques (module d'élasticité et contrainte à rupture) des fibres de lin, du polymère massif et du composite après vieillissement à 23°C (a et c) et à 70°C (b et d) puis séchage.

Le module de Young du composite ne semble pas être affectée par le vieillissement dans l'eau à 23°C sur une durée de 70 jours (voir Figure 187.a.). Dans ces mêmes conditions, le module du polyester insaturé est quasiment constant alors que le module d'élasticité des fibres décroît dès le début du maintien. Par ailleurs, les pertes de résistance assez conséquentes relevées pour le polymère massif et les fibres semblent plus atténuées pour le composite. Il ressort donc que les fibres sont bien protégées par le polymère, elles conservent une bonne rigidité que l'on retrouve sur le composite.



Pendant le vieillissement dans l'eau à 70°C, la rigidité du composite est gouvernée par les fibres en début de maintien (elles ont perdu 60% de leur rigidité dans les 14 premiers jours). Au-delà de ce temps, la rigidité des fibres continue à décroître (87% de perte au bout de 70 jours) alors que celle du composite se maintient à 70% de la valeur initiale. Par contre, la rigidité du polyester insaturée est remarquablement constante pour tous les temps d'immersion explorés. Parallèlement à ces variations de rigidité, la contrainte maximale du composite suit une évolution similaire à celle de la matrice polyester, alors qu'au bout de 70 jours d'immersion la résistance des fibres n'est plus que 10% de sa valeur initiale.

A 23°C, les dégradations des fibres et de la matrice commencent dès après 14 jours d'immersion et se poursuivent de façon continue, la cinétique de perte de résistance des fibres étant plus forte : leur contrainte à la rupture n'est que 30% du niveau initial après 70 jours de maintien alors que celle de la matrice est 65%. Sur la même durée, l'abattement pour le composite n'est que 10% à 15%.

A 70°C, la résistance des fibres n'est plus que 10% de sa valeur initiale après 42 jours d'immersion alors que celle du composite est 70%. On n'en déduit que l'interface fibre/matrice est peu dégradée au cours de l'immersion à 23°C.

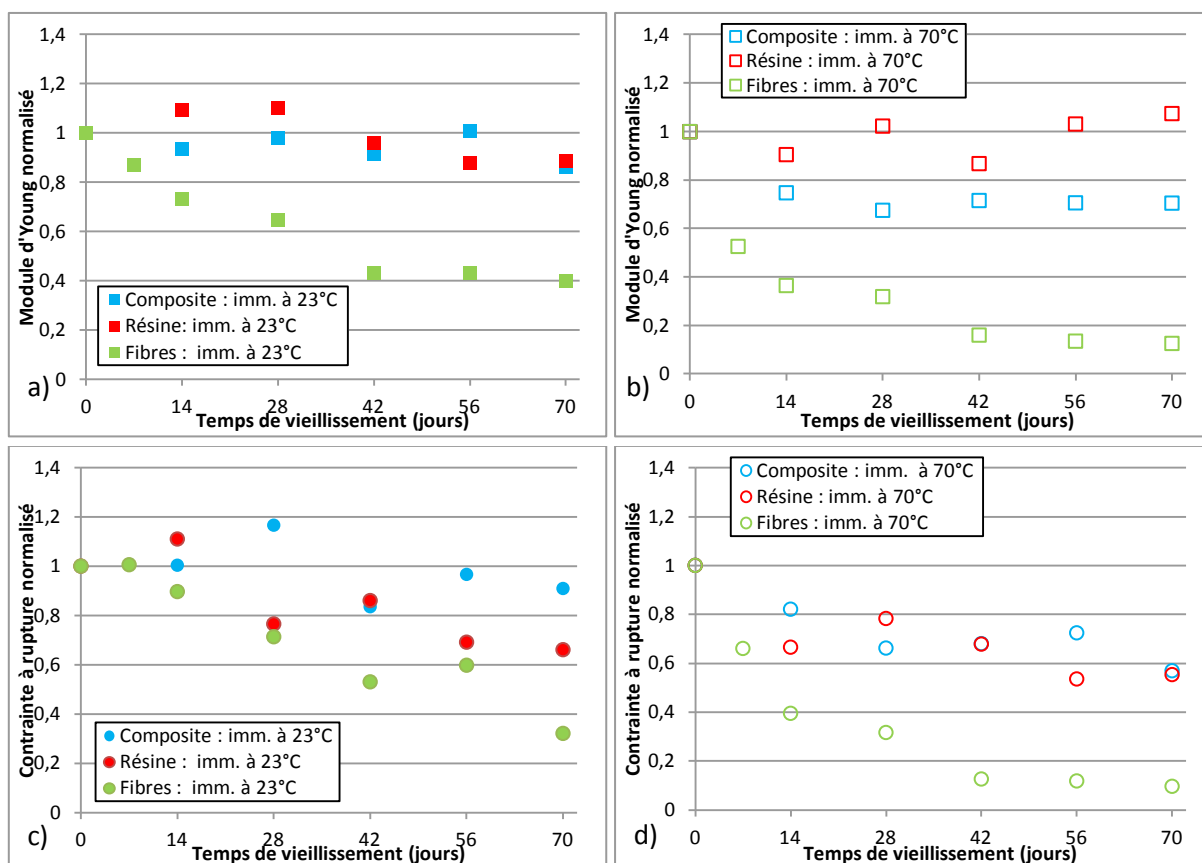


Figure 187 : Propriétés du composite, du polymère massif et des mèches de fibres séchés après différents temps de vieillissement à 23°C ou 70°C.



V.1.4.b. Comportement des fibres au sein du composite

Les divers résultats présentés ci-dessus indiquent qu’au cours des vieillissements dans l’eau à 23°C ou 70°C, les fibres sont beaucoup plus affectées que la matrice polyester insaturé. Pour identifier les mécanismes d’endommagement des fibres au sein du composite et déterminer les cinétiques de leur dégradation, nous allons comparer les évolutions des modules d’élasticité des mèches de fibres de lin non enrobées  $E_{mèche}$  (Chapitre IV, paragraphe IV.1.3.) à celles  $E_{cal}$  évaluées via la loi des mélanges pour ces mèches dans le composite et aussi aux valeurs  $E_2$  qui sont associés aux fibres déchaussées dans le composite.

$$E_{1 composite} = E_{exp} = E_{cal}V_f + E_mV_m \quad \text{(Equation 19)}$$

Les résultats sont représentés sur la Figure 188.

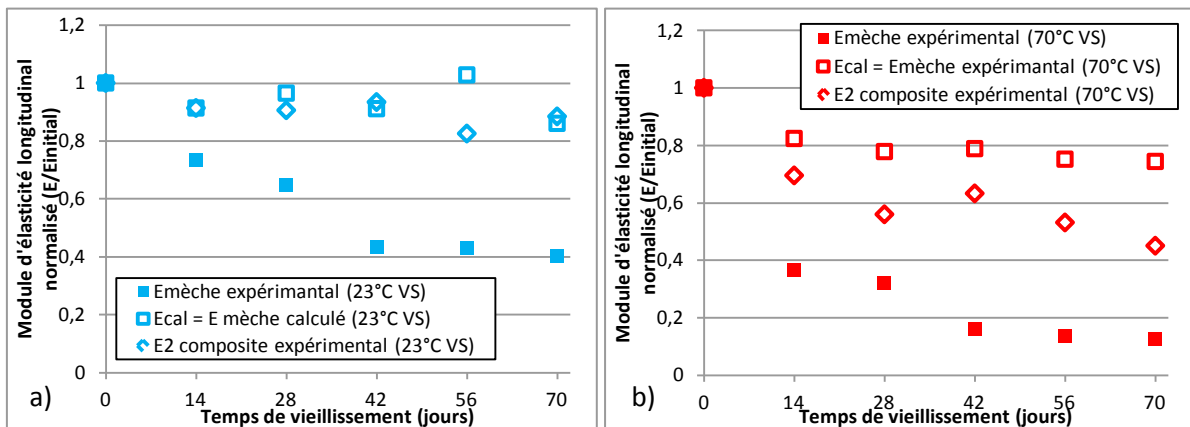


Figure 188 : Évolutions des modules mesurés sur des mèches de fibres de lin et des modules calculés pour les mèches dans le composite dans les cas de vieillissement par immersion à 23°C (a) ou 70°C (b).

On remarque de très grands écarts entre les valeurs  $E_{mèche}$  et celles  $E_{cal}$ . Le fait que les modules d’élasticité des mèches de fibres non enrobées soit bien plus faible que ceux des mèches dans le composite signifie que celles-ci ont été bien protégées par la matrice. La supériorité des valeurs  $E_2$  comparées à  $E_{mèche}$  conforte cette hypothèse. Pour les immersions à 70°C, les valeurs  $E_2$  sont plus voisines de celles  $E_{mèche}$ , ce qui signifie que les mèches dans le composite sont partiellement déchaussées.

### ***Ce que l'on retient***

Le **comportement mécanique du composite** dans l'état humide (ou sec) après vieillissement est **gouverné** par la **teneur en eau** (les pertes en masse), ces deux paramètres étant plutôt **dépendants des fibres**.

En **condition humide**, on note :

- une **diminution de la rigidité** et une **augmentation** de la **déformation à rupture** du matériau de **-50%** et **+100%**, respectivement, quelle que soit la température d'immersion. Le mécanisme en jeu est la **plastification des fibres (réversible)** et **des interfaces** par l'eau.
- en **immersion à 23°C**, une **augmentation de 20%** de la **contrainte à rupture**. Le **gonflement des fibres améliore le transfert de charge** entre la matrice et les fibres.

Après **séchage** complet du matériau, on note :

- suite à une **immersion à 23°C**, il y a un **recouvrement total** des **propriétés mécaniques** : le composite n'est pas affecté par le vieillissement ;
- suite à une **immersion à 70°C**, il y a un **recouvrement partiel** du **module d'élasticité longitudinal**, le matériau est **endommagé**.
- l'**immersion à 70°C** conduit à une **décroissance continue** de la **contrainte maximale** (perte de **-42%** après 70 jours).

Après une **immersion à 23°C**, le composite présente une **bonne tenue au vieillissement**, mais des **endommagements** sont créés :

- **microfissurations** dues au **gonflement différentiel** entre les fibres et la matrice ;
- **détérioration des interfaces fibre/matrice** par **dégradation partielle** des **tissus corticaux** et de la **lamelle mitoyenne**, et processus de **gonflement/retrait**.

Un vieillissement en **immersion à 70°C** est plus **sévère** puisque outre les mécanismes cités, il **induit** les **mécanismes suivants**, qui contribuent à la **diminution** du **transfert de charge** et de la **rigidité du composite** :

- **dégradation** des **interfaces fibre/matrice** et **fibre/fibre** par **destruction** de la **lamelle mitoyenne** et de la **paroi primaire** dès **14 jours** de maintien ;
- **dégradation** des **fibres** par **hydrolyse** de la **phase amorphe** et des **interfaces** entre les **parois cellulaires** -**formation de fissures** par **gonflement différentiel** entre les parois cellulaires (**cisaillement**) ;
- **Au-delà de 14 jours de maintien** survient la **destruction** de la couche **S1, voire la S2**.

### ***Ouvertures***

Une immersion dans l'eau à 70°C induit des endommagements très sévères alors qu'à 23°C des mécanismes physiques souvent réversibles sont impliqués (gonflement, retrait). Dans le but de comprendre d'avantage l'influence de la température d'immersion sur les mécanismes d'endommagement, il serait judicieux de poursuivre ces travaux en opérant à des températures intermédiaires.

## V.2. Vieillissement naturel

Le matériau composite a été exposé aux conditions naturelles pendant 2 ans, comme l'ont été le polymère massif et les mèches de fibres, afin d'étudier l'influence d'un vieillissement naturel sur les mécanismes d'endommagement et leurs cinétiques d'extension et sur l'abatement des propriétés mécaniques. Les conditions climatiques qui ont prévalu pendant la durée d'exposition sur le toit sont représentées sur la Figure 63 du chapitre II, paragraphe II.2.3.a.2. Les résultats de l'étude seront comparés à ceux issus des vieillissements accélérés afin de vérifier la pertinence des essais accélérés pour représenter le vieillissement naturel.

### V.2.1. Mécanismes de dégradation

#### V.2.1.a. Aspect visuel

L'aspect visuel du composite après différents temps d'exposition aux conditions naturelles est représenté sur la Figure 189. a. pour la face exposée au soleil, et sur la Figure 189.b. pour la face non exposée au soleil.

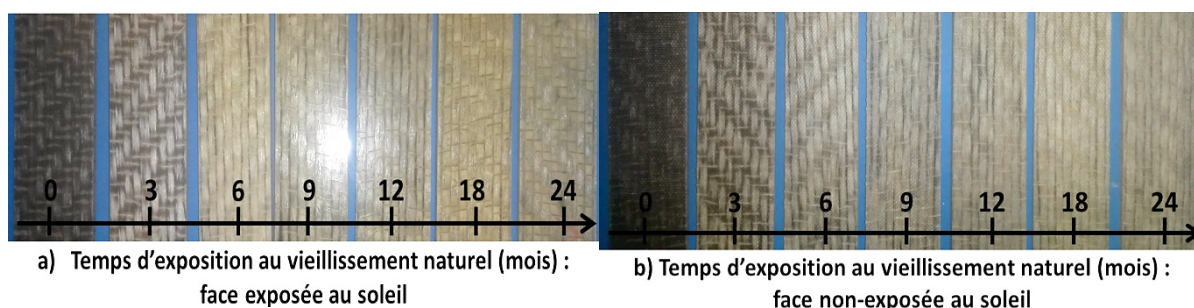


Figure 189 : Photographies d'échantillons du composite en fonction du temps d'exposition au soleil : face exposée (a), face non exposée (b).

La couleur de la face exposée au soleil varie graduellement de marron à une couleur blanche voire jaunâtre quand le temps d'exposition est augmenté ; les fibres blanchissent alors que la matrice a tendance à jaunir (Figure 189a.). Sur la face non exposée au soleil, les fibres ont tendance à blanchir (Figure 189.b.). Ces changements de couleur, caractéristiques des fibres végétales, ont également été observés après le vieillissement du composite dans l'eau, sans affecter pour autant les propriétés mécaniques des fibres ni celles du composite. Ils sont dus à l'action des UV qui dégrade la lignine par photo-oxydation [239].

A partir de 6 mois de vieillissement, la couleur du composite ne varie plus ; les fibres paraissent blanches et la matrice marron ou jaune selon l'intensité de l'exposition au soleil.

### V.2.1.b. Morphologie/structure

L'analyse de l'évolution structurale du composite a été faite par des observations MEB de coupes transverses. Les images MEB correspondant à différents temps d'exposition sont présentées sur la Figure 190.

On relève que 6 mois de vieillissement naturel n'occasionnent pas de dégradation importante du composite (voir Figure 190.d, e et f.). On relève la présence de quelques fissures de décohésion fibre/matrice du fait de la détérioration des résidus de tissus corticaux et du gonflement/retrait des fibres [7]. La densité de ces fissures est peu élevée, mais leur dangerosité sur le comportement ultérieur du composite est certaine.

