

Durabilité de composites à fibres naturelles : effet du vieillissement couplé sur les performances mécaniques et la réaction au feu

Charlotte Campana

► To cite this version:

Charlotte Campana. Durabilité de composites à fibres naturelles : effet du vieillissement couplé sur les performances mécaniques et la réaction au feu. Matériaux. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTS008 . tel-01844480

HAL Id: tel-01844480 https://theses.hal.science/tel-01844480

Submitted on 19 Jul2018

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Mécanique et Génie Civile

École doctorale I2S – Information, Structures, Systèmes

Unité de recherche Centre des Matériaux des Mines d'Alès

Durabilité de composites à fibres naturelles : effet du vieillissement couplé sur les performances mécaniques et la réaction au feu

Présentée par Charlotte CAMPANA Le 11/04/2018

Sous la direction de Patrick IENNY et Laurent FERRY

Devant le jury composé de

Christophe POILANE, Maitre de conférences, Université de Caen Normandie Sandrine THERIAS, Directrice de recherche - CNRS, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand Patrick IENNY, Professeur, IMT Mines Alès Laurent FERRY, Professeur, IMT Mines Alès Yoann JOLIFF, Professeur associé, Université de Toulon Thomas ROGAUME, Professeur, Université de Poitiers Romain LEGER, Enseignant-chercheur, IMT Mines Alès Rodolphe SONNIER, Enseignant-chercheur, IMT Mines Alès Rapporteur Rapporteur Directeur de thèse Directeur de thèse Examinateur Examinateur / Président Encadrant de thèse Encadrant de thèse



UNIVERSITÉ

DF MONTPELLIER

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury ayant acceptés de juger de la qualité de ces travaux, à savoir le président et examinateur Thomas Rogaume, les rapporteurs Sandrine Therias et Christophe Poilâne, l'examinateur Yoann Joliff. Je remercie ensuite ARMINES ainsi que le directeur du C2MA, José-Marie Lopez-Cuesta pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens également à remercier mon équipe d'encadrement avec tout d'abord mes encadrants de proximités Romain Leger et Rodolphe Sonnier ainsi que mes directeurs de thèse Patrick lenny et Laurent Ferry. Merci pour vos conseils, vos corrections, votre patience et votre soutient pendant cette thèse.

Je tiens maintenant à remercier les membres permanents du laboratoire, les stagiaires, techniciens et thésards qui m'ont supporté pendant ces 3++ années, moi et mon caractère « atypique ». Merci donc à Solange, Clément, Kévin, Benjamin G, Romain R, Belkacem, José, Nibal et tous les nouveaux thésards et stagiaires que j'ai appris à connaître (ou pas). ABC, merci pour les bisous sur la tête et les pauses clopes. Merci également au voleur d'hamburger, ton acte culotté nous aura bien fait rire (à mes dépends).

Pour ceux que j'ai oublié, ne vous inquiétez pas, quelques remerciements un peu plus personnalisés arrivent.

PB, nous avons commencé notre thèse le même jour et tu as été la première personne invitée chez moi à manger (désolée pour ce poulet un peu-beaucoup sec). Merci pour les conseils, les fou rires, les soirées, les weekends et autres. Je ne suis pas prête de t'oublier ©

Marie, merci pour les corrections de ppt et nos longues conversations dans ton bureau. Les remerciements doivent rester tous public donc je me contenterai de te dire MJ+CC=AESD afin de résumer tout ce que j'aimerais pouvoir dire ;)

Magalie, tu as finis par devenir ma seconde mère en cette fin de thèse et une de mes plus grande amies. Merci pour ces 3++ années, ton aide, tes corrections de ppt, tes fou rires, nos soirées série (avec ou sans Michael) chez moi et plus tard chez Clément et toi. Merci de me supporter même quand je pars dans des délires tout droit sortis de ma tête. Merci de m'avoir accueilli chez toi lors de mes séjours sur Alès en fin de thèse.

Michael, merci pour toutes ces journées infusion, ton aide, nos discussions séries et les soirées.

Laurent, merci pour ton aide et tous les moments partagés au labo comme en dehors.

BC, tu as repris le bureau de José et entretenu la bonne ambiance du 1^{er} étage. Merci pour les soirées TV (à quand la prochaine émission de survie ?), les fou rires, tes conseils, les autres bon moments comme les moins bons (#avocat).

William et Alexandra, merci pour les bons moments comme les moins bons. Voisin de bureau, merci pour Braga, ce pays restera à jamais graver dans mon esprit.

Vava, merci pour les fous rires, les conversations, le soutient pendant ton séjour au labo et en dehors et merci d'avoir conservé mes cadeaux plus que bizarres et inappropriés. Je n'oublierais jamais les plages électroniques ;)

PACO, je ne sais pas si tu liras ces mots mais je ne pouvais pas finir ces remerciements sans te remercier pour tout ce que tu as fait pour moi. Tu as débarqué dans ma vie sans prévenir quand j'avais besoin d'un « miracle » et restera définitivement un des plus grands regrets de ma vie. Merci d'avoir été là, de m'avoir écoutée, conseillée, encouragée et soutenue dans les bons moments comme les moins bons. Merci pour nos longues conversations, snapchat et les fous rires :D J'espère pouvoir un jour te rendre la pareille et pouvoir être présente pour toi autant que tu l'as été pour moi. Je ne sais malheureusement pas ce que l'avenir nous réserve mais quoi qu'il arrive, sache que je ne t'oublierai jamais et serait toujours là pour toi. 'In peace, may you leave the shore. In love, may you find the next. Safe passage on your travels until our final journey on the ground. May we meet again R² '

Enfin, je tiens à remercier ma mère pour sa présence, ses encouragements et son aide tout au long de cette thèse. Sans toi, rien n'aurait été possible maman.

Sommaire

Intro	oduction générale9
Cha	pitre 1
١.	Du composite au biocomposite14
Π.	Retardateurs de flamme
III.	Durabilité des biocomposites
IV.	Conclusions
Cha	pitre 2
١.	Matériaux sélectionnés
Π.	Procédés de mise en forme
III.	Méthodes de caractérisation
IV.	Méthodes de vieillissement
V.	Essais préliminaires : choix d'une température de post-cuisson
Cha	pitre 3
١.	Retour sur les effets de la post-cuisson sur les propriétés mécaniques du composite 80
Π.	Influence de l'humidité relative lors du vieillissement
III.	Influence de la température et du séchage lors d'un essai de vieillissement 106
IV.	Influence du type de vieillissement124
V.	Conclusion générale
C ha l	pitre 4
١.	Définition des objectifs
١١.	Protocole expérimental141
III.	Evolution des propriétés du composite après exposition au cône réduit – Echantillons vieillis ou
non	
IV.	Conclusion 154
Con	clusion générale157
Réfé	érences

Introduction générale

Mise en contexte

A l'heure où la disponibilité des ressources, fossiles notamment, pose question, l'industrie des composites est en pleine ébullition et cherche de nouvelles solutions pour produire des composites plus respectueux de l'environnement. Afin de produire des matériaux écologiques, une des pistes envisagées est de substituer les fibres synthétiques des composites par des fibres naturelles. Les fibres de lin sont une alternative intéressante aux fibres de verre car elles présentent des propriétés mécaniques spécifiques comparables à celles des fibres de verre, principal renfort utilisé dans les composites. Cependant, cette substitution pose d'autres problèmes en raison des propriétés intrinsèques des fibres naturelles. En effet, et même si la filière de production des fibres naturelles dédiées au renfort des composites a fait d'énormes progrès ces dernières années, celles-ci restent dépendantes de leurs conditions de culture mais également sensibles à leur environnement de stockage ou d'utilisation (température, humidité, conditions atmosphériques, ...). Ainsi il est important de comprendre et d'évaluer la durabilité de ces fibres et les conséquences qu'aura un vieillissement sur les propriétés d'un composite renforcé avec ce type de fibres.

Parallèlement à l'évolution du marché des composites, celui des retardateurs de flamme est lui aussi en train de s'adapter aux problématiques environnementales actuelles. Les normes sécurité incendie sont de plus en plus drastiques afin de limiter les incidents et certains retardateurs de flamme halogénés sont bannis peu à peu dans le but de réduire les risques sur l'environnement mais aussi sur les êtres humains au profit de retardateurs de flamme phosphorés. Cependant, nous avons encore peu de recul et peu de données sur leur efficacité dans le temps lorsqu'ils sont incorporés dans un composite à fibres naturelles. Plusieurs études ont montré l'impact de l'humidité sur le polyphosphate d'ammonium (APP), un retardateur de flamme phosphoré utilisé dans de nombreux domaines, mais nul ne sait si les modifications que ce retardateur subit peuvent être généralisées à tous les retardateurs de flammes phosphorés. De plus, une utilisation dans des conditions chaudes, humides ou même une exposition continue au soleil peuvent-elles modifier leurs propriétés et leur caractère ignifugeant ? Seront-ils moins efficaces avec le temps ? Quelles seront les conséquences d'un vieillissement hygrothermique ou hydrothermique ?

Objectif de ces travaux de thèse

Ces travaux de thèse auront pour objectif principal de répondre à la problématique suivante : quelle est la durabilité de matériaux composites ignifugés et renforcés par des fibres naturelles et quelles sont les conséquences d'un vieillissement accéléré (vieillissement hygrothermique ou vieillissement hydrothermique) sur ces nouveaux matériaux et plus précisément sur leurs propriétés mécaniques et leur réaction au feu ?

Ces composites peuvent être utilisés pour des applications exigeant un maintien des performances mécaniques en cas d'incendie. En complément de l'étude précédente, il nous a donc paru intéressant de vérifier si un vieillissement hydrothermique pouvait modifier la réponse mécanique du matériau soumis à un flux de chaleur correspondant à un début d'incendie.

Plan du manuscrit

Ce manuscrit sera divisé en quatre grands chapitres. Le premier sera un chapitre bibliographique. Une première partie permettra de découvrir les composites, leur histoire, leurs propriétés et les défis que peut causer une substitution des fibres synthétiques par des fibres naturelles. La seconde partie traitera des différentes techniques d'ignifugation et permettra ainsi de sélectionner les retardateurs de flamme les plus prometteurs afin d'ignifuger un biocomposite. Enfin, une troisième partie permettra de découvrir les conséquences d'un vieillissement en présence d'eau sur les propriétés mécaniques et la réaction au feu d'un biocomposite ignifugé ou non.

Le second chapitre de ce manuscrit sera le chapitre « Matériaux et Méthodes ». Il sera constitué d'une première partie qui permettra de connaître plus en détails les différents constituants du biocomposite ignifugé de l'étude (matrice, renforts, retardateur de flamme) suivie d'une description des différents procédés de mise en forme de celui-ci. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées lors des essais de vieillissement accélérés seront abordées dans la troisième partie de ce chapitre. Différentes conditions de vieillissement ont été étudiées lors de cette thèse et l'intégralité des essais sera décrite dans la quatrième partie. Enfin, une étude préliminaire a été réalisée sur le biocomposite sélectionné afin de déterminer les conséquences d'une post-cuisson à 100, 120 ou 150°C sur les propriétés mécaniques de celui-ci.

Le 3ème chapitre présentera l'ensemble des résultats obtenus lors des essais de vieillissement réalisés afin de comprendre l'influence d'un vieillissement sur les propriétés mécaniques mais également sur la réaction au feu des matériaux composites étudiés. Une première partie permettra de comprendre pourquoi une post-cuisson à haute température a des conséquences significatives sur les propriétés mécaniques du biocomposite et quel constituant est responsable de la dégradation observée. L'influence de la température, de l'humidité relative au sein de l'enceinte de vieillissement, d'un séchage du composite (avant et/ou après vieillissement) et du type de vieillissement (en atmosphère humide ou en immersion) sera également étudiée dans ce chapitre afin de comprendre les éventuelles modifications de propriétés mécaniques ou de la qualité de l'ignifugation de trois séries de biocomposites différents (un composite non ignifugé et deux composites ignifugés avec deux retardateurs de flamme phosphorés différents, Exolit et DOPO).

Une étude de l'influence d'une exposition brève à un incendie sur les propriétés mécaniques résiduelles des différents composites sera présentée dans le 4ème chapitre. La première partie de ce chapitre sera une synthèse bibliographique qui permettra de comprendre quel

est l'impact d'une exposition rapide d'un composite à un incendie sur les propriétés mécaniques d'un composite ou d'un biocomposite. Un banc d'essai appelé « cône réduit » sera mis en place dans la seconde partie dans le but de pouvoir simuler une exposition à un incendie et de déterminer les différents temps d'exposition. Une campagne d'essais mécaniques sera ensuite menée sur les échantillons exposés au « cône réduit » afin de déterminer quel est l'impact d'une telle exposition sur les propriétés mécaniques résiduelles des 3 séries de composites étudiés (Référence, Exolit et DOPO). Nous étudierons également les conséquences de ces expositions sur des échantillons vieillis 30 jours en immersion à 70°C.

Enfin ce manuscrit sera clos par une partie « Conclusions et perspectives » qui permettra de faire une synthèse générale de tous les travaux de cette thèse et d'apporter des réponses à la problématique générale. Des pistes d'études seront définies afin d'approfondir certains résultats obtenus lors de ces 3 années d'études mais également afin de produire des composites encore plus écologiques.

Chapitre 1 : Bibliographie

Ι.	Dı	composite au biocomposite14
1)	Généralités sur les composites14
	a.	Histoire du développement des composites14
	b.	Propriétés des composites14
2)	Mise en contexte et problématiques 20
3)	Biocomposites
	a.	Substitution des fibres synthétiques par des fibres naturelles
	b.	Comparaison des propriétés des composites et des biocomposites
II.	Re	tardateurs de flamme
1)	Généralités et modes d'action
2)	Ignifugation des composites et des biocomposites 29
	a.	Utilisation d'un revêtement ignifugé – Protection du composite dans son ensemble 29
	b.	Ignifugation de la résine
	c. du	Ajout de retardateurs de flamme non halogénés dans la résine (non réticulée) - Exemples 9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxide et de l'EXOLIT OP 930
	d.	Ignifugation des fibres
	e.	Conséquences sur les propriétés mécaniques du composite
III.	Dı	rabilité des biocomposites
1)	Généralités
	a.	Transformations chimiques
	b.	Transformations physiques
2)	Influence de l'eau
	a.	Cinétique de reprise en eau 41
	b.	Plastification de la résine
	c.	Modifications des propriétés des fibres44
	i.	Conséquences sur le retardateur de flamme47
3)	Vieillissement d'un biocomposite
	a.	Vieillissement hygrothermique 48
	b.	Vieillissement hydrothermique 50
	c.	Tableau récapitulatif
IV.	Co	nclusions

I. Du composite au biocomposite

1) Généralités sur les composites

a. Histoire du développement des composites

L'utilisation des composites remonte à la préhistoire avec l'utilisation de torchis (mélange de terre et de paille) pour la construction d'abris. Les mésopotamiens, eux, sont le premier peuple à avoir utilisé des matériaux composites similaires au contreplaqué en collant des bandes de bois selon différents angles.

Au 12^{ème} siècle avant J-C, les guerriers mongols utilisaient des arcs plus rapides et puissants fabriqués à base de bambou, de soie, de tendons et résine de pin. Ces arcs étaient comparables à des modèles récents et permettaient d'atteindre des cibles à plus de 400 mètres.

Plus tard, dans les années 1800, les constructeurs de canoés ont tenté de produire des stratifiés en collant des couches de papier kraft avec de la laque mais ces matériaux n'étaient pas adaptés à l'application visée. Ce fut dans les années 1930 que l'industrie du composite fut réellement créée avec l'apparition des résines polyesters insaturées en 1936 (brevet déposé par Carleton Ellis). Parallèlement, l'entreprise Illinoise Owens commença à produire des fibres de verre qui, incorporées dans de la résine polyester insaturé, révolutionnèrent l'industrie nautique. Les résines époxy, elles, furent inventées peu avant la seconde guerre mondiale par un dentiste suisse mais le brevet fut déposé par l'entreprise CIBA.

La seconde guerre mondiale a permis le développement de l'utilisation de composites à fibres de verre pour fabriquer des structures plus légères à des fins militaires. Dans les années 1950, les composites à fibres de verre sont utilisés pour de nombreuses applications (bateaux, camions, voitures de sport, cuve de stockage, tuyaux, ...) et de nouveaux procédés de mise en forme font leur apparition (pultrusion ou moulage sous vide). Les fibres de carbone, autres fibres synthétiques, furent brevetées en 1961 mais il fallut plusieurs années pour développer des composites renforcés avec celles-ci. En 1966, Stephanie Kwolek inventa le Kevlar principalement connu pour ses applications dans le domaine de la balistique et de la protection. Dans les années 2000, l'industrie des composites fut révolutionnée avec l'apparition des nanotechnologies et notamment des nanotubes de carbone qui améliorent les propriétés mécaniques des composites mais également leurs propriétés thermiques et électriques.

b. Propriétés des composites

Dans un composite, la matrice sert de liant aux renforts (fibres ou charges minérales). Elle permet également la protection de ces renforts contre les intempéries ou les attaques environnementales (rayon du soleil, humidité, pluie, vent, ...) mais aussi la transmission des efforts mécaniques aux renforts.

Dans ce chapitre bibliographique, seules les résines thermodurcissables seront étudiées en raison de leurs bonnes performances mécaniques et de leur durabilité intéressante et car elles font parties intégrantes du sujet de thèse.

Les principales résines thermodurcissables utilisées sont les résines polyesters insaturés, les résines vinylester et les résines époxy de par leurs propriétés intéressantes (Tableau 1). Dans le cadre de ce sujet de thèse, les résines époxy, de par leur utilisation croissante dans le monde industriel, seront étudiées. En effet, le marché global des résines époxy a atteint les 7,99 milliards de dollars en 2015 et devrait atteindre les 14,26 milliards en 2024. De plus, l'utilisation des résines époxy pour des applications structurales devrait avoir la plus importante croissance entre 2016 et 2024 atteignant, selon les prévisions, une croissance annuelle moyenne de 6,1% volumique [1].

Propriétés	Ероху	Polyester	Vinylester
Masse volumique (g/cm3)	1,1-1,4	1,2 – 1,5	1,2-1,4
Module élastique (GPa)	3 - 6	2-4,5	3,1-3,8
Contrainte à la rupture			
(MPa)	35 - 100	40 - 90	69 - 83
Elongation à la rupture (%)	1 - 6	2	4 - 7
Reprise en eau (%)			
(24h à 20°C)	0,1-0,4	0,1-0,3	0,1

 Tableau 1: Propriétés des différentes résines [2]

Une résine époxy se compose d'un mélange entre un pré-polymère et un agent de réticulation appelé un durcisseur. Il existera donc plusieurs types de résines époxy en fonction du pré-polymère et du durcisseur utilisé. Nous nous focaliserons principalement sur les pré-polymères de type DGEBA car ceux sont les premières résines sur le marché et elles restent les plus utilisées (95% du tonnage mondiale). De plus, ces résines présentent une bonne durabilité et une bonne tenue thermique. Nous étudierons également dans ce chapitre bibliographique les deux grandes classes de durcisseurs les plus couramment utilisés afin d'obtenir une résine époxy.

(i) Pré-polymère époxy DGEBA

Le pré-polymère appelé DGEBA ou DiGlycidylEther de Bisphénol A se forme à partir d'une réaction de polycondensation entre le Bisphénol A (diphénylpropane) et l'épichlorhydrine (chloro-1-époxyde-2,3-propane) en présence de soude. L'acide chlorhydrique est un produit de cette réaction mais souvent en très faibles quantités.



Figure 1 : Réaction de formation du pré-polymère DGEBA [3]

Dans la Figure 1, n correspond à l'indice de polymérisation moyen. Il dépend du rapport de l'épichlorhydrine sur le bisphénol A. A température ambiante, sa valeur définit la longueur des chaînes du pré-polymère ainsi que sa viscosité :

- pour 0<n<1, le pré-polymère est liquide
- pour 1<n<1.5, le pré-polymère est très visqueux
- pour n>1.5, le pré-polymère est solide.

Le pré-polymère DGEBA lui-même n'a pas de bonnes propriétés mécaniques mais il possède une structure moléculaire qui confère à la résine finale une bonne résistance chimique ainsi que de bonnes propriétés mécaniques (Figure 2) mais aussi une bonne résistance thermique ou à la corrosion. Il comporte 2 sites réactifs différents qui sont les groupements époxydes ou oxiranes et les fonctions hydroxyles. Lors de la réticulation du pré-polymère, c'est le groupement époxy qui rentre en jeu.



Figure 2 : Formule de la résine DGEBA, relation entre structure et propriétés [4]

Il y a 2 grandes classes de durcisseurs utilisés capables d'ouvrir le cycle oxirane du prépolymère DGEBA :

- Les anhydrides d'acide
- Les composés aminés.

Selon le type de durcisseur utilisé, les propriétés de la résine finale pourront varier et donc le choix de celui-ci dépendra de l'application finale visée.

(ii) Durcisseur de type anhydride d'acide

Un anhydride d'acide est un composé organique qui provient de la réaction de déshydratation d'un acide organique ou inorganique (acide carboxylique, acide sulfonique, acide phosphorique, acide nitrique, acide sulfurique, etc.). Il peut également être appelé anhydride carboxylique ou anhydride alcanoïque.

La formule générale est R-CO-O-CO-R (Figure 3) et on utilise généralement des anhydrides d'acide possédant un cycle comme par exemple l'anhydride hexahydrophtalique ou HHPA (Figure 4). Ces durcisseurs confèrent un excellent comportement au vieillissement thermique.



Figure 3 : Représentation générale d'un anhydride d'acide



Figure 4 : Principaux durcisseurs de types anhydride d'acide couramment utilisés : PA = Anhydride Phtalique, THPA = Anhydride TétraHydroPhtalique, MHTHPA = Anhydride MéthyHéxaraHydroPhtalique, HHPA = Anhydride HéxaHydroPhtalique, MTHPA = Anhydride MéthylTétraHydroPhtalique, MTHPA = Anhydride MéthylTétraHydroPhtalique, MNA : Methyl-Nadic-Anhydride [5]

(iii) Durcisseur de type Amine

Contrairement aux anhydrides d'acide, les composés aminés sont des composés organiques dérivés de l'ammoniac NH₃ où un (ou plusieurs) groupement carboné a été substitué à une molécule d'hydrogène. Ce sont donc des composés basiques.

Les groupements aminés peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires comme le montre la Figure 5.



Figure 5 : Représentation dans l'espace des différentes classes d'amine

Les amines sont généralement appelées monoamines, diamines, tri-amines ou polyamines en fonction du nombre total de groupements amines dans la molécule finale.

Les amines sont classées en 2 catégories : les amines aliphatiques qui peuvent être linéaires ou cycloaliphatiques et les amines aromatiques qui possèdent 1 ou plusieurs groupes phényles [5]. Les amines aliphatiques présentent plusieurs avantages. En effet, elles permettent une cuisson de la résine à température ambiante (Ex : Triéthylènetétramine ou TETA avec une cuisson entre 20 et 25°C), donnent des résines possédant d'excellentes propriétés (résistance aux alcalins et à quelques acides inorganiques, résistance à l'eau) mais génèrent une grande quantité de chaleur lors de la réaction de réticulation. Les amines aromatiques, elles, ont été développées pour obtenir une résine avec une meilleure résistance à la chaleur et une meilleure résistance chimique qu'une résine obtenue avec une amine aliphatique. Ces durcisseurs ont une faible basicité (par rapport aux amines aliphatiques) et donnent des résines avec de bonnes propriétés électriques et une résistance aux alcalins et aux solvants. Contrairement aux durcisseurs aliphatiques, ils sont solides à température ambiante mais fusibles à plus haute température (Ex : 90°C pour le Diaminodiphénylméthane ou DDM ou 135°C pour le Diaminodiphénylsulfone ou DDS). Après mélange au pré-polymère, la résine nécessitera un cycle de cuisson en 2 étapes : un cycle à moyenne température (80°C environ) pour figer le mélange et le second à haute température (150 à 170 °C) pour une réticulation complète de la résine.

Tout comme avec les anhydrides d'acide, la vitesse de cuisson et donc de réticulation dépendra du durcisseur utilisé, de la quantité de celui-ci (résine et durcisseur utilisés dans des conditions stœchiométriques ou non) ainsi que du type de résine utilisé. Une résine DGEBA durcie par de l'isophorone diamine (IPDA, durcisseur cycloaliphatique) aura, par exemple, une température de transition vitreuse (Tg) de 166°C alors qu'une résine TGPAP (triglycidyl-p-aminophénol) durcie elle aussi avec de l'IPDA aura une Tg de 208°C. De même,

une résine DGEBA durcie avec un durcisseur aliphatique linéaire (1,10 décane-diamine ou DA10) aura une Tg de 98°C alors que l'utilisation d'un durcisseur aromatique (Vanillylamine) donnera une Tg de 67°C en raison de sa fonctionnalité plus faible (fonctionnalité de 3 pour Vanullylamine et de 4 pour le DA10) qui donnera une densité de réticulation plus faible [6].

Ainsi, comme le montre la Tableau 2, la nature du durcisseur utilisé aura une influence sur la température de transition vitreuse mais pas toujours sur les propriétés mécaniques. En effet, ici, on observe une augmentation de la Tg lorsqu'on modifie le durcisseur (utilisation d'IPDA au lieu de DETA) mais on n'observe pas de modifications significatives des propriétés mécaniques (contrainte à la rupture, élongation à la rupture ou module d'Young).

Durcisseur	Résine	Tg (°C)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Module d'Young (GPa)
DETA	DGEBA (DER 331)	137	54	4,7	2,55
TETA	DGEBA (DER 331)	142	53	4,8	2,42
IPDA	DGEBA (DER 331)	162	58	4,7	2,65

Tableau 2: Influence du durcisseur sur la température de transition vitreuse et les propriétés mécaniques [7]

(iv) Fibres synthétiques

Il existe de nombreux types de fibres synthétiques (verre, carbone, aramide, céramique, ...) mais les fibres de verre (principalement de type E pour leurs bonnes propriétés mécaniques et leur coût moyen) sont, avec les fibres de carbone, les principaux renforts synthétiques utilisés dans les composites.

Les fibres de verre sont stables thermiquement car elles résistent aux hautes températures sans variation de dimension grâce à leur faible coefficient d'expansion thermique. De plus, elles sont inorganiques et donc ne craignent pas le feu. Enfin, elles sont résistantes à la plupart des produits chimiques et sont peu affectées par leur environnement d'usage (pas de reprise en eau ni de modification chimique lors d'une exposition à de l'eau) [8].

Les fibres de carbone, elles, sont généralement classées en 5 catégories selon leur résistance à la traction. Les fibres d'usage général ou pour applications thermiques ont un module d'Young inférieur à 200GPa alors que les fibres les plus résistantes (THM ou Très Haut Module) ont un très haut module supérieur à 550GPa. Leur rigidité spécifique (et module spécifique) est plus élevée que celle des métaux. Ces fibres sont également résistantes thermiquement, supportent des températures supérieures à 2500°C (milieu sans oxygène) et sont inertes chimiquement (sauf à l'oxydation) [8].

2) Mise en contexte et problématiques

Le marché des composites est un marché en croissance. A titre d'exemple, aux Etats Unis, qui sont le second plus grand marché des composites derrière la Chine (en termes de volume), la demande globale en matériaux composites était en 2015 de 7,5 milliards de dollars et devrait atteindre les 10,2 milliards en 2021 (Tableau 3).

Domaine d'applications	2015	2021	Taux de croissance annuel (2015-2021)
Transport	2,4	3,3	5,2%
Maritime	0,4	0,5	3,2%
Eolien	0,2	0,4	8,0%
Aérospatial	0,8	1,4	9,5%
Tuyaux et canalisations	0,7	0,9	3,0%
Construction	1,4	1,8	4,1%
Electrique et électronique	0,7	0,9	3,8%
Biens de consommation	0,4	0,5	3,6%
Autres	0,4	0,5	5,7%
Total	7,5	10,2	5,1%

Tableau 3 : Prévision de l'évolution du marché des composites aux Etats-Unis entre 2015 et 2021 en milliards de dollars (Source : Lucintel)

Afin de limiter l'impact de l'utilisation de fibres synthétiques et dans une optique de produire des matériaux écologiques plus respectueux de l'environnement, une substitution de ces fibres synthétiques par des fibres naturelles peut être envisagée. Cependant, cette substitution pose des problèmes en raison des propriétés intrinsèques des fibres naturelles (Voir 3. i). En effet, leurs propriétés varient fortement en fonction des conditions de culture et sont sensibles à leur environnement d'usage (température, eau, soleil, ...). Ainsi, puisque les fibres naturelles sont une alternative économiquement et écologiquement viable, il est d'autant plus important de connaître la véritable sensibilité de ces fibres à leur environnement et l'influence de celui-ci sur les propriétés mécaniques des fibres puisqu'elles sont utilisées comme renfort dans une matrice polymère.

Dans la même optique, le marché des retardateurs de flammes est en constante évolution afin de réduire les risques sur l'environnement et les êtres humains. Les industries bannissent peu à peu les retardateurs de flammes halogénés au profit des retardateurs de flammes phosphorés qui semblent prometteurs. Cependant, nous avons peu de recul et peu de données concernant leur durabilité dans le temps. Plusieurs études ont montré l'impact de l'humidité sur le polyphosphate d'ammonium (APP), un retardateur de flamme phosphoré utilisé dans de nombreux domaine, mais nul ne sait si les modifications que ce retardateur subit peuvent être généralisées à tous les retardateurs de flammes phosphorés et cela laisse place à plusieurs interrogations. Une exposition à un environnement humide peut-elle modifier leurs propriétés ? Seront-ils moins efficaces avec le temps ? Un vieillissement est-il bénéfique ou au contraire entraine-t-il des modifications néfastes de l'ignifugeant ?

Ces travaux de thèse porteront donc sur cette problématique : quelle est la durabilité de matériaux composites ignifugés et renforcés par des fibres naturelles et quelles sont les conséquences d'un vieillissement accéléré sur ces nouveaux matériaux, leurs propriétés mécaniques et leur réaction au feu ?

3) Biocomposites

a. Substitution des fibres synthétiques par des fibres naturelles

Les fibres naturelles peuvent être extraites de plantes très variées et peuvent être divisées en 3 familles : les poils séminaux de graines (coton, Kapok), les fibres libériennes extraites de tiges (lin, chanvre, jute, ramie) ou les fibres dures extraites de feuilles, de troncs ou d'enveloppes de fruit (sisal, bois, noix de coco). Même si leur composition chimique varie en fonction du type ou de la nature de la fibre, les fibres naturelles peuvent être assimilées à un faisceau de fibres élémentaires dont le diamètre est généralement compris entre 50 et 100 microns (Figure 6).



Figure 6 : Représentation schématique d'une fibre naturelle depuis la tige jusqu'à la microfibrille - Exemple de la fibre de lin [9]

La microstructure d'une fibre (Figure 7) se compose d'une paroi primaire P et d'une paroi secondaire (elle-même divisée en 3 parois S1, S2, S3). C'est la couche la plus épaisse, S2, principalement composée de cellulose qui va déterminer le comportement mécanique de la fibre.

La composition des fibres naturelles ainsi que leurs propriétés physiques varient selon le type de fibre utilisée. Le Tableau 4 regroupe la composition chimique (teneur en cellulose, hémicellulose et lignine) ainsi que quelques propriétés physiques telles que la longueur des fibres, la reprise en humidité ou encore l'angle microfibrillaire. L'angle microfibrillaire (θ) peut être défini de manière schématique (Figure 7) comme la principale orientation des fibrilles de cellulose dans la couche S2 par rapport à l'axe principal de la fibre.



Figure 7 : Microstructure d'une fibre élémentaire de lin [10]

La variabilité des résultats obtenus lors de la quantification des différents constituants de la fibre est principalement attribuée à la grande variabilité de celle-ci de par son caractère naturel. Elle peut également être attribuée, dans une mesure beaucoup plus faible, à la difficulté à extraire chaque constituant. On constate que la fibre de lin possède une forte teneur en cellulose (64-71%) et un faible taux de lignine (2%) ce qui lui confère une bonne rigidité en comparaison avec d'autres fibres naturelles.

Fibras	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Angle	Longueur	Reprise en humidité		
Fibres	(%)	(%)	(%)	microfibrillaire (°)	(mm)	(%) (1)		
Coton	80 à 85	6	-	1-45	25 à 32	8,5 à 12		
Lin	64 à 71	10-20	2	10	33	12		
Ramie	83	13-17	0,6	7,5	125	8,5		
Chanvre	78	16-18	3-4	6,2	20 à 55	12		
Jute	61 à 71	12-13	8-12	8	20 à 40	16 à 18		
Noix de coco	43	0,15-0,25	41-45	45	20 à 30	10		
(1) A 20°C	(1) A 20°C et 65% d'humidité relative							

Tableau 4 : Composition des principales fibres naturelles [10] [11] [12]

Les fibres naturelles présentent de nombreux avantages. Elles sont biodégradables et compostables et proviennent de ressources renouvelables annuellement. Elles sont également neutres vis-à-vis de l'émission de CO₂ au cours de l'incinération qui est identique à la quantité de CO₂ absorbé pendant la croissance de la plante. Enfin, elles ont de bonnes propriétés mécaniques spécifiques notamment en termes de module spécifique et ont une faible densité en comparaison des fibres synthétiques (principalement les fibres de verre).

Cependant, les fibres naturelles présentent également des inconvénients non négligeables. En plus de leur forte variation de qualité obligeant ainsi, pour une utilisation industrielle, d'avoir une bonne gestion des stocks pour garantir une qualité constante, elles entrainent une consommation d'eau et d'énergie non négligeable à la production. Enfin, elles ont une faible adhésion avec les polymères et sont sensibles à leur environnement de stockage ou d'utilisation ce qui pose des problèmes en termes de mise en forme ou de durabilité.

Le lin est une plante de la famille des Linacées et du genre *Linum* à croissance rapide annuelle dont la tige peut varier de 60 à 120 cm de hauteur et 1 à 3 mm de diamètre. Elle pousse généralement en Europe (2/3 de la production mondiale sur 110 000 hectares [13]), en Chine ou en Egypte (Figure 8).



Figure 8 : Champs de lin

Ce n'est qu'en 1941 que le premier composite fabriqué à partir de chanvre fut utilisé dans l'industrie automobile par Henri Ford, suivi peu après par un composite avec des fibres de lin dans le cadre du développement de matériaux composites à haute performance.