Ce n'est qu'à partir de 12 mois de vieillissement que les dégradations commencent à devenir plus sévères : les fissures sont plus ouvertes et elles se propagent davantage le long des interfaces fibre/matrice (Figure 190.h.). De plus, les interfaces fibre/fibre et les fibres elles-mêmes commencent progressivement à se dégrader (Figure 190.i). Les fibres unitaires présentent des fissurations sur leur section, signe d'un endommagement causé par un gonflement différentiel entre les parois et les sous-couches cellulaires [60], [176].

L'augmentation du temps de vieillissement ne semble pas accroître le nombre de fissures (Figure 190.k et m) mais la propagation des fissures ainsi que la dégradation des interfaces fibre/fibre se poursuivent (Figure 190.l, m, n et o.). Cela suggère qu'à partir de 12 mois, la lamelle mitoyenne commence à se dégrader progressivement et que les phénomènes de gonflement/retrait différentiels deviennent de plus en plus endommageant pour les interfaces.

Il est important de noter que l'adhésion entre les fibres unitaires et la matrice est de bonne qualité. Cette observation met en évidence plusieurs points intéressants :

- La formation des fissures se fait via les résidus d'écorce et le gonflement/retrait différentiel, ce qui dégrade les interfaces fibre/matrice et fibre/fibre ;
- la paroi primaire des fibres n'est pas dégradée.

## Chapitre V : Vieillissements du composite

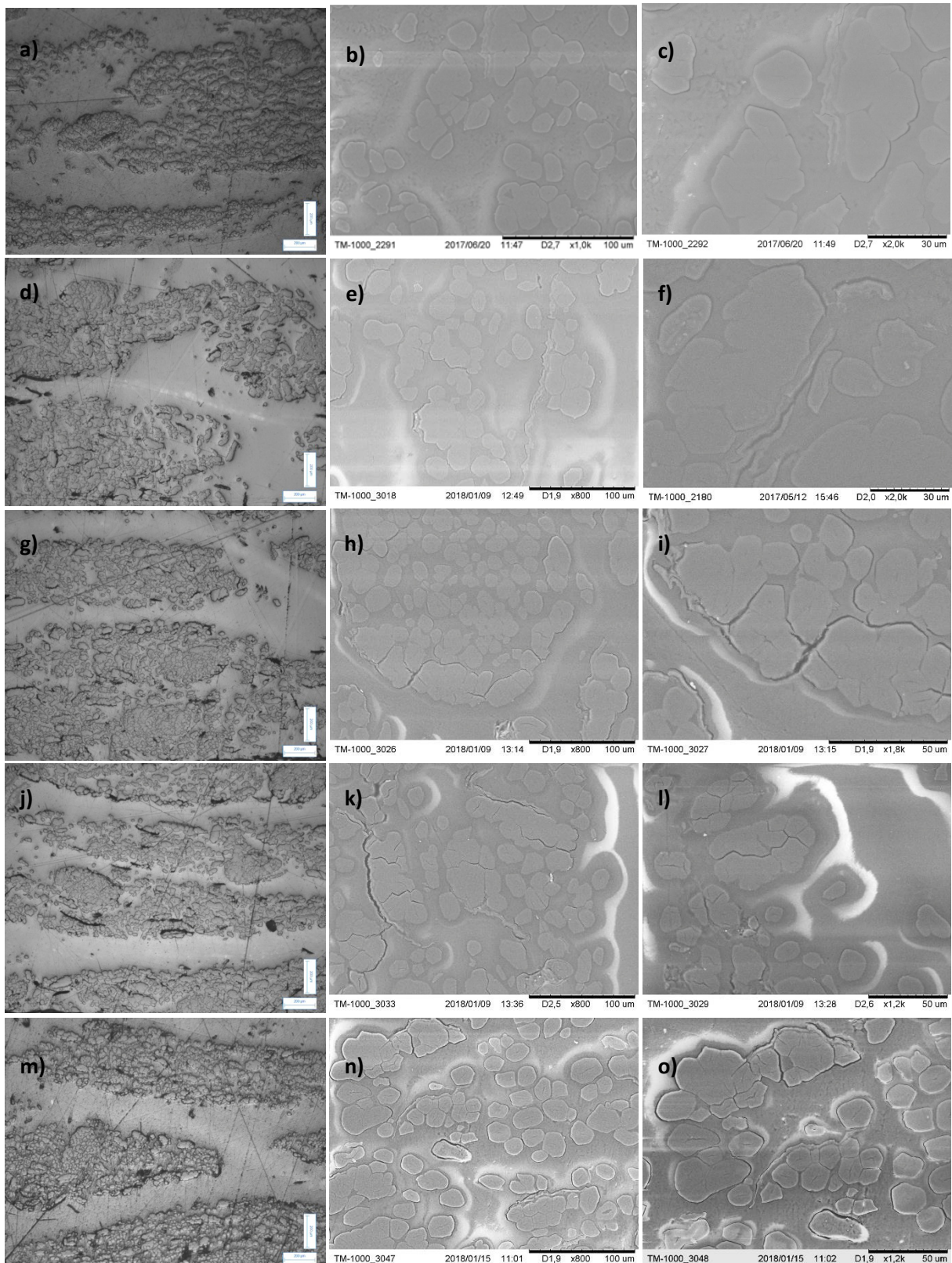


Figure 190 : Photographies d'une coupe transversale du composite réalisées à l'aide d'un MEB après avoir été soumis à différents temps d'exposition au vieillissement naturel : 0 jour (a, b et c) ; 6 mois (d, e et f) ; 12 mois (g, h et i) ; 18 mois (j, k et l) et 24 mois (m, n et o).



## V.2.2. Évolution des propriétés mécaniques

### V.2.2.a. Courbe $\sigma$ - $\varepsilon$

Les courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$  obtenues par essai de traction uniaxiale après différents temps d'exposition en vieillissement naturel sont présentées sur la Figure 191 .

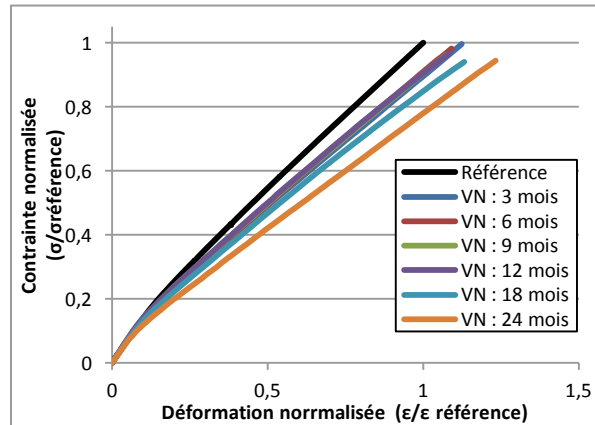


Figure 191 : Courbes  $\sigma$ - $\varepsilon$  obtenues par essai de traction uniaxiale après différents temps d'exposition en vieillissement naturel.

Les courbes de comportement associées aux matériaux vieillis présentent la même allure que celle obtenue pour l'état de référence, à savoir la présence d'un point d'inflexion  $i$  et, par conséquent, elles peuvent être schématisées par deux zones distinctes de rigidité  $E_1$  et  $E_2$ . La position du point d'inflexion semble fixe, non dépendante du temps d'exposition.

### V.2.2.b. Modules d'élasticité longitudinaux

Les variations des modules longitudinaux  $E_1$  et  $E_2$  sont présentées sur la Figure 192 en fonction du temps d'exposition. Le module d'élasticité  $E_1$  se maintient jusqu'au 12<sup>ème</sup> mois puis diminue lentement en fonction du temps de vieillissement (environ 15% de perte en 24 mois d'exposition), alors que  $E_2$  décroît logiquement quand le temps de vieillissement est augmenté. Cependant, une lecture attentive indique que  $E_2$  baisse au bout du 3<sup>ème</sup> mois d'exposition, puis se maintient pendant les 9 mois suivants.

Pendant les 12 premiers mois, ce sont surtout les fibres qui se sont détériorées, l'interface fibre/matrice est restée intacte. Par la suite, la détérioration des fibres et des interfaces se conjuguent pour diminuer la rigidité du composite.

La stabilité du module  $E_2$  entre le 3<sup>ème</sup> et le 12<sup>ème</sup> mois correspond à une période particulière de l'année, printemps - automne. Ce qui explique le fait que l'interface fibre/matrice n'est pas davantage dégradée pendant cette plage de temps.

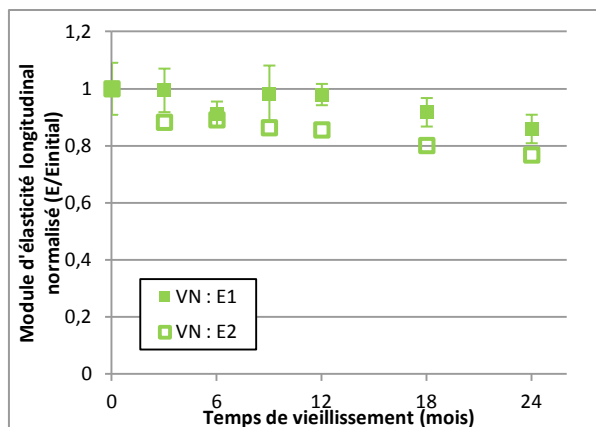


Figure 192 : Évolution des modules longitudinaux  $E_1$  et  $E_2$  en fonction du temps d'exposition au vieillissement naturel.

### V.2.2.c. Propriétés à rupture

La Figure 193 présente l'évolution de la contrainte (a) et de la déformation (b) à rupture du composite en fonction du temps d'exposition au vieillissement naturel.

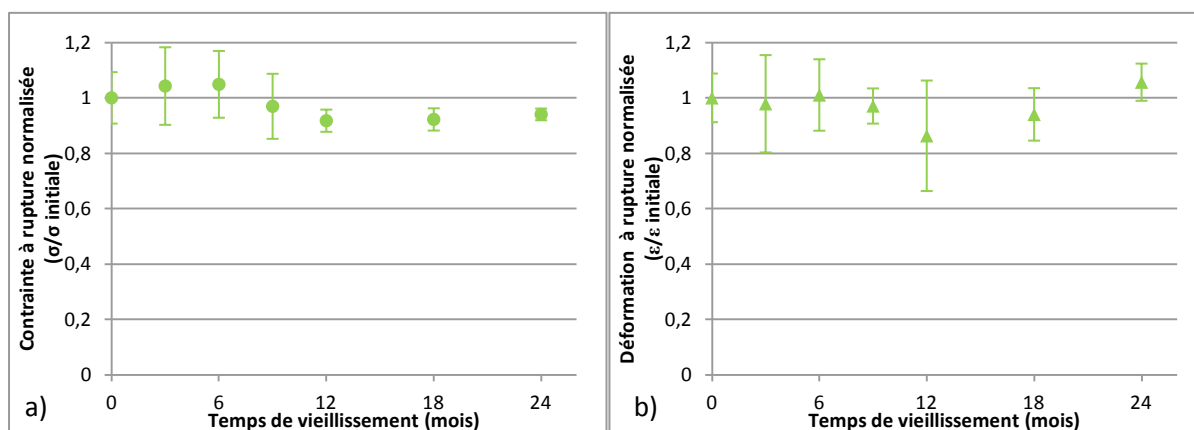


Figure 193 : Évolution des propriétés à rupture en fonction du temps d'exposition au vieillissement naturel.

Dans un premier temps (6 premiers mois), la contrainte à rupture augmente légèrement du fait du gonflement des fibres. La contrainte à rupture diminue ensuite du fait de la forte réduction de la résistance des fibres. Le pseudo plateau observé au-delà de 12 mois de vieillissement résulte des effets combinés de l'augmentation de la déformation à rupture des fibres plastifiées et de la décroissance du module de Young.

Pour tous les temps d'exposition explorés, l'état de surface des fibres après rupture révèle de nombreuses dégradations (voir Figure 194. e, f, h et i.) : pelage et fissuration des fibres, ruptures de fibres avec de faibles longueurs d'extraction de la gaine de matrice. Ces observations témoignent d'une adhésion fibre/matrice de bonne qualité, malgré que les longueurs de fibres déchaussées sont plus importantes aux temps de vieillissement longs du fait de la dégradation de la lamelle mitoyenne (voir Figure 194.a, d et g.).



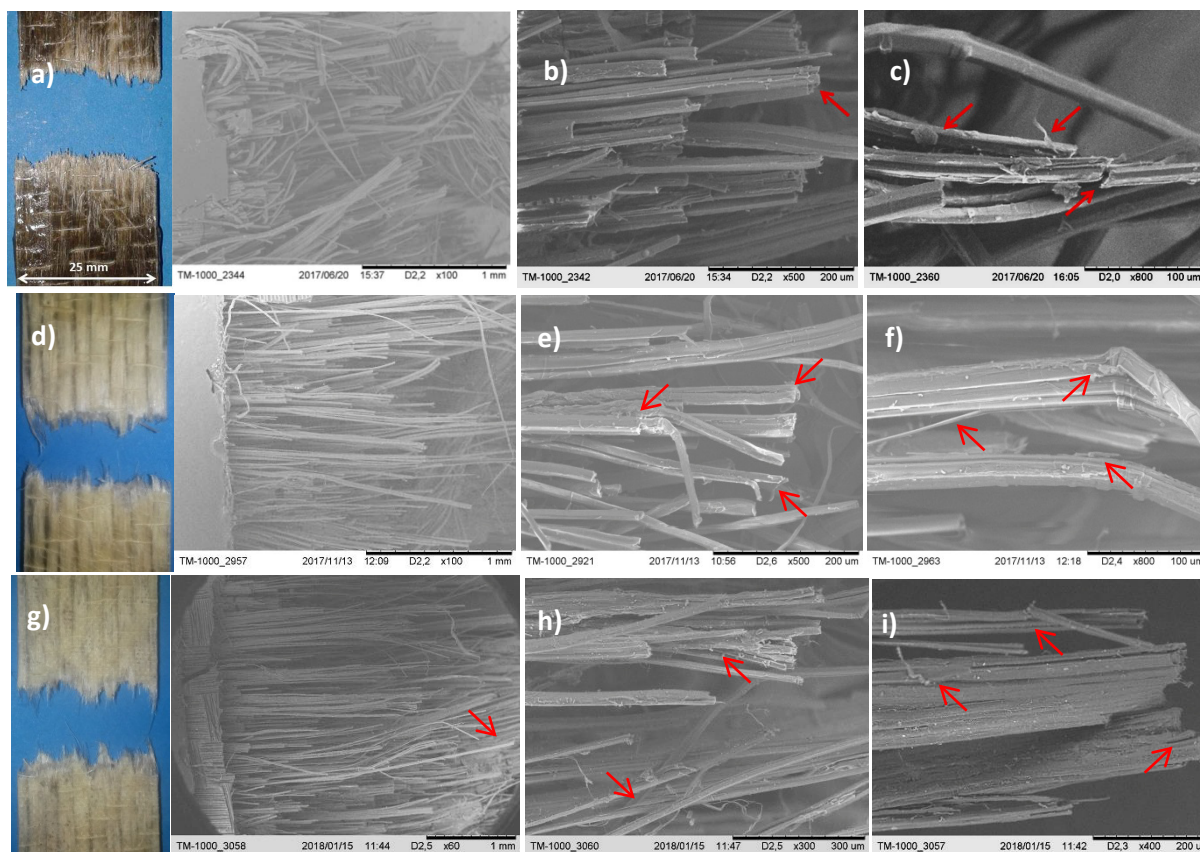


Figure 194 : Trajets de fissuration en microscopie optique (a, d et g) et micrographies MEB des faciès de rupture du composite (b, c, e, f, h et i) dans l'état de référence (a, b et c) ; après exposition pendant 6 mois (d, e et f) ; 24 mois (g, h et i) au vieillissement naturel.

### V.2.3. Influence des constituants

La Figure 195 présente l'évolution des propriétés mécaniques des constituants et du composite en fonction de la durée d'exposition au vieillissement naturel.

La comparaison du comportement mécanique des constituants avec celui du composite met en évidence les différents points suivants :

- Le polymère massif n'est pas affecté par le vieillissement naturel pratiqué dans ce travail ;
- Les paramètres mécaniques du composite sont peu affectés par le vieillissement ; il présente une bonne tenue au vieillissement naturel ;
- La matrice polymère semble être une protection efficace pour les fibres de lin vis-à-vis des agressions extérieures ;
- L'abattement des propriétés mécaniques du composite est imputé à celui des fibres de lin.

L'endommagement du composite commence très tôt par une détérioration lente des fibres, puis se poursuit par la dégradation des interfaces fibres/matrice qui se manifeste au 12<sup>ème</sup> mois. C'est ce dernier mécanisme qui semble être le plus sévère.

## Chapitre V : Vieillissements du composite

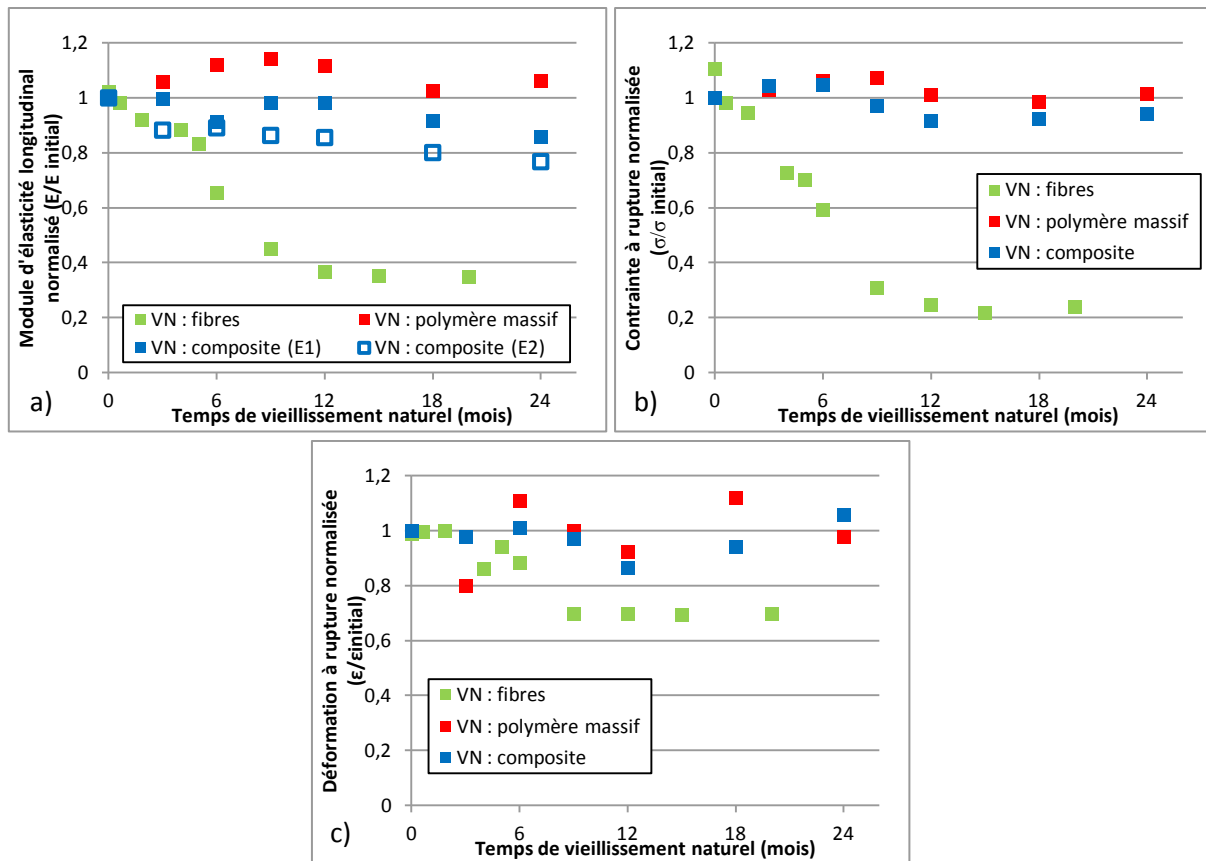


Figure 195 : Comparaison de l'évolution du module d'élasticité (a), de la contrainte (b) et de la déformation à rupture (c) des constituants (polymère massif et fibres de lin) avec celles du matériau composite après avoir été soumis à différents temps d'exposition au vieillissement naturel.

### ***Ce que l'on retient***

La mise en place d'un vieillissement naturel a permis d'étudier les mécanismes de dégradation et l'abattement des propriétés mécaniques en fonction du temps d'exposition aux conditions naturelles, à savoir :

- **L'affaiblissement continu des fibres** débute dès les **premiers instants du vieillissement naturel**, mais les **propriétés macroscopiques du composite ne sont pas affectées** ;
- La **dégradation partielle des tissus corticaux** dès les **6 premiers mois de vieillissement**, accompagnée de **fissurations aux interfaces fibre/matrice**. Ces **endommagements n'affectent pas les propriétés mécaniques** ;
- Le **gonflement différentiel entre les fibres et la matrice** qui conduit à la **formation de microfissures** se propagent dans la matrice. Ces **endommagements n'ont pas d'effets perceptibles sur les propriétés mécaniques** ;
- La **détérioration des interfaces fibre/fibre par destruction de la lamelle mitoyenne** et par **gonflement différentiel** ; la **dégradation des fibres** par apparition de **fissures entre les parois et couches cellulaires** intervenant au **12ème mois de vieillissement**. **L'accumulation de ces endommagements commence à affecter les propriétés mécaniques** ;
- **Au-delà de 12 mois** d'exposition, le **nombre de fissures** aux interfaces **n'augmente pas**, mais elles **continuent à croître**. Les **propriétés mécaniques diminuent notablement**.
- **Après 24 mois** de vieillissement naturel les **pertes** sont d'environ **15%** pour le **module d'élasticité  $E_1$**  et moins de **10%** pour la **contrainte à rupture** ;
- Le **module  $E_2$**  associé au matériau après déformation des fibres **présente une perte continue**, source de **dégradation des fibres au sein du composite**.

### ***Ouvertures***

Le vieillissement naturel fait intervenir en plus de la température, de la pluie et de l'humidité, les rayons UV du soleil. Il sera important par la suite d'étudier séparément l'influence de ce quatrième paramètre sur le comportement du matériau composite.

Le vieillissement naturel a été étudié sur 24 mois dans ce travail, qui paraît courte compte tenu de la durée de vie escomptée pour les pièces composites. Il serait intéressant que l'étude couvre des temps plus longs afin de permettre de vérifier, par exemple, si les propriétés mécaniques du composite présentent des valeurs palier.

### V.3. Corrélation entre les vieillissements accélérés et naturel

Cette partie est dédiée à la comparaison des effets des vieillissements accélérés mis en place dans ce travail avec celles d'un vieillissement naturel, en termes des mécanismes d'endommagement et leurs cinétiques, ainsi que des abattements des propriétés mécaniques du composite. Autrement dit, d'analyser la représentativité des conditions de vieillissement accéléré par rapport à celles probables qui prévaudront au cours de l'utilisation des pièces composites.

#### V.3.1. Corrélation entre les mécanismes de dégradation

Des micrographies par microscopie optique et par MEB présentant l'état des interfaces du composite vieilli dans différentes conditions sont proposées sur la Figure 196. Les photographies ont été sélectionnées afin d'être les plus représentatives possible des observations faites sur la globalité de la section observée (de taille 20mm\*3mm). Par souci de concision, seuls les matériaux soumis aux conditions suivantes ont été sélectionnés :

- État de référence : Figure 196.a, b et c. ;
- 140 jours d'immersion dans l'eau à 23°C, puis séchage total : Figure 196.d, e et f. ;
- 14 jours d'immersion dans l'eau à 70°C, puis séchage total : Figure 196.g, h et i. ;
- 24 mois de vieillissement naturel : Figure 196.j, k, et l.

D'après les observations microscopiques, une immersion dans l'eau à 23°C présente des endommagements similaires à un vieillissement naturel de 24 mois, quant à la qualité des interfaces (voir Figure 196.e et f. et Figure 196.k et l.). En effet, dans les deux cas on relève quelques fissurations aux interfaces fibre/matrice. Si un vieillissement en immersion à 23°C induit les mêmes endommagements que 24 mois de vieillissement naturel, il suffit de seulement 14 jours d'immersion à 70°C pour que le matériau soit dans un état encore plus endommagé (voir Figure 196.g, h et i.). En effet, les interfaces fibre/matrice et fibre/fibre présentent déjà des dégradations plus sévères du fait de la détérioration supplémentaire des fibres, à savoir, la destruction des parois cellulaires telles que la lamelle mitoyenne, la paroi primaire P et de la paroi secondaire, couche S1 voire S2, pour des temps longs.

Au vu de la sévérité d'un vieillissement en immersion à 70°C sur les mécanismes d'endommagement du composite, il s'avère que ces conditions de vieillissement accélérés ne soient pas représentatives d'un vieillissement naturel sur la durée étudiée (24 mois). Autrement dit, celle-ci fait intervenir les mêmes mécanismes d'endommagement, mais bien trop sévères et destructifs pour le composite en comparaison avec les endommagements observés lors d'un vieillissement naturel.

## Chapitre V : Vieillissements du composite

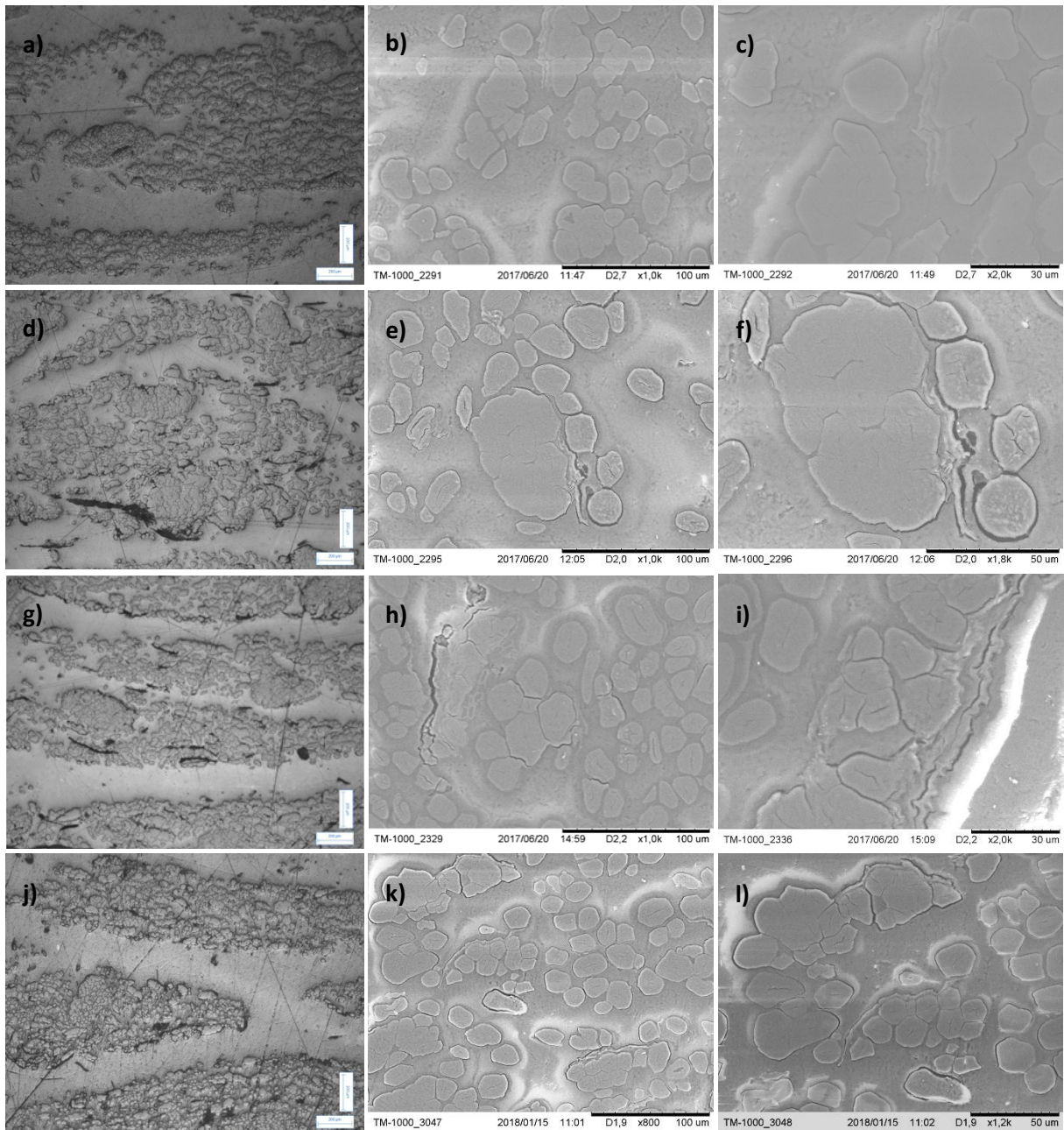


Figure 196 : Micrographies optiques de coupes transversales du composite après différents vieillissements : référence (a, b et c) ; 140 jours d'immersion à 23°C puis séché (d, e et f) ; 14 jours d'immersion à 70°C puis séché (g, h et i) ; 24 mois de vieillissement naturel (j, k et l).

### V.3.2. Corrélation entre l'évolution des propriétés mécaniques

La Figure 197 présente les évolutions des propriétés mécaniques (module d'élasticité  $E_1$  (a) et module tangent  $E_2$  (b), contrainte à rupture (c) et déformation ultime (d)) en fonction du temps du vieillissement accéléré (échelle du bas) et naturel (échelle du haut).

L'analyse comparative des propriétés mécaniques associées au vieillissement en immersion dans l'eau à 23°C et au vieillissement naturel montre de très bonnes concordances entre les deux séries de valeurs pour chaque paramètre étudié. Pour les deux types de vieillissements, les pertes sont quasiment identiques : environ -15% pour le module d'élasticité  $E_1$ , -20% pour le module  $E_2$  et -10% pour la contrainte à rupture. De plus, il est important de noter que ces niveaux de pertes sont pratiquement relevés dès 70 jours d'immersion dans l'eau à 23°C, ce qui signifie qu'un maintien en immersion à 23°C pendant 70 jours suffit pour obtenir un pseudo-plateau.

En ce qui concerne le vieillissement en immersion dans l'eau à 70°C, on observe clairement que les endommagements introduits conduisent à de fortes baisses des propriétés mécaniques, incompatibles avec les niveaux associés au vieillissement naturel. Les pertes surviennent dès 14 jours d'immersion ; elles sont d'environ 35% pour le module d'élasticité et 20% pour la contrainte à rupture.