Mécaniquement parlant, les fibres de lin offrent de bonnes propriétés spécifiques (Tableau 5) même si cela reste en deçà des propriétés de certaines fibres synthétiques (Figure 9).



Figure 9 : Comparaison des propriétés mécaniques spécifiques de diverses fibres [14]

	Fibres	Module d'Young en traction E (GPa)	Allongement à la rupture en traction A (%)	Contrainte à la rupture en traction σu (MPa)	Densité
	Ramie	61,4 à 128	1,2 à 3,8	400 à 1000	1,56
	Chanvre	35	1,6	389	1,15
	Jute	26.5	1,5 à 1,8	393 à 773	1,44
	Sisal	9 à 21	3 à 7	350 à 700	1,45
	Coton	5.5 à 12.6	7 à 8	287 à 597	1,5 à 1,6
Lin	Données générales Variété Ariane Variété Electra Variété Hermes	12 à 85 58 ±15 55,3 ± 25,7 68,2 ± 35,8	1 à 4 3,27 ± 0,84 2,0 ± 0,5 2,3 ± 0,6	600 à 2000 1339 ± 486 934 ± 593 1454 ± 835	1,54 1,53
Verre E	Filament vierge Filament industriel (fil de base comportant un grand nombre de fibres)	72 à 73	4,6 à 4,8 1,7 à 2,1	3200 à 3400 1200 à 1550	2,54

Tableau 5 : Propriétés mécaniques de plusieurs fibres naturelles et comparaison avec les fibres de verre [10], [15], [16]

Si jusqu'à récemment les fibres de lin, qu'elles soient longues ou courtes, sont le plus souvent utilisées dans la confection ou la papeterie, un éventail important d'utilisations industrielles permet d'innover quant à leur utilisation dans la construction, l'automobile, l'isolation, ou la plasturgie (Tableau 6).

	-	-	1
	Mise en forme possible	Mise en forme possible	Type de fibres
Domaine d'application	avec des	avec des	utilisées
	thermoplastiques	thermodurcissables	utilisees
	Injection moulage		Longues, courtes,
Automobile	injection, moulage,	SMC, BMC, RIM	compounds,
	thermocompression		rovings, non-tissés
Dâtimont	Extrucion Jaminago	Pultrusion, enroulement	Courtes, longues,
Batiment	Extrusion, laminage	filamentaire	compounds, rovings
			Poudres, courtes,
Electricité/électropique	Injection, moulage,		longues,
Electricite/electronique	extrusion, laminage	SIVIC, DIVIC, KIIVI	compounds, roving,
			non-tissés
	Injection moulage		Non tissés, tissus,
Aéronautique	nijection, moulage,	RTM, infusion	UD, multiaxiaux,
	extrusion		rovings
			Non tissés, tissus,
Forrovioiro		Moulage au contact,	UD, multiaxiaux,
Ferroviaire	-	projection, RTM	roving, courtes,
			longues
	Injection moulage		Poudres, courtes,
Médical	ovtrusion	-	longues,
	extrusion		compounds

 Tableau 6: Domaine d'applications du lin dans des composites [17]

b. Comparaison des propriétés des composites et des biocomposites

Comparer les propriétés des composites et des biocomposites revient principalement à comparer les propriétés de leurs renforts et leur compatibilité avec la matrice.

La fibre de verre possède de meilleures propriétés mécaniques que la fibre de lin (Tableau 5). En effet, son module d'Young est plus élevé, tout comme sa contrainte maximale. Malgré leur faible allongement à la rupture, les fibres de verre présentent l'avantage d'être des fibres d'origine minérale dont les performances sont insensibles à l'environnement, leur conférant ainsi une bonne durabilité.

Caractéristiques	Verre / Epoxy	Lin / Epoxy	Verre / Epoxy	Lin / Epoxy
			(spécifique)	(spécifique)
Densité	1.87	1.35	1	1
Module d'Young longitudinal	35	24	19	17.7
(GPa)				
Résistance en traction	900	325	481	240
longitudinale (MPa)				
Résistance en traction	25	15	13	11
transverse (MPa)				
Résistance en compression	650	92	348	68
longitudinale (MPa)				
Résistance au cisaillement	80	15	43	11
interlaminaire ILSS (MPa)				
Choc Charpy (kJ/m ²)	280	60	150	44

 Tableau 7 : Caractéristiques mécaniques d'éprouvettes à 50% en volume de fibres unidirectionnelles. (Matériaux réalisés par pultrusion) [18]

Les propriétés mécaniques et spécifiques de 2 composites (époxy/fibres de lin et époxy/fibres de verre) sont regroupées dans le tableau 7. Les propriétés mécaniques des composites époxy/fibres de verre s'avèrent être supérieures comparées aux propriétés des composites époxy/fibres de lin mais ces deux composites sont comparables si l'on se base sur les propriétés spécifiques et notamment le module élastique spécifique (Tableau 7). Le lin apporte donc une rigidité spécifique comparable malgré une résistance spécifique inférieure au verre.

Enfin, les propriétés de ces composites peuvent également dépendre de la qualité de l'interface fibre/matrice. Ces interfaces sont relativement bien maitrisées pour les composites à fibres de verre (ensimage des fibres pour une meilleure adhésion fibre/matrice), mais beaucoup moins dans le cas d'une utilisation de fibres naturelles. Une comptabilisation des fibres naturelles sera alors nécessaire si l'on souhaite améliorer la qualité de l'interface fibre/matrice. Par ailleurs, cette interface joue souvent un rôle important dans les phénomènes de vieillissement.

II. Retardateurs de flamme

Comme expliqué au début de ce chapitre, le marché des retardateurs de flammes est en constante évolution et la durabilité des nouveaux retardateurs de flammes phosphorés, qui semblent prometteurs, n'est pas bien connue. Cette partie de chapitre traitera d'abord des différentes façons d'ignifuger un matériau puis des possibilités d'ignifugation de la résine et enfin du composite.

1) Généralités et modes d'action

Les retardateurs de flamme sont connus depuis l'époque romaine (360 avant Jésus-Christ) où les tours de siège étaient badigeonnées avec du vinaigre pour prévenir les incendies. En 1638, Nicolas Sabbatini suggérait l'utilisation d'argile et de gypse en tant qu'agents retardateurs de flamme pour les toiles peintes employées en tant que décors des théâtres. Mais le premier brevet (N°551) concernant l'utilisation des retardateurs de flamme à base d'alun, de borax et de vitriol pour papiers et textiles (décors de théâtre) fut déposé plus tard, en 1735, par l'anglais Obadiah Wyld. Au début du XIXe siècle, Gay-Lussac suggéra l'emploi d'un mélange de phosphate d'ammonium, de chlorure d'ammonium et de borax pour l'ignifugation des textiles.

Les retardateurs de flamme sont maintenant utilisés dans de nombreux matériaux pour éviter l'inflammation ou pour la retarder et ralentir la propagation des flammes en interrompant ou en gênant le processus de combustion [19]. Ils contiennent généralement du brome, du phosphore, de l'azote, du chlore ou des hydroxydes métalliques et peuvent être organiques ou inorganiques. Cependant, certains retardateurs de flamme halogénés sont toxiques pour la santé des hommes ou des animaux et ont un effet néfaste sur l'environnement en contaminant les sols, l'eau ou même l'air (lors de leur combustion) [20].



Figure 10: Triangle du feu

Les retardateurs de flamme ont pour objectif de perturber le triangle du feu (Figure 10) en atténuant ou supprimant l'effet d'un élément ou en isolant les éléments les uns des autres. Ils agissent selon différents modes d'action en phase condensée ou en phase gazeuse.

En phase condensée, le retardateur de flamme va modifier la cinétique de pyrolyse du polymère et éventuellement promouvoir son charbonnement. Il peut également se décomposer endothermiquement et ralentir ainsi l'échauffement. Enfin il peut former une couche protectrice (couche intumescente, charbonnement, vitrification, céramisation) isolant ainsi le matériau non encore dégradé du flux de chaleur [21] [22].

En phase gazeuse, le retardateur de flamme va interrompre la combustion des gaz de pyrolyse en réduisant la concentration des radicaux intervenant dans les réactions d'oxydation (soit par dilution en libérant un gaz non combustible, soit par piégeage et formation de radicaux moins réactifs) [19].



Figure 12 : Différents mécanismes d'ignifugation [24]

Ainsi, il existe de nombreux types de retardateurs de flamme qui agissent en phase condensée ou en phase gazeuse selon différents mécanismes d'action (Figure 11 et Figure 12). Ils peuvent être incorporés en tant qu'additifs dans le polymère ou en tant que réactifs lors de la polymérisation ou la réticulation. Le retardateur de flamme fera alors partie intégrante de la chaîne ou du réseau.

Du point de vue de la nature des retardateurs de flamme on peut distinguer 6 grandes classes de retardateurs de flammes : les composés halogénés, les composés phosphorés, les composés azotés, les systèmes intumescents (sous famille des composés phosphorés), les composés minéraux et les nanoparticules.

Depuis une quinzaine d'années, de nombreux efforts ont été réalisés pour trouver des alternatives aux retardateurs de flamme halogénés (principalement à base de Brome ou de Chlore). En effet, ces derniers (retardateurs halogénés) peuvent présenter un danger pour l'environnement (persistance et accumulation dans les sols ou contamination de l'air ou de l'eau par exemple) mais aussi pour la santé (présence de composés bromés dans le sang ou le cordon ombilical suite à l'ingestion des composés présents dans des aliments d'origine animale ou effets néfastes sur les fonctions thyroïdales par exemple)[25],[23]. C'est pourquoi la réglementation européenne à commencer à interdire l'utilisation de plusieurs retardateurs de flammes bromés au début des années 2000 (directives 2003/11/CE ou 2002/95/CE).

Les retardateurs de flammes non halogénés peuvent appartenir à différentes catégories et contiennent généralement du phosphore (P), du silicium (Si), du bore (B) ou de l'azote (N) [22]. Ils peuvent également appartenir à la famille des minéraux comme le trihydroxyde d'aluminium qui est un des retardateurs de flamme les plus utilisés au monde [26].

2) Ignifugation des composites et des biocomposites

L'ignifugation d'un composite ou d'un biocomposite est généralement déterminée via différents types d'essais qui sont par exemple le cône calorimètre, le microcalorimètre de combustion et le test métier UL94-V. Le cône calorimètre est un appareil qui permet de déterminer divers paramètres comme la chaleur dégagée lors de la combustion sous flux de chaleur constant, que ce soit la chaleur totale (THR) ou la valeur maximale du débit calorifique (pHRR), le temps d'ignition (ti) ou la quantité de résidus suite à la combustion des échantillons. Le microcalorimètre de combustion permet d'obtenir le même type de renseignement mais sur des échantillons de plus petite masse soumis à un échauffement à vitesse constante. Enfin, le test UL94-V est un test qui permet de déterminer l'inflammabilité de matériaux plastiques. En fonction de sa réaction au feu (temps d'inflammation, écoulement, auto-extinction, ...), le matériau se verra attribué un classement entre V0 (le meilleur) et V2 (le pire).

Il y a trois possibilités afin d'ignifuger un composite. La première est d'ignifuger le composite dans son ensemble en utilisant un revêtement, la seconde est d'ignifuger la matrice et la dernière est d'ignifuger les fibres. Ces trois possibilités seront développées dans cette partie de chapitre.

a. Utilisation d'un revêtement ignifugé – Protection du composite dans son ensemble Les revêtements ignifugés permettent de protéger la surface du matériau mais, une fois consommés, ou bien si le revêtement est altéré, il n'y a plus aucune protection au cœur du matériau. Kandola *et al.* [27] ont étudié l'efficacité de revêtements ignifugés sur des composites époxy/fibres de verre (EP/F). Ces revêtements consistaient soit en une formulation phosphorée non intumescente promotrice de charbonnement (NIC), soit en un revêtement halogéné non intumescent (NIH), soit en une formation intumescente promotrice de charbonnement (IC).

Comme le montre le Tableau 8, le revêtement intumescent et promoteur de charbonnement (IC) semble être le plus efficace (épaisseur de revêtement comparable de 0.5mm) par rapport à NIH ou NIC en terme de protection au feu puisque lors d'essais au cône calorimètre à faible flux thermique (mais aussi à des flux plus élevés de 50 ou 65 kW/m²), on obtient un pic de HRR (chaleur dégagée) de 194 kW/m² (après 400 secondes) contre 563 kW/m² (après 105 secondes) pour le composite sans revêtement. De plus, le MAHRE (qui évalue la valeur maximale de la moyenne de HRR (chaleur dégagée) au cours de l'essai au cône calorimètre) est nettement inférieur aux autres (52 kW/m² pour IC, 196 kW/m² pour le composite non protégé, 150 kW/m² pour le revêtement halogéné). Les auteurs ont réussi avec ces revêtements à retarder l'ignition et à ralentir les transferts de chaleur au sein du matériau. La stratégie intumescente se révèle particulièrement efficace.

Echantillons	Flux de	Temps	PHRR	t_{PHRR}	THR	MAHRE
	chaleur	d'ignition	(kW/m²)	(s)	(MJ/kg)	(kW/m²)
	(kW/m²)	(s)				
EP/F	25	72	563	105	27	196
	50	52	733	95	38	277
	65	17	750	75	32	298
EP/F-NIC	25	102	494	215	56	190
	50	59	584	110	54	311
	65	20	631	115	46	320
EP/F-NIH	25	17	515	255	54	150
	50	70	544	125	50	257
	65	27	548	100	42	263
EP/F-IC	25	2014	194	400	28	52
	50	81	400	195	55	192
	65	32	438	140	48	189
PHRR : pic de chaleur dégagée, t _{PHRR} : temps pour atteindre le pic de chaleur, THR :						
chaleur to	tale dégagée	e, MAHRE : te	ndance natu	urelle du	i feu à se pro	opager

Tableau 8: Données collectées au cône calorimètre à différents flux [27]

b. Ignifugation de la résine

Divers systèmes peuvent être utilisés afin d'ignifuger les résines époxy comme les composés halogénés (Ex : tétrabromobisphénol A ou TBBA), les composés phosphorés (Ex : phosphore rouge, polyphosphate d'amonium, phosphinates d'aluminium, DOPO et ses dérivés, ...), les monomères siliconés ou les nanoparticules (Ex : argiles, nanotubes de carbone, ...).

La décomposition thermique d'une résine époxy a lieu plus tôt principalement en présence d'un retardateur de flamme phosphoré même si l'addition de celui-ci augmente la quantité de résidus suite à la combustion [28]. L'utilisation de retardateurs de flamme en tant que simple additif reste la façon simple d'améliorer la réaction au feu des résines époxy. L'incorporation de nanoparticules permet d'améliorer les propriétés d'une résine tout en conservant les propriétés mécaniques initiales de celle-ci et il semble que les silsesquioxanes oligomériques polyédriques (POSS) soient les plus efficaces à faible concentration [29]. Les retardateurs de flamme les plus classiques restent cependant les systèmes intumescents. Une incorporation réactive de retardateurs de flamme phosphorés, entrainant alors une modification de la formule chimique de la résine et donc de ses propriétés, est une alternative prometteuse afin d'optimiser la réaction au feu d'une résine époxy. Les composés phosphorés sont très efficaces dans les résines époxy car les esters de phosphates ou les acides phosphoriques formés lors de la décomposition des retardateurs réagissent avec des groupements hydroxyles de la résine et modifient la structure du résidu charbonné. Ces composés permettent d'atteindre un classement UL94-VO lorsque 2 à 5% massique de phosphore sont incorporés dans la résine mais entrainent une diminution des propriétés physiques de celle-ci (diminution de la température de transition vitreuse en présence d'ester de phosphate par exemple) [28].

Puisque les retardateurs de flamme phosphorés sont une alternative efficace aux retardateurs halogénés et en plein développement, seule cette famille d'ignifugeants sera étudiée dans cette partie de chapitre. De plus, même si l'intumescence est particulièrement efficace, elle fait appel très généralement à l'ammonium polyphosphate (APP) qui est très sensible à l'eau [30]. Ainsi, nous avons choisi d'étudier d'autres retardateurs de flamme moins sensible à l'eau.

c. Ajout de retardateurs de flamme non halogénés dans la résine (non réticulée) Exemples du 9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxide et de l'EXOLIT OP
 930

Deux retardateurs de flammes non halogénés appartenant à la famille des retardateurs de flamme phosphorés seront décrits plus en détails ci-après à titre d'exemple car ils ont été sélectionnés pour cette étude.

(i) 9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO)

Le 9,10-dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, plus connu sous le nom de DOPO (Figure 13) est un retardateur de flamme non halogéné développé au début des années 1970. Il agit à faible concentration en phosphore (entre 1 et 3% massique en phosphore soit environ 15% de DOPO) principalement en phase gazeuse en formant des radicaux PO• mais peut également agir en phase condensée lorsqu'il est, par exemple, fonctionnalisé par du tetra-[acryloyloxy)éthyl] pentaerythitol [31], du tris(acryloyloxy)éthyl isocyanurate [31,32],

ou du diphosphanate de pentaerythritol [33]. Ces retardateurs de flamme à base de DOPO génèrent alors, entre autres, un charbonnement et/ou de l'intumescence.

Le DOPO peut être utilisé en voie additive ou en voie réactive. Cela présente un avantage certain car en voie réactive, lié à la matrice de façon covalente, une réduction de l'impact de l'incorporation de retardateur de flamme sur les propriétés mécaniques du composite final est constaté [34]. Il peut également être incorporé au durcisseur [35]. Zhang et al. ont étudié l'influence de l'incorporation de DOPO (6,3% massique soit 0,9% massique de phosphore) en voix réactive dans une résine époxy sur la réaction au feu et ont comparé ces résultats avec une résine époxy contenant de l'APP (polyphosphate d'ammonium – 2,9%m soit 0,9%m de phsophore) [36]. Ils ont réalisé des essais au cône calorimètre à un flux incident de 50kW/m² et des essais de LOI (Indice Limite d'Oxygène). L'incorporation des retardateurs de flammes (DOPO ou APP) a entrainé une augmentation du temps d'ignition (+5 secondes pour le DOPO et +61 secondes pour l'APP). De plus, même si le taux de phosphore est le même dans chaque matériau (0,9%m), leur cinétique de dégradation n'est pas identique : on observe une diminution de 20% du pHRR (pic de chaleur dégagée) pour le DOPO avec une action principale en phase gazeuse (le DOPO agit tout de même également en phase condensée) mais une augmentation du pHRR de 26% avec l'APP suite à une combustion rapide de la résine contenant de l'APP ainsi qu'un embrasement généralisé éclair juste après l'ignition de celle-ci. L'APP seule est généralement peu efficace à un taux aussi faible. Les auteurs expliquent cette augmentation par le mode d'addition du retardateur de flamme (additif) en comparaison au DOPO (réactif). Une observation des résidus du cône calorimètre a également été effectuée. Les auteurs ont observé une couche charbonnée continue et sans défauts à la surface des résidus des échantillons contenant du DOPO alors qu'ils ont observé une couche charbonnée légèrement expansée et remplie de trous dans les résidus des échantillons contenant de l'APP. Ce réseau de trous permet le transport des gaz de décomposition à la surface et une alimentation en oxygène dans les résidus ce qui expliquerait également la différence d'efficacité des deux retardateurs de flammes.



Figure 13 : Représentation du DOPO

De nombreux dérivés du DOPO ont été synthétisés afin d'améliorer sa stabilité, sa réactivité, sa compatibilité avec certaines matrices [37] et leur efficacité sur les résines époxy a été fréquemment étudiée. L'étude des retardateurs de flammes dérivant du DOPO est en constante évolution [38–45]. Un nouveau silsesquioxane oligomère polyédrique contenant du 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO-POSS) a été, par exemple, synthétisé par Zhang *et al.* [46] et ses interactions au sein d'une matrice DGEBA étudiées.

Une bonne compatibilité avec la matrice ainsi qu'un changement de mode de décomposition de la matrice et une augmentation du taux de résidus ont été observés. On note aussi la libération de produits phosphorés dans la phase gazeuse et l'existence de liaisons Si-O et P-O dans le résidu. Enfin, les essais au cône calorimètre ont mis en évidence le phénomène d'intumescence (Figure 14). Zhang [47] a aussi constaté que les effets du DOPO-POSS variaient en fonction du durcisseur aminé utilisé (polyamide aliphatique, PA650 ou DDS, 4,4'-diaminodiphénylsulphone). En effet, le mélange DGEBA/DOPO-POSS/DDS atteint un LOI (Indice Limite d'Oxygène) de 27,1% pour 2,5% massique de DOPO/POSS contre un LOI de 25,9% pour celui avec du PA650 et 10% massique de DOPO-POSS. Le LOI permet de caractériser la combustibilité d'un matériau et correspond à la proportion minimale de dioxygène nécessaire pour entretenir la combustion ; plus le LOI est élevée et plus le matériau sera résistant face à une flamme. Le pic de débit calorifique et le temps d'ignition sont également davantage améliorés en utilisant le DDS (respectivement 58 secondes et 631kW/m² pour le DDS contre 46s et 963kW/m² avec 2,5% massique de DOPO-POSS).



Figure 14 : Photographie des résidus après essais au cône (50kW/m²) pour un échantillon vierge (EP Control) et un échantillon contenant 20% de DOPO-POSS [46]

Dans leur article, Wang *et al.* [33] ont, eux, synthétisé le poly(DOPO substitué phenyl dimethanol pentaerythritol diphosphonate) ou PFR (Figure 15) qui possède du phosphore à la fois dans sa chaîne principale mais aussi dans les groupements pendants. Comme le montre le Tableau 9, après des essais au microcalorimètre de combustion, on observe une diminution significative du pHRR (valeur maximale de débit calorifique lors d'un essai) ou du THR (chaleur totale dégagée) après incorporation du PFR dans la matrice DGEBA.



Figure 15 : Représentation de la molécule de PFR [33]

Sample	HRC (J/gK)	PHRR (W/g)	THR (kJ/g)	<i>T</i> _p (°C)
EP	478	478	20.7	401
EP/PFR-1	278	267	19.8	386
EP/PFR-2	253	250	18.7	386
EP/PFR-3	190	191	17.6	371

Tableau 9: : Données obtenues au microcalorimètre de combustion pour les résines époxy chargées avec le PFR (PFR 1 = 5% de PFR, PFR 2 = 10% de PFR et PFR 3 = 15% de PFR) [33]

(i) Exolit OP 930

Les sels de phosphinate sont étudiés depuis la fin des années 1970 [48]. L'Exolit OP 930 (Figure 16) ou Exolit OP 935 (similaire à l'EXOLIT OP 930 mais avec des particules plus fines) est un diéthylphosphinate d'aluminium de formule générale $Al(C_4H_{10}O_2P_3)$ commercialisé par Clariant au début des années 2000 [49]. Avant la commercialisation de la série Exolit, Clariant a étudié un large spectre de retardateurs de flamme à base de sels de phosphinate contenant du zinc, de l'aluminium ou du calcium [50,51]. Appartenant à la famille des sels d'aluminium, l'Exolit OP 930 est très efficace dans des polymères comme les polyamides, les polyesters ou les résines époxy. C'est un retardateur de flamme hygroscopique, insoluble dans l'eau et dans les solvants communs comme l'acétone, le dichlorométhane ou le toluène et ayant un fort taux de phosphore ($\approx 17\%$).



Figure 16 : EXOLIT OP 930

Il agit en phase condensée en favorisant le charbonnement conduisant à la formation d'une couche de char protégeant le polymère de la chaleur et de l'oxygène mais aussi en phase gazeuse en relarguant des acides polyphosphoniques et des résidus de phosphate d'aluminium qui vont diluer les gaz combustibles.

Les propriétés au feu d'une résine époxy novolaque (DEN 438, Dow Chemicals) durcie avec une polyamine (Fenuron, Sigma Aldrich) contenant de l'EXOLIT OP 935 sont regroupées dans le Tableau 10. Ainsi, seulement 9,5% massique d'EXOLIT OP 935 suffisent pour atteindre un taux de phosphore de 2% et un classement UL 94-V0.
FR	FR-content	Phosphorus-	UL 94-V rating	T _g (°C)
	(wt %)	content (wt %)		28
Exolit OP 935	9.5	2.0	V0	169
Exolit OP 935 + MPP	8 (4+4)	1.6	V0	179
Exolit OP 935 + 30%	6.1	1.4	V0	171

Tableau 10: Quantités de retardateurs nécessaires afin d'atteindre la classification UL 94-V0 [52]

Schartel *et al.* ont étudié les diéthyles de phosphinate d'aluminium comme retardateur dans un composite polytéréphtalate de butylène/fibres de verre (30% massique de fibres). Ils ont montré que de l'acide diéthyle phosphonique est libéré en phase gazeuse lors de la décomposition du composite et qu'un classement UL 94-V0 ainsi qu'un LOI (Indice Limite d'Oxygène) de 42,7% peuvent être atteints lorsque 20% massique d'EXOLIT sont ajoutés [53].

Liu *et al.* ont étudié l'influence du diéthyle phosphinate d'aluminium, Al(DEP), sur le comportement thermique et mécanique d'une résine époxyde durcie avec du DDM (4,4-diaminodiphénylméthane). Al(DEP) est une molécule similaire à l'EXOLIT OP 930 mais aucune donnée sur le fournisseur des sels n'a été renseignée. Ils ont constaté que le diéthyle phosphinate d'aluminium n'influait pas sur la décomposition initiale de la résine mais retardait sa décomposition après 350°C en provoquant une augmentation du taux de charbonnement. Les résines chargées avec 15% massique d'Al(DEP) ont un classement UL94-V0. De plus, l'incorporation de 20% massique d'Al(DEP) augmente le module en flexion car Al(DEP) possède une bonne compatibilité avec les résine époxydes [54].

d. Ignifugation des fibres

Il y a 3 voies de traitement pour ignifuger les fibres naturelles :

- a) Une fonctionnalisation de celles-ci avec un retardateur de flamme via la création de liaison covalente entre la fibre et le retardateur lui-même
- b) Un revêtement de la fibre par un retardateur de flamme. Dans ce cas, une comptabilisation fibre/revêtement est alors nécessaire.
- c) Une pénétration d'un retardateur de flamme dans la fibre sans qu'il n'y ait d'accroche au sein de la fibre

Les traitements sur fibres engendrent des temps de préparation beaucoup plus longs qu'une incorporation dans la matrice d'agents ignifugeants. Même si le traitement ignifugeant de la fibre est efficace, les essais réalisés sur composites ne sont pas probants. Ignifuger juste les fibres est insuffisant pour obtenir un composite bien ignifugé. En effet, une ignifugation des fibres protègera celles-ci de la dégradation mais ne protège pas la matrice qui, elle, va se dégrader rendant ainsi le composite inutilisable. Cependant l'ignifugation des fibres permet de limiter l'ajout de retardateur de flamme dans la matrice.

Plusieurs exemples de traitements possibles des fibres sont cependant regroupés ci-après à titre d'exemple.

- a) Fonctionnalisation des fibres
- ✓ Lazko *et al.* [55] ont utilisé plusieurs agents ignifugeants comme le borate de mélamine (MMB) ou le trihydroxyde d'aluminium (ATH) pour ignifuger des matériaux utilisés dans l'industrie agro-alimentaire et fabriqués à partir de fibres de lin courtes. Ces matériaux ne sont pas semblables à des composites classiques mais les retardateurs de flammes utilisés sont communs. Ces agents ignifugeants ont été fixés de manière permanente via des liaisons covalentes sur les fibres à l'aide d'une protéine d'urée qui sert d'agent comptabilisant fonctionnalisant ainsi les fibres de lin. Les auteurs ont observé les résultats les plus prometteurs autant au niveau des propriétés feu que mécaniques lorsque 20% de MMB étaient incorporés aux fibres (les échantillons brûlent alors sans flamme). La plus forte baisse du pic de HRR (50%) ainsi qu'une augmentation du temps d'ignition par 6 ont été obtenues lorsque 30% de MMB sont incorporés aux fibres.
- ✓ Dorez et al. ont étudié l'effet de composés phosphorés (DAP : phosphate d'ammonium dihydrogéné et PA : acide phosphorique) sur le comportement thermique et au feu de biocomposites PBS/fibres de lin [56]. Ils ont observé des dégradations à plus faible température dues à la phosphorylation de la cellulose des fibres, une augmentation du taux de résidus (3.1% pour les composites non traités contre 9.2% pour un composite contenant des fibres traitées avec 10% de DAP) ainsi qu'une diminution du pic de HRR de 17% lorsque les fibres sont traitées avec 10% de DAP.

Dans une autre étude, Dorez et al. ont fonctionnalisé ces mêmes fibres de lin avec des polymères phosphorés (l'homopolymère acide phosphonique $poly(méthacryloyloxy)méthyle - P(MAPC_1(OH)_2)$ et le copolymère acide phosphonique poly(méthacryloyloxy)méthyle/méthylméthacrylate – P(MMA-co- $MAPC_1(OH)_2)$) et avec du DAP afin de comparer la réaction en feu du biocomposite PBS/fibres de lin en fonction du mode d'apport en phosphore (par une macromolécule ou par une molécule) [57]. La quantité de résidus après un essai au microcalorimètre de combustion est plus importante avec le DAP qu'avec les 2 polymères en raison du phosphore qui, lorsqu'il est lié directement de façon covalente aux fibres (DAP), pourrait mieux promouvoir le charbonnement. Des essais au cône calorimètre (50kW/m²) ont montré une diminution significative du pHRR (pic de débit calorifique) quel que soit l'agent de fonctionnalisation utilisé.

- b) Revêtement appliqué à la fibre
- ✓ Un composé phosphoré (PSil) a été synthétisé à partir d'une réaction d'addition entre de l'EXOLIT OP560 (un polyol phosphoré) et du TESPI (3-(triéthoxysilyl)-propyl isocyanate) par Bocz *et al.* [58]. Ce composé a été déposé sur des fibres courtes de

lin, futurs renforts d'un biocomposite PLA/TPS (acide polylactique/amidon thermoplastique), afin d'agir comme retardateur de flamme et plastifiant. Les auteurs ont constaté une augmentation de la quantité de résidus charbonnés du composite (47% à 500°C en ATG), une diminution du LOI (Indice Limite d'Oxygène), une disparition de l'effet de mèche dû aux fibres (propagation de la flamme le long des fibres). Un ajout de 10% massique d'APP (ammonium polyphosphate) en plus du traitement des fibres dans le composite a permis d'atteindre un classement UL94 V0 ainsi qu'un LOI de 33%.

- c) Greffage à cœur
- ✓ Sonnier *et al.* ont étudié le greffage de 2 molécules phosphorées : le MAPC1 (diméthyl(méthacryloxy)méthyl phosphonate) et le MVP (diméthylvinyle phosphonate). Des tissus de lin ont été imprégnés dans des solutions contenant ces molécules (à diverses concentrations) puis irradiés afin de greffer le MAPC1 ou le MVP sur les fibres. Ils ont constaté que le MAPC1 était principalement greffé à la surface des fibres (% massique de phosphore <0.4) alors que le MVP était greffé à cœur (% massique de phosphore ≈4). Le MAPC1 (greffage en surface) améliore la stabilité thermique du résidu charbonné après des essais au PCFC (Pyrolysis Combustion Flux Calorimeter ou microcalorimètre de combustion) alors que le MVP (greffage à cœur) améliore la stabilité des résidus tout en diminuant considérablement le pic de débit calorifique (pHRR) au PCFC. Le greffage à cœur semble donc plus prometteur que le greffage en surface des fibres. L'autoextinguibilité des tissus de lin est également à noter lorsque le taux de phosphore avoisine les 1.5% massique [59].

e. Conséquences sur les propriétés mécaniques du composite

L'incorporation d'un retardateur de flamme (que ce soit dans la matrice ou sur les fibres) va impacter les propriétés mécaniques du composite final. Lorsque le retardateur est incorporé comme additif dans la matrice, il va entraîner une diminution des propriétés mécaniques du composite car il y a moins de matrice dans le composite. Cette dernière servant de « liant » dans le composite, celui-ci sera moins résistant. En effet, afin d'atteindre un classement UL-94-V0, Liang *et al.* ont dû incorporer 1,75% massique de phosphore en utilisant un retardateur de flamme dérivant du DOPO appelé le 1,4-bis(phthalic-anhydride-4-carbonyl)-2-(6-oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-yl)-phénylène ester ou BPAODOPE. Cet ajout a entrainé une diminution de la température de transition vitreuse de 15°C (suite à un effet plastifiant du retardateur) ainsi qu'une chute de la contrainte à la rupture de 19% [60]. De même, l'ajout de 50% de trihydrate d'aluminium (ATH) dans un composite (résine polyester/fibres de verre) entraine une diminution de 23% de la contrainte à la rupture attribuée à une fragilisation du composite [61].

Selon Lu *et al.*, la voie réactive semble être un moyen efficace d'ajouter un retardateur de flamme dans la matrice sans pour autant modifier ses caractéristiques physiques de départ [22]. Cependant, Ménard *et al.* ont montré que l'incorporation de retardateur de flamme par voie réactive entrainait aussi une diminution de la température de transition vitreuse de la résine [62]. Or, plus la température de transition vitreuse sera élevée, meilleures seront les propriétés mécaniques [63].

De nouveaux retardateurs de flamme à base d'amine peuvent également être utilisés afin de modifier le réseau réticulé dans le but de maintenir ou d'améliorer les propriétés mécaniques. Ils serviront alors de nouveaux durcisseurs ou alors de co-durcisseurs mais entraîneront également une diminution de la température de transition vitreuse [64].

III. Durabilité des biocomposites

1) Généralités

On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes [65].

Il existe plusieurs types de vieillissement : le vieillissement thermique, le vieillissement hydro ou hygrothermique, le vieillissement par radiation UV, le vieillissement par ionisation ou encore le vieillissement par recyclage.

Ces vieillissements peuvent être naturels, sans action de l'homme ou reproduits de manière accélérée pour pouvoir étudier ses conséquences sur le matériau utilisé.

Ces vieillissements engendrent divers phénomènes qui peuvent être classés en deux catégories : les transformations chimiques associées à des modifications de liaisons ou les transformations physiques associées à des mouvements moléculaires de la phase vitreuse.

a. Transformations chimiques

On parle d'un vieillissement entrainant des transformations chimiques lorsqu'il y a une modification chimique irréversible du matériau. Cela peut être la formation de nouvelles liaisons ou des liaisons covalentes rompues comme une dépolymérisation par exemple.

Ces transformations peuvent survenir en présence d'oxygène (1) ou dans un environnement anaérobie (2).

(1) En présence d'oxygène, on observera une oxydation auto-entretenue et auto-accélérée.On peut caractériser de manière générale ce phénomène par le schéma suivant [66]:

- a. Amorçage : δ POOH $\rightarrow \alpha$ P° + β POO°
- b. Propagation : $P^{\circ} + O_2 \rightarrow POO^{\circ}$
- c. Propagation : POO[°] + PH \rightarrow POOH + P[°]

- d. Terminaison : P° + P° → produit inactif
- e. Terminaison : P° + POO° → produit inactif
- f. Terminaison : POO° + POO° → produit inactif + O₂

On forme souvent des groupements oxygénés de type ester (O=C-O), éther (O-C-O), peroxyde (C-O-O-C) ou alcool (C-OH).

(2) Les transformations anaérobies (sans oxygène), peuvent être par exemple une hydrolyse, une dépolymérisation, une élimination de petites molécules, des processus radio ou photochimiques ou une réticulation.

De manière générale, lors d'une dégradation thermique, on observera les réactions suivantes : une dépolymérisation, une réticulation, une réaction au niveau des groupements libres en bout de chaîne, une oxydation ou une scission aléatoire des chaînes macromoléculaires [10]. Ces phénomènes seront accélérés lorsque la température augmente.

Ainsi, le vieillissement pourra entraîner une variation de la température de transition vitreuse du matériau. Polansky et al. ont étudié l'évolution de la température de transition vitreuse d'un composite Epoxy/fibres de verre au cours de vieillissement à température constante (170, 180, 190 ou 200°C) sous air (Figure 17) [67]. Ils ont constaté que la T_g diminuait au cours du vieillissement et que cette diminution est d'autant plus marquée que la température de vieillissement est élevée car la température de vieillissement se rapproche de la T_g.



Figure 17 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de vieillissement à 170, 180, 190 et 200°C [67]

b. Transformations physiques

Il y a deux types de transformations physiques que l'on peut observer lors d'un vieillissement [68]:

 a) Une relaxation structurale qui provient de l'instabilité du matériau. La cinétique de relaxation dépend des paramètres thermodynamiques (température, contrainte). Cette relaxation n'implique aucun transfert de masse et peut être soit une relaxation d'orientation (désorientation spontanée), soit une post cristallisation, soit une relaxation dans les polymères amorphes à l'état vitreux.

Cook *et al.* ont, par exemple, étudié les conséquences d'un vieillissement thermique d'une résine époxy durcie avec plusieurs durcisseurs aminés (butylamine BA, diamino-octane DAO, diaminodiphényl DDM et aniline An) via DSC. La température de vieillissement (Ta) se situait en dessous de la température de transition vitreuse (Tg) des mélanges DGEBA/durcisseur et les temps de vieillissement variaient entre 5 et 3840 minutes [69]. Ils ont observé l'apparition d'un pic de relaxation de plus en plus important lorsque la durée du vieillissement augmentait car le polymère amorphe (hors équilibre) tend à se rapprocher de l'équilibre au cours du vieillissement (Figure 18).



Figure 18 : Evolution du flux thermique en fonction de la température pour différentes durées de vieillissement à 70°C (DGEBA/An) et à 160°C (DGEBA/DDM) [67]

b) Une absorption/désorption/migration de molécules présentes dans le matériau ou dans l'environnement de vieillissement. Le cas particulier d'un vieillissement en présence d'eau et ses conséquences est abordé dans la prochaine partie de ce chapitre.

2) Influence de l'eau

a. Cinétique de reprise en eau

Les polymères sont généralement perméables à la diffusion d'eau. Les molécules d'eau vont alors entrer dans le matériau et occuper l'espace entre ses macromolécules entrainant alors une prise en masse [70]. Ces molécules d'eau peuvent également entraîner un gonflement du matériau. La cinétique de sorption d'eau dépend de plusieurs paramètres comme la nature du polymère, la composition de l'eau ou d'autres paramètres thermodynamiques tels que la température qui a une influence prépondérante sur la cinétique. Comme le montre la Figure 19, une augmentation de la vitesse de reprise en eau est observée par Scida *et al.* lorsque la température de vieillissement augmente [71]. La prise en masse continuera jusqu'à ce le matériau atteigne un palier de saturation. Un équilibre à saturation est observé uniquement si le matériau n'a subi aucun dommage lors du vieillissement.



Figure 19 : Evolution de la reprise en eau (water uptake) d'un composite époxy/fibres de lin lors de 2 vieillissements différents : 20°C et 90%HR et 40°C et 90%HR [71]

La description de la diffusion de l'eau dans les polymères se base souvent sur le modèle de Fick. Ce modèle est un des plus simples et représente la diffusion de l'eau dans le cas où les molécules d'eau sont libres de se déplacer dans le polymère [72]. Elle est décrite par l'équation 1 pour le cas unidimensionnel :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$
 Equation 1

avec c : la concentration locale en eau, x : la position sur l'axe des abscisses et D : le coefficient de diffusion en m^2/s .

Cette équation peut être intégrée afin d'obtenir le coefficient de diffusion dans le polymère/composite si certaines conditions sont vérifiées : le palier de saturation doit être faible, la température de vieillissement doit être suffisamment éloignée de la température de transition vitreuse et l'eau absorbée ne doit pas être liée au polymère/composite. Ainsi, pour un composite plan d'épaisseur e (petite devant les autres dimensions) avec une distribution initiale d'eau uniforme et une concentration initiale en surface égale sur les deux faces du composite, la quantité d'eau absorbée est proportionnelle à la racine carré du temps et peut être calculée selon l'équation 2.

$$\frac{mt}{m\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{e^2})$$
 Equation 2

Avec m ∞ la masse maximale d'eau absorbée, mt : la masse d'eau absorbée à l'instant t et e l'épaisseur de l'échantillon.

Si on considère que dans la phase initiale d'absorption la masse d'eau absorbée varie linéairement par rapport à la racine carrée du temps d'exposition (pour mt/m ∞ <0,5) alors le coefficient de diffusion peut être déterminé selon l'équation 3.

$$D = \frac{\pi}{(4m_{\infty})^2} \left(\frac{m_t e}{\sqrt{t}}\right)^2 = \pi \left(\frac{k}{4m_{\infty}}\right)^2 \qquad \text{Equation 3}$$

Avec k le coefficient directeur de la droite $m_t = f(\sqrt{t}/e)$.

Des exemples de comportements Fickiens ou non Fickiens sont représentés sur la Figure 20 [73]. La courbe LF représente un comportement Fickien ; la courbe « A » représente un comportement pseudo-Fickien sans plateau de saturation alors que « B » représente un comportement non-fickien représentant une sorption en 2 étapes (two-stage en anglais) ; la courbe « C » montre une prise en eau rapide accompagnée d'endommagements mécaniques (microfissurations alimentées par l'eau par exemple) alors que la courbe « D » représente une tendance inverse attribuée à des dégâts physiques ou chimiques accompagnés d'une perte de masse par lixiviation au niveau des régions interfaciales fibre/matrice. Les chaînes macromoléculaires subissent une hydrolyse par l'eau et sont lessivées du polymère ce qui explique la perte de masse. La courbe « S » est associée dans le temps à un front de diffusion se déplaçant.



Figure 20 : Courbe de reprise en eau pour différents comportements d'absorption d'eau en fonction du temps [73]

Le modèle de Langmuir, quant à lui, permet de représenter le comportement diffusif d'une classe de polymères plus large. Carter et Kibler expliquent ce modèle en différenciant les molécules d'eau dans le polymère : certaines sont libres (comme dans le modèle de Fick) et d'autres sont « liées » au réseau polymérique via une ou plusieurs interactions faibles (liaison hydrogène ou interactions de Van der Waals par exemple) [74]. Les molécules libres possèdent une probabilité α de devenir « liées », tandis que les molécules « liées » possèdent une probabilité β de devenir libres. Ce modèle est décrit par les équations 4 et 5.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t}$$
 Equation 4
$$\frac{\partial N}{\partial t} = \alpha n - \beta N$$
 Equation 5

Avec n la concentration de molécules d'eau libre et N la concentration de molécules d'eau liée.

Dans le cas d'un plaque composite d'épaisseur e, de largeur l et de longueur L (L et l très grands devant e) exposée à des conditions constantes, la masse d'eau absorbée à l'instant t est représentée par l'équation 6 (hypothèse de diffusion unidirectionnelle) :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = \left(\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)e^{-\alpha t}\left(1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}e^{-(2n+1)^2kt}\right) + \left(\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)(e^{-\beta t} - e^{-\alpha t}) + (1 - e^{-\beta t})$$

Equation 6

avec β et α les probabilités des molécules d'eau (liées ou non) et k le coefficient directeur de la droite m_t =f(\sqrt{t}/e).

Dans un composite, la diffusion de l'eau pourra être facilitée au travers de la matrice, au sein des imperfections de celle-ci (porosité, craquelures) ou par capillarité le long des fibres. L'eau retrouvée au sein des composites sera soit libre (mobile) soit liée par liaison faible (hydrogène ou Van der Waals).

b. Plastification de la résine

Un phénomène de plastification peut également être observé lors d'un vieillissement en présence d'eau (liquide ou en vapeur). Les principales conséquences de la plastification sur les propriétés mécaniques sont la diminution de la contrainte d'écoulement (contrainte à la limite d'élasticité) et l'augmentation de l'allongement à la rupture et par conséquent une diminution du module d'élasticité lors d'un essai de traction par exemple. En effet, l'eau absorbée s'insère entre les macromolécules créant des liaisons faibles avec le réseau tridimensionnel de la matrice. Leur présence cause un gonflement du réseau et une augmentation de la mobilité macromoléculaire qui est à l'origine du phénomène de plastification. Phénoménologiquement parlant, cette plastification est un phénomène réversible qui se traduit par une diminution des propriétés mécaniques. Cette diminution de la température de transition vitreuse pourrait également être estimée de façon empirique par la loi de Simha-Boyer qui définit la Tg par une loi des mélanges avec une température de transition de l'eau (-153°C) plus faible que celle du polymère sec [65]. Il existe plusieurs modèles qui permettent de prédire l'évolution de la température de transition vitreuse d'un polymère (Fox, Gordon-Taylor, Couchman-Karasz,...) et plus il y a d'eau dans le polymère, plus l'effet plastifiant est important. Ce phénomène sera d'autant plus important si le matériau a une température de transition vitreuse élevée [75].

c. Modifications des propriétés des fibres

Les fibres sont également affectées par un vieillissement en présence d'eau. En effet, celles-ci ont un caractère hydrophile dû à la présence de groupements hydroxyles libres dans leur structure [76][77]. L'hémicellulose présente dans les fibres va principalement absorber l'eau et entraîner une variation dimensionnelle de la fibre via un gonflement. Plus la quantité d'hémicellulose est importante dans la fibre, plus la reprise en eau est grande [78]. Le tableau 11 représente la composition chimique normalisée de 4 types de fibres (sisal, oseille de Guinée ou roselle, roseau et jacinthe d'eau) avec des teneurs en hémicellulose variables (la quantité d'hémicellulose est environ deux fois supérieure pour le roseau et la jacinthe d'eau) et la Figure 21 représente les courbes de reprise en eau de ces 4 fibres lors d'un vieillissement à 20°C et 97%HR. On constate que lorsque la quantité d'hémicellulose augmente, la reprise en eau augmente également. La jacinthe d'eau atteint cependant un taux de reprise en eau à l'équilibre supérieur à celui du roseau malgré une quantité d'hémicellulose pour cette dernière (roseau) en raison de la morphologie propre de la jacinthe d'eau qui contient de nombreuses cavités.

Natural fiber	Composition (wt% on dry basis)				
	Cellulose	Hemicelluloses	Lignin	Ash	Moisture
Sisal	72.92	5.63	13.59	0.84	7.02
Roselle	70.20	7.21	14.91	0.72	6.97
Reed	47.46	18.75	19.81	4.65	9.32
Water hyacinth	52.20	16.78	9.42	12.14	9.46

Normalized chemical composition of the studied natural fibers.





Figure 21 : Courbes de reprise en eau des fibres analysées dans le tableau 10 lors d'un vieillissement à 20°C et 97%HR [78]

Celino *et al.* ont réalisé un vieillissement (à température ambiante, en immersion ou sous 80% d'humidité relative) de fibres de sisal, jute, chanvre ou lin [79]. Malgré leur composition chimique différente, les fibres montrent une cinétique de reprise en eau similaire mais des taux de reprise en eau à l'équilibre différents. Ils constatent également que pour ces fibres, le modèle de Fick s'applique mieux au comportement en humidité relative alors que celui de Langmuir correspond au comportement en immersion mais aucune explication n'est apportée à ce phénomène. La reprise en eau est également significativement plus importante lors d'un vieillissement en immersion qu'en présence d'humidité (62% en immersion contre 12% à 80%HR pour les fibres de lin). Les auteurs expliquent cette reprise en eau plus importante de la façon suivante : lors d'une immersion, l'eau liquide reste piégée dans les pores de la fibre (en raison de la création de liaisons faibles) entrainant une augmentation de la masse des échantillons alors que lors d'un vieillissement hygrothermique, certaines molécules d'eau restent sous la forme gazeuse dans les pores et sont très rapidement évacuées lors des pesées ce qui entraine une prise de masse moins importante (par rapport aux échantillons vieillis en immersion).

Stamboulis *et al.* ont étudié l'influence des conditions de vieillissement sur la reprise en eau et les propriétés mécaniques de fibres de lin [80]. Ils ont constaté que plus le taux d'humidité était important dans l'enceinte de vieillissement, plus les fibres absorbaient de l'eau à saturation (3,61%m à 20%HR, 15,03%m à 66%HR, 24%m à 93%HR et 42,58 à 100%HR). Ils ont observé que jusqu'à 66%HR, l'eau avait un effet plastifiant bénéfique sur les fibres dû à la présence d'eau « libre » qui permettait une augmentation de la force maximale supportée par les fibres (Figure 22). Cependant, à humidité élevée (90% ou plus), cet effet est masqué par un endommagement des fibres qui entraine une stagnation de la contrainte à la rupture et donc une diminution de leur résistance en raison de la trop forte quantité d'eau absorbée. Cette eau pénètre alors dans les parois cellulaires et brise les liaisons cellulosiques détruisant alors la rigidité des parois cellulaires. Les auteurs ont également observé un gonflement des fibres qui devient plus rugueuse (séparation des parois cellulaires, apparition de micro-fibrilles).



Figure 22: Effet de l'humidité relative sur la contrainte à la rupture de fibres de lin non traitées (Green) et traitées avec un agent limitant la reprise en eau (Duralin) [80]

Thuault et al. ont étudié l'influence de divers scénarios de vieillissement sur le comportement mécanique de fibres de lin [81]. Ils ont analysé l'influence de la température (entre 25 et 85°C) à humidité relative constante (50%) sur les fibres et ont constaté qu'il y a un changement de propriétés avec une diminution de la contrainte à la rupture et du module lorsque la température augmente. Ces variations sont attribuées à une modification de la microstructure des fibres suite à l'augmentation de la reprise en eau lorsque la température augmente plutôt qu'à un simple effet de température en elle-même (Figure 23 – variation peu significative avec écart-types importants). En effet, sur la Figure 24, lors d'un vieillissement dans un four à des température variant entre -40 et 140°C (humidité relative non contrôlée), on observe une variation significative du module entre 40 et 60°C (zone de début d'évaporation de l'eau contenue dans les fibres étudiées) mais peu de variation à des températures inférieures ou supérieures ce qui confirme que la variation de propriétés est plus en lien avec la présence d'eau (ou non) dans les fibres qu'avec la température.



Figure 23 : Influence de la température sur le module à taux d'humidité relative constante (50%HR) [81]



Figure 24 : Evolution du module en fonction de la température sans contrôle de l'humidité relative – Hermès et Marylin sont les 2 types de fibres de lin utilisés [81]

i. Conséquences sur le retardateur de flamme

Les systèmes retardateurs de flamme peuvent être également dégradés en présence d'eau. Dans de récents travaux, Jimenez *et al.* [82] ont étudié l'influence de divers scénarios de vieillissement sur le comportement protecteur au feu d'un revêtement intumescent (1,5 mm d'épaisseur) à base d'époxy (DER331) contenant du polyphosphate d'ammonium (APP), de la mélamine (MEL) et du dioxyde de titane (TiO₂) pour protéger une structure en acier. Plusieurs conditions de vieillissement ont été testées : atmosphère humide et chaude (80% d'humidité et température de 70°C) pendant 2 mois ou immersion d'un mois dans de l'eau distillée ou dans de l'eau salée à 20°C. L'effet protecteur du revêtement est légèrement détérioré après immersion dans de l'eau distillée (coefficient d'expansion réduit de 8 à 6) mais considérablement endommagé après immersion en eau salée. Le vieillissement sous conditions humidité/chaleur a, par contre, à peine modifié les propriétés protectrices (contre le feu) du revêtement. Les résultats montrent que l'eau distillée provoque la formation d'acide polyphosphorique (à partir de l'APP) qui peut facilement être dissout et évacué de la matrice. La perte d'APP est uniquement observée à la surface du revêtement et par conséquent la dégradation de l'intumescence est limitée. La mélamine n'est pas affectée par ce type de vieillissement. Au contraire, l'eau salée provoque de nombreux phénomènes. Les ions sodium et chlore migrent profondément dans le revêtement. Le polyphosphate d'ammonium est transformé en polyphosphate de sodium (solubilité dans l'eau de 14wt% contre 0,5wt% pour l'APP), espèce facilement éliminée du revêtement. Les ions NH4⁺, combinés avec Cl⁻, sont aussi évacués dans l'eau. Cette dissolution est accélérée par les ions chlorures et le revêtement devient poreux. Le charbonnement (dû aux phosphates) et l'expansion de celui-ci (due au dégagement d'ammoniac et de mélamine) ne surviennent plus lors des essais au feu. De plus, les auteurs ont émis l'hypothèse que le polyphosphate de sodium serait plus stable thermiquement que l'APP, cela expliquerait pourquoi sa décomposition lors d'une combustion se fait trop tardivement pour promouvoir le charbonnement.

L'eau peut agir au détriment de la protection au feu en modifiant chimiquement les matériaux (polymères ou retardateurs de flammes) mais sa présence peut également affecter l'ignifugation sans même qu'aucune modification chimique ne se produise. Oztekin *et al.* [83] ont récemment mis en évidence l'influence considérable et plutôt inattendue de l'humidité sur l'ignifugation du polyétheréthercétone (PEEK) au cône calorimètre. Lorsqu'une faible quantité d'eau est présente dans le PEEK (le PEEK « humide » contient 0,73%m d'eau), celle-ci est libérée juste après la fusion du polymère à 343°C. Cette libération conduit à une formation intensive de bulles et change les propriétés thermo-optiques et thermo-physiques du matériau. Cela provoque des temps d'ignition plus courts (de 207 à 110s sous une irradiance de 50kW/m²) et aussi des pHRR moins intenses (de 355 à 280 kW/m²). Une telle influence de l'humidité a été étudiée pour d'autres polymères [84].

Dans une optique de comprendre l'influence de l'eau sur la réaction au feu des composites, Wang *et al.* [85] ont, eux, étudié l'influence du vieillissement sur la structure intumescente en elle-même. Le revêtement protégeant une plaque d'acier n'est pas complètement décrit mais contient de l'APP, de la mélamine et du pentaerythritol (PER). Un cycle de vieillissement correspond à 8h à 40°C et 98% d'humidité relative suivi de 16h à 23°C et 75% d'humidité relative. Après plusieurs cycles, le coefficient d'expansion de la structure intumescente (et donc la porosité) diminue alors que la taille des cellules de la structure intumescente augmente. Ces deux phénomènes conduisent à une augmentation de la conductivité thermique du char expansé. L'acier est moins protégé de la chaleur et sa température augmente plus rapidement.

- 3) Vieillissement d'un biocomposite
- a. Vieillissement hygrothermique

Les vieillissements hygrothermiques sont des vieillissements qui allient température (constante ou non) et présence d'eau sous forme d'humidité. Ces vieillissements peuvent

par exemple se faire dans des enceintes climatiques ou des autoclaves. La présence d'eau rend ce type de vieillissement plus drastique qu'un simple vieillissement thermique surtout en présence de renforts naturels comme les fibres de lin et a des conséquences sur les propriétés mécaniques des biocomposites.

Scida *et al.* [71] ont étudié l'influence d'un vieillissement hygrothermique sur un composite quasi-unidirectionnel époxy/fibres de lin (44% volumique de fibres). Les scénarios de vieillissement étaient un vieillissement à 90% d'humidité relative soit à 20°C soit à 40°C. Ils ont observé que la température avait un effet sur le taux maximal de reprise en eau ainsi que sur le coefficient de diffusion D de l'eau dans le composite et donc sur la cinétique de reprise en eau. En effet, plus la température de vieillissement est importante et plus le coefficient de diffusion est élevé (Tableau 12). Le comportement mécanique de ces composites est également clairement affecté puisque les auteurs observent une diminution progressive du module d'Young et de la résistance en traction (Figure 25) attribuée à une réorientation des microfibrilles des fibres de lin ainsi qu'à la plastification de la matrice par l'eau.

Condition de vieillissement	Reprise en eau (%)	D*10 ⁻⁷ (mm²/s)
20°C, 90%HR	4,10	5,55
40°C, 90%HR	6,94	10,97

Tableau 12: Reprise en eau à saturation et coefficient de diffusion en fonction de la température de vieillissement [71]



Figure 25 : Evolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement a) Module d'Young, b) résistance en traction
[71]

Cuinat-Guerraz *et al.* ont étudié l'influence d'un vieillissement à 30°C et 90%HR sur un composite bio-époxy/fibre de lin (42% volumique de fibres) [86]. Ils ont constaté que la reprise en eau du composite suivait le modèle Fickien (reprise en eau de 9,7% massique) et que l'eau avait un effet plastifiant sur le composite ce qui modifiait son mode de rupture lors

de tests de flexion 3 points rapprochés (test ILSS permettant de déterminer la qualité de l'interface au sein d'un composite). En effet, avant vieillissement, le composite rompait selon une combinaison de cisaillement et de traction. Or, après vieillissement, les échantillons ne présentaient pas de rupture rendant le calcul des contraintes apparentes de cisaillement impossible.

Berges *et al.* ont étudié l'influence de la reprise en eau sur le comportement mécanique d'un composite unidirectionnel époxy/fibres de lin [87]. Ils ont observé une augmentation de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture après vieillissement attribuée à l'effet plastifiant de l'eau sur la matrice (augmentation de l'allongement) mais également sur les fibres. En effet, le gonflement de celles-ci permet d'améliorer l'interface fibre/matrice par effet de friction et donc la contrainte à la rupture. Ce phénomène d'augmentation de la contrainte à la rupture a également été observé par Munoz *et al.* lors d'un vieillissement en immersion de composites époxy/fibres de lin [88].

b. Vieillissement hydrothermique

Un vieillissement hydrothermique est un vieillissement qui allie l'immersion en milieu aqueux (eau du robinet, eau de mer, eau déionisée ou déminéralisée, ...) et température.

(i) Conséquences sur les propriétés mécaniques

Dans leur étude sur l'influence d'un vieillissement hydrothermique sur les propriétés mécaniques de 2 composites époxy/fibres de lin et époxy/fibres de verre, Assarar et al. [89] ont réalisé un vieillissement en immersion dans de l'eau à température ambiante. La Figure 26 montre l'évolution des propriétés mécaniques (Module d'Young ou déformation normalisés) en fonction du temps (normalisé par rapport au temps de vieillissement à saturation) au cours de l'immersion. On constate que l'immersion a peu d'effet sur le composite époxy/fibres de verre (diminution du module d'Young de 10% et pas de variation significative de la déformation à la rupture) alors qu'on observe une diminution d'environ 20% du module d'Young au début du vieillissement et une diminution de 39% à saturation pour le composite époxy/fibre de lin ainsi qu'une augmentation progressive de la déformation au cours de l'immersion. Comme nous pouvons également le constater sur la Figure 27, il y a une diminution d'environ 13% de la contrainte de rupture après immersion pendant seulement 1 journée mais celle-ci n'évolue quasiment plus ensuite pour le composite époxy/lin alors qu'il y a une diminution progressive de la contrainte à la rupture au cours du vieillissement pour le composite époxy/verre. Ce phénomène montre bien que la substitution des fibres de verre par des fibres de lin entraine une modification de la durabilité du composite.



Figure 26: Evolution des propriétés mécaniques normalisées en fonction de la période d'immersion (normalisée par rapport au temps de saturation) a) module d'Young normalisé b) déformation maximale normalisée [89]



Figure 27 : Courbes contrainte-déformation pour a) un composite époxy/fibres de verre et b) un composite époxy/fibres de lin à différents temps d'immersion [89]

(ii) Conséquences sur la réaction au feu

Lay et Gutierrez [90] ont, eux, étudié la modification du comportement au feu après vieillissement de composites thermodurcissables ignifugés préparés par la Direction des Constructions Navales de France (DCN). Ces composites sont composés d'une matrice DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A) – type résine vinyl ester (VE) contenant 10 couches de fibres de verre. Quatre types d'échantillons ont été testés : un composite VE sans retardateur de flamme (VE std), un composite VE bromé (VE br), un composite bromé contenant du trioxyde d'antimoine (VE Sb2O3) et un composite VE bromé contenant de l'hydroxystanate de zinc ou ZnSn(OH)₆ (VE ZHS). Le vieillissement a été réalisé dans une solution d'eau salée à 70°C pendant 500, 1000 et 2000 heures. Les résultats au cône calorimètre (Irradiance : 50 kW/m²) ont donné plusieurs types de résultats : le temps d'ignition ne change pas après le vieillissement des composites sans retardateur de flamme mais a augmenté pour les autres composites (augmentation variable selon les composites bromés testés). Le pHRR reste identique pour VE std et VE ZHS mais augmente pour VE Sb2O3 ce qui signifie que le vieillissement n'a pas altéré la réaction au feu du composite non ignifugé mais a dégradé l'efficacité des solutions à base de brome.

c. Tableau récapitulatif

Le tableau 12 est une synthèse non exhaustive de tous les phénomènes observés lors des différents vieillissements abordés dans ce chapitre bibliographique. Il s'agit ici des phénomènes les plus couramment observés et étudiés. On constate que ces phénomènes sont variés mais restent quasiment tous liés à la quantité d'eau absorbée par le composite.

				-
	Matériaux	Conditions de vieillissement	Conséquences	Réf
	Composite époxy/lin (40%vol de fibres)	Eau distillée 23°C	Reprise en eau : 13.5% -39% de module et -63% de contrainte à la rupture	[89]
Vieillissement hydrothermique	Composite type DGEBA-VE/ verre (50%m de fibres) + RF halogéné	Eau salée 70°C	个 du temps d'ignition (40%) Pas de variation du pHRR	[90]
	Composite époxy/lin (40%m de fibres)	Eau distillée 23°C	Reprise en eau : 6.23% 个 contrainte (12%) et élongation à la rupture (30%)	[88]
	Povôtomont : ópovu	Eau distillée 20°C	Lixiviation de l'APP en surface mais pas de modification de l'intumescence	[82]
	+ APP + MEL + TiO ₂	Eau salée 20°C	Endommagement du revêtement Moins d'effet retardateur et perte de l'intumescence	[82]
othermique	Composite époxy/lin (40%vol de fibres)	<mark>20/40</mark> °C 90%HR	Reprise en eau : 4.1% à 20°C et 6.94% à 40°C ↓ module (55%/58%) et de la contrainte à la rupture (14%/12%), ↑déformation à la rupture (74%/89%) ↑ du coefficient de diffusion avec la température (x2)	[71]
ıt hygr	Composite époxy/lin (42.4%vol de fibres)	30°C 90%HR	Reprise en eau : 3.5% Changement de comportement en flexion	[86]
eillissemer	Composite époxy/lin (45%vol de fibres)	70°C 85%HR	Reprise en eau : 9.7% ↑ élongation à la rupture (31%) et ↓ du module (36%)	[87]
>	Revêtement époxy intumescent	Combinaison 40°C et 98% et 23°C et 75%HR	 ↑ taille de bullage ↓ coefficient d'expansion de l'intumescence 	[85]

Tableau 13 : tableau récapitulatif des modifications de propriétés des différents matériaux étudiés en fonction des conditions de vieillissement

IV. Conclusions

Ce chapitre avait pour but de constituer l'état de l'art de ce manuscrit de thèse. La substitution des fibres synthétiques (verre) par des fibres de lin est un processus complexe qui conduit à une altération de la durabilité des composites en raison de la sensibilité des fibres naturelles aux conditions environnementales auxquelles elles sont exposées.

L'utilisation de retardateurs de flamme est indispensable pour maitriser la réaction au feu des matériaux composites en cas d'incendie. De nouveaux retardateurs de flamme phosphorés sont désormais en plein essor pour pallier à la toxicité aussi bien sur l'environnement que chez l'homme des retardateurs de flamme halogénés.

Il a été mis en évidence qu'un vieillissement, qu'il soit hydrothermique ou hygrothermique, a une incidence sur les propriétés mécaniques ou sur la réaction au feu plus ou moins importante en fonction des conditions de vieillissement. Un vieillissement hydrothermique entraine des reprises en eau supérieures à un vieillissement hygrothermique et la température accélère la cinétique de reprise en eau. Plus la quantité d'eau absorbée est importante et plus les modifications des propriétés sont importantes (contrainte à la rupture, élongation à la rupture ou module de traction).

Certaines problématiques n'ont pas pu être résolues lors de cet état de l'art. Il n'y a pas de loi généralisée permettant de prédire les conséquences d'un vieillissement en présence d'eau sur la durabilité des retardateurs de flammes phosphorés. De plus, il semble qu'un vieillissement (hygrothermique ou hydrothermique) modifie les propriétés mécaniques des composites en fonction de la quantité d'eau présente dans le composite après vieillissement mais on ne sait pas si l'incorporation d'un retardateur de flamme peut modifier cette tendance en altérant, par exemple, les cinétiques de reprise en eau.

Ainsi, nous avons choisi d'étudier un composite constitué d'une matrice époxy renforcée par des fibres de lin et ignifugé via deux retardateurs de flamme phosphorés qui sont le DOPO et l'EXOLIT OP 930. Plusieurs campagnes d'essais de vieillissement seront menées à différentes températures et différentes humidités relatives afin de déterminer l'influence de la reprise en eau lors d'un vieillissement sur les propriétés mécaniques mais aussi sur la réaction au feu et donc sur la durabilité du retardateur de flamme dans le temps.

Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes

١.	Matériaux sélectionnés	56
1)) Pré-polymère, durcisseur et résine	56
2) Renforts	57
3)) Retardateurs de flamme	57
II.	Procédés de mise en forme	58
1)) Préparation de la résine et des renforts	58
2)) Ajout de retardateurs de flamme	59
3)) Optimisation du protocole d'infusion	60
4)) Cuisson du composite	61
5)) Découpe des échantillons	61
III.	Méthodes de caractérisation	61
1)) Evolution de la masse et de la densité	61
2) Calorimétrie différentielle à balayage	62
3)) Analyse thermogravimétrique	62
4)) Analyse mécanique dynamique	62
5)) Essai de Traction Uni-axiale	63
6) Analyse vibratoire	64
7) Flexion 3 points rapprochés (Force de cisaillement interlaminaire ou ILSS)	66
8) Cône calorimètre	67
9)) Microscope Electronique à Balayage	68
IV.	Méthodes de vieillissement	68
1)) Vieillissement hygrothermique	68
2) Vieillissement hydrothermique	68
3)) Déroulement général d'un essai de vieillissement	69
4)) Vieillissements réalisés	69
	a. Variation de l'humidité relative (50, 65, 85%)	70
	b. Variation de la température (70°C et Tg-70°C) et influence du séchage	70
	c. Variation du type de vieillissement	71
	d. Tableau récapitulatif	71
5)) Cas particulier du vieillissement « accidentel »	72
v.	Essais préliminaires : choix d'une température de post-cuisson	72
1)) Evolution de la température de transition vitreuse (Tg) et de la masse volumique	73

2)	Evolution des propriétés mécaniques - Traction à rupture	74
3)	Conclusion	76

Ce chapitre introduit les différents matériaux utilisés ainsi que les divers essais réalisés au cours de ces travaux de thèse.

La première partie traite des matériaux utilisés (pré-polymère, durcisseur, fibres, retardateur de flamme), la seconde partie concerne les procédés de mise en forme du composite depuis la préparation des renforts ou de la résine jusqu'à la découpe des échantillons après cuisson du composite. Les troisième et quatrième parties de ce chapitre traiteront des techniques de caractérisations utilisées suite aux vieillissements ou à une brève exposition au cône calorimètre ainsi que des différentes conditions de vieillissement. Enfin la cinquième partie relate l'influence de la post-cuisson sur les propriétés mécaniques du composite.

I. Matériaux sélectionnés

Cette partie décrira le composite étudié qui est constitué d'une résine époxy (mélange d'un pré-polymère époxy avec un durcisseur aminé) renforcée par un tissu unidirectionnel de fibres de lin. Deux retardateurs de flamme différents seront également utilisés afin améliorer la réaction au feu.

1) Pré-polymère, durcisseur et résine

Le pré-polymère utilisé (Figure 1) est de type DGEBA (<u>Dig</u>lycidyl <u>E</u>ther de <u>B</u>isphénol <u>A</u>) et est commercialisé sous le nom de D.E.R.TM 332 chez Dow Chemicals (Midland, USA). C'est un pré-polymère liquide transparent, pur à quasiment 99% et ayant une faible viscosité à 25°C (4000-6000 mPa.s) ainsi qu'un faible taux de chlorure (provenant de l'épichlorhydrine utilisée pour la synthèse du pré-polymère). Sa formule chimique brute est $C_{21}H_{24}O_4$ avec une masse molaire de 340,41g/mol et une masse équivalente d'époxy, c'est-à-dire la masse de résine (en gramme) qui contient une mole d'époxy, compris entre 171 et 175g/eq. En comparaison, une résine DGEBA « classique » a une masse équivalente d'époxy de 170g/eq.