## Chapitre V : Vieillissements du composite

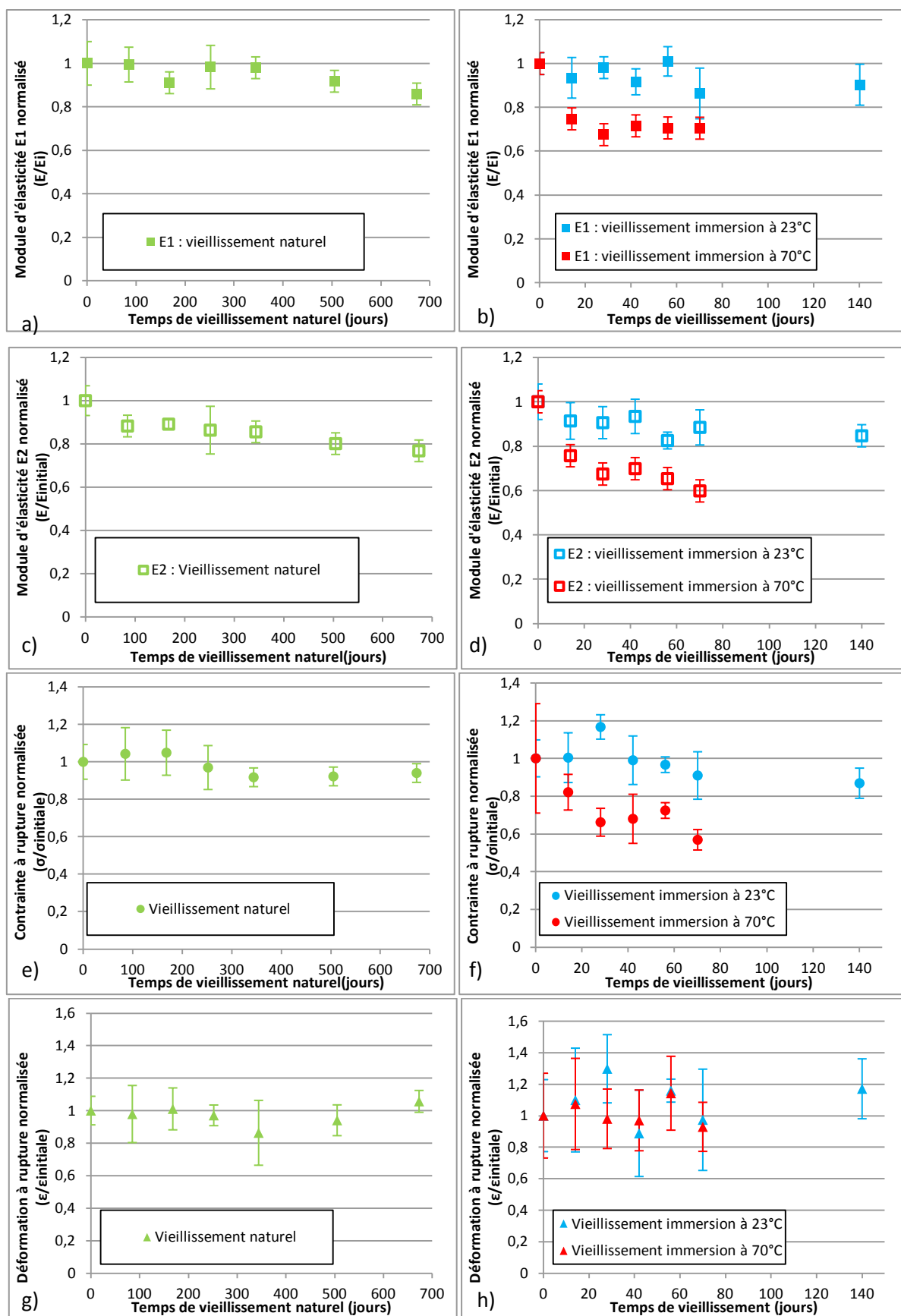


Figure 197 : Comparaison de l'évolution des modules  $E_1$  (a et b) et  $E_2$  (c et d), de la contrainte (e et f) et de la déformation à rupture (g et h) du composite après différents temps d'exposition au vieillissement naturel (a, c, e et g) et aux vieillissements accélérés (b, d, f et h).



### V.3.3. Discussion

#### V.3.3.a. Pistes de protocoles de vieillissements accélérés

L'étude du comportement du matériau composite soumis aux vieillissements hydrothermiques et naturel a permis de définir les mécanismes d'endommagements propres à chaque condition de vieillissement. La corrélation entreprise entre les vieillissements accélérés et naturel a également permis d'étudier la représentativité des conditions mises en place.

Ainsi, ont été identifiés quelques points importants à ne pas négliger si l'on souhaite mettre en place des protocoles de vieillissements accélérés fiables et représentatif des conditions naturelles.

Tout d'abord, les conditions naturelles font intervenir des paramètres variables pendant le vieillissement, tels la température, l'humidité relative et la pluie, qui dépendent des conditions météorologiques elles-mêmes variables selon l'heure de la journée et les saisons. Ces fibres hydrophiles vont donc être soumises en permanence à des variations de leurs états physiques (cycles gonflement/retrait, par exemple). La fréquence et l'amplitude de ces variations vont induire des endommagements qui seront modulés par ceux issus de changements dont les fréquences sont comparables au temps de vieillissement. Il est donc important de caractériser le comportement du matériau après vieillissement puis séchage afin, dans un premier temps, d'homogénéiser le matériau (supprimer les gradients de concentration en eau), puis de prendre en compte la dégradation des interfaces du fait du retrait des fibres. Un seul cycle de sorption/désorption semble suffisant pour prendre en compte cet effet de gonflement/retrait puisque les fibres présentent un gonflement maximal au sein de la matrice polymère après 50 jours d'immersion. Il est donc normal qu'après-séchage puis une deuxième immersion, les fibres recouvrent le gonflement maximal atteint lors de la première immersion sans ajouter pour autant une dégradation supplémentaire des interfaces.

Cette hypothèse est validée par la Figure 198 suivante qui présente, respectivement, la prise en masse (a) et la variation dimensionnelle de l'épaisseur  $h$  (b) du composite soumis à un cycle immersion à 23°C/séchage/immersion à 23°C en fonction de la racine carrée du temps.

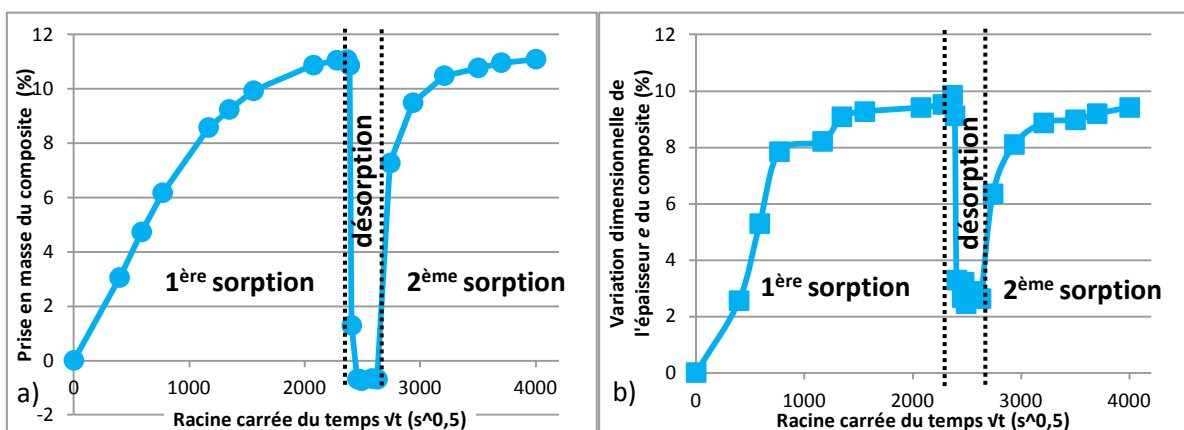


Figure 198 : Cinétiques de sorption (a) et de variation dimensionnelle (b) de l'épaisseur  $h$  du matériau composite soumis à un cycle de sorption/désorption/sorption en immersion à 23°C.

On aperçoit clairement que la teneur en eau et la variation dimensionnelle du matériau composite après un parcours immersion – séchage - immersion dans l'eau recouvre ses valeurs maximales atteintes lors de la première immersion. Cependant, on peut constater que les cinétiques de sorption et de gonflement sont accélérées lors de la 2<sup>ème</sup> immersion. L'apparition d'espaces vides due à la dégradation des interfaces augmente les chemins préférentiels pour les molécules d'eau et joue en

quelque sorte pour elles le rôle de « puits » ; ce qui explique l'accélération des cinétiques de sorption et de gonflement ultérieurs sans pour autant augmenter les valeurs maximales de ces deux grandeurs.

En ce qui concerne la température d'immersion, il ressort de nos résultats qu'un vieillissement de 70 jours en immersion à 23°C permet d'obtenir des endommagements dont les mécanismes et les répercussions sur les propriétés mécaniques sont semblable à ceux relevés après 24 mois de vieillissement naturel, à savoir l'apparition de fissures et de vides due au gonflement différentiel entre les fibres et la matrice, au fort retrait des fibres après séchage et au lessivage partiel des résidus d'écorces. Ces mécanismes d'endommagement amènent à une dégradation légère des interfaces fibre/matrice et fibre/fibre, ce qui réduit faiblement les propriétés mécaniques du matériau composite (environ 15%). En portant la température d'immersion de 23°C à 70°C, des mécanismes d'endommagement plus sévères sont activés, dégradant directement les fibres par destruction des parois cellulaires. La diminution du diamètre des fibres accentue alors, en suppléments des endommagements cités pour une immersion à 23°C, la dégradation des interfaces fibre/matrice mais aussi fibre/fibre.

L'étude du vieillissement naturel des mèches de fibres de lin a fait ressortir qu'un tel vieillissement provoquait également la destruction des parois cellulaires, mais une fois les fibres enrobées dans la matrice, elles sont protégées des agressions extérieures. Or, les vides créés par dégradation des interfaces vont devenir des zones préférentielles pour l'infiltration des molécules d'eau (« puits »). L'enlèvement de ces molécules par séchage va donc être plus difficile et plus lente. Les molécules d'eau vont alors être plus longtemps en contact direct avec les fibres, ce qui peut entraîner au fil du temps une dégradation des fibres semblable à celle observée pour les fibres non enrobées.

Il se peut donc que l'élévation de la température d'immersion soit propice afin de mettre en évidence les mécanismes d'endommagement mis en jeu pour des temps longs en vieillissement naturel. Cela signifie que, selon la durée d'utilisation prévue du matériau, une température d'immersion plus ou moins élevée sera choisie afin d'anticiper son endommagement.

Cette hypothèse doit être testée en étudiant le comportement du composite au vieillissement naturel pour des temps plus longs (>24 mois) afin de savoir si les mécanismes d'endommagement restent constants ou si de nouveaux, plus sévères, apparaissent. De manière similaire, il sera important d'étudier l'influence de températures d'immersion intermédiaires (entre 23 et 70°C) dans le but de comprendre davantage l'influence de ce paramètre.

Pour récapituler, la mise au point de protocoles de vieillissement accéléré fiables et représentatifs d'un vieillissement naturel doit incorporer les points suivants :

- Conduire un vieillissement accéléré par immersion dans de l'eau distillée : obtenir rapidement un niveau de gonflement maximal des fibres, susceptible d'intervenir lors du vieillissement naturel ;
- Temps d'immersion nécessaire pour atteindre des valeurs maximales de la prise en masse d'eau et de la variation dimensionnelle de l'épaisseur du matériau ;
- Caractériser le comportement du matériau composite après vieillissement puis séchage, par la prise en compte de la dégradation des interfaces après le retrait dimensionnel des fibres ;
- Procéder par une température d'immersion adéquate selon la durée prévue d'utilisation du matériau en conditions naturelles.

### V.3.3.b. Pistes d'amélioration de la tenue du composite au vieillissement

Lorsque le matériau composite est soumis à des vieillissements hydrothermiques par immersion ou un vieillissement naturel, l'un des mécanismes qui affecte directement les propriétés mécaniques est la dégradation partielle ou complète des résidus d'écorce (tissus corticaux), de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire (à température élevée) en présence d'eau. Ceci a pour conséquence, rappelons-le, la dégradation des interfaces fibre/matrice et fibre/fibre par fissuration et création de vides qui se propagent progressivement au sein de la matrice au cours du vieillissement.

Dans le but d'améliorer la tenue du composite aux vieillissements accélérés et naturel, il serait important de minimiser la présence des constituants riches en pectines [51], qui sont très hydrophiles et source de défauts. La suppression de ces constituants permettrait non seulement de réduire l'apparition de défauts au sein du composite, mais aussi de :

- réduire l'absorption en eau par les fibres [7] ;
- réduire l'apparition de dislocations au sein des fibres en diminuant la capacité de retrait de la matrice amorphe (par réduction des forces d'attraction entre les chaînes pectiniques) [5],[7] ;
- augmenter la dispersion des fibres unitaires par destruction de la lamelle mitoyenne, voire la paroi primaire [51], [174] ;
- réduire les étapes de défibrage mécanique ;
- augmenter les propriétés mécaniques des fibres ;
- augmenter l'adhésion fibre/matrice par suppression des cires, des parois non-cellulosiques et les poussières [246], [252], [253].

L'une des premières solutions serait d'accentuer la période de rouissage afin d'améliorer la dégradation des écorces et de la lamelle mitoyenne afin de minimiser les résidus de tissus corticaux. Cependant, la durée de rouissage, tributaire des conditions météorologiques, est déjà maximisée afin de séparer le plus possible les fibres des anas sans dégrader les performances des fibres.

En revanche, des traitements supplémentaires existent afin d'améliorer le processus de rouissage :

- Les traitements enzymatiques permettent de catalyser la dépolymérisation des pectines contenues dans les tissus corticaux et dans la lamelle mitoyenne [51] ;
- Les traitements par immersion dans l'eau à température ambiante suivie d'une immersion à 100°C permettent d'extraire les composés contenus dans les résidus d'écorce, la lamelle mitoyenne et la paroi primaire [174];
- Les traitements chimiques par acétylation ou mercerisation permettent de supprimer les cires, les composants non-cellulosiques de la fibre, voire la couche S1.

Il serait donc intéressant par la suite d'étudier, dans un premier temps, l'influence d'un rouissage plus ou moins long sur la tenue du matériau composite soumis à des vieillissements accélérés ou naturel. Puis, dans le cas où cela s'avère insuffisant, dans un second temps, il faudra étudier l'influence des traitements supplémentaires par voie enzymatique ou immersion, qui sont tous deux en accord avec l'utilisation de fibres végétales par soucis du respect de l'environnement.

Pour finir, l'amélioration de la tenue au vieillissement peut s'effectuer par le choix de la matrice polymère ou de la configuration du composite. En effet, pour réduire les endommagements liés à la présence d'eau, il est important de prendre en compte les points suivants :

- Minimiser la prise en eau par la matrice ;
- Maximiser la tenue à l'hydrolyse de la matrice ;
- Minimiser l'apparition de fissures par gonflement différentiel entre les fibres et la matrice (choix d'une matrice souple et de bonne ténacité) ;
- Maximiser le rapport propriétés mécaniques/absorption en eau (choix du taux de fibres adéquat).