Figure 1 : pré-polymère D.E.R. 332

Le durcisseur utilisé est le 5-amino-1,3,3-triméthylcyclohexaneméthylamine (mélange de cis et trans) plus connu sous le nom d'isophorone diamine ou IPDA et ayant une fonctionnalité de 4. Il est représenté dans la Figure 2 et fourni par Sigma Aldrich (Saint-Louis, USA). Sa formule chimique est C₉H₁₈N₂O et sa masse molaire 170,25g/mol.



Figure 2 : Isophorone diamine

La résine est composée d'un mélange stœchiométrique entre le pré-polymère et le durcisseur (80% massique de DER 332 et 20% massique d'IPDA). Etant donné que pré-polymère et durcisseur ont été sélectionnés séparément dans le but d'avoir des produits les plus purs possible, aucune fiche technique n'a été fournie pour ce mélange. Cette résine est couramment utilisée lors de travaux de recherche car elle permet d'éviter de possibles interactions de composés inconnus lors du vieillissement d'une résine industrielle à la composition plus complexe.

2) Renforts

Le renfort utilisé est un tissu quasi-unidirectionnel de fibres de lin appelé UD23, fourni par Fibres Recherche Développement (FRD Troyes, France) et représenté dans la Figure 3. Il possède une masse surfacique de 360g/m² (chaîne : 330g/m² et trame : 30g/m²) et une épaisseur d'environ 0,4mm. Peu de données sont fournies par le producteur.



Figure 3 : UD 23

3) Retardateurs de flamme

Deux retardateurs de flamme différents ont été utilisés lors de ces travaux de thèse et ont été incorporés dans la matrice afin d'atteindre 2% massique de phosphore dans le mélange maître. Ils sont décrits ci-dessous.

a) L'EXOLIT OP 930 fourni par Clariant GmbH (Figure 4Erreur ! Source du renvoi ntrouvable.)

C'est un sel de l'acide phosphinique, le diéthyle phosphinate d'aluminium, ayant un pourcentage massique de phosphore élevé compris entre 23,3 et 24%. C'est une poudre blanche hygroscopique ayant une masse volumique apparente à 20°C de 1,35g/cm³ qui se

décompose à plus de 300°C. Ce sel est ajouté par voie additive et reste en suspension dans la matrice avant ajout du durcisseur.



Figure 4 : EXOLIT OP 930

b) Le DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide) fourni par Sigma Aldrich (Figure 5)



Figure 5 : Représentation du DOPO

Le DOPO est un composé organique phosphoré ayant pour formule chimique $C_{12}H_9O_2P$, un pourcentage massique de phosphore de 14,4% et une masse volumique de 1,40g/cm³. C'est également une poudre blanche qui possède un point de fusion entre 116 et 120°C. Cela permet une incorporation dans la matrice par voie additive.

II. Procédés de mise en forme

Nous souhaitons obtenir un composite époxy renforcé par quatre plis de tissu UD de fibres de lin mis en forme par infusion sous vide sous la forme d'une plaque composite de 300x300x3mm³. Diverses étapes ont été nécessaires afin d'atteindre cet objectif. Elles seront détaillées dans cette partie.

1) Préparation de la résine et des renforts

Le pré-polymère est préchauffé à 80°C la veille de la mise en forme afin d'éliminer toute bulle en diminuant considérablement sa viscosité (Figure 6) ; le pré-polymère est ensuite refroidi lentement jusqu'à atteindre la température ambiante. Après ajout du durcisseur à température ambiante, un mélangeur mécanique est utilisé pendant 3 minutes à 300rpm jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. La résine est ensuite dégazée à 40°C (température d'infusion) dans une étuve sous vide pendant 10 à 12 minutes avant d'être infusée jusqu'à disparition des bulles générées lors du mélange du pré-polymère et du durcisseur.

Les renforts sont stockés dans une salle contrôlée en température et hygrométrie à 23°C et 50%HR ce qui correspond aux conditions de conservation des matériaux en vue des essais de vieillissement. 4 plis de 300x300mm² sont découpés pour chaque plaque composite à l'aide d'une paire de ciseaux et le composite final possède un taux volumique de fibre de 30% ±2,5%.



Figure 6 : Viscosité des différents pré-polymères époxy liquide de chez DOW Chemicals [91]

2) Ajout de retardateurs de flamme

Les retardateurs de flamme ont été incorporés dans le pré-polymère avant l'ajout du durcisseur dans des proportions permettant d'atteindre un taux de phosphore de 2% massique dans le mélange maître.

a) Ajout de l'EXOLIT OP 930

Le retardateur de flamme est progressivement ajouté à hauteur de 9,5% massique dans le pré-polymère à température ambiante et agité à 1200 rpm pendant 1 heure. Le mélange est ensuite dégazé 50 minutes à 40°C dans une étuve sous vide. L'ajout de l'EXOLIT OP 930 modifie la couleur du pré-polymère qui passe du transparent au blanc (à cause de la poudre en suspension).

b) Ajout du DOPO

Le pré-polymère est chauffé à 119°C (température de consigne du chauffe-ballon sous la hotte aspirante de 120°C). Le DOPO est progressivement incorporé dans le pré-polymère à hauteur de 13,95% massique via une agitation mécanique à 600 rpm pendant 1 heure. Le DOPO va alors atteindre son point de fusion et se mélanger de façon homogène au pré-polymère. Le pré-polymère contenant le DOPO aura alors une légère coloration jaune.

3) Optimisation du protocole d'infusion

Le procédé choisi est un procédé de mise en forme par infusion sous vide. Cette méthode utilise la dépression créée entre le moule et une bâche en plastique afin d'aspirer la résine époxy et imprégner les tissus de fibres de lin donnant une forme prédéfinie au composite final. Dans le cas présent, le moule est une plaque en verre permettant d'obtenir une plaque de composite de 300x300x3mm³. Cette technique de mise en forme ne permet pas de contrôler l'épaisseur comme ce serait le cas en thermocompression par exemple. L'épaisseur dépend du nombre de plis, de leur capacité à se compacter mais également de la fluidité de la résine. On observe donc une variabilité importante de l'épaisseur du composite (3mm±0,3).

La première étape avant d'infuser la résine consiste à préparer le moule que l'on scellera hermétiquement afin de pouvoir obtenir le vide. La Figure 7a) récapitule les différents éléments utilisés pour préparer un échantillon :

- (1) Le contour d'une plaque en verre est recouvert de mastic scellant
- (2) Une feuille de Téflon est déposée sur le moule afin que le composite n'adhère pas à celui-ci
- (3) Dépôt des 4 plis de tissu de lin les uns sur les autres selon la même direction (composite unidirectionnel)
- (4) Ajout du tissu d'arrachage (permet de retirer les divers tissus utilisés lors de l'infusion)
- (5) Ajout du tissu perforé bleu (utilisé pour une diffusion homogène de la résine)
- (6) Ajout du tissu drainant vert (utilisé pour éliminer les bulles du composite)



Figure 7 : Préparation du procédé de mise en forme par infusion sous vide

Le montage est ensuite recouvert d'une bâche de mise sous vide et relié via des tuyaux en polyéthylène d'un côté à la pompe de mise sous vide et de l'autre à la résine qui infusera les plis de fibres. Afin d'optimiser le procédé d'infusion, un montage chauffant a été mis en

place (Figure 7b). Il permet de maintenir la résine à une température avoisinant les 40°C et ainsi de garder une viscosité adéquate tout au long de l'infusion (viscosité de 120mPa/s).

4) Cuisson du composite

La cuisson du composite a été optimisée à l'aide d'analyses réalisées en calorimétrie différentielle à balayage (Perkin Elmer) et du module Scanning Kinetics du logiciel d'analyse de données. Ce module détermine automatiquement, à partir d'une courbe de réticulation de la résine obtenue en DSC, les paramètres cinétiques de la réaction de réticulation (en utilisant une modélisation basée sur la loi d'Arrhénius et une loi reliant taux de réticulation et avancement de la réaction). Il permet alors de déterminer à partir d'une courbe de réticulation de la résine, les temps et température nécessaires pour atteindre un taux de réticulation défini à l'avance. A titre d'exemple, le Tableau 1 représente l'évolution du temps de réticulation (en minutes) en fonction de la température de cuisson pour un mélange prépolymère/durcisseur stœchiométrique (80%m pré-polymère/20%m durcisseur) à différents taux de réticulation. Une fois infusée, la plaque composite a été cuite sous vide 24 heures à 80°C dans un four ventilé permettant d'obtenir un taux de réticulation théorique entre 95 et 96%.

Temps (min)		% de réticulation				
		90	92	95	96	99
Températur e (°C)	70	1325	1823	3538	4833	33020
	80	501	689	1337	1826	12470
	90	171	235	456	623	4253
	100	62	85	165	225	1538

 Tableau 1 : Temps de réticulation (min) en fonction de la température de cuisson (°C) à différents pourcentages de réticulation - Mélange stœchiométrique pré-polymère/durcisseur

Après cette première cuisson, un procédé de post-cuisson a été appliqué sur les matériaux afin de réticuler complètement la résine et donc le composite. Il fait l'objet d'un approfondissement dans la cinquième partie de ce chapitre.

5) Découpe des échantillons

Après cuisson et démoulage, les plaques composites de 300x300x3mm³ ont été découpées en échantillons de diverses tailles (250x25mm² pour les éprouvettes dédiées aux essais mécaniques, 100x100mm² pour les essais feu) à l'aide d'une scie à ruban. Ces échantillons ont ensuite été stockés dans une salle conditionnée en température (23°C) et humidité relative (50%) ce qui correspond aux conditions de stockage de référence.

III. Méthodes de caractérisation

1) Evolution de la masse et de la densité

La variation de masse au cours du vieillissement a été suivie par pesée à l'aide d'une balance Mettler-Toledo AT200 (précise à 0,001g près). Un pycnomètre à hélium (modèle : AccuPyc 1330) a été utilisé pour déterminer la masse volumique des différents composites (ou de la résine) à température ambiante. La densité de 4 échantillons a été mesurée pour chaque composite.

2) Calorimétrie différentielle à balayage

Un appareil de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (Modèle : PYRIS Diamond) de Perkin Elmer a été utilisé pour déterminer les temps de cuisson de la résine, l'évolution de la température de transition vitreuse ainsi que le taux de réticulation des différents échantillons. Les échantillons de masse comprise entre 10 et 15mg, sont placés dans des creusets percés en aluminium. La purge est effectuée avec un débit d'azote de 20 mL/min.

Le protocole principal en DSC a consisté en une première rampe de température entre 20 et 200°C (vitesse de chauffe : 10°C/min) suivie d'un refroidissement jusqu'à 20°C (vitesse de refroidissement de 10°C/min) et d'une seconde rampe en température jusqu'à 200°C identique à la première (vitesse : 10°C/min). Ce protocole permet de déterminer les températures de transition vitreuse (Tg) ainsi que le taux de réticulation (χ). Celui-ci est calculé à partir de l'Équation 1 :

Équation 1

$$\chi = \frac{\Delta H_{total} - \Delta H_{pic}}{\Delta H_{total}} \times 100$$

Avec ΔH_{total} = 394 J/g, l'enthalpie totale de réaction et ΔH_{pic} l'enthalpie résiduelle de réticulation lors de la première rampe en température.

L'enthalpie totale de réaction a été déterminée en faisant réticuler, dans un creuset en aluminium, la résine liquide entre 20 et 200°C (à 10°C/min) et en vérifiant que cette rampe suffisait à réticuler complètement la résine.

3) Analyse thermogravimétrique

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un appareil Setaram (Modèle : SETSYS) afin d'étudier l'évolution de la perte de masse lors d'un essai et de déterminer les températures de dégradation. Les échantillons de masse comprise entre 10 et 15mg, sont placés dans des creusets en céramique. La purge est effectuée avec un débit d'azote de 20mL/min. Le protocole de mesure consistait tout d'abord en une stabilisation de 20 minutes à 20°C suivie d'une rampe en température entre 20 et 900°C (vitesse de chauffe : 10°C/min).

4) Analyse mécanique dynamique

Des analyses mécaniques dynamiques (DMA) ont été réalisées afin de déterminer la température de transition vitreuse des composites après vieillissement car celle-ci était masquée par des phénomènes de post-réticulation lors des analyses DSC. Dans la gamme de fréquence de sollicitation mécanique utilisée en DMA, cette température est proche de celle mesurée par calorimétrie. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'une DMA 50 de Metravib. La sollicitation mécanique est du type flexion Cantilever simple avec des échantillons de

44x10x3mm³ à une fréquence de 5Hz pour un déplacement imposé de 5µm (crête - crête). La température de transition vitreuse a été déterminée à partir des courbes représentant le facteur d'amortissement *tan* δ en fonction de la température et correspond à la température à laquelle la valeur du facteur d'amortissement est maximale. Ici, la température de transition vitreuse est égale à la température de transition α .

5) Essai de Traction Uni-axiale

Des tests de traction uni-axiale ont été réalisés sur une presse de traction MTS (modèle : Criterion C45.105) équipée d'un capteur de force de 100kN à une vitesse de traverse constante de 1mm/min. La déformation a été déterminée avec un extensomètre laser MTS (modèle : LX500) ayant une précision de 1µm. Les échantillons testés ont pour dimensions 250 x 25 x 3 mm³ pour les composites (Norme : NF EN ISO 527) et 110 x 13 x 4 mm³ pour les échantillons de résine seule. Des séries de 3 ou 4 échantillons ont été analysées.

Conformément à la norme NF EN ISO 527-4, le module d'Young a été calculé à l'aide d'une régression linéaire entre 0,05 et 0,25% de déformation à partir de la courbe contrainte/déformation obtenue après un essai. Cependant, cette norme n'est pas adaptée car elle sous-entend que le composite doit avoir un comportement linéaire alors que celui-ci suit un comportement bilinéaire qui peut être attribué à une réorientation des microfibrilles lors d'un essai de traction [92]. Il y a en effet une transition de pente sur la courbe contrainte/déformation entre 0,2 et 0,3% de déformation appelé « knee-point » en anglais qui peut entraîner une mauvaise estimation du module comme le montre la Figure 8a [87,93,94]. Afin de pallier ce problème, le module a été calculé de 2 façons différentes : selon la norme NF EN ISO 527-4 et également à de plus hautes valeurs de déformation entre 0,5 et 0,8%, plage de déformation sur laquelle la courbe redevient linéaire. La Figure 8b) montre à titre d'exemple l'évolution du module tangent du composite au cours de l'essai de traction pour un composite non post-cuit (NoPC) et un composite post-cuit 2 heures à 150°C (PC150).





Figure 8 : Courbes contrainte-déformation obtenues lors d'un essai de traction pour un composite a) et évolution du module tangent b)

Des essais de traction ont également été réalisés sur des tissus lors de l'étude de l'influence de la post-cuisson sur les propriétés mécaniques des différents constituants du composite. Ces tests ont été réalisés sur une presse de traction Zwick (modèle TH010) équipée d'un capteur de force de 10kN à une vitesse de déplacement constante de 1mm/min (similaire à la vitesse de déplacement utilisée pour les essais de traction normalisés sur composite). Les échantillons testés avaient tous la même largeur (50mm) et une longueur de jauge (distance entre les 2 mors de la presse) variant entre 10 et 200mm afin d'observer les différents modes de rupture des fibres lors d'un essai (rupture nette ou désenchevêtrement). La raideur des échantillons a été déterminée à partir d'une régression linéaire réalisée sur les courbes force-déplacement obtenues lors de ces essais.

6) Analyse vibratoire

L'évolution du module viscoélastique du composite lors du vieillissement a été déterminée par analyse vibratoire. Cette technique a pour avantage d'être non destructive et se base sur l'étude du comportement dynamique de la structure du composite via ses différents modes de vibrations naturels. Les échantillons, sous la forme de barreaux de dimensions 250x25x3 mm³, sont excités par un marteau de choc et la réponse est mesurée et enregistrée par un accéléromètre. Des masselottes (86 grammes chacune) ont été fixées aux échantillons afin de déplacer la fréquence naturelle du premier mode de « traction-compression » f1 du composite dans la gamme de mesure de l'accéléromètre (100-900Hz) (Figure 9). Ces masselottes sont considérées comme parfaitement solidaires du barreau (liaison encastrement).



Figure 9 : Représentation schématique du montage d'analyse vibratoire a) et spectre du pic de traction sur un barreau Non Vieilli de la série Référence b)

Le module a ensuite été calculé à partir de l'équation d'équilibre élastodynamique du premier mode de traction-compression. Le module élastique axial (ou longitudinal) E est donné par l'Équation 2:

$$E = \frac{\rho L^2 f_1^2}{\left(\frac{\beta_1}{\pi}\right)^2}$$
 Équation 2

Avec β_1 , la plus faible racine positive de l'Équation 3 :

$$\beta_1 \cdot \tan \beta_1 = \frac{m}{M}$$
 Équation 3

M correspond à la masse ajoutée par les masselottes (172 g), *L* et *m* sont respectivement la longueur et la masse de l'échantillon entre les masselottes et ρ sa masse volumique.

La reproductibilité de cette méthode a été étudiée lors de précédents travaux de thèse [75]. Pour cette étude, la dispersion des mesures (écart-type divisé par moyenne des mesures) avoisine 1,4% pour le module élastique dynamique [75].

7) Flexion 3 points rapprochés (Force de cisaillement interlaminaire ou ILSS)

Des tests de flexion 3 points rapprochés ont été réalisés sur une presse Zwick (Modèle TH010) équipée d'un capteur de force de 2,5kN en accord avec la norme NF EN ISO 14130. La vitesse de déplacement de la traverse était de 1mm/min et la distance entre appuis L de 15mm. Les échantillons sont de longueur l, de largeur b et d'épaisseur h égales respectivement à 30, 15 et 3mm. En fonction du mode de rupture rencontré lors de la flexion 3 points rapprochés et de la répartition de la contrainte de cisaillement et traction/compression dans l'éprouvette (Figure 10), la contrainte de cisaillement interlaminaire a été calculée à partir de l'équation 4 et la contrainte équivalente en traction à partir de l'équation 5 avec F la force maximale appliquée avant rupture [95].



Figure 10 : Répartition des contrainte de cisaillement et de traction/compression dans les éprouvettes a) et modes de rupture rencontrés lors d'un essai de flexion 3 points rapprochés b) [95]

$$\tau_{cissaillement, interlaminaire} = \frac{3F}{4bh}$$

Équation 4

$$\sigma_{traction, \ \acute{e}quivalente} = \frac{4 \ F \ L}{3 \ b \ h^2}$$

Équation 5

8) Cône calorimètre

Le cône calorimètre (Figure 11) (Fire Testing Technology) permet d'étudier divers paramètres (temps d'ignition, puissance et chaleur dégagée, perte de masse, quantité de résidus, fumées et gaz libérés, ...) lors de la dégradation thermique d'un matériau soumis à un flux radiant incident. L'énergie libérée est calculée par mesure de la consommation en oxygène lors de la combustion selon la théorie de Thornton [96]. Thornton a montré que pour un grand nombre de liquides organiques et de gaz, la quantité de chaleur dégagée par kilogramme d'oxygène consommé lors d'une combustion complète (de ces liquides ou gaz) était constante (13.1 MJ). Ainsi son observation empirique impliquait qu'il suffisait de mesurer la consommation en oxygène pour connaïtre la quantité de chaleur dégagée lors d'un essai (méthode de mesure du débit calorifique dite par déplétion d'oxygène)

Deux essais par formulation ont été réalisés en accord avec la norme ISO 5660 sur des échantillons de 100x100x3mm³. Le flux de chaleur était de 50kW/m² et le porte échantillon se situait à 25mm du cône radiant.

Le cône radiant du cône calorimètre a également été utilisé dans un montage expérimental appelé « cône réduit » dont le protocole est décrit dans le chapitre 4. Le porte échantillon se situait à 25 ou 60mm du cône radiant et le flux de chaleur était de 50kW/m² en respectant les données du tableau 2.



Figure 11 : Schéma représentatif d'un banc d'essai au cône calorimètre [97]

Distance échantillon / cône (mm)	Irradiance (kW/m ²)	Température (°C)
	35	660-720
25	50	750-810
	75	870-930
	35	735-805
60	50	835-905
	70	935-975

Tableau 2 : équivalence irradiance – température au cône calorimètre à différentes distances échantillon/cône

9) Microscope Electronique à Balayage

Un Microscope Electronique à Balayage environnemental (Modèle FEI Quanta 200) a été utilisé pour observer les profils de rupture obtenus après essais de traction (avant et après vieillissement) ainsi que des profils de sections polies de différents composites. Les échantillons ont été métallisés au carbone sous vide avant analyse au microscope. Les photos ont été prises sous une tension d'accélération de 15kV, une distance de 10mm et un grossissement entre 100 et 5000. Une microanalyse X couplée au MEB a été réalisée afin de déterminer l'évolution du taux de phosphore dans le composite.

IV. Méthodes de vieillissement

Trois méthodes de vieillissement différentes ont été sélectionnées lors de ces travaux de thèse : un vieillissement hygrothermique associant température et humidité relative et un vieillissement hydrothermique associant température et immersion dans l'eau ainsi que le cas particulier d'un vieillissement « accidentel » suite à une exposition à un flux de chaleur. Les diverses méthodes de caractérisation utilisées lors des essais de vieillissement ainsi que la description d'un essai « type » seront également abordées dans cette partie.

1) Vieillissement hygrothermique

Le vieillissement hygrothermique a été réalisé dans une enceinte climatique Weiss permettant de contrôler la température et l'humidité relative (Figure 12a).

Trois températures différentes ont été étudiées (40, 70 et 90°C) ainsi que trois niveaux d'humidité relative (50, 65 et 85%) à temps de vieillissement final de 30 jours.

Les échantillons ont été disposés sur des grilles fixées à l'intérieur de l'enceinte permettant un vieillissement homogène (Figure 12b).



Figure 12 : Enceinte de vieillissement

2) Vieillissement hydrothermique

Un vieillissement de 30 jours en immersion dans l'eau dé-ionisée a également été réalisé lors de ces travaux de thèse. Les échantillons ont été placés dans un bac rempli de 22,5 litres d'eau non agitée mais chauffée à l'aide d'un thermostat Julabo EH permettant d'obtenir un

bain à une température homogène de 70°C grâce un système de pompe (Figure 13). L'eau était complétée quotidiennement manuellement au fur et à mesure de son évaporation.



Figure 13 : Vieillissement en immersion à 70°C

3) Déroulement général d'un essai de vieillissement

De manière générale, un essai de vieillissement se déroule comme décrit dans la Figure 14. Des essais non destructifs (1) permettent de suivre l'évolution de la masse des échantillons (jusqu'à saturation) ainsi que l'évolution du module élastique dynamique apparent du composite par analyse vibratoire. Des analyses en DSC ou en DMA (3) permettent également de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse au cours du vieillissement ou à saturation. Une fois la saturation constatée par la prise en masse, des essais destructifs (2) sont réalisés afin d'obtenir les propriétés ultimes du composite (propriétés mécaniques et propriétés feu).



Figure 14 : Schéma descriptif d'un essai de vieillissement

4) Vieillissements réalisés

Plusieurs campagnes d'essais ont été réalisées afin d'étudier l'influence des différents paramètres de vieillissement (température, humidité relative, ...). Cette dernière partie de chapitre sera une description de tous les essais réalisés afin d'avoir une idée globale du déroulement des travaux de thèse.

a. Variation de l'humidité relative (50, 65, 85%)

Le premier paramètre de vieillissement étudié a été l'humidité relative imposée dans l'enceinte hygrothermique. Les échantillons étaient stockés préalablement dans les conditions de stockage de référence (23°C et 50%HR).

Trois pourcentages d'humidité ont été sélectionnés :

- 50% d'humidité car cela correspond aux conditions de stockage des échantillons
- 85% d'humidité car cela correspond à un environnement fortement humide (en adéquation avec les limites de l'enceinte de vieillissement)
- 65% d'humidité en tant que valeur d'humidité moyenne entre les 2 valeurs extrêmes précédentes (50-85%)

Ces essais ont été réalisés sur 3 séries de composites :

- La série Référence qui correspond au composite sans retardateur de flamme
- La série EXOLIT qui correspond au composite contenant 9.5% massique d'Exolit OP930
- La série DOPO qui correspond au composite contenant 14% massique de DOPO

Ici, chaque campagne de vieillissement dure un mois ce qui correspond au temps nécessaire pour que les échantillons arrivent à saturation en eau à 70°C.

b. Variation de la température (70°C et Tg-70°C) et influence du séchage

Le second paramètre de vieillissement étudié est la température imposée dans l'enceinte hygrothermique.

Trois températures ont été sélectionnées : 40°C, 70°C, 90°C

Les essais à 70°C ont été réalisés sur 3 séries de composites :

- La série Référence qui correspond au composite sans retardateur de flamme
- La série EXOLIT qui correspond au composite contenant 9,5% massique d'EXOLIT OP930
- La série DOPO qui correspond au composite contenant 14% massique de DOPO

Les essais à 90°C ont été réalisés sur la série EXOLIT et ont été couplés avec une étude de l'influence d'un séchage à 60°C (avant ou après vieillissement) sur le vieillissement global. Cette campagne de séchage est expliquée dans la Figure 15. Les groupes A et B représentent les deux états initiaux de la campagne (le groupe B a été séché en étuve à 60°C pendant 30 jours). Les échantillons sont ensuite vieillis pendant 30 jours à 90°C et 85%HR. Après vieillissement une partie des échantillons (A1 et B1) est caractérisée immédiatement (tests mécaniques et au cône calorimètre) alors que la seconde partie des échantillons (A2 et B2) est séchée (une seconde fois pour B2) en étuve à 60°C pendant 30 jours avant de réaliser des tests feu et mécaniques.


Figure 15 : Schéma explicatif de la campagne de séchage à 60°C avant et après un vieillissement hygrothermique à 90°C et 85%HR

Les vieillissements à 40°C ont été réalisés sur la série DOPO. Cette température a été sélectionnée car elle se situe 75 degrés en dessous de la Tg de cette série ($Tg_{DOPO} = 114$ °C) afin de pouvoir comparer ces essais avec ceux réalisés sur la série EXOLIT à T=Tg-75°C ($Tg_{EXOLIT} = 147$ °C).

Chaque campagne a duré environ 1 mois ce qui correspond au temps nécessaire pour que les échantillons arrivent à saturation en eau.

c. Variation du type de vieillissement

Le dernier paramètre étudié est l'influence du type de vieillissement : en présence d'eau sous forme de vapeur ou en immersion.

Une comparaison entre un vieillissement hygrothermique à 70°C et en immersion à 70°C (eau déionisée) a donc été réalisée sur la série EXOLIT.

d. Tableau récapitulatif

Le Tableau 3 représente un récapitulatif de toutes les conditions de vieillissement appliquées lors de ces travaux de thèse afin d'évaluer l'influence de l'humidité relative, de la température, du séchage ou bien du type de vieillissement.

Série/Conditions	70°C –	70°C –	70°C-	90°C –	Séchage	90°C –	Séchage	40°C-	70°C -
de	85%HR	65%HR	50%HR	85%HR	+ 90°C –	85%HR	+ 90°C –	85%HR	Immersion
vieillissement					85%HR	+	85%HR		
						Séchage	+		
							Séchage		
Référence	X	X	X						
EXOLIT	XXX	X	X	XX	Х	Х	Х		Х
DOPO	XX	X	X					Х	
Influence de :	(1) Humidité		(2) Température		(3) Séchage		(4) Type de vieillissement		

Tableau 3 : Récapitulatif des essais de vieillissement réalisés lors de ces travaux de thèse

5) Cas particulier du vieillissement « accidentel »

Afin de simuler une brève exposition à un incendie, un vieillissement à caractère évènementiel a été réalisé sur les trois différentes séries de composites étudiées (Référence, Exolit ou DOPO) au cône calorimètre.

Des échantillons sous la forme de barreaux mécaniques (25x250x3mm³) ont été soumis à un flux de chaleur (50kW/m²) pendant une période de temps prédéterminée. Une campagne d'essais mécaniques a ensuite été réalisé sur les échantillons « vieillis » afin d'évaluer les propriétés mécaniques résiduelles du composite.

Le protocole d'essais sera décrit en détails dans le chapitre 4.

V. Essais préliminaires : choix d'une température de postcuisson

Même si l'utilisation des fibres naturelles en substitution des fibres synthétiques présente de nombreux avantages (empreinte carbone neutre, ressources renouvelables, bonnes propriétés spécifiques, ...), elles présentent néanmoins certains inconvénients comme leur forte variabilité, leur durabilité limitée ou une hydrophilie accrue. Leur sensibilité aux températures élevées reste également un problème considérable qui mérite d'être étudié [92,98–103].

Les composites renforcés avec des fibres synthétiques sont cuits à "faible" température (entre 60 et 100°C) et post-cuits à plus haute température (aux alentours de 150°C) afin d'atteindre un taux de réticulation de 100% et une température de transition vitreuse élevée [63,69]. Cependant, de telles conditions de mise en forme pourraient dégrader les fibres naturelles par élimination de l'eau présente dans celles-ci. En effet, leurs propriétés mécaniques dépendent fortement de leur teneur en eau [81,92,104,105].

Une post-cuisson à "haute" température va donc modifier la teneur en eau des fibres naturelles et donc modifier leurs propriétés mécaniques. Müssig et Haag ont rapporté qu'une exposition de fibres de lin à 120°C entraine une diminution de la teneur en eau et une dégradation des cires des fibres [12]. Placet a observé une diminution des propriétés mécaniques de fibres de lin (rigidité et comportement en fatigue) après un traitement thermique au-delà de 150°C suite à une dégradation des températures comprises entre 170 et 210°C entrainait une diminution significative (70%) de la ténacité. Cependant, Xue *et al.* ont rapporté qu'un traitement thermique entre 170 et 180°C de moins d'une heure n'impactait pas significativement les propriétés en traction d'une dégradation de la fibre de lin lorsque celle-ci est exposée à un traitement thermique, ni le temps d'exposition ni la température ne semble présenter de seuil à ce phénomène de dégradation et il est, par conséquent, difficile de prédire les conséquences d'une post-cuisson sur les propriétés de fibres de lin.

Ainsi tout au moins pour les fibres de lin, Il semble que produire un composite à fibres naturelles non dégradé et avec un taux de réticulation de 100% soit difficile. Dans l'industrie, les protocoles de cuisson et post-cuisson varient énormément et souvent, le même protocole est utilisé pour les composites à fibres de verre et à fibres naturelles car la fiche technique de la résine nécessite des températures de cuisson élevées pour une réticulation maximale. Ces industries ne sont pas toujours conscientes des conséquences d'une post-cuisson à trop haute température sur les propriétés mécaniques d'un composite renforcé par des fibres naturelles.

L'objectif de ces essais préliminaires sera donc d'étudier l'influence d'une post-cuisson de 2 heures à 100, 120 et 150°C sur les propriétés mécaniques d'un composite époxy renforcé par des fibres de lin. Même s'il aurait été intéressant d'optimiser le temps de post-cuisson à différentes températures dans le but d'obtenir une réticulation complète plus rapidement, nous avons choisi lors de cette étude préliminaire de fixer le temps de post-cuisson à 2heures (temps classique de post-cuisson pour un composite renforcé avec des fibres de verre) et de faire uniquement varier la température de post-cuisson. Les protocoles de cuisson dans l'industrie varient énormément et de nombreux seront ceux qui vont appliquer le même protocole de cuisson recommandé pour un composite à fibres de verre sur un composite à fibres naturelles car c'est ce qui est indiqué dans la fiche technique de la résine époxy. Ces industriels n'ont pas conscience des effets d'une post-cuisson à haute température sur les propriétés mécaniques d'un biocomposite et c'est pour ces raisons que cette étude préliminaire a été réalisée : pour montrer que l'impact d'un protocole « classique » sur les fibres naturelles.

L'influence de la post-cuisson sera étudiée sur 3 paramètres du composite (température de transition vitreuse, masse volumique et propriétés mécaniques) puis sur l'évolution des propriétés mécaniques.

Dans la suite de cette partie, le composite sans post-cuisson sera noté NoPC et ceux ayant subi une post-cuisson de 2 heures à 100°C, 120°C et 150°C seront notés PC100, PC120 et PC150 respectivement.

1) Evolution de la température de transition vitreuse (Tg) et de la masse volumique

La température de transition vitreuse et la masse volumique sont 2 paramètres reliés au taux de réticulation et donc à la cuisson et à la post-cuisson d'un composite. Plus la température de mise en forme est élevée (ou la durée de cuisson), plus le taux de réticulation sera élevé et donc plus la Tg sera élevée également. De même, plus la Tg est élevée, plus la masse volumique du composite diminuera en raison d'une diminution de la masse volumique de la résine [107–109]. En effet, la densité finale résulte de la combinaison de 3 phénomènes qui sont une expansion thermique lors de la cuisson ou de la post-cuisson, une contraction chimique liée à la réticulation et une contraction thermique lors du refroidissement après celles-ci [109]. Selon la durée, la température de réticulation et les

conditions de refroidissement, la densité augmentera ou diminuera. Lorsque la température de post-cuisson est inférieure à la température de transition vitreuse, on observera alors une diminution de la masse volumique s'expliquant par une augmentation du volume spécifique des échantillons.

Comme attendu, le Tableau 4 confirme bien que l'augmentation de la température de postcuisson entraine une augmentation de la température de transition vitreuse mesurée par DSC. En effet, celle-ci, lors de la première montée en température, varie de 115°C pour l'échantillon non post-cuit à 167°C pour un échantillon post-cuit 2 heures à 150°C. Ce phénomène est dû à l'augmentation du taux de réticulation. Ce dernier, après une postcuisson de 2 heures à 150°C, est de 100% car il n'y a pas de différence de température de transition vitreuse entre la première et la seconde montée en température alors qu'elle augmente progressivement pour les autres échantillons post-cuits (à 100 et 120°C).

La masse volumique mesurée au pycnomètre à hélium suit également la tendance attendue (diminution comprise en 0,3 et 1%). NoPC a une masse volumique de 1,276g/cm³ et celle-ci diminue progressivement lorsque la température de post-cuisson augmente (0,5 et 0,8% pour PC100 et PC 120 respectivement) avec une diminution maximale de 1,1% pour PC150 ($d_{PC100} = 1,270g/cm^3$, $d_{PC120} = 1,266g/cm^3$ and $d_{PC150} = 1,262g/cm^3$).