### ***Ce que l'on retient***

La corrélation effectuée entre les vieillissements accélérés par immersion et le vieillissement naturel a permis de mettre en évidence les points suivants :

- **70 jours d'immersion dans l'eau à 23°C** semblent être **représentatifs** d'un **vieillissement naturel** de **24 mois** en terme de dégradation des interfaces et d'abaissement des propriétés mécaniques ;
- Le vieillissement en **immersion à 70°C** est **trop sévère** et **non-représentatif** sur la durée étudiée du **vieillissement naturel** ; **14 jours** d'immersion suffisent pour atteindre des **endommagements plus sévères que 24 mois** de vieillissement naturel. Il y a **destruction** de la **paroi primaire** voire celle **partielle** de la **couche S1** ;
- **Le vieillissement naturel sur un temps supérieur à 24 mois** se rapproche du **comportement** observé après **14 jours d'immersion à 70°C** en termes de dégradation des interfaces et d'abatement des propriétés mécaniques.

### ***Ouvertures***

Compte tenu des résultats reportés ci-dessus, l'étude pourrait se poursuivre en procédant par une température d'immersion intermédiaire entre 23°C et 70°C qui permettrait un vieillissement moins sévère (pour une activation moins brutale des mécanismes de dégradation des fibres). De plus, cela permettra de tester l'hypothèse selon laquelle une immersion à 70°C serait représentative d'un vieillissement naturel pour des temps longs (> 24 mois).

Pour finir, les premiers endommagements du composite se manifestent par la dégradation partielle ou totale des constituants des fibres riches en pectines, c'est-à-dire les résidus d'écorce, la lamelle mitoyenne et la paroi primaire. Or, ces éléments sont très sensibles à l'eau et sont partiellement dégradés lors du rouissage. Dans le but d'améliorer la tenue du composite au vieillissement, il serait enrichissant d'étudier, dans un premier temps, l'influence d'un rouissage naturel plus ou moins intensif et/ou artificiel sur les mécanismes d'endommagements.

## Conclusion générale

Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'étudier le comportement d'un matériau composite unidirectionnel fibres de lin / polyester insaturé en vieillissements hygrothermiques et en vieillissement naturel, dans le but de mieux comprendre les mécanismes d'endommagement et leurs impacts sur les propriétés mécaniques du matériau. Les objectifs de cette étude ont été d'analyser la représentativité des conditions de vieillissement accéléré pour simuler le vieillissement naturel ; de proposer des pistes de protocoles de vieillissement accéléré qui soient à la fois fiables et adéquats pour ces matériaux composites biosourcés incorporant des fibres végétales.

Les vieillissements hydrothermiques mis en place consistent en une immersion dans de l'eau portée à 23°C ou 70°C. Afin d'appréhender l'influence de la prise en eau sur les propriétés mécaniques, la première partie expérimentale a été consacrée à l'étude du comportement hydrique des fibres de lin, du polymère massif et du matériau composite. L'analyse de la contribution de chaque constituant sur le comportement hydrique du matériau composite a révélé que les fibres contribuent à hauteur de 90%, en ce qui concerne la prise en eau ou le gonflement induit.

Par ailleurs, l'anisotropie structurale des fibres (entre les directions axial et radial) induit un gonflement anisotrope au composite. En immersion à 23°C, la faible variation longitudinale des fibres permet de contrarier l'expansion de la matrice polymère ; la variation dimensionnelle du composite, gouvernée par le gonflement radial des fibres, n'est pas la même dans l'épaisseur  $h$  ou la largeur  $l$  ( $\Delta h \gg \Delta l$ ). Une étude approfondie de la variation dimensionnelle des fibres *in-situ* au composite immergé dans l'eau a permis de mettre en évidence les causes d'un fort gonflement de l'épaisseur  $h$ , comparé à celui de la largeur  $l$ . Il s'avère que ce gonflement différentiel est dû à un retour élastique des fibres compressées dans cette direction lors de la mise en œuvre, ainsi qu'à la morphologie du tissu (forme des torons, épaisseur de matrice entre les fibres unitaires) qui joue le rôle de barrière au gonflement des fibres. La forte variation dimensionnelle dans l'épaisseur  $h$  gouverne le gonflement volumique total du composite.

En immersion à 70°C, les mêmes phénomènes ont été observés. En revanche, la variation dimensionnelle du composite parallèlement aux fibres présente une contraction dès le début de l'immersion. Ce constat a amené l'hypothèse que le couplage eau-température permet la relaxation des composés amorphes de la fibre vers un état initial, qui est celui qui prévalait avant la mise en œuvre du composite. De plus, l'élévation de la température d'immersion de 23°C à 70°C entraîne une diffusion non-Fickienne contrairement à une immersion à 23°C. Cette observation s'explique par la dégradation des fibres qui se manifeste par des pertes de masse et le gonflement du composite, au-delà de 14 jours d'immersion.

Afin de pouvoir interpréter le comportement de chacun des constituants sur le comportement global du composite, les vieillissements accélérés ont été, au préalable, effectués sur les fibres de lin et le polymère massif.

Le polymère massif a montré une bonne tenue aux vieillissements accélérés et naturel avec de faibles pertes de la résistance à rupture. Cette dégradation est le résultat d'un phénomène d'hydrolyse des liaisons faibles et d'osmose. La bonne tenue du polymère massif aux vieillissements accélérés pratiqués justifie a posteriori le choix de cette résine en tant que matrice afin de minimiser son influence sur le comportement du composite.

## Conclusion générale

Les fibres de lin, étudiées sous forme de mèches, ont été fortement endommagées dans les conditions de vieillissement par étuvage à 70°C ou par immersion à 23°C et 70°C. Cependant, il s'est avéré que les mécanismes de dégradation diffèrent d'une condition à l'autre. Il en ressort que l'étuvage à 70°C endommage par formation de défauts (dislocations, fissurations), tandis que la présence d'eau dégrade les composés pectiques et les parois cellulaires par hydrolyse et lessivage. La dégradation hydrique après 70 jours d'immersion est d'autant sévère que la température d'immersion est élevée : à 23°C, il y a dégradation de la paroi primaire et, à 70°C, la dégradation s'étend à la couche S1, voire S2. Cependant, pour des temps courts d'immersion à 70°C, l'apparition de défauts due à la température est prédominante sur l'abattement des propriétés mécaniques devant la destruction de la paroi primaire. En revanche, aux temps longs, la destruction partielle de la paroi secondaire devient prédominante.

Les mécanismes de dégradation et l'abattement des propriétés mécaniques des mèches de fibres ont révélé des similitudes entre les deux températures d'immersion, ce qui a permis de mettre en évidence une équivalence temps-température. Cette analyse a permis d'établir une courbe maîtresse référencée sur l'immersion à 23°C, dont l'échelle de temps est plus appropriée pour entreprendre une corrélation avec le vieillissement naturel. Les résultats ont également démontré que la durabilité des mèches de fibres est dépendante de la propriété mécanique étudiée, module d'élasticité ou contrainte à rupture. Il est donc important de bien choisir le paramètre de dimensionnement. Pour les fibres de lin, la contrainte à rupture est la plus contraignante en matière de durabilité.

Dans le cas du matériau composite, il s'est avéré que les fibres de lin sont effectivement protégées par la matrice polymère qui les enrobe. Cette protection confère aux fibres une meilleure tenue aux agressions environnantes et permet au composite de ne pas être dégradé aussi rapidement que les fibres seules.

L'immersion à 23°C induit principalement des fissurations *via* le mécanisme de gonflement/retrait différentiel. Des fissures et/ou des vides sont formés suite au lessivage partiel des résidus de tissus corticaux. Malgré ces endommagements, le matériau composite présente une bonne tenue mécanique face au vieillissement à 23°C dans l'eau.

L'élévation de la température d'immersion de 23°C à 70°C induit non seulement les mêmes mécanismes physiques qu'une immersion à 23°C, mais aussi des mécanismes chimiques par dégradation des parois cellulaires (parois primaire et couche S1) des fibres. Ces endommagements affectent directement la qualité des interfaces fibre/matrice et fibre/fibre et, par conséquent, le transfert de charge entre la matrice et les fibres.

La sévérité d'une immersion à 70°C, en comparaison avec l'immersion à 23°C, ne permet pas d'établir une corrélation entre les deux températures de vieillissement. Le manque de données intermédiaires entre ces deux températures ne permet pas un recouvrement entre les mécanismes de dégradation et l'abattement des propriétés mécaniques respectifs.

Le vieillissement naturel d'une durée de 24 mois produit des endommagements et abattements sur les propriétés mécaniques du composite similaires à ceux relevés lors d'un vieillissement par immersion à 23°C pendant 70 jours. En revanche, une immersion dans l'eau à 70°C pendant 14 jours s'avère trop sévère quand on considère les mécanismes d'endommagement ou les baisses de propriétés mécaniques. Toutefois, pour des durées de vieillissement supérieures à 24 mois, le comportement du composite se rapproche davantage de celui observé après 14 jours d'immersion à

## Conclusion générale

70°C. Cela signifierait que sur le long terme, l'effet protecteur des fibres par la matrice perdrait de son efficacité au même titre qu'une immersion à 70°C, laissant place à une sévère dégradation des fibres.

Le manque d'informations sur le comportement du composite aux conditions naturelles sur le long terme, et le manque de données intermédiaires entre 23°C et 70°C ne permettent pas de tirer des conclusions certaines sur la représentativité des vieillissements accélérés pour simuler le vieillissement naturel.

Une étude sur l'influence de températures intermédiaires permettrait de comprendre davantage l'effet de la température sur les mécanismes d'endommagement des fibres et sur l'effet protecteur de la matrice. Cela permettrait également d'obtenir un recouvrement de l'abaissement des propriétés mécaniques entre les différentes températures étudiées et de pouvoir par la suite, si les mécanismes de dégradation sont similaires, d'établir une courbe maîtresse fiable par l'emploi du principe d'équivalence temps-température. L'obtention d'une courbe maîtresse, dont l'échelle serait appropriée à celle d'un vieillissement naturel, permettrait d'établir une corrélation entre les vieillissements accélérés et naturel afin d'estimer la durabilité du matériau composite en fonction du paramètre de dimensionnement choisi. Il est important de préciser que le prolongement d'un vieillissement naturel aux temps longs (>24 mois) est primordial afin de valider les hypothèses et estimations.

Pour finir, les résultats indiquent que l'endommagement du composite survient par des mécanismes de vieillissement physique mais aussi chimiques (dégradation des fibres). La dégradation des fibres advient surtout par l'hydrolyse et le lessivage des composés riches en pectines (tissus corticaux, lamelle mitoyenne et la paroi primaire) et de la phase amorphe des fibres. Dans le but d'améliorer la tenue du matériau composite au vieillissement, il convient d'abord d'optimiser le rouissage pour éliminer autant que possible les composés riches en pectines responsables de la dégradation des interfaces fibre/matrice et, fibre/fibre et donc des abattements précoces des propriétés mécaniques du composite.



## Références bibliographiques

- [1] "Histoire du lin La plante," *Groupe DEPESTELE*, 18-Jan-2018. [Online]. Available: <http://www.groupepestele.com/index.html>.
- [2] "L'histoire et la culture du lin Les zones de production," *Le lin côté nature*, 18-Jan-2018. [Online]. Available: <https://www.lelin-cotenature.fr>.
- [3] "Le lin européens: La carte du lin," *Le lin & le chanvre européens*, 18-Jan-2018. [Online]. Available: <http://www.mastersoflinen.com>.
- [4] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, "Analyse du cycle de vie d'un biocomposite," *Matér. Tech.*, vol. 98, no. 2, pp. 143–150, 2010.
- [5] D. B. Dittenber and H. V. S. GangaRao, "Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 8, pp. 1419–1429, Aug. 2012.
- [6] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, Nov. 2012.
- [7] A. Barbulée, "Compréhension des effets du défibrage sur la morphologie, les propriétés et le comportement mécanique des faisceaux de fibres de lin. Etude d'un composite dérivé lin-époxyde," Thèse de doctorat, Université de Basse-Normandie, Caen, 2015.
- [8] K. Charlet, "Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques," Thèse de doctorat, Université de Basse-Normandie, Caen, 2006.
- [9] A. Thuault, "Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique de la fibre de lin," Thèse de doctorat, Université de Basse-Normandie, Caen, 2011.
- [10] A. Roudier, "Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin," Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2012.
- [11] "Lin cultivé," *Wikipédia*, 18-Jan-2018. [Online]. Available: <https://www.lelin-cotenature.fr>.
- [12] P. Wambua, J. Ivens, and I. Verpoest, "Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 9, pp. 1259–1264, 2003.
- [13] S. J. Eichhorn *et al.*, "Current international research into cellulosic fibres and composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 2107–2131, 2001.
- [14] S. K. Batra, *Other long vegetable fibers: abacá, banana, sisal, henequen, flax, ramie, hemp, sunn and coir*, 3rd edition. USA: Taylor & Francis Group, LLC., 2007.
- [15] C. Morvan, C. Andème-Onzighi, R. Girault, D. S. Himmelsbach, A. Driouich, and D. E. Akin, "Building flax fibres: more than one brick in the walls," *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 41, no. 11–12, pp. 935–944, Nov. 2003.
- [16] H. L. Bos, *The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials*. Eindhoven: University Press, 2004.

## Références bibliographiques

- [17] C. Morvan, A. M. Abdul Hafez, A. Jauneau, and M. Demarty, "Les composés pectiques, marqueurs de la croissance du lin," *Bull. Société Bot. Fr. Actual. Bot.*, vol. 138, no. 3–4, pp. 339–350, Jan. 1991.
- [18] A. Lefeuvre, A. L. Duigou, A. Bourmaud, A. Kervoelen, C. Morvan, and C. Baley, "Analysis of the role of the main constitutive polysaccharides in the flax fibre mechanical behaviour," *Ind. Crops Prod.*, vol. 76, pp. 1039–1048, Dec. 2015.
- [19] V. Keryvin, M. Lan, A. Bourmaud, T. Parenteau, L. Charleux, and C. Baley, "Analysis of flax fibres viscoelastic behaviour at micro and nano scales," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 68, pp. 219–225, Jan. 2015.
- [20] K. Charlet and A. Beakou, "Interfaces within flax fibre bundle: Experimental characterization and numerical modelling," *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 26, pp. 3263–3269, Nov. 2014.
- [21] G. Raj, E. Balnois, C. Baley, and Y. Grohens, "Role of Polysaccharides on Mechanical and Adhesion Properties of Flax Fibres in Flax/PLA Biocomposite," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2011, pp. 1–11, 2011.
- [22] J. Müssig, Ed., *Industrial application of natural fibres: structure, properties, and technical applications*. Chichester, West Sussex, U.K. ; Hoboken, N.J: Wiley, 2010.
- [23] S. Alix, E. Philippe, A. Bessadok, L. Lebrun, C. Morvan, and S. Marais, "Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 20, pp. 4742–4749, Oct. 2009.
- [24] T. Gorshkova and C. Morvan, "Secondary cell-wall assembly in flax phloem fibres: role of galactans," *Planta*, vol. 223, no. 2, pp. 149–158, Jan. 2006.
- [25] T. A. Gorshkova *et al.*, "Cell-wall polysaccharides of developing flax plants," *Plant Physiol.*, vol. 110, no. 3, pp. 721–729, 1996.
- [26] A. Barbulée, J.-P. Jernot, J. Bréard, and M. Gomina, "Damage to flax fibre slivers under monotonic uniaxial tensile loading," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 64, pp. 107–114, Sep. 2014.
- [27] F. Busnel, *Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice organique renforcés par des fibres de lin: influence des traitements chimiques sur la liaison interfaciale fibre-matrice*. 2006.
- [28] A. Roudier *et al.*, "Caractérisation des propriétés biochimiques et hygroscopiques d'une fibre de lin," *Matér. Tech.*, vol. 100, no. 5, pp. 525–535, 2012.
- [29] M. John and S. Thomas, "Biofibres and biocomposites," *Carbohydr. Polym.*, vol. 71, no. 3, pp. 343–364, Feb. 2008.
- [30] P. M. Dey and J. B. Harborne, *Plant Biochemistry*. Elsevier Science, 1997.
- [31] N. E. Tolbert, *The Plant Cell: A Comprehensive Treatise*. Elsevier Science, 2013.
- [32] I. Burgert and P. Fratzl, "Plants control the properties and actuation of their organs through the orientation of cellulose fibrils in their cell walls," *Integr. Comp. Biol.*, vol. 49, no. 1, pp. 69–79, Jul. 2009.
- [33] F. Roig, "Transitions et dynamique relaxationnelle de polymères issus de la paroi végétale," Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2011.

## Références bibliographiques

- [34] Carpita, "Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth," vol. *The plant journal*, no. 3, pp. 1–30, 1993.
- [35] E. Zablackis, J. Huang, B. Muller, A. G. Darvill, and P. Albersheim, "Characterization of the cell-wall polysaccharides of *Arabidopsis thaliana* leaves," *Plant Physiol.*, vol. 107, no. 4, pp. 1129–1138, 1995.
- [36] V. Placet, A. Bouali, and P. Perré, "The possible role of microfibril angle of Hemp fibre during fatigue tests and its determination using Wide-Angle X-ray diffraction," *Matér. Tech.*, vol. 99, no. 6, pp. 683–689, 2011.
- [37] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC press, 2005.
- [38] K. Toba, H. Yamamoto, and M. Yoshida, "Crystallization of cellulose microfibrils in wood cell wall by repeated dry-and-wet treatment, using X-ray diffraction technique," *Cellulose*, vol. 20, no. 2, pp. 633–643, Apr. 2013.
- [39] C. Baley, "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, no. 7, pp. 939–948, 2002.
- [40] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman, "Flax fibre and its composites – A review," *Compos. Part B Eng.*, vol. 56, pp. 296–317, Jan. 2014.
- [41] I. M. Al-Ruqaie, S. Kasapis, R. K. Richardson, and G. Mitchell, "The glass transition zone in high solids pectin and gellan preparations," *Polymer*, vol. 38, no. 22, pp. 5685–5694, 1997.
- [42] S. Basu, U. S. Shivhare, and S. Muley, "Moisture adsorption isotherms and glass transition temperature of pectin," *J. Food Sci. Technol.*, vol. 50, no. 3, pp. 585–589, Jun. 2013.
- [43] M. C. Petit, M. S. Aivazzadeh, M. M. Gomina, M. K. Charlet, and M. E. Toussaint, "Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des bres de lin."
- [44] A. K. Bledzki, A. Jaszkiwicz, M. Murr, V. E. Sperber, R. Lützkendorf, and T. Reu\smann, "Processing techniques for natural and wood-fibre composites," *Prog. -Httpdx Doi Org10577256290 Formance Nat.-Fiber Compos.*, pp. 163–92, 2008.
- [45] Bledzki, "Composites reinforced with cellulose based fibres," *Prog. Polym. Sci.*, no. 24, pp. 221–274, 1999.
- [46] C. J. Houtman and R. H. Atalla, "Cellulose-lignin interactions (A computational study)," *Plant Physiol.*, vol. 107, no. 3, pp. 977–984, 1995.
- [47] B. Wielage, T. Lampke, G. Marx, K. Nestler, and D. Starke, "Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene," *Thermochim. Acta*, vol. 337, no. 1, pp. 169–177, 1999.
- [48] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, and Y. Xu, "Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 1, pp. 90–98, Jan. 2008.
- [49] S. Ouajai and R. A. Shanks, "Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 89, no. 2, pp. 327–335, Aug. 2005.

## Références bibliographiques

- [50] A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, and P. Casari, "The hygroscopic behavior of plant fibers: a review," *Front. Chem.*, vol. 1, 2014.
- [51] S. Alix *et al.*, "Pectinase treatments on technical fibres of flax: Effects on water sorption and mechanical properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 1, pp. 177–185, Jan. 2012.
- [52] F. Gouanvé, S. Marais, A. Bessadok, D. Langevin, and M. Métayer, "Kinetics of water sorption in flax and PET fibers," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 2, pp. 586–598, Feb. 2007.
- [53] A. Bessadok, D. Langevin, F. Gouanvé, C. Chappey, S. Roudesli, and S. Marais, "Study of water sorption on modified Agave fibres," *Carbohydr. Polym.*, vol. 76, no. 1, pp. 74–85, Mar. 2009.
- [54] C. A. S. Hill, A. Norton, and G. Newman, "The water vapor sorption behavior of natural fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 3, pp. 1524–1537, May 2009.
- [55] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [56] A. Bessadok, S. Marais, S. Roudesli, C. Lixon, and M. Métayer, "Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 1, pp. 29–45, Jan. 2008.
- [57] G. S. Park, "Transport principles—solution, diffusion and permeation in polymer membranes," in *Synthetic membranes: Science, engineering and applications*, Springer, 1986, pp. 57–107.
- [58] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [59] D. Lelièvre, "Simulation numérique des transferts de chaleur et d'humidité dans une paroi multicouche de bâtiment en matériaux biosourcés," Thèse de doctorat, Université de Bretagne-Sud, Lorient, 2015.
- [60] S. Alix, L. Colasse, C. Morvan, L. Lebrun, and S. Marais, "Pressure impact of autoclave treatment on water sorption and pectin composition of flax cellulosic-fibres," *Carbohydr. Polym.*, vol. 102, pp. 21–29, Feb. 2014.
- [61] C. Gourier, "Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique polyamide-11 et renforcés par des fibres de lin," Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, Lorient, 2016.
- [62] V. Placet, F. Trivaudey, O. Cissé, and L. Boubakar, "What are the possible origins of the nonlinear tensile behaviour of hemp fibres?," in *The 19th International Conference on Composite Materials (ICCM)*, 2013, pp. 1–8.
- [63] D. H. PAGE, F. EL-HOSSEINY, and K. WINKLER, "Behaviour of Single Wood Fibres under Axial Tensile Strain," *Nature*, vol. 229, p. 252, Jan. 1971.
- [64] T. Nilsson and P. J. Gustafsson, "Influence of dislocations and plasticity on the tensile behaviour of flax and hemp fibres," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 7, pp. 1722–1728, Jul. 2007.
- [65] Hearle, J. W. S., "The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers.," *J. Appl. Polym. Sci.*, no. 7, pp. 1207–1223, 1963.

## Références bibliographiques

- [66] V. PLACET, A. BOUALI, C. GARCIN, J.-M. COTE, and P. PERRÉ, "Suivi par DRX des réarrangements microstructuraux induits par sollicitations mécaniques dans les fibres végétales tirées du chanvre," *20ème Congrès Fr. Mécanique 28 Août 2 Sept 2011-25044 Besançon Fr. FR*, 2011.
- [67] V. Placet, O. Cissé, and M. Lamine Boubakar, "Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 56, pp. 319–327, Jan. 2014.
- [68] A. Del Mastro, F. Trivaudey, V. Guicheret-Retel, V. Placet, and L. Boubakar, "Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres: a numerical investigation of the relationships between 3D geometry and tensile behaviour," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 11, pp. 6591–6610, Jun. 2017.
- [69] F. Trivaudey, V. Placet, V. Guicheret-Retel, and M. L. Boubakar, "Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part II: Modelling using an anisotropic viscoelastic constitutive law in a material rotating frame," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 68, pp. 346–355, Jan. 2015.
- [70] C. Baley, "Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 331–334, 2004.
- [71] A. Thygesen, B. Madsen, A. B. Bjerre, and H. Lilholt, "Cellulosic Fibers: Effect of Processing on Fiber Bundle Strength," *J. Nat. Fibers*, vol. 8, no. 3, pp. 161–175, Jul. 2011.
- [72] M. J. A. Van den Oever, H. L. Bos, and M. Van Kemenade, "Influence of the physical structure of flax fibres on the mechanical properties of flax fibre reinforced polypropylene composites," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 7, no. 5–6, pp. 387–402, 2000.
- [73] T. Hänninen, A. Michud, and M. Hughes, "Kink bands in bast fibres and their effects on mechanical properties," *Plast. Rubber Compos.*, vol. 40, no. 6–7, pp. 307–310, Sep. 2011.
- [74] L. G. Thygesen, "The effects of growth conditions and of processing into yarn on dislocations in hemp fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 7, pp. 2135–2139, Apr. 2011.
- [75] A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, and P. Casari, "Characterization and modeling of the moisture diffusion behavior of natural fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 1, pp. 297–306, Oct. 2013.
- [76] L. G. Thygesen, M. Eder, and I. Burgert, "Dislocations in single hemp fibres—investigations into the relationship of structural distortions and tensile properties at the cell wall level," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 558–564, Jan. 2007.
- [77] M. Hughes, G. Sèbe, J. Hague, C. Hill, M. Spear, and L. Mott, "An investigation into the effects of micro-compressive defects on interphase behaviour in hemp-epoxy composites using half-fringe photoelasticity," *Compos. Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 13–29, Jan. 2000.
- [78] S. J. Eichhorn *et al.*, "Current international research into cellulosic fibres and composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 2107–2131, 2001.
- [79] J.-C. Jannel, *Polyesters insaturés UP*, vol. AM 3445. Techniques de l'ingénieur, 1992.
- [80] B. Mortaigne, "Vieillissement des composites Mécanismes et méthodologie d'étude," *Tech. Ing. Plast. Compos.*, no. AM5320, 2005.
- [81] D. Puglia, J. Biagiotti, and J. M. Kenny, "A Review on Natural Fibre-Based Composites—Part II: Application of Natural Reinforcements in Composite Materials for Automotive Industry," *J. Nat. Fibers*, vol. 1, no. 3, pp. 23–65, Apr. 2005.

## Références bibliographiques

- [82] A. Demangeon, "La production du lin dans le monde et particulièrement en Belgique," in *Annales de Géographie*, 1930, vol. 39, pp. 210–211.
- [83] K. Heller *et al.*, "Non-food Crops-to-Industry schemes in EU27' WP1. Non-food crops," 2012.
- [84] R. Kumar, Ed., *Polymer-matrix composites: types, applications, and performance*. New York: Nova Science Publishers, 2014.
- [85] A. Le Duigou, "Actionneurs BioComposites hygromorphes: nouvelle fonctionnalité pour les fibres végétales," in *Journées Nationales sur les Composites 2017*, 77455 Champs-sur- Marne, France, 2017.
- [86] A. Le Duigou, M. Castro, A. Céline, M. Péron, and F. Jacquemin, "Biocomposites à empilement non symétrique pour étudier l'influence des déformations hygrosopiques sur leur comportement hydrique," presented at the Journées National sur les Composites 2017, 77455 Champs-sur- Marne, France, 2017.
- [87] M. Gomina, *JEC COMPOSITES, Technical book: Flax and hemp fibres : a natural solution for the composite industry, parts VIII : Flax and hemp composite applications, p.141-162*. 2012.
- [88] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC press, 2005.
- [89] B. Mortaigne, "Les techniques de l'ingénieur-COR112&113-Vieillessement des composite." 2005.
- [90] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, "A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres," *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 424–442, May 2013.
- [91] Verdu, Jacques, *Vieillessement chimique des plastiques aspects généraux*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [92] B. FAYOLLE and J. VERDU, *Vieillessement physique des matériaux polymères*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [93] P. Neogi, *Diffusion in Polymers*. Taylor & Francis, 1996.
- [94] J. P. Lucas and J. Zhou, "The effects of sorbed moisture on resin-matrix composites," *JOM*, vol. 45, no. 12, pp. 37–40, 1993.
- [95] L.-W. Cai, "Non-Fickian Moisture Diffusion in polymeric Composite," 1992.
- [96] F. Jacquemin, "Effet de l'environnement sur la durabilité des composites, II," *AUSSOIS*, vol. 2, p. 46, 2011.
- [97] S. Bistac, M. F. Vallat, and J. Schultz, "Durability of steel/polymer adhesion in an aqueous environment," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 18, no. 5, pp. 365–369, Oct. 1998.
- [98] G. Marque, "Absorption de l'eau par les polymères," Thèse de doctorat, Université de Savoie, 2009.
- [99] C.-H. Shen and G. S. Springer, "Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials," *J. Compos. Mater.*, vol. 10, no. 1, pp. 2–20, Jan. 1976.
- [100] J. L. Halary and F. Lauprêtre, "De la macromolécule au matériau polymère." Belin, 2006.
- [101] J. L. Halary and F. Lauprêtre, *De la macromolécule au matériau polymère. La théorie néodarwinienne de l'évolution: La théorie néodarwinienne de l'évolution*. Humensis, 2015.

## Références bibliographiques

- [102] Dai Gil Lee, Jae Wook Kwon, and Durk Hyun Cho, "Hygrothermal effects on the strength of adhesively bonded joints," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 11, pp. 1253–1275, Jan. 1998.
- [103] M. J. Adamson, "Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 7, pp. 1736–1745, 1980.
- [104] F. Boué, L. Berthier, G. Biroli, G. Monaco, J. Colmenero, and M. Mostafavi, "Transition vitreuse et hétérogénéités dynamiques dans les liquides moléculaires et les polymères."
- [105] Thomason, "The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composite: 1. Sample preparation, void content and interfacial strength," *Composites*, vol. 26, pp. 467–475, 1995.
- [106] Chevalier Michel, "Moulage haute pression des matières thermodurcissables," *Tech. Ing. Plast. Compos.*, vol. A 370.
- [107] François BERBAIN and A. CHEVALIER, "Mise en oeuvre des composites," *Tech. L'ingénieur Traité Plast. Compos. 3*, vol. 720, 2002.
- [108] "Résines époxydes (EP) - Mise en oeuvre et applications." Techniques de l'ingénieur.
- [109] A. Chilali, M. Assarar, W. Zouari, H. Kebir, and R. Ayad, "Effect of geometric dimensions and fibre orientation on 3D moisture diffusion in flax fibre reinforced thermoplastic and thermosetting composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 95, pp. 75–86, Apr. 2017.
- [110] V. O. Startsev, S. V. Panin, and O. V. Startsev, "Sorption and diffusion of moisture in polymer composite materials with drop-weight impact damage," *Mech. Compos. Mater.*, vol. 51, no. 6, pp. 761–770, Jan. 2016.
- [111] G. Youssef, S. Fréour, and F. Jacquemin, "Stress-dependent Moisture Diffusion in Composite Materials," *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 15, pp. 1621–1637, Jul. 2009.
- [112] Cerdan Florent, "Etude du vieillissement hydrique et des effets de couplages hygro-thermo-mécaniques sur le comportement d'une mousse polyuréthane renforcée par des fibres de verre au sein d'une membrane Mark III," Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2017.
- [113] S.-B. Lee, T. J. Rockett, and R. D. Hoffman, "Interactions of water with unsaturated polyester, vinyl ester and acrylic resins," *Polymer*, vol. 33, no. 17, pp. 3691–3697, 1992.
- [114] J. Zhou and J. P. Lucas, "Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy," *Polymer*, vol. 40, no. 20, pp. 5505–5512, 1999.
- [115] J. Mercier, "Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites," Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [116] J. VERDU, *Action de l'eau sur les plastiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [117] P. Peyser, "The anomalous lowering of the glass transition of an epoxy resin by plasticization with water," *J. Mater. Sci.*, vol. 16, pp. 75–83, 1981.
- [118] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, "Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 48, pp. 121–128, May 2013.
- [119] R. Léger, "Contribution à l'étude de la durabilité des structures collées soumises à des efforts mécaniques après vieillissement humide," Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2010.