	No PC	PC100	PC120	PC150
1 ^{ere} rampe de température (20°C - 200°C)	115°C	127°C	145°C	167°C
2 nd rampe de température (20°C – 200°C)	158°C	161°C	162°C	167°C
Masse volumique (g/cm³)	1.276	1.270	1.266	1.262

Tableau 4 : Evolution de la température de transition vitreuse et de la masse volumique en fonction de la température de post-cuisson

2) Evolution des propriétés mécaniques - Traction à rupture

Bensadoun *et al.* ont étudié des composites époxy renforcés avec des fibres de lin quasi unidirectionnelles et unidirectionnelles qui avaient un module en traction (calculé entre 0,3 et 0,5% de déformation) de 15,9GPa et 20GPa respectivement. Ces composites étaient composés d'une fraction volumique de fibres de 40% et leur mise en forme était assurée via moulage par compression-transfert [94]. Les échantillons NoPC ont un module stabilisé de 12,9GPa (entre 0,5 et 0,8% de déformation) pour un composite ayant une fraction volumique en fibres de 30% et, en utilisant une loi des mélanges linéaire, de 16,4GPa pour

un composite avec une fraction volumique en fibres de 40%. Baley and al. ont également étudié un composite époxy renforcé avec 40% volumique de fibres de lin mis en forme via thermocompression après imprégnation des fibres. Le composite étudié avait un module de traction (entre 0,05 et 0,25% de déformation) de 22,5±1,51GPa [110]. Les échantillons NoPC ont un module, entre 0,05 et 0,25% de déformation, de 17,9GPa (30% volumique de fibres) et de 23,1GPa (en utilisant une loi des mélanges linéaire) pour 40% volumique de fibres de lin.

De nombreux facteurs peuvent modifier les propriétés mécaniques d'un composite (type de lin ou de résine époxy utilisée, procédé de mise en forme, ...). Cependant, les valeurs de module obtenues avec la loi des mélanges sur nos composites sont comparables à celles obtenues par Bensadoun et Baley ce qui nous permet de nous positionner dans une plage de modules acceptable pour un composite époxy renforcé avec des fibres de lin.



Figure 16 : a) Contrainte à la rupture (MPa), élongation à la rupture (%) et Module d'Young (GPa) et b) comparaison entre le module d'Young (GPa) et le module stabilisé (GPa) des composites non post-cuit et post-cuits à 100, 120 et 150°C

La contrainte à la rupture des différents composites (NoPC, PC100, PC120 et PC150) mesurée lors des essais de traction est représentée sur la Figure 16a). On observe une diminution progressive de celle-ci lorsque la température de post-cuisson augmente avec une chute maximale de la contrainte à la rupture de 46% pour le traitement PC150 (par rapport à NoPC). Une diminution de la contrainte à la rupture malgré une augmentation du taux de réticulation met en évidence la dégradation d'un (ou plusieurs) des composants du composite durant la post-cuisson.

Comme le montre la Figure 16a, l'élongation à la rupture (elongation at break) suit la même tendance. On observe une diminution significative pour PC150 avec une élongation de 0,74% contre 1,64, 1,45 et 1.33% pour NoPC, PC100 et PC120 respectivement. Ce phénomène peut être expliqué par une modification de la résine qui devient plus cassante ou par une dégradation des fibres naturelles.

La Figure 16b montre l'évolution du module d'Young calculé à partir de la norme NF EN ISO 527-4 ainsi que le module stabilisé (entre 0,5 et 0,8% de déformation). Malgré un écart-type important, le module d'Young semble augmenter lorsque la température de post-cuisson augmente, de 17,9 \pm 0,68 GPa pour NoPC à 22,2 \pm 2,18 GPa pour PC150. Cette tendance est également suivie par le module stabilisé dont les valeurs sont beaucoup moins dispersées et 28% inférieures à celles du module d'Young.

Une diminution de l'allongement et de la contrainte à la rupture couplée à une augmentation du module prouve que le composite est devenu plus cassant.

3) Conclusion

L'objectif de ces essais préliminaires était d'étudier l'influence d'une post-cuisson de 2 heures à 100, 120 et 150°C sur les propriétés mécaniques d'un composite époxy renforcé par des fibres de lin afin de déterminer si une post-cuisson était nécessaire à notre composite.

Plus la température de post-cuisson est élevée, plus la température de transition vitreuse et le taux de réticulation augmenteront (115°C/92% pour NoPC et 167°C/100% pour PC150). Cependant, les résultats ont montré une dégradation progressive des propriétés mécaniques du composite lorsque la température de post-cuisson augmente et tout particulièrement à 150°C.

Une étude approfondie sera menée dans le chapitre 3 afin de comprendre lequel des trois composants (fibre, résine et interface) est responsable de cette diminution drastique de propriétés mécaniques lorsqu'une post-cuisson est réalisée. Dans la suite de ces travaux de thèse et en raison des résultats obtenus lors de ces tests préliminaires, aucune post-cuisson ne sera réalisée suite à la cuisson préalablement opérée de 24h à 80°C du composite.

Chapitre 3 : Influence des paramètres de vieillissement sur les propriétés mécaniques et la réaction au feu

Ι.	Re	etour sur les effets de la post-cuisson sur les propriétés mécaniques du composite	80
1	L)	Conséquences sur la résine	80
	a.	Evolution de la température de transition vitreuse	80
	b.	. Essais de traction à rupture	81
2	2)	Conséquences sur les fibres	82
3	3)	Conséquences au niveau de l'interface	86
2	1)	Conclusion	88
II.	In	nfluence de l'humidité relative lors du vieillissement	89
1	L)	Rappels	89
2	2)	Evolution de la masse des échantillons	89
3	3)	Evolution de la température de transition vitreuse	92
2	1)	Evolution des propriétés mécaniques	95
	a.	Module dynamique longitudinal (Analyse vibratoire)	95
k	э.	Essais de traction à rupture	97
5	5)	Observation des faciès de rupture au MEB	. 100
6	5)	Evolution de la réaction au feu	. 101
7	7)	Conclusion	. 105
III.	In	nfluence de la température et du séchage lors d'un essai de vieillissement	106
1	L)	Influence de la température	. 107
	a.	Série EXOLIT – Comparaison 70 et 90°C	. 107
	b.	. Série DOPO – Influence de la température de vieillissement 40 et 70°C	. 114
2	2)	Influence du séchage – Série EXOLIT	. 117
	a.	Description de la campagne d'essai	. 117
	b.	. Evolution de la masse des échantillons	. 118
	c.	Evolution des propriétés mécaniques	. 119
	d.	. Evolution de la réaction au feu	. 122
	e.	. Conclusions	123

IV.	Influence du type de vieillissement	
1)	Evolution de la masse des échantillons	124
2)	Evolution de la température de transition vitreuse	125
3)	Evolution des propriétés mécaniques	126
ä	a. Module tangent (analyse vibratoire)	126
I	b. Essais de traction à rupture	127
4)	Observation du faciès de rupture au MEB	130
5)	Evolution de la réaction au feu	131
6)	Conclusions	132
v .	Conclusion générale	132

Le chapitre 3 correspond à la première partie des résultats qui seront abordés dans ce manuscrit de thèse. Ce chapitre sera divisé en 4 parties. La première sera une explication des altérations mécaniques observées lors d'une post-cuisson. La seconde partie traitera de l'influence de l'humidité relative sur les propriétés mécaniques et le comportement au feu lors d'un vieillissement hygrothermique et la troisième de l'influence de la température et d'un séchage suite à un vieillissement hygrothermique. Enfin, la quatrième partie de ce chapitre comparera les vieillissements hygrothermique et hydrothermique.

Retour sur les effets de la post-cuisson sur les propriétés mécaniques du composite

Au vu de la dégradation des propriétés mécaniques du composite lorsqu'une post cuisson de 2 heures à 100, 120 ou 150°C est effectuée (voir Chapitre 2), une campagne d'essais a été réalisée afin de comprendre quel composant (résine, fibres, ou interface) subissait une dégradation, lors des 2 heures de post-cuisson, engendrant cette diminution significative des propriétés mécaniques.

1) Conséquences sur la résine

a. Evolution de la température de transition vitreuse

Le Tableau 1 représente l'évolution de la température de transition vitreuse des différents échantillons de résine lors d'analyses par DSC. Une première rampe de température permet de déterminer les valeurs de T_g ainsi que de calculer le taux de réticulation des échantillons. Une seconde rampe de température permet de réticuler totalement l'échantillon, et la Tg résultante est comparée à la Tg obtenue lors de la première rampe.

	R-NoPC	R-PC100	R-PC120	R-PC150
Tg (°C)	121	123	139	165
(1 ^{ere} rampe de température)				
Tg (°C)	165	162	163	165
(2 nd rampe de température)				
Taux de réticulation	92	94	97	100
(%)				

Tableau 1 : Evolution de la Tg et du taux de réticulation de la résine

Le Tableau 1 indique qu'une augmentation de la température de post-cuisson entraine une augmentation de la température de transition vitreuse (déterminée lors de la première rampe de température) qui varie de 121°C pour NoPC à 165°C pour PC150. Ce phénomène est attribué à l'augmentation du taux de réticulation du composite (Voir Chapitre 2, paragraphe III. 2) équation 1 pour le calcul du taux de réticulation). En effet, une post-cuisson de 2 heures à 150°C conduit à un composite complètement réticulé et à une Tg=165°C alors que la réticulation est incomplète pour toutes les autres conditions de post-cuisson (présence d'un pic de relaxation lors de la première rampe mais pas lors de la seconde rampe et augmentation de la Tg entre la première et la seconde rampes. Suite à la post-cuisson, la mobilité des chaînes dans la résine est réduite conduisant ainsi à une Tg plus importante.

b. Essais de traction à rupture

Lorsqu'une post-cuisson est réalisée, une diminution du module d'Young (Tableau 2) est observée ; elle est de 15% pour R-PC150. Le Tableau 1 indique que la température de transition vitreuse augmente lorsqu'une post-cuisson est effectuée ce qui devrait conduire à une augmentation du module, or le phénomène inverse est observé. On peut noter que la chute de module est sensiblement identique quelle que soit la température de post-cuisson (compte tenu de l'important écart-type). Cette apparente contradiction pourrait être en partie expliquée par la baisse de masse volumique de la résine (de l'ordre de 1%) entre NoPC (1,276 g/cm³) et PC150 (1,262g/cm³). En effet, une variation de la masse volumique de la résine de seulement 1% ne peut expliquer une telle diminution dans sa totalité. Le Tableau 2 montre également qu'il n'y a pas de modifications significatives de l'élongation à la rupture de la résine après post-cuisson (écart-type important autour d'une valeur moyenne de 3%).

	R-NoPC	R-PC100	R-PC120	R-PC150
Module (GPa) selon	3,4 ± 0,5	2,7 ± 0,3	2,9 ± 0,1	2,9 ± 0,4
ISO 527				
Contrainte à la	68 ± 8,1	69 ± 5,2	66 ± 3,2	54 ± 3,8
rupture (MPa)				
Elongation à la	2,7 ± 0,5	3,6 ± 0,6	3,3 ± 0,04	3,12 ± 0,4
rupture (%)				

Tableau 2 : Module d'Young (GPa), Contrainte à la rupture (MPa) et élongation à la rupture (%) de la résine non postcuite et post-cuite à 100,120 and 150°C La contrainte à la rupture ne varie pas significativement pour R-PC100 et R-PC120 mais diminue de 20% lorsqu'une post-cuisson est effectuée à 150°C alors que la tendance inverse était attendue [111], [112]. En effet, à 150°C, la contrainte à la rupture des échantillons R-PC150 est influencée par un autre phénomène décrit par Carbas *et al.* Lorsque la température de post-cuisson approche la Tg, les auteurs ont montré que la diminution des propriétés mécaniques (module et contrainte à la rupture mesurés à température ambiante) d'une résine époxy pouvait être attribuée à une dégradation thermique ou à une réticulation oxydative (au sein du pré-polymère) [113]. Un léger changement de coloration (du transparent au jaune clair) de la résine est également observé. Celui-ci a été attribué à un début d'oxydation de la résine époxy qui survient car la température de post-cuisson est proche de la Tg de R-PC150 (T_{g,R-PC150} = 165°C,Tableau 2)[114,115].

2) Conséquences sur les fibres

Le second composant étudié est le renfort constitué par les fibres de lin. Celles-ci ont subi le même traitement thermique (2 heures à 100, 120 ou 150°C) que le composite afin de reproduire les conditions de post-cuisson. Les fibres de lin contiennent généralement entre 7 et 10% d'eau dans des conditions standard de stockage (23°C, 50%HR) mais cette eau est éliminée lors d'une post-cuisson à haute température [92,102,116,117]. Des analyses thermogravimétriques (Figure 1) montrent que les fibres contiennent seulement 5% d'eau et que cette eau s'évapore lorsque la température dépasse 86°C. C'est pour cela qu'une température de cuisson à 80°C a été sélectionnée. Lors d'une post-cuisson à 100, 120 ou 150°C, l'humidité contenue dans les fibres diminue et celle-ci peut également être éliminée dans le composite. Plus la température de post-cuisson sera élevée, plus ce phénomène sera rapide et endommageant pour le matériau final. Lorsque la température dépasse les 120°C, certains composants de la fibre comme des cires par exemple sont dégradés [12].



Figure 1 : Analyse thermogravimétrique des fibres

Des essais de traction ont été conduits sur des tissus en faisant varier la distance entre les mors (à largeur d'échantillon fixe de 50mm) pour modifier le mode de rupture des fibres. Contrairement aux tissus unidirectionnels de fibres synthétiques, les UD de fibres naturelles sont constitués de fibres de longueur finie (20 à 30mm pour le lin). Il existe donc deux modes de rupture qui coexistent : le désenchevêtrement et la rupture nette des fibres. La dégradation thermique suite à une température élevée est un des paramètres qui peut influencer ces modes et donc leur répartition, d'où l'intérêt d'étudier ces deux modes de rupture. De plus, l'effet de la longueur de jauge permet de statuer sur le désenchevêtrement et permet de retrouver la longueur de fibre moyenne qui constitue le tissu UD car les fibres plus longues que la longueur de jauge testée rompent par rupture nette. L'évolution de la force maximale supportée par les différents échantillons est observée dans les Figures 2 et 3. La première observation concerne la force maximale supportée par les fibres qui, indépendamment de la température de post-cuisson, diminue lorsque la longueur de jauge augmente. Cela est dû à un changement du mode de rupture des fibres qui passe progressivement d'un mode rupture nette majoritaire à un mode désenchevêtrement majoritaire [118–120]. Il faut distinguer l'effet de structure sur tissu (désenchevêtrement) et l'effet intrinsèque à la fibre (rupture nette). Bledzki et Gassan ont étudié l'effet intrinsèque de la fibre et ont montré que la résistance à la rupture des fibres de lin dépend de leur longueur. Plus la fibre est longue, moins celle-ci est homogène, affaiblissant sa structure en créant des défauts localisés [121]. La Figure 3 mais également la Figure 4 souligne que, pour des échantillons ayant une faible longueur de jauge (10mm par exemple), plus la température de post-cuisson est élevée, plus la force maximale supportée diminuera car le procédé de post-cuisson accélère l'élimination de l'eau contenue dans les fibres ce qui modifie la cohésion entre les microfibriles de la fibres entrainant ainsi une diminution de la force maximale supportée par les fibres de lin [92]. Ici, pour les faibles longueurs de jauge, une rupture nette est observée au centre de l'échantillon alors que lorsque la longueur de jauge augmente, un désenchevêtrement est observé. Ce dernier prédomine pour des échantillons plus longs. L'impact de cette température est d'autant plus marqué que la longueur de jauge est importante (Figure 3). Pour des longueurs importantes, on note une augmentation relative de la force maximale par rapport aux fibres non post-cuites ce qui permet d'affirmer que le mode de désenchevêtrement est positivement influencé par la température de post-cuisson même si cet impact reste peu significatif au regard des barres d'erreurs. La post-cuisson, en asséchant les fibres, va modifier leur état de surface et donc augmenter la friction fibre/fibre ce qui augmentera la force nécessaire au désenchevêtrement.



Figure 2 : Evolution de la force maximale (Maximal Load) en fonction de la longueur de l'échantillon (Sample Length) des différents tissus de lin



Figure 3 : Evolution de la force maximale normalisée (Maximum Load) (Par rapport au tissu Brut-Raw) en fonction de la longueur de jauge (Sample length) pour les différents tissus testés

La rigidité apparente des tissus est représentée sur la Figure 5. La rigidité apparente des fibres « brutes » (sans aucun traitement thermique) diminue lorsque la longueur de jauge augmente à cause de l'apparition du désenchevêtrement. Une cuisson de 24 heures à 80°C entraine une augmentation de 10% de la rigidité apparente du tissu (comparaison entre Brut et NoPC) pour des échantillons ayant une longueur de jauge de 10mm. Ensuite, à longueur de jauge identique, plus la température de post-cuisson augmente, plus l'augmentation de rigidité apparente est importante avec une augmentation maximale de 19% pour F-PC150. Cette tendance était attendue car le fait de traiter thermiquement une fibre unitaire entraine une augmentation de sa rigidité due à une réorganisation des micro-fibrilles la constituant [110]. Cependant, lorsque la longueur de jauge atteint (ou excède) 50mm,

l'impact de la post-cuisson sur la rigidité apparente semble plus limitée car le désenchevêtrement masque l'impact de la post-cuisson sur les fibres.



Figure 4 : Courbes Force (Load) Vs. Déplacement (Displacement) des tissus Brut (Raw), F-NoPC et F-PC150 à différentes longueur de jauge a)10mm b) 50mm c) 100mm et d) 200mm

Dans un composite, seul un mode de rupture est rencontré (rupture nette) car la résine qui enchâsse les fibres réduit drastiquement la déformation possible des fibres et donc le désenchevêtrement. Pour des échantillons ayant une longueur de jauge de 10mm, l'augmentation de la température de post-cuisson diminue la force maximale supportée car la post-cuisson dégrade les fibres et réduit la force nécessaire pour les rompre.



Figure 5 : Evolution de la rigidité (Stiffness) des tissus en fonction de la longueur de jauge (sample length)

3) Conséquences au niveau de l'interface

La zone interfaciale (lieu d'interactions entre les fibres de lin et la résine époxy qui permet le transfert de force entre ces deux composants) peut, elle aussi, être considérée comme un composant à part entière du composite potentiellement affecté par la post-cuisson. En effet, une modification de l'interface fibre/matrice pourrait expliquer la chute significative des propriétés mécaniques du composite. Afin de quantifier la qualité de l'interface, des essais de flexion 3 points rapprochés ont été effectués et des faciès de rupture obtenus après les essais de traction ont été observés au MEB.

La Figure 6 met en évidence une adhésion fibre/matrice de très faible qualité avant tout traitement de post-cuisson (échantillon NoPC). De plus, il n'y a aucun signe que les propriétés de l'interface aient été modifiées par la post-cuisson que ce soit sur les facies de rupture ou sur les sections polies (présence de "trous", signe d'une décohésion entre la résine et les fibres et de fissures au niveau de l'interface).



Figure 6: Faciés de rupture a) NoPC x1000, b) NoPC x5000, c) NoPC - section polie, x800, d) PC150 x1000, e) PC150 x5000, f) PC150 - section polie x800

Des essais de flexion 3 points rapprochés (ou ILSS pour « interlaminar shear stress ») ont été effectués dans le but de mesurer l'effet de la post-cuisson sur la résistance interlaminaire des composites. Même si de nombreux facteurs influencent cette résistance, les essais de flexion 3 points rapprochés permettent de déterminer les tendances relatives de la force interfaciale d'un système connu où seules les propriétés interfaciales pourraient être modifiées [122]. Dans notre cas, les tests d'ILSS ont permis de déterminer si une

modification de la qualité de l'interface, via une sollicitation dans la zone interlaminaire de l'interface fibres/matrice, pouvait être responsable des changements de propriétés observés dans le composite. Lors de ces tests, l'échantillon subit des forces de cisaillement conséquentes qui causent sa rupture. L'interprétation de cet essai nécessite de vérifier la condition de rupture en cisaillement des échantillons. Pour cela la contrainte de traction sur la face inférieure ne doit pas excéder celle mesurée lors des essais de traction précédents. Si cette condition est respectée pour les échantillons NoPC, PC100 et PC120, elle ne l'est plus pour PC150 (Tableau 3). Cela signifie que, pour les trois premiers échantillons (NoPC, PC100 et PC120), la rupture est bien obtenue en cisaillement et que les valeurs d'ILSS (environ 23MPa) sont fiables. Ces valeurs montrent qu'il n'y a pas de modification de la qualité de l'interface. Cependant, PC150 a subi une rupture causée par des forces de traction plutôt que de cisaillement donc la valeur d'ILSS n'est pas fiable et ne peut réellement attester de la qualité de l'interface. Il semble, tout de même, que l'on puisse conclure que la post-cuisson n'affecte pas la qualité de l'interface puisque l'ILSS n'est quasiment pas modifié.

Les valeurs d'ILSS que nous obtenons pour NoPC sont 49% supérieures à celles obtenues par H. Bos dans son étude d'un composite époxy renforcé par des fibres de lin (15,4 ± 0,4MPa) [123] ; Par contre elles sont similaires à celles du composite étudié par Meredith *et al.* présentant une valeur d'ILSS de 23,3MPa [124]. Des composites époxy renforcés avec d'autres fibres naturelles que le lin comme par exemple des fibres de jute montrent des valeurs d'ILSS 87% supérieures aux nôtres avec des valeurs avoisinant les 43 ± 9 MPa [125]. Les mêmes fibres de lin (UD360) imprégnées dans une résine polyester insaturée ont donné un composite ayant une valeur d'ILSS 40% plus faible (13,73 ± 0,85MPa) [75].

Les valeurs d'ILSS pour des composites époxy renforcés avec des fibres de verre sont généralement comprises entre 20 et 35MPa à température ambiante [126–129] alors que les valeurs d'ILSS pour un composite époxy/fibres de carbone peuvent être bien supérieures et peuvent varier entre 30 et 110MPa à température ambiante [63,129–131].

Les valeurs d'ILSS d'un composite renforcé avec des fibres synthétiques dépendent du taux volumique de fibres, du procédé de mise en forme ou même de la température à laquelle les mesures sont réalisées. Cependant, au final, ces valeurs sont principalement dominées par les propriétés de la résine et la qualité de l'interface fibre-matrice car les fibres synthétiques ont un facteur de forme assez simple [63,132–134]. Cependant, ce n'est pas le cas pour les composites renforcés avec des fibres naturelles. En effet, celles-ci ont un facteur de forme complexe (elles sont composées de sous-éléments) qui retarde sans doute le cisaillement à l'interface fibre/matrice et qui, donc, à un effet positif sur les valeurs d'ILSS.

Echantillon	σ _{équivalente} en traction (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	ILSS (MPa)
No PC	205 ± 15	252	23,02 ± 1,6
PC 100	200 ± 10	232	22,48 ± 1,1
PC 120	215 ± 12	218	22,03 ± 1,3
PC 150	195 ± 11	136	>21,8 ± 1,2

Tableau 3 : Contrainte équivalente en traction, contrainte à la rupture et ILSS des différents composites avant et après post-cuisson

4) Conclusion

L'objectif de cette étude était d'identifier quel composant (fibres, résine ou interface) était responsable de la dégradation progressive des propriétés mécaniques du composite lorsqu'une post-cuisson est réalisée à 100, 120 et 150°C. Après avoir reproduit les conditions de post-cuisson sur chaque composant, des essais mécaniques statiques ont été conduits pour déterminer si les 2 heures de post-cuisson avaient eu (ou non) une influence sur le composant considéré.

La post-cuisson augmente la température de transition vitreuse et le taux de réticulation de la résine. Plus la température de post-cuisson est élevée, plus la température de transition vitreuse et le taux de réticulation sont élevés (115°C/92% pour NoPC et 167°C/100% pour PC150). Mais la post-cuisson entraîne également une modification des propriétés mécaniques du composite en particulier à haute température (150°C). La contrainte et l'élongation à la rupture diminuent lorsque la température de post-cuisson augmente alors que le module stabilisé ne varie pas significativement.

Puisque les interactions interfaciales au sein du composite NoPC sont intrinsèquement faibles, l'altération des propriétés mécaniques après post-cuisson ne peut pas être attribuée à une altération de la qualité de la dite interface. Par ailleurs, aucun changement significatif du comportement de la résine n'a été observé pour les post-cuissons à 100 et 120°C (R-PC100 et R-PC120). Seule la post-cuisson à 150°C, c'est-à-dire seulement 15°C sous la température de transition vitreuse, entraine des phénomènes d'oxydation précoces qui constituent le premier signe de dégradation de la résine.

Au contraire, on observe une altération significative des propriétés des fibres lorsqu'elles sont soumises à un traitement thermique similaire à la post-cuisson. En effet, une augmentation de la raideur a été observée (7% entre NoPC et PC150 et 23% entre Brut et PC150) ainsi qu'une diminution de la charge maximale supportée par le tissu lors d'une post-cuisson à haute température (9% entre NoPC et PC150 et 13% entre Brut et PC150).

Cependant, l'impact du traitement thermique sur les fibres peut être masqué par le désenchevêtrement des fibres lorsque la longueur des échantillons augmente.

Il semblerait donc que combiner une résine complètement réticulée avec des fibres naturelles ne permette pas d'obtenir un composite avec des propriétés mécaniques optimales. Un compromis intéressant, si l'on souhaite réaliser une post-cuisson sur un composite époxy renforcé par des fibres naturelles, serait de réaliser une cuisson de 24h à 80°C suivi d'une post-cuisson de 2 heures à 120°C. Le composite obtenu aurait une Tg de 145°C avec une diminution de la contrainte à la rupture de « seulement » 14% en comparaison avec un composite non post-cuit. Une solution pour améliorer la compétitivité des fibres naturelles serait de développer de nouvelles résines époxy qui pourraient être cuites rapidement à une température proche de l'ambiante.

Rappels : en raison de la détérioration des propriétés mécaniques du composite après postcuisson et afin de réduire le temps de mise en forme des composites, aucune post-cuisson n'a été appliquée aux différents composites étudiés dans la suite du manuscrit.

II. Influence de l'humidité relative lors du vieillissement

1) Rappels

L'influence de l'humidité relative lors d'un vieillissement hygrothermique a été étudiée à partir d'essais de vieillissement réalisés dans une enceinte régulée en température et humidité relative. La température de l'enceinte a été fixée à 70°C et 3 humidités relatives ont été étudiées (50, 65 et 85%). Trois séries d'échantillons ont été testées : la série « Référence » qui correspond au composite sans retardateur de flamme, la série « Exolit » qui correspond au composite contenant 10%m d'EXOLIT OP 930 et la série « DOPO » qui correspond au composite contenant 14%m de DOPO. On rappelle qu'avant vieillissement les matériaux sont conservés dans une salle régulée à 23°C et 50% d'humidité.

2) Evolution de la masse des échantillons

Les échantillons ont été préalablement stockés dans une salle régulée en température (23°C) et en humidité (50%HR) puis leur masse a été relevée quotidiennement lors du vieillissement afin d'obtenir l'évolution de la reprise en eau aux différentes humidités relatives. La Figure 7 représente l'évolution de la reprise en eau (%) des échantillons de la série Référence en fonction de la racine carrée du temps (h^{1/2}) aux 3 humidités relatives étudiées (50, 65 et 85%HR). Les courbes modélisées de cette reprise en eau suivant le modèle de Fick sont également représentées. Les Figures 8 et 9 proposent le même type de représentation pour les séries Exolit et DOPO respectivement. Les coefficients de diffusion de l'eau ainsi que les teneurs en eau à saturation permettant un ajustement optimal des courbes modélisées aux points expérimentaux sont regroupés dans le Tableau 4. Enfin, la Figure 10 permet de comparer la totalité des courbes de reprise en eau (pour les 3 séries et aux 3 humidités relatives).



Figure 7 : Courbes expérimentales et modélisation de Fick pour la série Référence à différentes humidités relatives (50,65 et 85%)



Figure 8 : Courbes expérimentales et modélisation de Fick pour la série Exolit à différentes humidités relatives (50,65 et 85%)



Figure 9 : Courbes expérimentales et modélisation de Fick pour la série DOPO à différentes humidités relatives (50,65 et 85%)

		Référence	Exolit	DOPO
70°C,	D (10 ⁻⁶ mm²/s)	4,28 ± 0,1	3,45 ± 0,3	2,71 ± 0,3
85%				
	Reprise en eau maximale (%)	$2,5 \pm 0,2$	2,8 ± 0,2	5,3 ± 0,2
70°C,	D (10 ⁻⁶ mm²/s)	2,51 ± 0,1	2,46 ± 0,07	1,57 ± 0,2
65%				
	Reprise en eau maximale (%)	$1,9 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,09$	$3,1 \pm 0,05$
70°C,	D (10 ⁻⁶ mm²/s)	1,78 ± 0,07	1,16 ± 0,03	1,25 ± 0,07
50%				
	Reprise en eau maximale (%)	0,48 ± 0,07	0,33 ± 0,08	$1,03 \pm 0,08$
	Tableau 4 : Coefficients de diffusion/Ec	art-type (10 ⁻⁶ mm ² /s) e	et reprise en eau maxima	le (%)

Les Figures 7, 8 et 9 ainsi que le Tableau 4 permettent de tirer plusieurs conclusions concernant l'influence de l'humidité relative au sein de l'enceinte de vieillissement sur la reprise en eau des divers échantillons.

Tout d'abord, la reprise en eau est en adéquation avec le modèle de Fick puisque la modélisation reste proche des courbes expérimentales. Le modèle de Fick est décrit dans le chapitre bibliographique (Chapitre 1, paragraphe III. 2) a.) et nous pouvons donc bien considérer l'échantillon comme une plaque mince avec un coefficient de diffusion indépendant du temps.

Ensuite, comme attendu, que cela soit pour les séries Référence, Exolit ou DOPO, plus l'humidité au sein de l'enceinte est élevée et plus la reprise en eau à l'équilibre (c'est-à-dire

après stabilisation de la masse) est élevée. Les quantités d'eau absorbées à l'équilibre à 70°C et 85%HR sont respectivement de 2,5, 2,8 et 5,3% pour les séries Référence, Exolit et DOPO. On observe également une augmentation progressive des coefficients de diffusion de l'eau au sein des échantillons lorsque l'humidité relative de l'enceinte augmente. Ces résultats sont en adéquation avec les travaux de thèse de A. Roudier qui observe le même comportement sur des composites renforcés avec des fibres de lin [77] et les coefficients de diffusion sont également dans le même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature : 1,86E-06 mm²/s pour un composite polyester insaturé/lin (30% massique de fibres) vieilli à température ambiante et 75%HR [77], 6,5E-06 mm²/s pour un composite époxy/lin (50% massique de fibres) vieilli à 70°C et 85%HR [87], 1,97E-06 mm²/s pour un composite épox/lin (44% volumique de fibres) vieilli à 40°C et 90%HR [71].

Enfin, la reprise en eau est affectée par l'introduction d'un retardateur de flamme dans la résine époxy. En effet, comme le montre la Figure 10 qui représente l'isotherme de sorption de l'eau dans le composite à 70°C, l'introduction d'EXOLIT OP 930 n'entraine pas de modification significative de la reprise en eau en raison du caractère non hygroscopique du RF. A l'inverse, l'ajout de DOPO modifie significativement la reprise en eau à l'équilibre. Ceci est expliqué par le caractère hygroscopique du DOPO mais également par un effet plastifiant de ce RF sur la résine comme en témoigne une diminution de la température de transition vitreuse de la matrice.



Figure 10: Prise en eau maximale à l'équilibre (%) en fonction de l'humidité relative de vieillissement (%) pour les séries Référence, Exolit et DOPO - 70°C

3) Evolution de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (Tg) a été déterminée via des analyses mécaniques dynamiques réalisées sur l'ensemble des échantillons avant et après vieillissement. Comme le montre le Tableau 5, l'incorporation des retardateurs de flamme entraine une modification de la Tg de la résine (Celle-ci augmente de seulement 5°C avec l'incorporation

d'EXOLIT OP 930, par contre elle diminue de 28°C suite à l'incorporation du DOPO. Le DOPO présente donc un fort effet plastifiant.

Série	Référence	Exolit	DOPO
Tg (°C)	142	147	114

Tableau 5 : Température de transition vitreuse avant vieillissement, déterminée par analyse thermique dynamique

De manière générale, lors d'un vieillissement en présence d'eau, la température de transition vitreuse du composite va diminuer en raison de la plastification de la résine. Cependant, dans le cas présent, que la résine contienne ou non un RF, cette diminution due à la plastification est en compétition avec une post-réticulation de la résine (non réticulée à 100% puisqu'aucune post-cuisson n'a été effectuée) qui, elle, entraîne une augmentation de la Tg. Ainsi la variation de la température de transition vitreuse va dépendre de la cinétique de plastification et de post-réticulation.

L'évolution de la température de transition vitreuse au cours des différents vieillissements à 70°C et 50, 65 et 85%HR est présentée sur les Figures 11a), b) ou c). Pour les séries Référence et Exolit, à 50%HR, on observe une stagnation de la Tg au cours du vieillissement, signe d'une concurrence plastification/post-réticulation ou alors qu'il n'y a tout simplement pas d'évolution de la Tg dans ces conditions. A 65%HR, on note une diminution de la Tg lors de la première semaine de vieillissement attribuée à la plastification rapide du composite (en raison de la reprise en eau rapide) puis une stagnation de cette Tg lorsque le vieillissement continue (concurrence entre plastification et post-réticulation). A 85%HR, on observe le même phénomène qu'à 65%HR mais celui-ci est plus significatif avec une diminution de la Tg d'environ 6°C. La Tg finale, lorsque les échantillons ont atteint l'équilibre de reprise en eau (à 50, 65 ou 85%HR) après vieillissement, semble être systématiquement inférieure à la Tg de départ mais ce phénomène est masqué par les écart-types. Pour la série DOPO, on note une diminution de la Tg plus prononcée que pour les autres séries quelle que soit l'humidité relative du milieu (Figure11c)). Le DOPO ayant lui-même un effet plastifiant, la Tg initiale de cette série est plus faible que celle des séries Référence et Exolit. Par conséquent, la différence de température entre la température de vieillissement (70°C) et la Tg (114°C) est de seulement 44°C contre 72 et 77°C pour les séries Référence et Exolit., Ce plus faible écart entre température de vieillissement et Tg entraine une plus forte mobilité moléculaire du polymère, ce qui favorise l'absorption d'eau. En conclusion la plastification par le DOPO favorise et accroit le phénomène de plastification par l'eau et ainsi entraine une diminution de la Tg.