## Références bibliographiques

- [120] D. H. Kaelble and P. J. Dynes, "Hydrothermal Aging of Composite Materials Part 2: Matrix Aspects," *J. Adhes.*, vol. 8, no. 3, pp. 195–212, Jan. 1976.
- [121] W. D. Cook and O. Delatycki, "Relaxations in the transition region of crosslinked polyesters. I. The  $\beta$  relaxation," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 12, no. 10, pp. 2111–2118, 1974.
- [122] D. S. El Hadi Saidane, M. Assarar, and R. Ayad, "Impact du vieillissement hydrothermique sur des composites à fibres de lin: paramètres de diffusion 3D et propriétés mécaniques Effect of hydrothermal ageing on flax fibres reinforced composites: 3D diffusion parameters and mechanical properties."
- [123] P. M. Jacobs and F. R. Jones, "Influence of heterogeneous crosslink density on the thermomechanical and hygrothermal properties of an unsaturated polyester resin: 2. Hygrothermal studies," *Polymer*, vol. 34, no. 10, pp. 2122–2127, 1993.
- [124] A. Le Duigou, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, "Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite," *Ocean Eng.*, vol. 90, pp. 140–148, Nov. 2014.
- [125] F. Billy, "Vieillissement et propriétés résiduelles de matériaux issus du démantèlement d'avions en fin de vie," Thèse de doctorat, Université de Poitiers, École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2013.
- [126] B. Mortaigne, "Vieillissement hydrolitique de Polyesters insaturés réticulés par le styrène," Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 1989.
- [127] F. Bélan, "Amélioration de la résistance à l'hydrolyse de résines polyester," Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 1995.
- [128] W. W. Wright, "The effect of diffusion of water into epoxy resins and their carbon-fibre reinforced composites," *Composites*, vol. 12, no. 3, pp. 201–205, 1981.
- [129] S. Marais, M. Metayer, T. Q. Nguyen, M. Labbé, L. Perrin, and J. M. Saiter, "Permeometric and microgravimetric studies of sorption and diffusion of water vapor in an unsaturated polyester," *Polymer*, vol. 41, no. 7, pp. 2667–2676, 2000.
- [130] P. Castaing, "Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin délaminage d'origine osmotique," Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1992.
- [131] I. Ghorbel, *Mécanismes d'endommagement des tubes verre-resine pour le transport d'eau chaude: influence de la ductilité de la matrice.* 1990.
- [132] P. Bonniau and A. R. Bunsell, "A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 15, no. 3, pp. 272–293, May 1981.
- [133] A. Simar, "Impact du vieillissement humide sur le comportement d'un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM: Mise en évidence d'un couplage entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice," Thèse de doctorat, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique-Poitiers, 2014.
- [134] M.-B. Heman, "Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hydrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre," Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var, 2008.

## Références bibliographiques

- [135] S. Popineau, "Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite," Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [136] E. L. McKague, J. D. Reynolds, and J. E. Halkias, "Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 6, pp. 1643–1654, 1978.
- [137] F. U. Buehler and J. C. Seferis, "Effect of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, no. 7, pp. 741–748, 2000.
- [138] D. Colombini, J. J. Martinez-Vega, and G. Merle, "Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system," *Polymer*, vol. 43, no. 16, pp. 4479–4485, 2002.
- [139] L. Gautier, "Endommagement osmotique de composites fibres de verre-matrices polyester insaturé en environnement humide," Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 1999.
- [140] B. De Neve and M. E. R. Shanahan, "Physical and Chemical Effects in An Epoxy Resin Exposed to Water Vapour," *J. Adhes.*, vol. 49, no. 3–4, pp. 165–176, Apr. 1995.
- [141] GZ Xiao and MER Shanahan, "Irreversible effects on hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, pp. 363–369, 1998.
- [142] J. V., L. H., F. Hernandez-Sanchez, and J. M., "Degradation of Polyurethanes for Cardiovascular Applications," in *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*, R. Pignatello, Ed. InTech, 2013.
- [143] B. G. Kumar, R. P. Singh, and T. Nakamura, "Degradation of carbon fiber-reinforced epoxy composites by ultraviolet radiation and condensation," *J. Compos. Mater.*, vol. 36, no. 24, pp. 2713–2733, 2002.
- [144] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, and J. Verdu, "Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix," *Polymer*, vol. 41, no. 7, pp. 2481–2490, 2000.
- [145] E. Kollia, T. Loutas, E. Fiamegkou, A. Vavouliotis, and V. Kostopoulos, "Degradation behavior of glass fiber reinforced cyanate ester composites under hydrothermal ageing," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 121, pp. 200–207, Nov. 2015.
- [146] X. Colin, E. Richaud, C. Monchy-Leroy, and J. Verdu, "Couplages dans le vieillissement des matériaux organiques," *Matér. Tech.*, vol. 97, no. 5, pp. 325–337, 2009.
- [147] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2. ed., Reprint. Oxford: Clarendon Press, 1976.
- [148] B. E. Sar, S. Fréour, P. Davies, and F. Jacquemin, "Couplage diffusion d'humidité/états mécaniques internes dans les polymères et composites-une approche thermodynamique," in *17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17)*, 2011, p. 46.
- [149] E. H. Saidane, D. Scida, M. Assarar, and R. Ayad, "Assessment of 3D moisture diffusion parameters on flax/epoxy composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 80, pp. 53–60, Jan. 2016.

## Références bibliographiques

- [150] D. Scida, M. Assarar, R. Ayad, C. Poilâne, and others, "Effet de l'humidité sur le comportement mécanique des composites à fibres de lin," *Comptes-Rendus 17èmes Journ. Natl. Sur Compos. JNC17*, 2011.
- [151] V. Hanco, C. Poilâne, J. Chen, and others, "Composite lin/époxy: optimisation par plan d'expériences," *Comptes-Rendus 17èmes Journ. Natl. Sur Compos. JNC17*, 2011.
- [152] A. Fick, "V. On liquid diffusion," *Philos. Mag. Ser. 4*, vol. 10, no. 63, pp. 30–39, 1855.
- [153] J. El Yagoubi, G. Lubineau, F. Roger, and J. Verdu, "A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption–desorption in an anhydride-cured epoxy resin," *Polymer*, vol. 53, no. 24, pp. 5582–5595, Nov. 2012.
- [154] P. Y. Le Gac, G. Roux, P. Davies, B. Fayolle, and J. Verdu, "Water clustering in polychloroprene," *Polymer*, vol. 55, no. 12, pp. 2861–2866, Jun. 2014.
- [155] B. E. Sar, S. Fréour, P. Davies, and F. Jacquemin, "Coupling moisture diffusion and internal mechanical states in polymers – A thermodynamical approach," *Eur. J. Mech. - ASolids*, vol. 36, pp. 38–43, Nov. 2012.
- [156] E. Piccinini, D. Gardini, and F. Doghieri, "Stress effects on mass transport in polymers: a model for volume relaxation," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 4, pp. 546–555, Apr. 2006.
- [157] V. B. Gupta, L. T. Drzal, and M. J. Rich, "The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 11, pp. 4467–4493, 1985.
- [158] A. Chateauminois, B. Chabert, J. P. Soulier, and L. Vincent, "Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: artifact and reality," *Polym. Compos.*, vol. 16, no. 4, pp. 288–296, 1995.
- [159] A. M. Visco, L. Calabrese, and P. Cianciafara, "Modification of polyester resin based composites induced by seawater absorption," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 5, pp. 805–814, May 2008.
- [160] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, and J. Verdu, "Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3, 5-diethyl-2, 4-diaminotoluene networks," *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5777–5785, 2000.
- [161] B. Dewimille and A. R. Bunsell, "The modelling of hydrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 10, p. 2079, 1982.
- [162] Weitsman, "Moisture in Composites: Sorption and Damage," vol. *Fatigue of Composite Materials*, no. 9, pp. 385–429, 1990.
- [163] S. Ochi, "Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fiber and starch-based biodegradable resin," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 11, pp. 1879–1883, Nov. 2006.
- [164] C. Gourier, A. Le Duigou, A. Bourmaud, and C. Baley, "Mechanical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 64, pp. 159–166, Sep. 2014.

## Références bibliographiques

- [165] A. Stamboulis, C. A. Baillie, and T. Pejs, "Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. Part A, no. 32, pp. 1105–1115, Dec. 2000.
- [166] Destaing Fanny, "Contribution à l'étude du comportement mécanique de matériaux composites biosourcés lin/PA11 élaborés par thermocompression," Thèse de doctorat, Université de Basse-Normandie, Caen, 2012.
- [167] V. Placet, "Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 8, pp. 1111–1118, Aug. 2009.
- [168] J. Gassan and A. K. Bledzki, "Thermal degradation of flax and jute fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 6, pp. 1417–1422, 2001.
- [169] M. H. Akyildiz and S. Ates, "Effect of heat treatment on equilibrium moisture content (EMC) of some wood species in Turkey," *Res. J. Agric. Biol. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 660–665, 2008.
- [170] A. Thuault *et al.*, "Morphologie, biocomposition et comportement mécanique des fibres de lin," *Matér. Tech.*, vol. 99, no. 3, pp. 275–280, 2011.
- [171] G. C. Davies and D. M. Bruce, "Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibers," *Text. Res. J.*, vol. 68, no. 9, pp. 623–629, Sep. 1998.
- [172] A. Céline, O. Gonçalves, F. Jacquemin, and S. Fréour, "Utilisation de la spectrométrie infrarouge pour une quantification rapide du taux d'humidité dans des fibres végétales," *Rev. Compos. Matér. Avancés*, vol. 24, pp. 81–96, 2014.
- [173] V. Placet, O. Cisse, and M. L. Boubakar, "Influence of environmental relative humidity on the tensile and rotational behaviour of hemp fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 7, pp. 3435–3446, Apr. 2012.
- [174] A. Bourmaud, C. Morvan, and C. Baley, "Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber," *Ind. Crops Prod.*, vol. 32, no. 3, pp. 662–667, Nov. 2010.
- [175] A. Le Duigou, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, "Etude des mécanismes d'adhérence entre une fibre de lin et le PLLA-Influence d'un traitement faiblement impactant à l'eau," in *17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17)*, 2011, p. 89.
- [176] A. Le Duigou, A. Bourmaud, and C. Baley, "In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing," *Ind. Crops Prod.*, vol. 70, pp. 204–210, Aug. 2015.
- [177] A. Bourmaud and C. Baley, "Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 7, pp. 2861–2866, Oct. 2012.
- [178] L. C. Hollaway, "A review of the present and future utilisation of FRP composites in the civil infrastructure with reference to their important in-service properties," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 12, pp. 2419–2445, Dec. 2010.
- [179] B. Dholakiya, "Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications," in *Polyester*, H. E.-D. Saleh, Ed. InTech, 2012.

## Références bibliographiques

- [180] M. K. Hossain *et al.*, “Comparative mechanical and thermal study of chemically treated and untreated single sugarcane fiber bundle,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 58, pp. 78–90, Jul. 2014.
- [181] M. Hossain, A. H. . F. Elahi, S. Afrin, I. Mahmud, H. M. Cho, and M. A. Khan, “Thermal Aging of Unsaturated Polyester Composite Reinforced with E-Glass Nonwoven Mat,” *Autex Res. J.*, vol. 17, no. 4, Dec. 2017.
- [182] A. Baudry, J. Dufay, N. Regnier, and B. Mortaigne, “Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyester with chain ends modified by dicyclopentadiene,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 61, no. 3, pp. 441–452, 1998.
- [183] Shalash, Riadh J. A., “Effect of thermal aging on the mechanical and optical properties of a polyester resin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 4, pp. 4473–4477, 1986.
- [184] L. B. Manfredi, E. S. Rodríguez, M. Wladyka-Przybylak, and A. Vázquez, “Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 2, pp. 255–261, Feb. 2006.
- [185] S. Belaid, S. F. Chabira, P. Balland, M. Sebaa, and S. Belhouideg, “Thermal aging effect on the mechanical properties of polyester fiberglass composites,” *Elastic*, vol. 3, no. 40, p. 105, 2015.
- [186] J. S. Arrieta, E. Richaud, B. Fayolle, and F. Nizeyimana, “Thermal oxidation of vinyl ester and unsaturated polyester resins,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 129, pp. 142–155, Jul. 2016.
- [187] Y. Wang, J. Meng, Q. Zhao, and S. Qi, “Accelerated ageing tests for evaluations of a durability performance of glass-fiber reinforcement polyester composites,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 6, pp. 572–576, 2010.
- [188] J. Sampers, E. Hutten, and P. Gijsman, “Accelerated weathering of unsaturated polyester resins. Aspects of appearance change,” *Polym. Test.*, vol. 44, pp. 208–223, Jul. 2015.
- [189] B. Redjel, “Influence du temps d’immersion dans l’eau de mer sur la tenue en fatigue d’un matériau composite multidirectionnel verre-polyester,” *S21 Endommagement Rupture*, 2015.
- [190] G. Gheno, R. Ganzerla, M. Bortoluzzi, and R. Paganica, “Accelerated weathering degradation behaviour of polyester thermosetting powder coatings,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 101, pp. 90–99, Dec. 2016.
- [191] R. G. Duarte, A. S. Castela, and M. G. S. Ferreira, “Influence of ageing factors on the corrosion behaviour of polyester coated systems—A EIS study,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 59, no. 3, pp. 206–213, Jun. 2007.
- [192] A. Boisseau, P. Davies, and F. Thiebaud, “Sea Water Ageing of Composites for Ocean Energy Conversion Systems: Influence of Glass Fibre Type on Static Behaviour,” *Appl. Compos. Mater.*, vol. 19, no. 3–4, pp. 459–473, Jun. 2012.
- [193] P. Davies, A. Boisseau, D. Choqueuse, F. Thiebaud, and D. Perreux, “Durabilité des composites pour énergie marine renouvelable,” *Matér. Tech.*, vol. 100, no. 6–7, pp. 653–663, 2012.
- [194] P. Davies, “Environmental degradation of composites for marine structures: new materials and new applications,” *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 374, no. 2071, p. 20150272, Jul. 2016.

## Références bibliographiques

- [195] P. Davies and W. Verbooue, "Evaluation of Basalt Fibre Composites for Marine Applications," *Appl. Compos. Mater.*, Jul. 2017.
- [196] A. Apicella, C. Migliaresi, L. Nicolais, L. Iaccarino, and S. Roccotelli, "The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure," *Composites*, vol. 14, no. 4, pp. 387–392, 1983.
- [197] G. S. Springer, B. A. Sanders, and R. W. Tung, "Environmental effects on glass fiber reinforced polyester and vinylester composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 213–232, 1980.
- [198] H. P. Abeysinghe, W. Edwards, G. Pritchard, and Swampillai. G. J., *Polymer*, vol. 23, p. 1785, 1982.
- [199] D. Hristozov, L. Wroblewski, and P. Sadeghian, "Long-term tensile properties of natural fibre-reinforced polymer composites: Comparison of flax and glass fibres," *Compos. Part B Eng.*, vol. 95, pp. 82–95, Jun. 2016.
- [200] M. Assarar, D. Scida, A. El Mahi, C. Poilâne, and R. Ayad, "Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax–fibres and glass–fibres," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 2, pp. 788–795, Feb. 2011.
- [201] H. Dhakal, Z. Zhang, and M. Richardson, "Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 7–8, pp. 1674–1683, Jun. 2007.
- [202] Y. Li and B. Xue, "Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 126, pp. 144–158, Apr. 2016.
- [203] A. Chilali, W. Zouari, M. Assarar, H. Kebir, and R. Ayad, "Effect of water ageing on the load-unload cyclic behaviour of flax fibre-reinforced thermoplastic and thermosetting composites," *Compos. Struct.*, vol. 183, pp. 309–319, Jan. 2018.
- [204] D. Scida, M. Assarar, C. Poilâne, and R. Ayad, "Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax-fibre reinforced epoxy composite," *Compos. Part B Eng.*, vol. 48, pp. 51–58, May 2013.
- [205] J. Andersons, E. Spārniņš, and E. Poriķe, "Strength and Damage of Elementary Flax Fibers Extracted from Tow and Long Line Flax," *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 22, pp. 2653–2664, Oct. 2009.
- [206] K. Charlet, C. Baley, C. Morvan, J. P. Jernot, M. Gomina, and J. Bréard, "Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 8, pp. 1912–1921, Aug. 2007.
- [207] K. Charlet, J. P. Jernot, M. Gomina, J. Bréard, C. Morvan, and C. Baley, "Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 9, pp. 1399–1403, Jul. 2009.
- [208] A. S. Virk, W. Hall, and J. Summerscales, "Tensile properties of jute fibres," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 10, pp. 1289–1295, Oct. 2009.
- [209] A. S. Virk, W. Hall, and J. Summerscales, "Physical Characterization of Jute Technical Fibers: Fiber Dimensions," *J. Nat. Fibers*, vol. 7, no. 3, pp. 216–228, Aug. 2010.

## Références bibliographiques

- [210] J. Moothoo, S. Allaoui, P. Ouagne, and D. Soulat, "A study of the tensile behaviour of flax tows and their potential for composite processing," *Mater. Des.*, vol. 55, pp. 764–772, Mar. 2014.
- [211] E. Trujillo, M. Moesen, L. Osorio, A. W. Van Vuure, J. Ivens, and I. Verpoest, "Bamboo fibres for reinforcement in composite materials: Strength Weibull analysis," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 61, pp. 115–125, Jun. 2014.
- [212] C. Claude Choudin, "Mise en oeuvre des composites - couts d'investissement," *Tech. L'ingénieur Traité Plast. Compos. 4 720*, vol. 721, 2002.
- [213] A. Dessarthe, *Usinage des composites*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997.
- [214] S. Biswas, Q. Ahsan, I. Verpoest, and M. Hasan, "Effect of Span Length on the Tensile Properties of Natural Fibers," *Adv. Mater. Res.*, vol. 264–265, pp. 445–450, Jun. 2011.
- [215] I. Booth, R. . Harwood, J. . Wyatt, and S. Grishanov, "A comparative study of the characteristics of fibre-flax (*Linum usitatissimum*)," *Ind. Crops Prod.*, vol. 20, no. 1, pp. 89–95, Jul. 2004.
- [216] S. B. Chemikosova, N. V. Pavlencheva, O. P. Gur'yanov, and T. A. Gorshkova, "The effect of soil drought on the phloem fiber development in long-fiber flax," *Russ. J. Plant Physiol.*, vol. 53, no. 5, pp. 656–662, Sep. 2006.
- [217] T. Gorshkova, "Composition and Distribution of Cell Wall Phenolic Compounds in Flax (*Linum usitatissimum* L.) Stem Tissues," *Ann. Bot.*, vol. 85, no. 4, pp. 477–486, Apr. 2000.
- [218] C. Baley, C. Morvan, and Y. Grohens, "Influence of the Absorbed Water on the Tensile Strength of Flax Fibers," *Macromol. Symp.*, vol. 222, no. 1, pp. 195–202, Mar. 2005.
- [219] B.D. Pallensen, "The quality of combined-harvested fibre flax for industrial purposes depends on the degree of retting," vol. *Industrial Crops and Products*, no. 5, pp. 65–78, 1996.
- [220] S. Belbekhouche *et al.*, "Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 4, pp. 1740–1748, Feb. 2011.
- [221] Y. Jannot, "Isothermes de sorption : modèles et détermination." Jul-2008.
- [222] C. Baley, A. Le Duigou, A. Bourmaud, and P. Davies, "Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 8, pp. 1226–1233, Aug. 2012.
- [223] A. Mohareb, P. Sirmah, M. Pétrissans, and P. Gérardin, "Effect of heat treatment intensity on wood chemical composition and decay durability of *Pinus patula*," *Eur. J. Wood Wood Prod.*, vol. 70, no. 4, pp. 519–524, Jul. 2012.
- [224] R. Leger, A. Roy, and J. C. Grandidier, "Non-classical water diffusion in an industrial adhesive," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 30, no. 8, pp. 744–753, Dec. 2010.
- [225] E. Pometan and L. Cayeux, "Mise à l'eau du premier trimaran éco-conçu : Gwalaz, une belle victoire d'étape (KAÏROS)," 30-May-2013.
- [226] "NOTOX surfboards 100% lin, Made in France et écologique." [Online]. Available: <http://www.notox.fr/>. [Accessed: 06-Jun-2016].



## Références bibliographiques

- [227] H. P. S. Abdul Khalil, A. M. Issam, M. T. Ahmad Shakri, R. Suriani, and A. Y. Awang, "Conventional agro-composites from chemically modified fibres," *Ind. Crops Prod.*, vol. 26, no. 3, pp. 315–323, Oct. 2007.
- [228] M. Pucci, P.-J. Liotier, D. Seveno, C. Fuentes, A. Van Vuure, and S. Drapier, "Swelling of flax fibers: effect of a thermal treatment on their dimensional stability.," 2016.
- [229] A. Regazzi, R. Léger, S. Corn, and P. Ienny, "Modeling of hydrothermal aging of short flax fiber reinforced composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 90, pp. 559–566, Nov. 2016.
- [230] B. Madsen, P. Hoffmeyer, and H. Lilholt, "Hemp yarn reinforced composites – III. Moisture content and dimensional changes," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 11, pp. 2151–2160, Nov. 2012.
- [231] F. R. Cichocki Jr and J. L. Thomason, "Thermoelastic anisotropy of a natural fiber," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 5, pp. 669–678, 2002.
- [232] F. Gentles, J. Anderson, and J. L. Thomason, "Characterisation of the transverse thermoelastic properties of natural fibres used in composites," in *14th European Conference on Composite Materials, ECCM14*, 2010.
- [233] E. K. Gamstedt, "Moisture induced softening and swelling of natural cellulose fibres in composite applications," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 139, p. 012003, Jul. 2016.
- [234] A. Bourmaud, C. Morvan, A. Bouali, V. Placet, P. Perré, and C. Baley, "Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers," *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 343–351, Jan. 2013.
- [235] R. M. Rowell, A. R. Sanadi, D. F. Caulfield, and R. E. Jacobson, "Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities," *Lignocellul.-Plast. Compos.*, pp. 23–51, 1997.
- [236] J. Biagiotti, D. Puglia, and J. M. Kenny, "A Review on Natural Fibre-Based Composites-Part I: Structure, Processing and Properties of Vegetable Fibres," *J. Nat. Fibers*, vol. 1, no. 2, pp. 37–68, Oct. 2004.
- [237] K. Charlet, S. Eve, J. P. Jernot, M. Gomina, and J. Breard, "Tensile deformation of a flax fiber," *Procedia Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 233–236, Jul. 2009.
- [238] G. Romhány, J. Karger-Kocsis, and T. Czigany, "Tensile fracture and failure behavior of technical flax fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 13, pp. 3638–3645, Dec. 2003.
- [239] Krishna K. Pandey, "Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, pp. 9–20, 2005.
- [240] J. L. Halary, F. Lauprêtre, and L. Monnerie, "Mécanique des matériaux polymères." Belin, 2007.
- [241] V. Le Saux, "Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure," Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale, Brest, 2010.
- [242] Celina M., "Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 3, pp. 395–404, 2005.

## Références bibliographiques

- [243] Z. Jia, X. Li, and Q. Zhao, "Effect of artificial weathering on surface properties of unsaturated polyester (UP) resin," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 1–2, pp. 193–197, May 2010.
- [244] Q. Zhao, Z. Jia, X. Li, and Z. Ye, "Surface degradation of unsaturated polyester resin in Xe artificial weathering environment," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 9, pp. 4457–4460, Oct. 2010.
- [245] B. Mortaigne, *Vieillissement des Composites*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [246] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, M. Lucka-Gabor, and V. S. Gutowski, "The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites," *Express Polym. Lett.*, vol. 2, no. 6, pp. 413–422, 2008.
- [247] V. Fiore, T. Scalici, and A. Valenza, "Effect of sodium bicarbonate treatment on mechanical properties of flax-reinforced epoxy composite materials," *J. Compos. Mater.*, p. 002199831772000, Jul. 2017.
- [248] K. Charlet, J.-P. Jernot, M. Gomina, S. Eve, and J. Bréard, "Corrélations entre les propriétés mécaniques des fibres de lin et celles des composites dérivés," *Matér. Tech.*, vol. 99, no. 3, pp. 317–325, 2011.
- [249] C. Poilâne, Z. E. Cherif, F. Richard, A. Vivet, B. Ben Doudou, and J. Chen, "Polymer reinforced by flax fibres as a viscoelastoplastic material," *Compos. Struct.*, vol. 112, pp. 100–112, Jun. 2014.
- [250] F. Bensadoun *et al.*, "Impregnated fibre bundle test for natural fibres used in composites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 36, no. 13, pp. 942–957, Jul. 2017.
- [251] T. Hänninen, A. Thygesen, S. Mehmood, B. Madsen, and M. Hughes, "Mechanical processing of bast fibres: The occurrence of damage and its effect on fibre structure," *Ind. Crops Prod.*, vol. 39, pp. 7–11, Sep. 2012.
- [252] Z. E. Cherif *et al.*, "Influence of textile treatment on mechanical and sorption properties of flax/epoxy composites," *Polym. Compos.*, vol. 34, no. 10, pp. 1761–1773, Oct. 2013.
- [253] B. S. Kaith, A. S. Singha, S. Kumar, and S. Kalia, "Mercerization of Flax Fiber Improves the Mechanical Properties of Fiber-Reinforced Composites," *Int. J. Polym. Mater.*, vol. 57, no. 1, pp. 54–72, Nov. 2008.



## **Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissements hydrothermiques de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin.**

**RÉSUMÉ :** De nombreux exemples de matériaux composites obtenus par l'association de fibres végétales et de polymères ont permis des allègements conséquents de structures dans divers domaines d'application. Cependant, la question demeure quant à la durabilité de ces pièces en service, essentiellement par manque de connaissances sur le vieillissement des fibres végétales, sur leurs interactions avec la matrice polymère et sur le comportement hydrothermique des composites biosourcés au cours du temps. Dans cette étude, nous avons étudié les cinétiques et mécanismes de sorption du matériau composite afin d'appréhender son comportement hydrique lors des vieillissements hydrothermiques par immersion dans l'eau à 23°C et 70°C. Cette étude a mis en évidence l'influence des fibres végétales sur les grandeurs caractéristiques de l'absorption en eau du matériau composite : forte prise en eau, gonflement anisotrope. Elle a également permis l'identification des mécanismes de dégradation des fibres de lin ; le rôle très nocif des résidus d'écorce rappelle l'importance du rouissage et du défibrage sur les performances de ces fibres. L'étude du comportement des constituants et du composite confrontés à des vieillissements hydrothermiques a ensuite été entreprise afin d'identifier et quantifier l'influence de chacun des matériaux constitutifs, ainsi que leur synergie. Il en ressort que la détérioration des fibres de lin est la principale cause de l'abatement des propriétés mécaniques du matériau composite. Si une immersion à 23°C pendant 70 jours n'a que peu d'effet sur les propriétés mécaniques, l'élévation de la température à 70°C induit des endommagements importants dès 14 jours d'immersion. La destruction des parois cellulaires et la dégradation des interfaces fibre/matrice sous l'effet de la présence d'eau détériorent le transfert de charge matrice/fibre. La corrélation entre les vieillissements accélérés et naturel a fait ressortir une similitude entre le maintien pendant 70 jours dans l'eau à 23°C et l'exposition aux conditions naturelles pendant 24 mois ; l'immersion à 70°C s'avère trop sévère. Une solution d'amélioration serait d'accroître le rouissage des fibres afin de supprimer davantage les composés pectiques de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire. L'élimination de ces composés facilement hydrolysables par l'eau permettrait de prétendre à une meilleure qualité de l'interface fibres/matrice tout au long du vieillissement.

**Mots-clés :** Composite biosourcé ; Fibres de lin ; Vieillissements hydrothermiques et naturel ; Cinétiques d'absorption ; Prise en eau ; Gonflement anisotrope ; Mécanismes d'endommagement ; Propriétés mécaniques.

Discipline : Chimie

## **Understanding the hydrothermal aging mechanisms of unsaturated polyester-reinforced flax fiber unidirectional composites.**

**SUMMARY:** A great number of plant fiber – reinforced polymer composites allowed substantial lightening of structures in various fields of application. However, the question remains about the durability of these parts in service, mainly for lack of knowledge about the aging of plant fibers, their interactions with the polymer matrix and the hydrothermal behavior of biosourced composites over time. In this work, water absorption mechanisms and kinetics by the composite material are studied in order to understand the hydric behavior during hydrothermal aging by immersion in deionized water at 23°C or 70°C. The results show that water absorption by the composite is characterized by a high water uptake and an anisotropic swelling. It also allowed the identification of the degradation mechanisms of flax fibers; the very harmful role of bark residues recalls the importance of retting and decortication on the performance of these fibers. The investigation of the behaviors of the constituents and the composite under hydrothermal aging was then undertaken with the aim to identify and quantify the influence of each on the constituent materials, as well as their synergy. It shows that the deterioration of the flax fibers is the main cause of the reduction of the mechanical properties of the composite. If immersion at 23 ° C for 70 days has little effect on the mechanical properties, raising the temperature to 70 ° C induces significant damage from 14 days of immersion. The destruction of the cell walls and the degradation of the fiber/matrix interfaces due to water deteriorate the load transfer efficiency by the fiber/matrix interface. The correlation between accelerated and natural aging showed a similarity between holding for 70 days in water at 23 ° C and exposure to natural conditions for 24 months; immersion at 70 ° C is too severe. An improvement solution would be to increase the retting of the fibers in order to further remove the pectic compounds from the middle lamella and the primary wall. The elimination of these compounds easily hydrolysable by water would claim to a better quality of the fiber / matrix interface throughout aging.

**Keywords:** Bio-sourced composite; Flax fibers; Hydrothermal and natural ageing; Sorption kinetics; Water uptake; Anisotropic swelling; Degradation mechanisms; Mechanical properties.

ENSICAEN, CRISMAT UMR66508,

6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen cedex 4, France.