Les variations de température de transition vitreuse de chaque série restent tout de même faibles (moins de 10°C) ce qui ne permet pas véritablement de statuer sur l'évolution de la température de transition vitreuse au cours de ces différents vieillissements. La plastification, tout comme la post-cuisson, restent donc des phénomènes impactant de manière limitée la température de transition vitreuse.



Figure 11 : Evolution de la température de transition vitreuse (°C) en fonction du temps (j) pour les séries a) Référence, b) Exolit et c) DOPO lors d'un vieillissement à 70°C et 50, 65 ou 85%HR – Déterminée en DMA

4) Evolution des propriétés mécaniques

a. Module dynamique longitudinal (Analyse vibratoire)

Des essais (non destructifs) en analyse vibratoire ont permis de déterminer l'évolution du module dynamique longitudinal au cours du vieillissement. Les résultats sont regroupés sous formes de graphiques qui représentent l'évolution de la variation du module dynamique longitudinale relatif par rapport à un échantillon de référence non vieilli (%) en fonction de la reprise en eau des échantillons (%). Un tableau regroupe les valeurs initiales de module dynamique pour chaque série à titre indicatif (Tableau 6).

Série	Référence	Exolit	DOPO					
Module dynamique initiale (GPa)	22.8 ± 0.21	22.7 ± 0.05	23.7 ± 0.21					
Table 2. C. Malacent total and several devices the structure of the direct (OD-)								

Tableau 6 : Valeurs initiales du module dynamique longitudinal (GPa)

Les analyses mécaniques dynamiques n'ont pas permis de déterminer quel phénomène (post-réticulation ou plastification) prédominait lors du vieillissement et une compétition entre les deux a été établie. Ces phénomènes sont tout de même présents et ont des conséquences sur les propriétés des composites étudiés.

Lors des vieillissements à 50%HR (Figure 12), le module dynamique relatif n'est pas réellement impacté par la reprise en eau des échantillons, celle-ci restant faible (moins de 0,5%). Lorsque l'humidité relative de l'enceinte est de 65%HR (Figure 13), la quantité d'eau absorbée varie entre 0 et 2%, on observe alors une diminution du module relatif lorsque la reprise en eau augmente. Lorsque les échantillons arrivent à l'équilibre, le module relatif atteint lui aussi un plateau expliqué par la reprise en eau qui arrive à saturation. Lors d'un vieillissement à 70°C et 85HR, la diminution de module relatif est plus marquée pour la série DOPO dont les échantillons absorbent plus d'eau. Cette diminution de module est attribuée à l'eau absorbée lors du vieillissement par les fibres de lin mais également par la résine qui va les rendre moins rigides entrainant ainsi une diminution du module.



Figure 12 : Evolution du module dynamique longitudinal relatif (%) en fonction de la reprise en eau (par analyse vibratoire) lors d'un vieillissement à 70°C et 50%HR



Figure 13: Evolution relative du module dynamique longitudinal relatif par rapport à un échantillon de référence non vieilli (%) en fonction de la reprise en eau (par analyse vibratoire) lors d'un vieillissement à 70°C et 65%HR

La tendance observée lors du vieillissement à 70°C et 65%HR est exacerbée lors du vieillissement à 70°C et 85%HR. En effet, la reprise en eau est plus importante à 85%HR et on observe une diminution progressive du module dynamique relatif lorsque la reprise en eau augmente au cours du vieillissement. La Figure 14 révèle que cette diminution du module relatif est proportionnelle à la quantité d'eau absorbée par le composite. Berges *et al.* avaient également observé une diminution du module dynamique déterminée par analyse vibratoire lors du vieillissement à 70°C et 85%HR d'un composite époxy/lin non ignifugé [87]. Ils n'avaient cependant pas corrélé leurs résultats avec la quantité d'eau présente dans le composite ni étudié plusieurs matériaux différents. On remarquera également qu'il semble que la baisse du module relatif soit la même pour les trois séries de composites si la reprise en eau est identique ce qui indiquerait que la baisse du module relatif est uniquement pilotée par la reprise en eau.





b. Essais de traction à rupture

Des campagnes d'essais de traction jusqu'à rupture ont été réalisées sur les échantillons ayant atteint l'équilibre (reprise en eau maximale dans ces conditions de vieillissement) donc ne contenant plus de gradient de concentration en eau afin de déterminer l'évolution de la contrainte à la rupture (MPa), de la déformation à la rupture (%) ainsi que des modules élastiques statiques de traction longitudinale (GPa) ; le premier étant déterminé selon la norme ISO 527-4, soit entre 0,05 et 0,25% de déformation longitudinale et le second module de traction (dit « stabilisé ») déterminé pour un intervalle de déformation longitudinale entre 0,5 et 0,8%.



Figure 15: Evolution de la contrainte à la rupture (MPa) en fonction de la reprise en eau (%) au sein de l'enceinte de vieillissement pour les 3 séries étudiées

Comme le montre la Figure 15, la contrainte à la rupture évolue de 2 façons différentes selon la reprise en eau et donc l'humidité relative de l'enceinte. Premièrement, lorsque la reprise en eau est faible (50%HR, 2nd point sur les courbes), on observe une diminution de la contrainte à la rupture pour la Référence mais pas de variation pour Exolit et DOPO. L'important écart-type des mesures ne permet cependant pas de statuer sur de véritables modifications de la contrainte à la rupture lors d'un vieillissement à 70°C et 50%HR. Lorsque l'HR de l'enceinte est de 65 ou 85%HR, la reprise en eau est suffisamment importante pour engendrer un gonflement de la fibre ce qui va augmenter la friction à l'interface fibre/matrice [88]. Comme attendu, on note également que l'ajout de retardateur de flamme entraine également une diminution de la contrainte à la rupture des échantillons avant vieillissement.

L'évolution de l'élongation à la rupture suit le même schéma que pour la contrainte à la rupture (Figure 17). Il n'y a pas de réelle variation de celle-ci à 50%HR (ou cette variation est

masquée par les écart-types) mais une augmentation de la déformation relative est observée à plus haute humidité relative (65 ou 85%) lorsque le taux de reprise en eau est suffisamment important. Cette augmentation notable lors du vieillissement à 70°C et 85%HR pourrait être attribuée à une plastification de la résine [88]. En effet, cette hypothèse est corroborée par la diminution d'environ 7°C de la température de transition vitreuse (des 3 séries) après 4 semaines de vieillissement dans ces conditions de vieillissement.



Figure 16: Evolution de la déformation à la rupture (%) en fonction de l'humidité relative au sein de l'enceinte de vieillissement pour les 3 séries étudiées

Comme expliqué dans le chapitre 2, le module de traction a été déterminé entre 2 plages de déformation : selon la norme NF EN ISO 527-4 entre 0,05 et 0,25% de déformation (module standard) et après stabilisation entre 0.5 et 0.8% de déformation (module stabilisé).

La Figure 17 représente l'évolution du module de traction standard des 3 séries (Référence, Exolit et DOPO) en fonction de la reprise en eau à l'équilibre mesurée aux 3 taux d'humidité relative (%HR). On constate que la diminution du module est proportionnelle à la quantité d'eau absorbée par les échantillons. L'ajout d'EXOLIT OP 930 n'a pas réellement modifié la valeur initiale du module de traction (17,9 et 17,5GPa pour Référence et Exolit respectivement) mais l'ajout de DOPO semble induire une augmentation de la valeur initiale du module de traction alors que le phénomène inverse était attendu en raison d'une plastification de la résine qui devrait entraîner une diminution de la température de transition vitreuse. Ce phénomène est également retrouvé en analyse vibratoire (Tableau 6).



Figure 17 : Evolution du module de traction stabilisé (ISO 527-4) en fonction de la reprise en eau (%) pour les différents vieillissements

Sur la Figure 18, on observe le même type de variation relative pour le module de traction stabilisé que pour le module de traction standard: pas de variation du module à faible taux de reprise en eau puis une diminution progressive du module lorsque la reprise en eau à l'équilibre augmente. Cette tendance est observée pour les 3 séries, la diminution absolue étant plus forte pour la série DOPO compte tenu de la plus forte quantité d'eau absorbée. Il est difficile de comparer la sensibilité respective à l'eau des différentes séries (pente de la décroissance) compte tenu du faible nombre de points et des écart-types.

Ainsi, il semblerait que les propriétés mécaniques soient directement liées à la quantité d'eau absorbée par le composite. Lorsque celle-ci est suffisamment importante, on observe une augmentation de la contrainte à la rupture que l'on pourrait attribuée à un phénomène de friction fibre/matrice suite à un gonflement des fibres, une augmentation de l'élongation à la rupture attribuée à une plastification de la résine et une diminution du module de traction signe d'une diminution de la rigidité des fibres (qui sont gorgées d'eau) et d'une plastification de la matrice.



Figure 18: Evolution du module de traction stabilisé (GPa) entre 0.5 et 0.8% de déformation en fonction de la reprise en eau (%)

5) Observation des faciès de rupture au MEB

Les observations des faciès de rupture ont été effectuées à l'aide d'un MEB suite à des essais de traction jusqu'à rupture. Les échantillons avaient subi un vieillissement à 70°C et 85%HR.

On constate, quelle que soit la série (Référence (Figure 19), Exolit (Figure 20Figure) ou DOPO (Figure 21), que l'interface fibre/matrice est de mauvaise qualité car on observe une forte décohésion fibre/matrice ainsi qu'un phénomène de pull out qui atteste que les fibres ont juste glissé.

Par ailleurs, ces observations tendraient à confirmer l'hypothèse du gonflement des fibres lors du vieillissement émise pour expliquer l'augmentation de la contrainte à la rupture lors des essais de traction. En effet, on observe l'apparition de microfibrilles à l'interface fibre/matrice, signe d'un phénomène de friction entre la fibre gonflée et le polymère lors des essais de traction.



Figure 19 : Facies de rupture du composite Référence avant (gauche) et après vieillissement (droite)



Figure 20 : Facies de rupture du composite contenant du DOPO avant (gauche) et après vieillissement (droite)



Figure 21 : Facies de rupture de composite contenant de l'EXOLIT OP 930 avant (gauche) et après vieillissement (droite)

6) Evolution de la réaction au feu

L'évolution de la réaction au feu a été déterminée via des essais au cône calorimètre à une irradiance de 50kW/m².



Figure 22 : Evolution du débit calorifique (HRR) en fonction du temps lors d'un essai au cône calorimètre pour les séries Référence, Exolit et DOPO - Avant Vieillissement

La Figure 22 représente l'évolution du débit calorifique lors d'un essai au cône calorimètre pour des échantillons non vieillis (Référence, Exolit et DOPO). Le premier constat est que,

comme attendu, l'incorporation d'un retardateur de flamme phosphoré (Exolit OP 930 ou DOPO) a bien amélioré la réaction au feu en diminuant la chaleur totale dégagée (THR) lors de l'essai [43], [52]. On constate que l'incorporation d'Exolit OP 930 n'a pas modifié significativement le temps d'ignition (39 secondes pour Exolit contre 38 secondes pour Référence) contrairement à l'incorporation du DOPO qui entraine une diminution du temps d'ignition de 6 secondes. On observe également une diminution des 2 pics de chaleur dégagée ainsi qu'un décalage du second pic vers la droite lors de l'ajout d'EXOLIT mais il n'y a pas de différence significative au niveau des valeurs moyennes de HRR si on compare les deux séries d'échantillons ignifugés (Tableau 7). On note également une diminution du HRR moyen lorsqu'on incorpore un retardateur de flamme. Enfin, l'ajout des RF induit une augmentation limitée de la quantité de résidus. On note cependant que l'Exolit permet d'obtenir un taux de résidus plus important. L'énergie effective de combustion tend également à diminuer en présence de RF. Le DOPO diminue davantage l'EHC, ce qui est cohérent avec son action préférentielle en phase gazeuse. Dans l'ensemble cependant, les performances au feu restent médiocres.

	Temps d'ignition (s)	pHRR-1 (kW/m²)	t(pHRR-1) (s)	pHRR-2 (kW/m²)	t(pHRR-2) (s)	HRR Moyen (kW/m²)	EHC Moyen (MJ/kg)	THR (MJ/m²)	Résidus (%)
Référence	38	682	50	826	100	262	20,8	75	1,7
Exolit	39	592	48	595	118	215	17,4	64	6,7
DOPO	32	619	48	609	103	211	16,8	63	4,4

Tableau 7 : Valeurs moyennées (3 essais) des différents paramètres étudiés lors d'un essai au cône calorimètre avant vieillissement (pHRR : pic de chaleur dégagée, t(pHRR) : temps auquel le pic de HRR apparait, EHC moyen : chaleur effective moyenne de combustion, THR : chaleur totale dégagée)

Un vieillissement hygrothermique à 70°C des échantillons Référence, n'entraine pas de variations significatives de la réaction au feu (Figure 23). En effet, on constate dans le Tableau 8 que le HRR moyen ne varie quasiment pas quelle que soit l'humidité relative de l'enceinte. La même remarque peut être faite pour le temps d'ignition. On observe cependant une légère modification du premier pic de HRR avec un décalage du pic à 85%HR ainsi qu'un décalage et une diminution du second pic vers les temps plus longs que l'on pourrait attribuer à la libération de l'eau présente dans les échantillons qui retarderait le processus de dégradation mais cette tendance ne peut être confirmée à cause de l'important écart-type obtenu lors d'essais au cône calorimètre.



Figure 23 : Evolution du débit calorifique en fonction du temps après un vieillissement à 70°C et aux différentes humidités relatives étudiées (65 et 85%) pour la série Référence

	Reprise en eau à l'équilibre (%)	Temps d'ignition (s)	pHRR-1 (kW/m²)	t(pHRR-1) (s)	pHRR-2 (kW/m²)	t(pHRR-2) (s)	HRR Moyen (kW/m²)	EHC Moyen (MJ/kg)	THR (MJ/m²)	Résidus (%)
Non Vieilli	0	38	682	50	826	100	262	20,8	75	1,7
70C 65%HR	1,9	37	614	45	754	115	259	19,5	72	2,6
70C 85%HR	2,5	37	733	58	778	113	270	20,6	77	2,4

Tableau 8 : Valeurs moyennées (3 essais) des différents paramètres étudiés lors d'un essai au cône après un vieillissement à 70°C et 65 ou 85%HR pour la série Référence (pHRR : pic de chaleur dégagée, t(pHRR) : temps auquel le pic de HRR apparait, EHC moyen : chaleur effective moyenne de combustion, THR : chaleur totale dégagée)

Comme le montre la Figure 24 et le Tableau 9, un vieillissement à 70°C et 65 ou 85%HR n'entraine pas de modification significative de la réaction au feu des échantillons Exolit. En effet, les variations observées restent très limitées.



Figure 24 : Evolution du débit calorifique en fonction du temps après un vieillissement à 70°C et à humidité relative variable pour la série Exolit

	Reprise en eau à l'équilibre (%)	Temps d'ignition (s)	pHRR-1 (kW/m²)	t(pHRR-1) (s)	pHRR-2 (kW/m²)	t(pHRR-2) (s)	HRR Moyen (kW/m²)	EHC Moyen (MJ/kg)	THR (MJ/m²)	Résidus (%)
Non Vieilli	0	39	592	48	595	118	215	17,41	64	6,7
70C, 65%HR	1,7	35	510	47	593	125	221	16,94	60	8,2
70C, 85%HR	2,8	39	534	45	593	118	207	17,05	64	5,3

Tableau 9 : Valeurs moyennées (3 essais) des différents paramètres étudiés lors d'un essai au cône après unvieillissement à 70°C et 65 ou 85%HR pour la série Exolit (pHRR : pic de chaleur dégagée, t (pHRR) : temps auquel le pic deHRR apparait, EHC moyen : chaleur effective moyenne de combustion, THR : chaleur totale dégagée)

Le vieillissement à 70°C (65 ou 85%HR) de la série DOPO a engendré des modifications de la réaction au feu du composite (Figure 25). En effet, on observe une diminution de la valeur des deux pics de chaleur dégagée attribuée à l'eau dans les échantillons vieillis. La présence d'eau dans les échantillons entraine également un retard du second pic de chaleur dégagée et il semble que les échantillons vieillis présentent un taux de résidus plus élevés (Tableau 10).



Figure 25 : Evolution du débit calorifique en fonction du temps après un vieillissement à 70°C et à humidité relative variable pour la série DOPO

	Reprise en eau à l'équilibre (%)	Temps d'ignition (s)	pHRR-1 (kW/m²)	t(pHRR-1) (s)	pHRR-2 (kW/m²)	t(pHRR-2) (s)	HRR Moyen (kW/m²)	EHC Moyen (MJ/kg)	THR (MJ/m²)	Résidus (%)
Non Vieilli	0	35	695	55	620	100	215	16,76	65	3,3
70C, 65%HR	3,1	33	530	43	439	137	206	15,72	57	9,5
70C, 85%HR	5,3	34	609	43	487	145	204	15,74	61	5,8

Tableau 10 : Valeurs moyennées (3 essais) des différents paramètres étudiés lors d'un essai au cône après unvieillissement à 70°C et 65 ou 85%HR pour la série DOPO (pHRR : pic de chaleur dégagée, t(pHRR) : temps auquel le pic deHRR apparait, EHC moyen : chaleur effective de combustion, THR : chaleur totale dégagée)

7) Conclusion

L'objectif de cette seconde partie de chapitre était de déterminer l'influence de l'humidité relative lors d'un vieillissement hygrothermique sur les propriétés mécaniques et la réaction au feu des 3 séries étudiées (Référence, Exolit et DOPO).

Une analyse de l'évolution de la température de transition vitreuse des composites au cours des différents vieillissements a permis de mettre en évidence une concurrence certaine entre la post-réticulation (augmentation de T_g) et la plastification (diminution de la T_g). Il

semble également que plus la T_g diminue, plus la reprise en eau à l'équilibre des échantillons augmente (en particulier avec la série DOPO qui a une Tg initiale de 114°C).

Les différents essais de caractérisation des échantillons vieillis ont permis de déterminer que plus la reprise en eau est importante et plus les modifications du comportement mécanique seront significatives. En effet, on observe, pour les 3 séries et lorsque la reprise en eau est la plus élevée (70°C 85%HR), une augmentation de la contrainte à la rupture qui serait due à une amélioration la qualité de l'interface fibre/matrice en raison d'une friction plus importante entre les fibres gonflée et la matrice. On observe également une augmentation de la déformation à la rupture attribuée à la plastification de la résine et des fibres. De plus, on observe une diminution progressive du module de traction lorsque le composite absorbe de l'eau. Le croisement de toutes les données a permis de faire ressortir l'originalité de cette étude en mettant en évidence une relation de proportionnalité entre la quantité d'eau présente dans le composite et la variation relative de son module dynamique longitudinal et ce quel que soit le matériau étudié.

L'impact du vieillissement hygrothermique sur la réaction au feu des composites est, quant à lui, plus limité voir même quasiment nul probablement en raison d'une trop faible reprise en eau à l'équilibre. En effet, on observe une diminution de la chaleur dégagée lors de l'ajout d'un RF (EXOLIT OP 930 ou DOPO) par rapport à la Référence mais peu de modifications après vieillissement. On constate un léger retard de dégradation attribué à l'eau présente dans les échantillons ainsi qu'une augmentation de la quantité de résidus après vieillissement mais aucune tendance n'a pu être déterminée en raison de l'importance des écart-types. Au vu de ces résultats et particulièrement des essais au cône calorimètre, il serait intéressant d'étudier l'influence d'un vieillissement générant une reprise en eau à l'équilibre plus importante afin de vérifier si, dans ce cas-là, les variations de la réaction au feu sont significatives. C'est pour cela qu'un vieillissement hydrothermique a été réalisé sur la série Exolit (série la plus « stable » lors d'un vieillissement hygrothermique) dans la quatrième partie de ce chapitre.

L'impact d'un vieillissement hygrothermique sur la réaction au feu des différents composites est faible mais il a des conséquences sur les propriétés mécaniques. Au vu de la proportionnalité mise en évidence entre le module dynamique et le taux de reprise en eau, il nous a semblé intéressant de caractériser la réversibilité de ce phénomène. Un séchage des composites testés après vieillissement permettrait-il de retrouver les propriétés initiales du composite ?

III. Influence de la température et du séchage lors d'un essai de vieillissement

Nous avons vu dans la seconde partie de ce chapitre quelle était l'influence de l'humidité relative au sein de l'enceinte. L'objectif de cette partie sera tout d'abord de déterminer l'influence de la température de vieillissement à un taux d'humidité fixé (85%) sur les
propriétés mécaniques et la réaction au feu des composites. Un séchage en étuve à 60°C, avant ou après vieillissement, permettra de mettre en évidence la réversibilité de la modification de propriétés mécaniques des séries Référence, Exolit et DOPO.

1) Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée lors de 2 vieillissements.

Un premier vieillissement à 90°C et 85%HR a été réalisé sur la série Exolit afin d'étudier l'effet d'une température plus élevée. La série Exolit a été sélectionnée car elle apparaissait comme étant la plus stable lors du vieillissement à 70°C et 85%HR.

Un second vieillissement à 40°C et 85%HR a été réalisé sur la série DOPO. Ce vieillissement a été réalisé dans le but d'accroitre la différence de température (Δ T) entre la température de vieillissement (Tv) et la température de transition vitreuse (Tg). En effet, pour la série Référence, dont la Tg initiale vaut 142°C, un vieillissement à 70°C conduit à Δ T=72°C. Si on applique le même Δ T à la série DOPO dont la Tg initiale vaut 114°C, on obtient une température de 42°C≈40±2°C.

- a. Série EXOLIT Comparaison 70 et 90°C
- (i) Evolution de la masse des échantillons

5

10

0

0



15 Temps (h^{1/2}) 20

25

30



L'augmentation de la température de vieillissement pour la série Exolit n'a pas les mêmes conséquences sur le composite que l'augmentation de l'humidité relative. En effet, on constate que quelle que soit la température de vieillissement étudiée (70 ou 90°C), la reprise en eau à l'équilibre (Figure 26) est la même (2.9%) avec une reprise en eau plus rapide lors du vieillissement à 90°C. En effet, le coefficient de diffusion à 90°C est environ 3 fois supérieur au coefficient de diffusion à 70°C (Tableau 11). Une faible variation de température (20°C), tant que cette dernière reste suffisamment éloignée de la température de transition vitreuse du composite, jouerait alors plus sur la cinétique de reprise en eau que sur la valeur de reprise à l'équilibre. Scida et al. ont également observé une augmentation du coefficient de diffusion lorsque les conditions de vieillissement d'un composite époxy/lin (44% volumique de fibres) ont changé de 20°C et 90%HR à 40°C et 90%HR. Cependant, ils ont également observé une reprise en eau plus importante lorsque la température est plus élevée. Ils indiquent que cette différence de reprise en eau pourrait avoir un impact sur les mécanismes de dégradation du composite mais aucun type de dégradation n'est indiqué [71]. Choqueuse et al. ont, eux aussi, étudié l'influence de la température mais également de la pression hydrostatique (10MPa) sur un composite époxy/fibre de verre (52% massique de fibres) lors d'un vieillissement en immersion dans de l'eau distillée à 5, 20, 40 et 60°C [135]. Ils ont constaté qu'une augmentation de la température de vieillissement entrainait une augmentation de la reprise en eau (aucune explication n'a été donnée) mais également qu'appliquer une pression hydrostatique en plus du vieillissement accélérait la reprise en eau.

(ii) Evolution de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse de la série Exolit lors des vieillissements à 70 et 90°C et 85%HR a été mesurée lors d'analyses mécaniques dynamiques (Tableau 12). On constate que lorsqu'on augmente la température de vieillissement, la baisse initiale de Tg persiste. Par contre, si la Tg demeure inférieure à la valeur initiale pour le vieillissement à 70°C, cela n'est plus valable à 90°C où la Tg réaugmente après 3 semaines pour dépasser la valeur initiale. Cette différence de comportement pourrait être expliquée par une modification des cinétiques de post-réticulation et de plastification lorsque la température de vieillissement augmente de 70°C à 90°C avec à 90°C, une prédominance de la post-réticulation en fin de vieillissement.

Tg (°C)	Initiale	+ 2 semaines	+ 3 semaines	+ 4 semaines
70°C 85%HR	147	140	141	143
90°C 85%HR	147	143	149	150

Tableau 12 : Evolution de la température de transition vitreuse de la série Exolit (déterminé par DMA) lors du vieillissement à 70 et 90°C (85%HR)

(iii) Evolution des propriétés mécaniques

Module élastique dynamique de traction (par analyse vibratoire)



Figure 27 : Evolution du module dynamique longitudinal relatif par rapport à un échantillon de référence non vieilli (%) en fonction de la reprise en eau (%) selon la température de vieillissement de la série Exolit

La Figure 27 représente l'évolution du module dynamique longitudinal relatif en fonction de la reprise en eau lors de vieillissements à 70 et 90°C (85%HR). La variation relative du module dynamique n'est pas modifiée lorsque la température augmente. Il semble que la température de vieillissement a un impact du second ordre sur la variation du module dynamique des échantillons de la série Exolit et que celle-ci est principalement dépendante de la quantité d'eau présente dans le composite.



Essais de traction à rupture

Figure 28: Evolution de la contrainte à la rupture (MPa) en fonction de la température de vieillissement pour la série Exolit

La contrainte à la rupture des échantillons a été déterminée lors d'une campagne d'essais de traction statique lorsque les échantillons avaient atteint la saturation (Figure 28). L'augmentation de la température de vieillissement entraine une diminution de la contrainte à la rupture alors que nous avions vu qu'une augmentation de la contrainte à la rupture pouvait être observée grâce à une amélioration de la qualité de l'interface (due au gonflement de la fibre) lors d'un vieillissement à 70°C et 85%HR. En effet, à 90°C et 85%HR, on observe une diminution d'environ 24% de la contrainte à la rupture maximale attribuée à une dégradation des fibres et de l'interface fibres/matrice (Voir les observations au MEB dans la prochaine sous partie).



Figure 29: Evolution de la déformation à la rupture (%) en fonction de la température de vieillissement pour la série Exolit

La déformation à la rupture a également été déterminée via les mêmes essais de traction (Figure 29). On constate que l'augmentation de la température de vieillissement a entrainé une diminution de la déformation maximale à la rupture qui est plus faible que celle des échantillons non vieillis. Ceci s'explique par la prédominance de la post-réticulation de la résine en fin de vieillissement à 90°C (Voir évolution de la température de transition vitreuse) qui annule alors l'augmentation de l'élongation à la rupture attribuée à la plastification que l'on observait lors du vieillissement à 70°C et 85%HR.

Le module de traction, qu'il soit standard ou stabilisé, a été calculé suite aux mêmes essais de traction (Figure 30). En raison des importants écart-type de mesures, on n'observe pas de modification significative du module de traction lorsque la température de vieillissement augmente. Ce maintien du module de traction pourrait cependant être expliquée par les phénomènes invoqués précédemment pour justifier de l'évolution de la contrainte et de l'élongation à la rupture des échantillons. En effet, une post-réticulation devrait rigidifier le composite et donc augmenter son module de traction alors qu'une dégradation des fibres,



elle, devrait provoquer une chute du module de traction. Ainsi ce maintien pourrait être signe d'une compétition entre ces deux phénomènes sans que l'un prédomine sur l'autre.

Figure 30 : Evolution du module de traction (GPa) a) selon la norme (entre 0.05 et 0.25%) et b) après stabilisation (0.5-0.8%) pour la série Exolit à différentes températures de vieillissement

(iv) Observation du faciès de rupture au MEB





Figure 31 : Faciès de rupture du composite Exolit après un vieillissement à 90°C et 85%HR (grossissement x500 : haut gauche, x1000 haut droite et x2000 bas)

Les observations du faciès de rupture des échantillons ont été réalisées au MEB suite aux essais de traction jusqu'à rupture (Figure 31). On constate une dégradation de la surface des fibres lors du vieillissement à 90°C et 85%HR. En effet, la surface des fibres apparaissait comme lisse avant et après vieillissement à 70°C et 85%HR avec également une apparition de microfibrilles au niveau de l'interface fibres/matrice. Or ici, il semble que la surface des fibres soit abîmée avec apparition de déchirures et disparition des microfibrilles ce qui pourrait corroborer la diminution de la contrainte à la rupture observée dans la sous partie précédente.



Figure 32 : Evolution du débit calorifique en fonction du temps lors d'un essai au cône pour la série Exolit à différentes températures de vieillissement

	Reprise en eau à l'équilibre (%)	Temps d'ignition (s)	pHRR-1 (kW/m²)	t(pHRR-1) (s)	pHRR-2 (kW/m²)	t(pHRR-2) (s)	HRR Moyen (kW/m²)	EHC Moyen (MJ/kg)	THR (MJ/m²)	Résidus (%)
Non Vieilli	0	39	592	48	595	118	215	17,41	64	6,7
70C 85%HR	2,86	39	534	45	593	118	207	17,05	64	5,3
90C 85%HR	2,85	45	536	55	657	123	214	16,56	60	8,4

Tableau 13 : Valeurs moyennées (3 essais) des différents paramètres étudiés lors d'un essai au cône après un vieillissement à 70 et 90°C (85%HR) pour la série Exolit (pHRR : pic de chaleur dégagée, t (pHRR) : temps auquel le pic de HRR apparait, EHC moyen : chaleur effective moyenne de combustion, THR : chaleur totale dégagée)

La réaction au feu des échantillons a été étudiée via des essais au cône calorimètre (50kW/m²) une fois les échantillons arrivés à l'équilibre de reprise en eau. On observe une légère augmentation du temps d'ignition lorsque la température de vieillissement augmente (+6 secondes) ce qui entraine un décalage de l'ensemble de la courbe vers la droite (Figure 32). Cependant, il n'y a pas de réelle variation significative des autres propriétés (pHRR, THR, EHC, taux de résidu) lorsque la température de vieillissement augmente puisque la reprise en eau est identique.

(vi) Conclusions

L'objectif de cette partie de chapitre était d'évaluer l'impact d'une élévation de la température de vieillissement sur le composite Exolit. On a constaté que la température n'a pas d'influence sur la valeur à saturation mais uniquement sur la cinétique de reprise en eau. Le vieillissement à 90°C a entrainé une prédominance de la post-réticulation de la résine en fin de vieillissement par rapport au phénomène de plastification ainsi qu'une dégradation des fibres ce qui engendre une diminution des propriétés mécaniques (contrainte + déformation à la rupture). On constate également que l'augmentation de la température de vieillissement n'influence que très peu le comportement au feu, hormis une légère augmentation du temps d'ignition.

- b. Série DOPO Influence de la température de vieillissement 40 et 70°C
- (i) Evolution de la masse des échantillons

La reprise en eau jusqu'à équilibre pour un vieillissement à 40 et 70°C (85%HR) a été tracée sur la Figure 33. Les coefficients de diffusion de l'eau dans le composite ont été calculés selon le modèle de Fick et les résultats sont regroupés dans le Tableau 14. On observe une diminution de la vitesse de reprise en eau lorsque la température de vieillissement diminue (diminution du coefficient de diffusion de l'eau). La reprise en eau importante à 70°C a été expliquée par le phénomène de plastification de la résine par le DOPO par rapport à la série Référence ou Exolit (confirmée par une diminution de la température de transition vitreuse) qui permettait aux fibres du composite d'absorber plus facilement et plus rapidement de l'eau et donc aux fibres de gonfler. La diffusion de l'eau dans le composite est un phénomène activé thermiquement ce qui signifie que la diffusion de l'eau à 40°C va être significativement plus lente. Il n'est pas évident que les échantillons aient atteint l'équilibre à 40°C et les résultats obtenus précédemment sur la série Exolit laissent supposer qu'on pourrait atteindre un taux de reprise en eau à l'équilibre similaire à celui obtenu à 70°C si le vieillissement avait continué.



Figure 33: Evolution de la reprise en eau pour la série DOPO en fonction de la température de vieillissement

Conditions de vieillissement	40°C et 85%HR	70°C et 85%HR
D (10 ⁻⁶ *mm²/s)	0,72 ± 0,02	2,71 ± 0,03
Reprise en eau à l'équilibre (%)	3,7 ± 0,2	5,3 ± 0,15

Tableau 14 : Coefficients de diffusion de l'eau pour la série DOPO à différentes températures de vieillissement

(ii) Evolution de la température de transition vitreuse

La Tg des différents échantillons a été déterminée via des analyses mécaniques dynamiques (Tableau 15). On observe une diminution progressive de la Tg à 70°C attribuée à une plastification alors qu'à 40°C, aucune modification significative de la Tg n'a été observée en raison de la reprise en eau beaucoup plus lente malgré une diminution de celle-ci de quelques degrés.

Tg (°C)	Initiale	+ 2 semaines	+ 3 semaines
40°C 85%HR	114	109	111
70°C 85%HR	114	108	106

 Tableau 15 : Evolution de la température de transition vitreuse (%) du composite DOPO en fonction de la température de vieillissement

(iii) Evolution des propriétés mécaniques

Module dynamique longitudinal (analyse vibratoire)



Figure 34: Evolution du module dynamique longitudinal relatif par rapport à un échantillon de référence non vieilli (%) en fonction de la reprise en eau (%) déterminé par analyse vibratoire pour la série DOPO lors d'un vieillissement à 40 ou 70°C et 85%HR

L'évolution du module dynamique longitudinale en fonction de la reprise en eau a été déterminée par analyse vibratoire (Figure 34). On observe une diminution progressive du module lorsque la reprise en eau augmente à 70°C comme à 40°C. Cette diminution semble

toutefois plus prononcée lorsque le vieillissement est mené à 70°C et 85%HR, à reprise en eau identique, alors que nos résultats montraient jusqu'à présent que l'évolution du module dépendait uniquement de la reprise en eau. Cependant, les échantillons à 40°C ne sont pas à l'équilibre donc il est possible que les gradients de concentration en eau à l'intérieur des échantillons affectent la valeur du module dynamique. Il est donc difficile de conclure sur le comportement à l'équilibre de ces échantillons.

Essais de traction à rupture

L'évolution des propriétés mécaniques du composite (Série DOPO) a été déterminée par des essais de traction jusqu'à rupture (Figure 35). On constate une augmentation de la contrainte à la rupture avec la quantité d'eau absorbée lors vieillissement à 40°C comme à 70°C. Il faut cependant noter un important écart-type sur les résultats à 70°C. Cette évolution est attribuée à la présence d'eau dans les fibres qui gonflent et à une augmentation de l'adhésion fibres/matrice via le phénomène de friction. On observe également une diminution du module (standard ou stabilisé) à 40°C moins importante qu'à 70°C en raison du taux de reprise en eau plus faible à cette température.



Figure 35 : Evolution de la contrainte à la rupture (MPa), de la déformation à la rupture (%) et du module entre 0.05-0.25% et 0.5-0.8% en fonction de la température de vieillissement (°C) - Série DOPO

(iv) Conclusions

L'objectif de ce second vieillissement à 40°C et 85%HR sur la série DOPO était de pouvoir comparer cette série à la série Référence en conservant une même différence de température (ΔT) entre la température de vieillissement (T_v) et la température de transition vitreuse (T_g). Pour la série Référence, ΔT =72°C, une température de vieillissement de 40 ± 2°C a donc été sélectionnée pour la série DOPO. Ce vieillissement permet ainsi d'avoir plus d'informations sur l'influence de la température dans le cas d'un composite de la série DOPO.

On constate qu'une diminution de la température de vieillissement a entrainé une diminution significative de la vitesse de reprise en eau (diminution du coefficient de diffusion). Les échantillons à 40°C n'ont pas atteint l'équilibre de reprise en eau. On note également une diminution progressive du module lorsque la température de vieillissement augmente signe d'une prédominance de la plastification à 70°C.

2) Influence du séchage – Série EXOLIT

a. Description de la campagne d'essai

Le but de cette étude était premièrement de déterminer si un séchage préalable pouvait avoir une influence sur les cinétiques de reprise en eau d'un composite mais également de vérifier que les modifications des propriétés mécaniques observées suite aux différents vieillissements hygrothermiques (aucune modification de la réaction au feu n'a été observée) pouvaient bien être attribuées à un phénomène réversible.

Ainsi un séchage à 60°C en étuve avant ou après un vieillissement à 90°C et 85%HR a été réalisé sur le composite Exolit et une campagne d'essai a été menée (Figure 36).

Les échantillons ont tout d'abord été répartis en 2 groupes correspondant aux états initiaux. L'état A correspond à des échantillons stockés dans une salle régulée à 23% et 50%HR et l'état B correspond à un séchage préalable des échantillons dans une étuve à 60°C pendant 30 jours (humidité au sein de l'étuve non contrôlée ou mesurée mais utilisation de sels dessiccateurs afin limiter l'humidité présente au sein de l'enceinte).

Les échantillons ont ensuite subi un vieillissement de 30 jours à 90°C et 85%HR. Après vieillissement, la moitié des échantillons du groupe A et du groupe B a été testée immédiatement (groupe A1 et B1) alors que l'autre moitié a été séchée dans une étuve à 60°C pendant 30 jours (Groupe A2 et B2).



Figure 36 : Schéma explicatif de la campagne d'essais sur l'influence d'un séchage à 60°C

b. Evolution de la masse des échantillons



Figure 37 : Evolution de la reprise en eau(%) en fonction du temps (h) lors de la campagne d'essais sur l'influence d'un séchage en étuve à 60°C avant ou après un vieillissement à 90°C et 85%HR (série Exolit) - * représente le moment ou les essais de traction à rupture sont réalisés pour chaque série

La Figure 37 représente l'évolution de la reprise en eau au cours du temps des 4 groupes d'échantillons étudiés au cours de la campagne de séchage (A1, A2, B1 et B2). Les groupes A1, A2, B1 et B2 atteignent le même seuil de reprise en eau à l'équilibre ce qui signifie qu'un séchage avant vieillissement pendant 1 mois des échantillons B1 et B2 n'a pas modifié ce seuil. Le séchage a engendré une perte de l'eau présente dans le composite (échantillons stockés à 23°C et 50%HR) à hauteur de 1,2%. On observe également que la vitesse de reprise en eau suite à ce séchage n'a que très peu été modifiée avec une augmentation de 20% du coefficient de diffusion (D(séchage + 90°C 85%HR)= 12,1 * 10⁻⁶ mm²/s et D(90°C 85%HR)= 10,3 * 10⁻⁶ mm²/s). Cette différence s'explique facilement par la loi de diffusion qui dépend des gradients de concentration en eau. Après séchage, ces gradients sont plus élevés ce qui implique une reprise en eau plus rapide et un coefficient de diffusion plus élevé.

Les courbes de reprise en eau des échantillons A2 et B2 permettent aussi de confirmer que le vieillissement appliqué est bien un phénomène réversible. En effet, le séchage à 60°C avant vieillissement a permis de déterminer la quantité d'eau présente dans le composite (1,23%). Après le séchage du groupe A2, on constate que les échantillons ont perdu quasiment la même quantité d'eau à 0.2% près (1,47%). Si la reprise en eau des différents échantillons semble être un phénomène réversible, il faut maintenant étudier l'évolution des autres propriétés du composite.

c. Evolution des propriétés mécaniques

(i) Module dynamique longitudinale (analyse vibratoire)

La Figure 38 représente l'évolution du module dynamique longitudinal apparent déterminé via analyse vibratoire en fonction de la reprise en eau. Lorsqu'on observe l'évolution relative du module dynamique du groupe B, on constate qu'un séchage à 60°C pendant 30 jours avant vieillissement a entrainé une augmentation de 2% du module (attribuée à une post-réticulation des échantillons lors du séchage et confirmée par une augmentation de 8°C de la Tg lors d'essais en DMA) qui entraine une légère différence entre les valeurs de module dynamique des groupes A et B. Cependant, sur la Figure 38, il semble bien qu'il y ai une certaine linéarité entre la quantité d'eau dans le composite et la valeur du module dynamique longitudinal apparent : plus la quantité d'eau dans le composite est importante et plus le module diminue.





(ii) Essais de traction à rupture

Nous avons vu sur les Figue 28, 29 et 30 qu'à hygrométrie constante (85%), l'augmentation de la température de vieillissement de 70 à 90°C engendrait une diminution de la contrainte et de la déformation à la rupture alors qu'elle n'avait quasiment aucun effet sur le module. Regardons maintenant l'influence du séchage avant et après le vieillissement sur ces mêmes paramètres.

La Figure 39 représente l'évolution de la contrainte à la rupture (MPa) en fonction de la reprise en eau (%) déterminée via des essais de traction jusqu'à rupture une fois les échantillons à l'équilibre (après vieillissement ou séchage). On constate tout d'abord qu'un séchage avant vieillissement n'a pas d'influence sur la contrainte à la rupture puisqu'il n'y a pas de variation entre A1 et B1. De plus, un séchage après vieillissement des échantillons A2 et B2, au vu des importants écarts-types, ne modifie pas significativement la contrainte à la rupture même s'il semblerait que la contrainte soit légèrement plus élevée probablement en

raison du départ de l'eau et d'une probable post-cuisson [136]. Cependant, la contrainte à la rupture de tous les échantillons reste malgré tout en deçà de la contrainte initiale à cause de la dégradation des fibres observée lors de l'étude sur l'influence de la température sur les propriétés du composite Exolit.

La Figure 40 représente l'évolution de la déformation à la rupture (%) déterminée de la même manière que la contrainte à la rupture. Le séchage avant vieillissement (échantillons B1) n'influence ni le seuil de reprise en eau des échantillons ni la valeur finale de l'élongation à la rupture. On observe une diminution de l'élongation à la rupture des échantillons séchés après vieillissement en raison de l'élimination de l'eau et donc de la suppression de la plastification de la résine par les molécules d'eau. L'élongation à la rupture de tous les échantillons reste en dessous de la référence ce qui indique une rigidification de la résine.



Figure 39 : Evolution de la contrainte à la rupture (MPa) en fonction de la reprise en eau (%) lors d'un vieillissement à 90C et 85%HR pour les groupes A1, A2, B1, B2 - Comparaison avec des échantillons non vieillis (Reference)



Figure 40 : Evolution de la déformation à la rupture (%) en fonction de la reprise en eau (%) lors d'un vieillissement à 90C et 85%HR pour les groupes A1, A2, B1, B2 - Comparaison avec des échantillons non vieillis (Reference)



Figure 41 : Evolution du module (GPa) a) selon la norme (0.05-0.25%) ou b) après stabilisation (0.5-0.8%) en fonction de la reprise en eau (%) lors d'un vieillissement à 90C et 85%HR pour les groupes A1, A2, B1, B2 - Comparaison avec des échantillons non vieillis (Reference)

La Figure 41 représente l'évolution du module de traction a) standard et b) stabilisé. Premièrement, un séchage pré-vieillissement (échantillons B1) n'a pas d'influence sur l'évolution du module puisqu'on n'observe pas de différences entre les valeurs de module des échantillons A1 et B1 (valeur du module stabilisé à environ 12GPa), ni entre les valeurs de module des échantillons A2 et B2. Par ailleurs, on observe une augmentation du module des échantillons A2 et B2 par rapport à A1 et B1 mais également par rapport à la référence. Cette augmentation est attribuée à une rigidification de la fibre suite au séchage ainsi qu'à la post-réticulation de la résine. L'écart est trop important pour être seulement expliqué par une modification de la résine. Baley *et al.* ont observé une rigidification de fibres de lin lors d'un séchage de 24h à 105°C via un réarrangement des microfibriles des fibres de lin suite à une réduction du diamètre de celles-ci (rétrécissement du diamètre en raison de la perte d'eau) [110]. Il est donc envisageable qu'un séchage de 30 jours puisse avoir le même impact sur les fibres lorsque celles-ci perdent l'eau qu'elles contiennent. K. Charley, durant ses travaux de thèse, a constaté que lorsque les fibres naturelles perdent l'eau qu'elles contiennent, elles perdent également leur caractère élasto-visco-plastique et deviennent plus rigides [137]. Il faut cependant noter qu'aucun essai n'a été effectué afin d'attester d'une véritable variation de diamètre des fibres ou d'une rigidification des fibres donc les explications fournies ne sont que de simples hypothèses supportées par des résultats trouvés dans la littérature sur différentes fibres et différents composites.

d. Evolution de la réaction au feu

L'évolution de la réaction au feu a été étudiée via des essais au cône calorimètre (50kW/m²) après que les échantillons ont atteint l'équilibre.

La Figure 48 représente l'évolution du débit calorifique en fonction du temps et les différents paramètres étudiés sont regroupés dans le Tableau 15. Un séchage avant vieillissement n'engendre pas de modification de la réaction au feu (même temps d'ignition, mêmes pics de HRR et même THR pour A1 et B1). Par contre, un séchage post-vieillissement (A2 ou B2), s'il n'entraine pas de modification du temps d'ignition, provoque un décalage du second pic de HRR vers les temps courts. Ceci a également été attribué à l'élimination de l'eau lors du séchage à 60°C. Dans l'ensemble, le comportement au feu reste peu modifié.



Figure 42 : Evolution du débit calorifique (HRR, kW/m²) en fonction du temps après un essai au cône calorimètre lors de la campagne d'essais sur le séchage

	Reprise en eau à l'équilibre (%)	Temps d'ignition (s)	pHRR-1 (kW/m²)	t(pHRR-1) (s)	pHRR-2 (kW/m²)	t(pHRR-2) (s)	HRR Moyen (kW/m²)	EHC Moyen (MJ/kg)	THR (MJ/m²)	Résidus (%)
Non Vieilli	0	39	592	48	595	118	215	17,41	64	6,7
70°C 85%HR	2,8	39	534	45	593	118	207	17,05	64	5,3
A1	2,7	45	536	55	657	123	214	16,56	60	8,4
A2	-1,5	43	545	50	654	105	227	17,15	61	7,2
B1	2,6	45	507	57	645	115	210	17,30	61	7,4
B2	-1,5	41	585	58	692	105	225	18,14	64	6,3

Tableau 16: Valeurs moyennées (3 essais) des différents paramètres étudiés après 'un essai au cône lors de la campagne d'essais sur le séchage pour la série Exolit (pHRR : pic de chaleur dégagée, t (pHRR) : temps auquel le pic de HRR apparait, EHC moyen : chaleur effective moyenne de combustion, THR : chaleur totale dégagée)

e. Conclusions

L'objectif de cette partie était de déterminer l'influence de l'état initial d'hydratation du composite sur les phénomènes de vieillissement ainsi que la réversibilité des processus de reprise en eau. Pour ceci, une campagne d'essais consistant à sécher les échantillons à 60°C en étuve avant et/ou après un vieillissement à 90°C et 85%HR a été réalisée.

Il semble qu'un séchage avant vieillissement n'a pas de réelle incidence sur le comportement du composite que ce soit au niveau du seuil de reprise en eau à l'équilibre, des propriétés mécaniques ou de la réaction au feu. On note toutefois que le séchage pré-vieillissement génère une post-réticulation de la résine et une augmentation du coefficient de diffusion.

A l'opposé, un séchage post-vieillissement entraine des modifications significatives du composite. On observe notamment une augmentation du module de traction ainsi qu'une diminution de la déformation à la rupture attribuées à la fois à une rigidification des fibres et à une perte d'eau dans la résine. Toutefois aucune variation significative de la contrainte à la rupture n'a été observée. Par ailleurs, un séchage post-vieillissement ne modifie que peu la réaction au feu. On observe seulement un retard d'apparition du second pic de chaleur dégagée attribuée à la perte de l'eau absorbée lors du vieillissement.

IV. Influence du type de vieillissement

L'influence de l'humidité relative, de la température ou du séchage (pré ou postvieillissement) a été étudiée précédemment. Nous avons vu que les variations de ces paramètres du vieillissement conditionnaient principalement la quantité d'eau absorbée par le composite et la cinétique d'absorption. Le dernier paramètre étudié est le type de vieillissement réalisé, c'est-à-dire l'état de l'eau (vapeur ou liquide) au contact avec les échantillons. Un vieillissement en immersion à 70°C d'échantillons de la série Exolit a donc été réalisé.



Figure 43 : Evolution de la reprise en eau (%) des échantillons lors d'une immersion à 70°C ou lors d'un vieillissement hygrothermique à 70°C et 85%HR - Série Exolit

Conditions de vieillissement	Immersion 70°C	70°C et 85%HR
D (10 ⁻⁶ *mm²/s)	4,10 ± 0,7	3,45 ± 0,4
Reprise en eau à l'équilibre (%)	7,4 ± 0,1	2,86 ± 0,2

Tableau 17: Coefficient de diffusion de l'eau (*10-6mm²/s) en fonction du type de vieillissement – Série Exolit

Comme on peut le voir sur la Figure 43, il y a une augmentation forte de la reprise en eau du composite lorsque le vieillissement est réalisé en immersion avec une saturation à 7,4% d'eau (2,8% à 70°C et 85%HR). Ce phénomène a également été observé par Célino *et al.* lors d'une comparaison de la cinétique d'absorption des fibres de lin lors de vieillissements hygrothermique ou hydrothermique. Les auteurs expliquent cette différence par la géométrie des fibres. En effet, le volume libre dans les fibres naturelles est important et l'eau liquide va être emprisonnée dans les pores de la fibre [79].

On observe également (Figure 43) que, dans le cas présent, l'évolution de la reprise en eau est en adéquation avec le modèle de Fick ce qui permet de calculer les coefficients de diffusion de l'eau liquide dans le composite et de le comparer avec celui déterminé lors d'un vieillissement hygrothermique. Le Tableau 17 regroupe les 2 coefficients de diffusion. Cependant, en raison de l'importante de l'écart-type des mesures, aucune conclusion concernant l'évolution de celui-ci n'a pu être déterminée.

2) Evolution de la température de transition vitreuse

Tg (°C)	Initiale	+ 2 semaines	+ 3 semaines	+ 4 semaines
70°C 85%HR	147	140	141	143
Immersion 70°C	147	134	134	136

 Tableau 18 : Evolution de la température de transition vitreuse (°C) en fonction du temps pour les 2 types de vieillissement étudiés (immersion ou hygrothermique à 70°C) - Série Exolit

Un vieillissement en immersion engendre une saturation des échantillons à 7,4% contre 2,8% à 70°C et 85%HR. La Tg d'un matériau peut être influencée par 2 grands phénomènes qui sont en compétition : la post-réticulation ou la plastification. Lors d'un vieillissement hygrothermique à 85%HR (vieillissement qui engendre la plus forte reprise en eau à l'équilibre), le phénomène de plastification prédomine au début du vieillissement mais est compensé par la post-réticulation lorsque le vieillissement continue. Le Tableau 18 représente l'évolution de la température de transition vitreuse (°C) en fonction du temps. On constate que, lors d'un vieillissement en immersion, on rencontre le même phénomène que décrit précédemment mais celui-ci est exacerbé par la rapide reprise en eau au début de l'immersion. Ainsi, une plastification plus importante entraine une diminution plus conséquente de la Tg avec une chute de 13°C en 2 semaines contre seulement 7°C à 70°C et 85%HR. On observe également une stagnation de la Tg lorsque le vieillissement progresse (une fois les échantillons à saturation) qui atteste soit d'une compétition avec la post-réticulation soit d'une plastification « maximale » des échantillons complètement post-réticulé.

3) Evolution des propriétés mécaniques



a. Module tangent (analyse vibratoire)

Figure 44 : Evolution du module apparent en traction (%) en fonction de la reprise en eau des échantillons (%) -Comparaison entre immersion à 70°C et hygrothermie à 70°C et 85%HR- Série Exolit

La Figure 44 représente l'évolution du module dynamique longitudinal apparent (%, déterminé par analyse vibratoire) en fonction de la reprise en eau des composites. La diminution du module est plus importante pour les échantillons immergés en raison d'une plus forte plastification du composite (saturation à 7,4% d'eau en immersion et équilibre à 2,8% à 70°C et 85%HR). On observe une diminution du module à saturation de 30% en immersion alors que cette diminution n'est que de 12% lors du vieillissement hygrothermique. De plus, la Figure 44 montre bien la proportionnalité entre le module de traction et la teneur en eau dans le composite avec une régression linéaire quasi parfaite (R^2 =0,9944).

b. Essais de traction à rupture



Figure 45 : Evolution de la contrainte à la rupture (MPa) en fonction de la reprise en eau (%) pour différents types de vieillissement - Série Exolit (Reference = Non Vieilli)

La Figure 45 représente l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la reprise en eau déterminée après des essais de traction jusqu'à rupture. Si un vieillissement hygrothermique à 70°C et 85%HR entrainait une augmentation significative de la contrainte à la rupture suite à une modification de la qualité de l'interface fibre/matrice grâce à un effet de friction, ce phénomène n'est pas observé dans le cas de l'immersion à 70°C car les fibres ont été fragilisées lors du vieillissement. Des observations du faciès de rupture après essais de traction ont permis d'observer les fibres suite au vieillissement et de confirmer que leur paroi externe est endommagée après immersion (voir section 4) observation du faciès de rupture au MEB dans cette même partie). Le même phénomène a également été observé par Li et al. lors du vieillissement en immersion à 60°C d'un composite époxy/fibres de lin [138]. Les auteurs ont observé une augmentation de la contrainte à la rupture au bout de 2 semaines de vieillissement suivi d'une diminution progressive de celle-ci lorsque le vieillissement continue. Au bout de 4 semaines (ce qui correspond à la durée de notre vieillissement en immersion), ils constatent que la contrainte à la rupture d'un échantillon vieilli est similaire à sa contrainte à la rupture initiale. Ce phénomène est expliqué par une dégradation des fibres en raison d'un gonflement trop important. En effet, lorsque l'eau pénètre dans les fibres, chaque constituant de la fibre et chacune de ses parois cellulaires va gonfler créant des contraintes importantes qui vont endommager l'intégrité de la fibre. Cet endommagement est observable par l'apparition de déchirures sur les parois externes des fibres suite à des essais de traction.



Figure 46 : Evolution de la déformation à la rupture (%) en fonction de la reprise en eau (%) pour différents types de vieillissement - Série Exolit (Reference = Non Vieilli)

La Figure 46, elle, représente l'évolution de la déformation à la rupture déterminée après des essais de traction jusqu'à rupture. On observe une augmentation de la déformation à la rupture après un vieillissement en immersion en raison de la présence d'eau dans le composite. En effet, la Tg du composite est 11°C inférieure à la Tg initiale au bout de 4 semaines ce qui indique que la résine a été plastifiée par l'eau. Cette plastification a entrainé une augmentation de l'élongation à la rupture. La contrainte à la rupture a été impactée par une dégradation de la résistance des fibres mais les fibres n'ont que peu d'influence sur l'élongation à la rupture d'un composite qui dépend plutôt de la matrice car celle-ci a une déformation à la rupture systématiquement inférieure à celle des fibres. C'est donc la plastification qui prédomine lorsqu'il s'agit d'étudier l'élongation à la rupture. Munoz et al. ont observé le même phénomène lors du vieillissement en immersion à 23°C de composites époxy renforcés par des fibres de lin [88]. Ils ont observé une augmentation de la déformation à la rupture qu'ils attribuent à l'effet plastifiant de l'eau sur la matrice. Cependant, contrairement à Li et al., ils observent une légère augmentation de la contrainte à la rupture (attribuée à un effet de friction fibre/matrice) qui peut être négligée au vu des écarts types.



Figure 47 : Evolution du module (GPa) a) entre 0.05 et 0.25% de déformation ou b) après stabilisation entre 0.5 et 0.8% en fonction de la reprise en eau (%) pour différents types de vieillissement - Série Exolit (Reference = Non Vieilli)

La Figure 47 représente l'évolution du module de traction a) standard et b) stabilisé déterminé après vieillissement. Les deux modules ne suivent pas la même tendance. Le module standard Figure 47a) diminue de 50% après immersion de 30 jours à 70°C en raison d'une plastification de la résine et de l'eau présente dans les fibres. Une diminution du module de traction a également été observée par Li *et al.* mais également par Munoz *et al.* (vieillissement décrit dans les 2 précédents paragraphes [88,138]). Cette diminution du module suit la tendance observée lors des vieillissements hygrothermiques et est en adéquation avec la diminution de module observée par analyse vibratoire (Figure 44). On observe également une augmentation du module stabilisé (Figure 47b) qui après vieillissement n'est plus réellement stabilisé. Cette augmentation du module stabilisé avait également été observée par Berges *et al.* qui constatait une augmentation du module stabilisé lorsqu'on s'approchait de la rupture [87].

4) Observation du faciès de rupture au MEB





Figure 48 : Faciès de rupture après immersion à 70°C du composite Exolit (x1000 haut gauche, x2000 haut droite et x4000 bas)

A saturation en immersion, le composite a absorbé 7,4% d'eau et une partie de cette eau a été absorbée par les fibres qui sont hydrophiles. Il va donc y avoir un gonflement des composants hydrophiles de la fibre. Cette reprise en eau est suffisante pour entraîner un « sur-gonflement » des différents composants qui n'absorbent pas l'eau à la même vitesse, ce qui va engendrer des contraintes au sein de la fibre et en surface de la fibre en compression contre la matrice au niveau de l'interface. Ainsi, lors d'un essai de traction, les parois cellulaires externes de la fibre vont se déchirer diminuant ainsi la contrainte à la rupture du composite. Figure 48, on remarque l'apparition de déchirures (flèches blanches) au niveau de la paroi externe de la fibre. Ces déchirures sont similaires à celles observées par Li *et al.* au bout de 7 semaines de vieillissement en immersion à 60°C d'un composite époxy/fibres de lin [138].



5) Evolution de la réaction au feu

Figure 49 : Evolution du débit calorifique (HRR, kW/m²) en fonction du temps - Comparaison entre un vieillissement en immersion à 70°C et hygrothermique à 70°C et 85%HR

	Reprise en eau à l'équilibre (%)	Temps l'ignition (s)	pHRR-1 (kW/m²)	t(pHRR-1) (s)	pHRR-2 (kW/m²)	t(pHRR-2) (s)	HRR Moyen (kW/m²)	EHC Moyen (MJ/kg)	THR (MJ/m²)	Résidus (%)
Non Vieilli	0	39	592	48	595	118	215	17,41	64	6,7
70C, 85%HR	2,9	39	534	45	593	118	207	17,05	64	5,25
Immersion 70C	7,4	57	490	67	661	137	220	16,91	59	8,1

Tableau 19: Valeurs moyennées (3 essais) des différents paramètres étudiés après 'un essai au cône lors de la campagne d'essais sur le séchage pour la série Exolit (pHRR : pic de chaleur dégagée, t (pHRR) : temps auquel le pic de HRR apparait, EHC moyen : chaleur totale dégagée)

Si un vieillissement à 70°C et 85%HR n'a pas modifié significativement le comportement au feu du composite, un vieillissement en immersion modifie quant à lui plusieurs paramètres étudiés lors d'un essai au cône calorimètre. En effet, sur la Figure 49 qui représente l'évolution du débit calorifique au cours du temps, on observe une augmentation significative du temps d'ignition. De ce fait, l'ensemble de la courbe est décalée vers les temps longs. De plus, on observe une légère diminution du premier pic de HRR attribuée à la

présence plus conséquente d'eau par rapport aux échantillons vieillis en humidité relative contrôlée.

6) Conclusions

L'objectif de cette partie était d'analyser l'influence du mode de vieillissement (immersion dans l'eau liquide/exposition à la vapeur) sur les propriétés du composite. Il a été remarqué qu'un vieillissement en immersion entrainait une augmentation conséquente de la reprise en eau du composite (7,4%) ce qui modifie à la fois les propriétés mécaniques mais aussi la réaction au feu du composite.

Ce vieillissement nous a permis de confirmer que le module de traction du composite était proportionnel à la teneur en eau de celui-ci. On observe également une augmentation de la déformation à la rupture en raison d'une plastification de la résine ainsi qu'une stagnation de la contrainte à la rupture attribuée à une dégradation des fibres associée à la fragilisation des parois cellulaires externes de celles-ci qui se déchirent facilement lors d'un essai de traction.

De même, un vieillissement en immersion a entrainé une modification de la réaction au feu avec principalement une augmentation de 18 secondes du temps d'ignition par rapport aux échantillons non vieillis ou vieillis à 70°C et 85%HR et donc un décalage de la courbe de débit calorifique vers les temps longs.

V. Conclusion générale

Ce chapitre avait premièrement pour but d'expliquer la diminution de propriétés mécaniques (contrainte et élongation à la rupture et module de traction) lorsqu'une postcuisson de 2 heures à 100, 120 ou 150°C était appliquée au composite non ignifugé (série Référence). L'impact de la post-cuisson sur les différents constituants du composite (fibres, matrice et interface) a été étudié et il a été mis en évidence qu'un endommagement des fibres est responsable de la chute drastique de la contrainte à la rupture des échantillons à 150°C.

Le second et principal objectif de ce chapitre était d'étudier l'influence d'un vieillissement sur les propriétés mécaniques et la réaction au feu de 3 séries de composites : Référence, Exolit et DOPO. Afin de comprendre l'influence du vieillissement, plusieurs paramètres ont été modifiés. Dans un premier temps, plusieurs vieillissements hygrothermiques ont été réalisés à température fixe de 70°C en faisant varier l'humidité relative dans l'enceinte de vieillissement afin de déterminer l'influence du taux d'humidité (50, 65 et 85%HR). L'influence de la température de vieillissement a ensuite été étudiée sur les séries Exolit et DOPO. L'influence de l'état d'hydratation initiale ainsi que la réversibilité du phénomène de reprise en eau a également été considérée. Enfin, le dernier paramètre étudié est le « type d'eau » utilisé lors du vieillissement (vapeur ou liquide). Pour cela, un vieillissement en immersion a été réalisé à 70°C sur la série Exolit.

Lors d'un vieillissement hygrothermique, la température de transition vitreuse varie en fonction de la compétition entre post-réticulation et plastification. Lorsque la reprise en eau est suffisamment importante (supérieur à 2%), la plastification prédomine au début de l'essai avec une diminution de la Tg qui stagne ensuite à cause de la compétition avec la post-réticulation. En effet, pour qu'il y ait post-réticulation, il faut avoir une mobilité moléculaire suffisante qui est apportée par la plastification. Lorsque la reprise en eau est suffisamment importante (2% ou plus), une augmentation de la déformation à la rupture est observée en raison d'une plastification de la résine ainsi qu'une augmentation de la contrainte à la rupture suite à une amélioration de la qualité de l'interface attribuée à un gonflement des fibres (frettage lors d'un essai de traction au niveau de l'interface). Les vieillissements hygrothermiques réalisés n'ont pas modifié la réaction au feu des différents composites.

La température n'a pas d'influence sur le taux de reprise en eau à l'équilibre lors d'un vieillissement hygrothermique mais joue sur la cinétique de reprise en eau en modifiant les coefficients de diffusion de l'eau dans le composite. Si la température est trop élevée, celleci peut endommager l'intégrité des fibres.

L'état d'hydratation initiale du composite n'a pas d'influence sur le seuil de reprise en eau à l'équilibre et la reprise en eau est bien un phénomène réversible.

Enfin, un vieillissement en immersion entraine une augmentation du seuil de reprise en eau par rapport à un vieillissement hygrothermique. Cette augmentation rapide de la reprise en eau favorise une plastification du composite ce qui diminue sa température de transition vitreuse et augmente la déformation à la rupture. Cependant, une trop grande reprise en eau entraine l'apparition de contraintes au sein des parois cellulaires externes des fibres qui vont se déchirer lors d'un essai de traction et annuler l'effet « bénéfique » du frettage sur la contrainte à la rupture. La réaction au feu est également impactée lorsque la reprise en eau est suffisamment élevée avec une augmentation significative du temps d'ignition ainsi qu'une légère diminution des pics de chaleur dégagée. En effet, l'évaporation de l'eau est un phénomène endothermique qui consomme de l'énergie et les molécules d'eau diluent les gaz combustibles. Le premier phénomène retarde l'échauffement du matériau et le second retarde le moment où la concentration critique de combustibles est atteinte en phase gazeuse déclenchant ainsi l'ignition.

Une grande tendance générale peut être tirée de ces différents vieillissements : les variations de propriétés (mécaniques ou feu) dépendent de la quantité d'eau présente dans le composite. La Figure 50 est une compilation de la totalité des variations relatives de modules dynamiques pour les vieillissements étudiés dans ce chapitre. On constate que lorsque la reprise en eau est faible (vieillissement hygrothermique à 50 et 65%HR), il est difficile de définir une tendance relative à l'évolution du module dynamique en raison d'une

compétition entre la plastification et la post-réticulation. Cependant, lorsque la reprise en eau est suffisamment élevée, le module dynamique longitudinal est directement proportionnel à la quantité d'eau présente dans le composite (Figure 51). Le module de traction est également impacté de la même façon.



Figure 50 : Evolution de la variation relative du module dynamique longitudinale en fonction de la reprise en eau – Compilation de toutes les conditions de vieillissement



Figure 51 : Evolution de la variation relative du module dynamique longitudinal en fonction de la reprise en eau – Vieillissement avec une humidité relative de 85%HR ou immersion à 70°C

Chapitre 4 : Influence d'une exposition au cône calorimètre sur les propriétés mécaniques résiduelles du composite

I.	Définition des objectifs	137
II.	Protocole expérimental	141
III.	Evolution des propriétés du composite après exposition au cône réduit – Echantillons vieillis	5
ou	non	143
1	.) Evolution de l'aspect, de la température et de la masse des échantillons	143
2	?) Evolution des propriétés mécaniques	146
3 é	B) Comparaison des propriétés mécaniques après variation de la distance cône réduit- chantillons (25mm ou 60mm)	151
IV.	Conclusion	154

Ce dernier chapitre aura pour but de traiter de l'influence d'une brève exposition au cône calorimètre sur les propriétés mécaniques résiduelles du composite. Les essais seront réalisés sur les 3 séries étudiées dans ce manuscrit (Référence, Exolit et DOPO) avant et après un vieillissement de 30 jours en immersion à 70°C.

I. Définition des objectifs

Les fibres naturelles sont désormais utilisées pour substituer les fibres synthétiques dans une optique d'écoconception. Dans ce manuscrit de thèse, les fibres synthétiques ont été substituées par des fibres de lin. Cependant, si les propriétés spécifiques des fibres de verre sont comparables aux propriétés spécifiques des fibres de lin, leur réaction au feu ne l'est pas du tout en raison de différences liées aux propriétés thermophysiques des fibres naturelles comme par exemple leur conductivité thermique ainsi que leur réaction au feu propre. La conductivité thermique des fibres naturelles est proche de celle des polymères et beaucoup plus faible que celle des fibres de verre limitant ainsi les transferts de chaleur [139]. Par ailleurs, lors d'un essai au cône calorimètre par exemple, les fibres de verre ne seront pas réellement impactées et seront présentes telles quelles dans le résidu final alors que les fibres de lin auront subi une pyrolyse. Ces dernières contribueront à la production de gaz inflammables et laisseront un résidu charbonné. Les groupes de recherche qui étudient l'intérêt de l'utilisation des fibres naturelles dans un composite sur la stabilité thermique et les performances au feu n'ont pas tous les mêmes conclusions. Dans un biocomposite à matrice d'amidon plastifié, Rudnik a montré que l'introduction de fibres de lin augmentait la stabilité thermique [140]. A l'inverse, Dorez *et al.* ont montré une diminution de la stabilité thermique ainsi qu'une diminution du temps d'ignition lors de l'ajout de fibres de lin dans du polybutylène succinate (PBS) [141]. L'incorporation de fibres naturelles entraînera une diminution de la chaleur dégagée (par rapport au polymère pur) lors d'une combustion de nombreux composites car l'énergie de combustion des fibres naturelles est plus faible que celle de la plupart des polymères [142]. Cependant, dans la plupart des cas, l'énergie libérée et le pic de débit calorifique de composites à fibres naturelles sont plus élevés que ceux de composites à fibres de verre.

Les propriétés mécaniques d'un composite sont drastiquement modifiées lors d'une exposition à un feu et leurs propriétés mécaniques résiduelles dépendent de l'importance des dégâts subis par le composite et plus particulièrement de l'épaisseur de la couche atteinte par les flammes. Burchill *et al.* ont analysé l'évolution de la perte de masse et la profondeur de dégradation d'un composite polyester ou vinylester/fibres de verre après des essais au cône calorimètre (différentes irradiances testées). Ils ont conclu que l'épaisseur de la couche dégradée évolue linéairement par rapport à la perte de masse et peut donc être prédite en fonction de l'évolution de la masse des échantillons [143]. Plus la dégradation est profonde et plus l'intégrité du composite sera réduite.

Gibson *et al.* ont eux modélisé les propriétés mécaniques résiduelles d'un composite après un feu. Le modèle thermodynamique qu'ils ont développé se divise en deux parties : la première prédit l'importance de la dégradation thermique (épaisseur du charbonnement par exemple) et la seconde prédit le comportement post-incendie via un modèle qui combine les propriétés du composite intact et celles du charbonnement. La partie expérimentale a été réalisée au cône calorimètre sur des composites polyesters ou vinyl esters/fibres de verre avec une irradiance comprise entre 25 et 100kW/m² et une exposition pouvant aller jusqu'à 30 minutes. Cette campagne d'essais a permis de prouver que la structure des composites exposés se divise bien en deux couches différentes et, pour un temps donné, que plus le flux de chaleur était important, plus l'épaisseur de la partie charbonnée des échantillons était importante. Cependant, le modèle reste approximatif car il ne peut réellement prédire l'épaisseur impactée par la dégradation thermique [144].

Même si un feu ne modifie pas l'intégrité ou l'aspect d'un composite, celui-ci peut quand même avoir subi des dégradations non observables à l'œil nu. Milke *et al.* ont eux tenté de prédire les conséquences d'un feu peu important sur des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre [145]. La combinaison des résultats analytiques et expérimentaux a permis de tirer plusieurs conclusions : (i) les phénomènes de dégradations thermiques et structuraux sont des phénomènes multidimensionnels, (ii) la fusion ou le charbonnement du composite entraine une concentration de contraintes dans le matériau et cause une rupture de celui-ci et (iii) l'apparition de fissures à la surface des échantillons

accélère la dégradation de l'échantillon. Cependant, les auteurs indiquent que ce modèle (et ses prédictions) ne sont peut-être pas applicables pour d'autres matériaux que ceux étudiés (composites thermodurcissables par exemple).

D'autres auteurs ont étudié l'impact de différents flux de chaleur radiants sur le comportement structurel de composites laminaires graphite/époxy. Chen *et al.* ont étudié la rupture de ces composites (20 plis graphite/époxy) lors d'une intense sollicitation thermique (0,232, 1,33 et 2,79kW/cm²) et mécanique. Ils ont observé une rupture des composites en moins de 60 secondes suite à l'apparition de zone brûlées et l'augmentation de la température des échantillons qui accélère la délamination [146]. Griffis *et al.* ont eux aussi étudié le comportement du même type de composite (24, 48 ou 96 plis graphite/époxy) soumis à une irradiation d'intensité nominale comprise entre 0,5 et 2,5kW/cm² générée par un laser à CO₂ [147]. Grâce à un modèle thermo-mécanique analytique, ils ont montré que la rupture du composite était gouvernée par deux phénomènes thermiques distincts en fonction de l'intensité du flux de chaleur. Lorsque le flux de chaleur est intense, la rupture sera dominée par à la perte de matière au sein du composite suite à une délamination (ablation de 26 plis pour une intensité 4,5kW/cm²) alors qu'à faible flux de chaleur, aucune délamination en survient et la rupture sera attribuée à la dégradation thermique du matériau attribuée à la diffusion thermique.

Benelfallah *et al.* ont eux aussi étudié l'impact d'une sollicitation thermo-mécanique sur les propriétés mécaniques résiduelles et la température de surface d'un composite époxy/fibres de carbones utilisé pour la fabrication de réservoirs à hydrogène sous pression [148]. Pour cela, ils ont mis en place un banc d'essai permettant de solliciter des échantillons en flexion 4 points lorsque ceux-ci sont exposés à un cône radiant. Des essais de traction jusqu'à rupture sont ensuite réalisé sur les échantillons sollicités. Ils ont constaté qu'une sollicitation mécanique couplée à une exposition à un flux de chaleur ne modifiait ni les propriétés thermiques des échantillons (pas de modification des températures de surface par rapport à des échantillons non sollicités) ni les propriétés mécaniques résiduelles déterminées lors d'un essai de traction en raison d'une relaxation rapide des contraintes dans les échantillons ainsi qu'une diminution de leur rigidité lorsque la température augmente suite au couplage thermo-mécanique.

Naughton et Fan ont mené plusieurs travaux de recherche sur l'influence d'une exposition au cône calorimètre sur les propriétés de composites à fibres naturelles. Ils ont tout d'abord caractérisé la résistance au feu d'un composite polyester renforcé par des fibres de chanvre en développant un banc d'essais appelé « essai au cône réduit » (réduit car il utilise une partie des constituants d'un cône calorimètre classique) permettant de prédire les performances à échelle réelle d'un matériau utilisé dans l'industrie de la construction [149]. Ce banc d'essais est composé du système d'irradiation du cône calorimètre (résistance chauffante à irradiance variable de 25 à 50kW/m²), d'un fluxmètre, d'un porte échantillon et de thermocouples (Type K) à différentes positions dans le composite. Ces essais ont permis de confirmer que les fibres de chanvre permettent de former une couche charbonnée thermiquement isolante et qu'une dégradation des propriétés mécaniques du composite survient à des températures relativement basses, ce qui s'explique par une décomposition de l'hémicellulose et de la lignine contenues dans les fibres naturelles. Une diminution progressive de la contrainte résiduelle au cours du temps a été observée lors d'une exposition au cône radiant (25kW/m²) avec un ratio (par rapport au matériau vierge) avoisinant les 0,6 au bout de 5 minutes d'exposition et 0,25 après 15 minutes d'exposition. Fan et Naughton ont également étudié les mécanismes de décomposition thermique des composite à fibres naturelles [150]. Le composite étudié était le même que dans leur étude précédente (matrice polyester renforcée par des fibres de chanvre). Les essais ont été réalisés sur le banc d'essais « cône réduit » à une irradiance de 25kW/m² en faisant varier le temps d'exposition. Ils ont observé une décoloration des surfaces exposées combinée avec une émission de fumées blanches suivie de l'apparition de bulles en surface de l'échantillon. Ces bulles, causées par la création de poches de gaz juste en dessous de la surface exposée, se composent des gaz de décomposition de la matrice polyester mais également de produits de décomposition des fibres de chanvre. Elles peuvent également contenir de la vapeur générée lors de l'évaporation de l'eau contenue dans les fibres en raison de leur caractère hydrophile. La décoloration de la surface de l'échantillon est principalement attribuée au changement de couleur de la paroi cellulaire des fibres naturelles qui deviennent oranges pâles (contre une couleur rouge initialement) ce qui suggère qu'elles ont subi des dégradations thermiques.

Par ailleurs, Oztekin *et al.* [83] ont mis en évidence l'influence de l'humidité sur l'ignifugation du polyétheréthercétone (PEEK) au cône calorimètre. Lorsque l'eau contenue dans le PEEK est libérée, cela conduit à la formation intensive de bulles qui changent les propriétés thermo-optiques et thermo-physiques du matériau.

Les échantillons étudiés dans cette thèse ont pour certains été vieillis et contiennent des quantités importantes d'eau. Au regard de la revue bibliographique précédente, nous pouvons nous interroger sur l'impact d'une brève exposition au cône calorimètre sur la production de bulles et sur les propriétés résiduelles du composite.

Nous avons également constaté dans le chapitre 3 qu'un vieillissement à 70°C (hygrothermique ou hydrothermique) entrainait une modification des propriétés mécaniques de plus en plus significative lorsque la reprise en eau des composites est importante. Il semblait donc intéressant d'étudier l'impact d'un vieillissement suivi d'une exposition au cône réduit sur les propriétés mécaniques résiduelles du composite.

II. Protocole expérimental

Un montage expérimental (Figure 1) a été mis en place en s'inspirant du banc d'essais utilisé par Naughton et Fan [149]. Nous l'appellerons « cône réduit » ou CR.



Figure 1 : Montage expérimental réalisé pour les « essais au cône réduit » (ECR)

Les échantillons utilisés sont des barreaux composites de 250x25x3mm³ similaires à ceux utilisés lors des essais de traction précédemment réalisés (Chapitre 3) et sont déposés sur et au centre du porte échantillon recouvert d'une feuille de papier aluminium afin d'avoir une surface bien plane. Les échantillons sont exposés au niveau de la partie centrale supérieure de l'éprouvette (sur une longueur de 10cm environs).

La distance entre le cône radiant et l'échantillon est fixée à 60mm. Une irradiance de 50kW/m² a été choisie et mesurée à l'aide d'un fluxmètre. Un pyromètre laser (modèle Optris CT laser LT) a permis de mesurer la variation de température de la zone centrale de l'éprouvette exposée au cône. Les données calorimétriques n'ont pas été enregistrées lors des essais car ceux-ci ne duraient pas assez longtemps. Les échantillons ont été pesés (balance Mettler-Toledo AT200, précise à 0,001g près) avant et après exposition afin de quantifier la masse perdue lors de l'essai.

3 séries d'échantillons ont été testées : la série « Référence » (sans retardateur de flamme), la série « Exolit » contenant 10% massique d'EXOLIT OP930 et la série « DOPO » contenant 14% massique de DOPO.

La distance entre le cône radiant et l'échantillon a également été réduite à 25mm en conservant une irradiance de 50kW/m² afin de forcer l'ignition. Aucune mesure de température n'a pu être effectuée car la distance cône/échantillon ne permettait pas l'utilisation du pyromètre. Seule la série Référence a été étudiée dans ce cas.

Pour chaque série, un temps de bullage a été déterminé lors d'un essai « classique » au cône calorimètre. Ce temps de bullage appelé t_b correspond au temps à partir duquel une apparition de bulles à la surface des échantillons peut être observée et correspond également au temps de bullage des barreaux utilisés. 2 barreaux de chaque série ont ensuite

été exposés à 4 temps d'exposition différents (t_{b-5s} , t_b , t_{b+5s} et t_{b+10s}) afin d'observer si le bullage avait une influence sur l'évolution de la température en surface de l'échantillon ou non. Les temps d'exposition de chaque série ont été regroupés dans le Tableau 1.

Série/temps d'exposition (s)	t _{b-5s}	t _b	t _{b+5s}	t _{b+10s}
Référence	12	17	22	27
Exolit	11	16	21	26
DOPO	7	12	17	22

Tableau 1 : Temps d'exposition au cône réduit des différentes séries testées

Suite à l'exposition des échantillons au cône réduit, des tests de traction uni-axiale ont été réalisés dans les conditions précédemment décrites dans ce manuscrit (voir Chapitre 2, paragraphe III. 5) pour le protocole en détails). Entre les essais au cône réduit et les essais mécaniques les échantillons étaient stockés dans une salle régulée en température à 23°C.

Le chapitre 3 a permis de déterminer l'influence des différents paramètres de vieillissement (humidité relative et température ou type de vieillissement) sur les propriétés des différentes séries étudiées (Référence, Exolit ou DOPO). Il a été montré que les propriétés mécaniques du composite sont principalement influencées par la quantité d'eau présente dans le composite. Or, la plus forte reprise en eau a été observée lors du vieillissement en immersion à 70°C de la série Exolit. C'est pour cette raison qu'un vieillissement de 30 jours à 70°C dans de l'eau déionisée a été réalisé sur les séries Référence, Exolit et DOPO (Figure 2). Ces échantillons ont ensuite subi une exposition au cône réduit selon les mêmes conditions opératoires que les échantillons non vieillis et une campagne d'essais de traction a également été réalisée sur ces échantillons non vieillis, les temps d'exposition au cône réduit n'ont pas été modifiés même si la présence d'eau modifie légèrement (1-2 secondes) le temps de bullage.



Figure 2 : Echantillons avant vieillissement (NV) et après immersion de 30 jours à 70°C a) Série Référence b) Série Exolit c) Série DOPO
III. Evolution des propriétés du composite après exposition au cône réduit – Echantillons vieillis ou non

Un vieillissement en immersion à 70°C de 30 jours a été réalisé sur les 3 séries d'échantillons étudiés (Référence, Exolit et DOPO). Les échantillons ont atteint au bout de 30 jours un seuil de saturation de 7,4% pour les séries Référence et Exolit et un seuil de saturation de 10,7% pour la série DOPO. Comme pour les vieillissements hygrothermiques réalisés dans le chapitre 3, les séries Référence et Exolit présentent une reprise en eau quasi-identique alors qu'une reprise en eau plus importante est observée pour la série DOPO suite à la forte plastification de la résine par cette molécule phosphorée. Le vieillissement a également entrainé un éclaircissement de la couleur des échantillons par rapport aux échantillons de départ (Figure 2).



1) Evolution de l'aspect, de la température et de la masse des échantillons

Figure 3 : Echantillons après exposition (Ref = aucune exposition) a) série Référence b) série Exolit c) Série DOPO



Figure 4 : Echantillons vieillis en immersion à 70°C après exposition (Ref = aucune exposition) a) série Référence b) série Exolit c) Série DOPO

Les Figures 3 et 4 sont des photographies des échantillons suite à l'exposition au cône réduit aux divers temps d'exposition (t_b, t_{b-5s}, t_{b+5s} et t_{b+10s}) pour des échantillons respectivement non vieillis et vieillis. Quel que soit l'état de vieillissement, on constate, que, plus le temps d'exposition est élevé, plus la décoloration en surface des échantillons est prononcée. Fan et Naughton avaient également observé ce phénomène sur un composite polyester-fibre de chanvre qu'ils avaient attribué à un changement de couleur de la paroi cellulaire des fibres et à une dégradation de la résine en surface. Cette décoloration commence au niveau des extrémités (gauche et droite) de l'échantillon (zone ou les fibres sont les plus exposées suite à la découpe des échantillons à la scie à ruban) pour tb-5s et se propage vers le centre de l'éprouvette lorsque le temps d'exposition augmente. En effet, plus le temps d'exposition augmente et plus la température de la face exposée augmente elle aussi.

La Figure 5 représente l'évolution de la température de la face exposée en fonction du temps d'exposition avant et après vieillissement pour les 3 séries étudiées. Le premier constat sur cette figure est qu'il n'y a pas de rupture de pente au moment du bullage pour les échantillons vieillis ou non ce qui signifie que le bullage n'a pas entrainé de modification de la vitesse de chauffe des échantillons contrairement à ce qui avait été observé par Oztekin et al. [12]. Ensuite, on constate que les cinétiques d'échauffement des échantillons non vieillis sont proches même si la série Référence s'échauffe légèrement plus lentement (la température atteint 381°C après 26 secondes d'exposition pour un échantillon Exolit alors qu'elle est de 367°C après 27 secondes pour Référence et 340°C après 22 secondes pour DOPO). Le vieillissement en immersion des 3 séries a entrainé une diminution de la vitesse d'échauffement de la face exposée. De ce fait l'écart de température entre un échantillon vieilli et un échantillon non vieilli est de plus en plus important lorsque le temps d'exposition augmente en raison de la présence d'eau (Tableau 2). En effet, l'évaporation de l'eau est un phénomène endothermique qui va consommer une partie de la chaleur reçue et par conséquent, moins d'énergie est disponible pour chauffer le composite. Cette évaporation de l'eau contenue dans les échantillons est également confirmée par la Figure 6 qui représente l'évolution de la perte de masse relative (%) après les différentes expositions au cône réduit avant et après vieillissement des échantillons. On note que, suite à l'exposition, les échantillons non vieillis subissent une variation de masse d'environ 0.5%. Cette variation représente environ 25% de l'eau contenue dans les échantillons. En effet, un stockage à 23°C et 50%HR entraine un taux d'eau à l'équilibre quasi - similaire pour les trois séries (1,91 ± 0,14% pour Référence, 1,92 ± 0,07% pour Exolit et 1,82 ± 0,11% pour le DOPO). On peut estimer que l'exposition au cône réduit n'est pas suffisamment longue pour évaporer toute l'eau contenue dans le composite. A la suite du vieillissement en immersion, les séries Référence, Exolit et DOPO ont absorbé respectivement 7,4, 7,4 et 10,4% d'eau. Après les essais au cône réduit, on observe une variation de masse des échantillons vieillis avoisinant les 2% à T_{b+10s} pour les 3 séries (4 fois plus que pour les échantillons non vieillis) ce qui correspond également à environ 25% de l'eau contenu dans les échantillons. La température de surface des échantillons, tout comme celle au cœur du matériau, est inférieure à 400°C ce qui signifie que la température de pyrolyse de la résine est à peine atteinte et confirme que la perte de masse est uniquement due à l'eau. Il semblerait également, pour les échantillons vieillis comme pour ceux non vieillis, qu'il y ait une légère accélération de la perte de masse après le bullage puisqu'on observe un changement de pente (Figure 6) confirmée par les essais de traction.



Figure 5 : Evolution de la température de la face exposée (°C) en fonction du temps d'exposition (s) avant et après vieillissement pour Référence, Exolit et DOPO, NV : Non Vieilli

	t _{b-5s}	t _b	t _{b+5s}	t _{b+10s}	NV	V
Référence	31	36	45	70	6,6	4,0
Exolit	43	65	76	86	5,5	4,5
DOPO	43	50	57	71	6,1	5,3





Figure 6 : Evolution de la masse des échantillons (%) en fonction du temps d'exposition au cône réduit (s) avant et après vieillissement pour les différentes séries étudiées (Référence, Exolit et DOPO), NV : Non Vieilli

2) Evolution des propriétés mécaniques

Suite aux campagnes d'essais de traction réalisés après exposition des échantillons (vieillis ou non) au cône réduit, le taux d'élongation à la rupture relative (Figure 7), le taux de contrainte à la rupture relative (Figure 8) ainsi que le taux de module de traction relatif déterminé entre 0,05 et 0,25% et entre 0,5 et 0,8% de déformation (Figure 9) ont été déterminés en fonction du temps d'exposition. Toutes les valeurs sont relatives à l'échantillon de référence non vieilli et les valeurs non normalisées des échantillons non vieillis (contrainte, déformation et modules) sont regroupées dans le Tableau 3. La variabilité des valeurs obtenues est relativement importante lors de la détermination de l'allongement et des différents modules mais reste acceptable pour la contrainte maximale.

		t ₀	t _{b-5s}	t _b	t _{b+5s}	t _{b+10s}
Référence	Contrainte à la rupture (MPa)	220	197	161	121	95
	Déformation maximale (%)	1.49	1.30	1.14	0.86	0.76
	Module (GPa) (0.05-0.25%/0.5-0.8%)	18.1/12.7	18.0/13.1	17.0/13.1	16.9/12.2	20.2/12.1
Exolit	Contrainte à la rupture (MPa)	223	193	187	133	81
	Déformation maximale (%)	1.40	1.29	1.27	0.94	0.91
	Module (GPa) (0.05-0.25%/0.5-0.8%)	18.4/14.4	18.5/13.1	17.2/13.3	18.9/13.1	14.7/12.7
DOPO	Contrainte à la rupture (MPa)	235	232	203	175	106
	Déformation maximale (%)	1.43	1.38	1.31	1.04	0.71
	Module (GPa) (0.05-0.25%/0.5-0.8%)	18.7/14.4	22.3/13.1	17.6/13.3	19.9/13.1	21.0/11.0

 Tableau 3: Contrainte à la rupture (%), Déformation maximale (%) et module (GPa) sur différentes plages de déformation

 (0.05-0.25% et 0.5-0.8%) pour les série Référence, Exolit et DOPO aux différents temps d'exposition – Echantillon non

 vieillis

Sur la figure 7 on constate que le taux d'élongation à la rupture relative diminue lorsque le temps d'exposition à la source radiative augmente et ce quelle que soit la série testée. Ceci reflète l'effet d'endommagement de l'irradiation thermique. Par ailleurs, il semble que la diminution du taux d'élongation à la rupture relative des échantillons vieillis soit inférieure à celle des échantillons non vieillis pour quasiment toutes les séries étudiées. Ce phénomène avait été observé dans le Chapitre lors du vieillissement en immersion à 70°C de la série Exolit et était attribué à la plastification de la résine associée à l'eau absorbée lors du vieillissement. Comme seulement 2% de l'eau absorbée a été éliminée lors de l'exposition au cône réduit, la résine vieillie reste plastifiée et son allongement à la rupture est supérieur à celui d'un échantillon non vieilli. Un comportement inverse et anormal pour les points à

t_{b+10s} de la série Exolit a été observé avec une diminution du taux d'élongation à la rupture relative supérieure pour les échantillons vieillis. Ce comportement n'a malheureusement pas pu être expliqué. La diminution du taux d'allongement à rupture relative semble exacerbée lorsque le temps d'exposition est égal ou supérieur au temps de bullage, comme le montre le changement de pente matérialisé par les flèches orange. Ceci pourrait être expliqué par les défauts qu'induit le bullage sur lesquels s'initie une rupture prématurée.



Figure 7 : Evolution du taux d'élongation à la rupture relative à l'échantillon de référence non vieilli (%) en fonction du temps d'exposition (s) avant et après vieillissement pour les séries Référence, Exolit et DOPO, NV : Non Vieilli



Figure 8 : Evolution du taux de contrainte à la rupture relative à l'échantillon de référence non vieilli (%) en fonction du temps d'exposition (s) avant et après vieillissement pour Référence, Exolit et DOPO, NV : Non Vieilli

Sur la figure 8 qui représente l'évolution du taux de contrainte à la rupture relative en fonction du temps d'exposition, on constate qu'il n'y a pas de différence significative entre les échantillons vieillis et non vieillis quel que soit le temps d'exposition ou la série étudiée. Ces résultats sont en adéquation avec les résultats obtenus dans le chapitre 3 où un vieillissement hydrothermique avait été étudié en détails sur la série Exolit. En effet, si le gonflement des fibres suite à une absorption d'eau entrainait une augmentation de la contrainte lors d'un vieillissement hygrothermique via un effet de friction à l'interface fibrematrice, ici, ce phénomène pourrait être masqué par une dégradation des fibres lors du vieillissement hydrothermique et on observerait alors un taux de contrainte à la rupture relative équivalente à la valeur de référence en raison de l'antagonisme de ces deux phénomènes. On note cependant un maintien de la contrainte à la rupture spécifiquement pour la série DOPO vieilli à t_{b+10s} en comparaison aux échantillons non vieillis au même temps d'exposition. Ce phénomène pourrait être associé à la forte plastification de la résine du composite DOPO. Cependant, il est difficile de conclure sur le véritable impact du vieillissement car les échantillons n'ont pas exactement subi le même essai au cône réduit. En effet, puisque la température en surface des échantillons DOPO n'était pas identique pour les échantillons vieillis et non vieillis, on ne peut pas savoir si les barreaux testés ont subi le même type de dégradation.

Il semblerait, sur les figures 7 et 8, que la diminution des propriétés (élongation ou contrainte) soit plus rapide lorsque le temps d'exposition au cône réduit est supérieur au temps de bullage (12 secondes pour DOPO, 16 secondes pour Exolit et 17 secondes pour Référence). Ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation du nombre de bulles en surface lorsque le temps d'exposition augmente, bulles qui deviendraient des amorces possibles de rupture lors d'un essai de traction. Cependant, si on trace l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la perte de masse, on constate une décroissance linéaire que les échantillons soient vieillis ou non (Figure 9a). Ce phénomène est également observé pour l'élongation à la rupture normalisée (Figure 9b) lorsque les échantillons ne sont pas vieillis mais il est moins évident après vieillissement. Ceci confirmerait bien que la perte de masse est accélérée après bullage, phénomène observé légèrement sur la Figure 6. Naugthon et al. ont également observé une diminution progressive du taux de contrainte résiduelle lorsque le temps d'exposition au cône augmente sur un composite polyester renforcé par des fibres de chanvre mais aucune corrélation avec les temps de bullage n'a été effectué puisque leurs essais ne prenaient pas en compte ce paramètre [149]. Le fait le plus remarquable mis en évidence sur les Figures 9a) et 9b) est que la chute des propriétés (élongation et contrainte à rupture) avec la perte de masse est beaucoup plus lente pour les échantillons vieillis. Dans ces échantillons, la perte de masse est essentiellement due au dégagement de vapeur d'eau. Ce phénomène serait donc moins pénalisant pour les propriétés mécaniques que la dégradation thermique du biocomposite.



Figure 9 : Evolution du taux de contrainte à la rupture relatif a) et du taux d'élongation à la rupture relatif b) en fonction de la perte de masse des échantillons (%) – NV : Non Vieilli

L'évolution du taux de module de traction relatif a été déterminée dans 2 plages de déformation différentes et les valeurs sont relatives à l'échantillon de référence (Figure 10). On peut penser que la forte dépendance du module à la déformation dans ces intervalles rend sa mesure peu fiable, ce d'autant qu'un vieillissement hydrothermique associé à une exposition thermique rend le matériau hétérogène ce qui favorise encore la dispersion des mesures.

Sur la Figure 10, deux tendances différentes semblent apparaître lorsqu'on observe le taux de module de traction relatif stabilisé entre 0.5 et 0.8% de déformation. Premièrement, lorsque le temps d'exposition est inférieur au temps de bullage, le taux de module de traction relatif varie peu. Cette variation est cependant différente si le composite est

ignifugé ou non : diminution du module pour les séries Exolit et DOPO et augmentation pour la série Référence. Ensuite, lorsque le temps d'exposition est supérieur à t_b, on observe un comportement différent pour les échantillons vieillis et non vieillis. Le taux de module de traction relatif des échantillons vieillis augmente proportionnellement au temps d'exposition et donc à la perte de masse alors que celui des échantillons non vieillis diminue quelle que soit la série étudiée (perte de masse inférieure à 0.5%). Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ces différents phénomènes. L'augmentation du module pourrait s'expliquer par une rigidification des fibres endommagées après vieillissement lors de l'exposition à une source de chaleur ou alors par une évaporation de l'eau qui plastifiait la matrice.

Il est à noter que la diminution du taux de module relatif des échantillons non vieillis est plus faible pour la Référence (5%) que pour les formulations contenant les retardateurs de flamme (20 et 23% respectivement pour Exolit et DOPO). L'augmentation du taux de module relatif des échantillons vieillis est plus marquée pour les séries Référence et Exolit (25 et 22% respectivement) que pour la série DOPO (13%). On constate aussi que le module de traction initial des échantillons vieillis est plus faible que celui des échantillons non vieillis.





Figure 10: Evolution du taux de module de traction relatif par rapport à un échantillon de référence non vieilli (%) déterminé entre 0.05-0.25% et 0.5-0.8% de déformation en fonction du temps d'exposition (s) avant et après vieillissement pour a) Référence, b) Exolit et c) DOPO, NV : Non Vieilli

 Comparaison des propriétés mécaniques après variation de la distance cône réduit-échantillons (25mm ou 60mm)

L'influence de la distance cône-échantillon a été étudiée en gardant constant le flux de chaleur incident (50kW/m²). Cette étude s'est limitée à la série Référence. Par ailleurs, seules l'évolution des propriétés mécaniques a été analysée. L'acquisition des températures n'a pas été possible car, lorsque la distance cône-échantillon est de 25mm, l'angle entre le pyromètre laser et la surface de l'échantillon est très faible ce qui fausse les mesures.

Lorsque la distance échantillons/cône radiant est réduite, le temps de bullage ne varie pas. Cependant, les gaz combustibles générés lors de l'exposition au cône radiant s'évacuent plus difficilement à 25mm qu'à 60mm pour des raisons liées à l'écoulement des fluides. On atteint alors plus rapidement la concentration critique permettant une inflammation des échantillons et celle-ci survient 27 secondes (T_{b+10s}) après le début de l'exposition des échantillons au cône radiant. Les flammes ont été éteintes en quelques secondes afin de limiter le charbonnement de l'éprouvette et de pouvoir mesurer ses propriétés mécaniques résiduelles.

Ainsi la figure 11 représente l'évolution du taux de l'élongation à la rupture relative en fonction du temps d'exposition aux 2 distances étudiées (25 et 60mm), la figure 12 représente l'évolution du taux de contrainte à la rupture relative en fonction du temps d'exposition aux 2 distances étudiées et la figure 13 représente l'évolution du taux module relatif selon la norme entre 0,05 et 0,25% de déformation en fonction du temps d'exposition aux 2 distances étudiées. Le module stabilisé n'a pas pu être déterminé lorsque la distance

échantillon-cône était de 25mm car l'élongation à la rupture (réelle) des échantillons lorsque le temps d'exposition est supérieur à t_b est inférieure à 0,8%.



Figure 11 : Evolution du taux déformation à la rupture relative à un échantillon de référence non vieilli (%) en fonction du temps d'exposition (s) à 25mm et 60mm (distance cône réduit/échantillon) pour la série Référence Non Vieilli

On constate sur la figure 11 que lorsque la distance échantillon-cône est réduite à 25mm, la diminution du taux d'élongation à la rupture relative est plus importante que celle constatée lorsque la distance est de 60mm.

Le même comportement est observé sur la figure 12. On remarque que la diminution de du taux de contrainte relative est plus prononcée à 25mm. Une hypothèse permettant d'expliquer ces résultats serait que, même si on se place à irradiance constante, la faible distance pourrait provoquer une élévation plus rapide de la température en surface ce qui accélèrerait la dégradation du composite. Il se pourrait que l'irradiance reçue soit la même mais que les conditions de convection à la surface des échantillons soient modifiées. Ainsi, s'il y a plus de convection à 60mm, alors l'échantillon pourrait s'échauffer moins rapidement, retardant ainsi les répercussions sur les propriétés mécaniques. Cette hypothèse nécessiterait de refaire cette campagne d'essais en utilisant une caméra thermique qui permettrait de mesurer les champs de température à la surface des échantillons.



Figure 12 : Evolution du taux de contrainte à la rupture relative (%) en fonction du temps d'exposition (s) à 25mm et 60mm (distance cône réduit-échantillon) pour la série Référence

Enfin, lorsqu'on observe l'évolution du taux de module de traction relatif entre 0,05 et 0,25% de déformation (Figure 13), on constate que le module à 25mm et 60mm reste quasiconstant jusqu'à T_{b+5s} car seules les fibres en surface sont impactées. Cependant, à 25mm, il chute de 15% à T_{b+10s} alors qu'il augmente à 60mm. Le premier phénomène pourrait être expliqué par l'inflammation de l'échantillon engendrant un endommagement de la structure du composite en elle-même alors que le second pourrait s'expliquer par une rigidification des fibres endommagées lors de l'exposition à une source de chaleur ou alors par une évaporation de l'eau qui plastifiait la matrice.



Figure 13 : Evolution du module de traction (%) entre 0.05 et 0.25% de déformation en fonction du temps d'exposition (s) à 25mm et 60mm (distance cône réduit/échantillon) pour la série Référence

IV. Conclusion

Le but de ce chapitre était d'évaluer l'influence d'une exposition au cône calorimètre (simulant une exposition brève à un incendie) sur les propriétés mécaniques résiduelles des différents composites étudiés. Les temps d'exposition ont été choisis en fonction du temps de bullage des échantillons car la littérature indiquait que le bullage pouvait modifier le comportement au feu d'un composite. Trois séries de composites ont été étudiées afin de déterminer si des matériaux ignifugés restaient plus intègres suite à une exposition au feu. Un vieillissement en immersion à 70°C a été réalisé afin de déterminer si l'eau absorbée lors du vieillissement pouvait entraîner une modification de cette résistance résiduelle après les essais au cône réduit.

Globalement, il a été observé une décoloration de la surface des échantillons exposés en raison d'un changement de couleur de la paroi cellulaire des fibres naturelles. La température de la face exposée augmente avec le temps d'exposition pour les échantillons vieillis et non vieillis mais l'évaporation de l'eau contenue dans les échantillons vieillis limite cette augmentation. La perte de masse associée à l'exposition au cône est environ 4 fois supérieure pour les échantillons vieillis. Dans les 2 cas (vieilli et non vieilli), la perte de masse représente environ 25% de la quantité d'eau initialement contenue dans le composite avant les essais au cône. Ces observations ne différaient pas selon le composite étudié (Référence, Exolit ou DOPO) indiquant que l'ignifugation du composite n'a pas modifié ces paramètres. La décoloration, la température de la face supérieure ainsi que la perte de masse sont des paramètres dépendant du temps d'exposition plutôt que du matériau exposé.

Cependant, si on observe les propriétés mécaniques résiduelles, on observe des différences en fonction de la série étudiée. En effet, il semble que les échantillons ignifugés soient davantage affectés par l'exposition au cône réduit puisqu'on observe une diminution des propriétés, notamment du taux de module relatif, plus importante pour les échantillons ignifugés. Cette diminution est également plus importante lorsque les échantillons sont ignifugés avec du DOPO qu'avec de l'EXOLIT OP 930. Une tendance générale peut quand même être observée après analyse des résultats. Le taux de contrainte à la rupture relative diminue progressivement lorsque le temps d'exposition augmente et il semblerait qu'il y ait une accélération de cette diminution lorsque le temps d'exposition est supérieur à t_b. Similairement, on observe une diminution du taux d'élongation à rupture relative sans modification de tendance lors d'une exposition supérieure à t_b. Néanmoins, l'élongation à la rupture des échantillons vieillis est supérieure à celle des échantillons non vieillis en raison d'une plastification de la résine par l'eau absorbée.

Enfin la diminution de la distance cône/échantillon à irradiance constante a entrainé une diminution plus importante des taux de contrainte à la rupture relative et d'élongation à la rupture relative ainsi qu'une inflammation des échantillons à T_{b+10s} . Ces différences pourraient être associées à des modifications des phénomènes convectifs au-dessus de l'échantillon. Des essais supplémentaires en utilisant une caméra thermique permettraient

de déterminer les différents phénomènes responsables de l'élévation de la température des échantillons (et donc de leur potentielle dégradation) et ainsi comprendre pourquoi il y a une différence de comportement lorsque la distance échantillon/cône radiant diminue.

Conclusions et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était répondre à la question « quelle est la durabilité de matériaux composites ignifugés et renforcés par des fibres naturelles ? ». Plus précisément, quelles seraient les conséquences d'un vieillissement accéléré en présence d'eau (vieillissement hygrothermique ou vieillissement hydrothermique) de ces nouveaux matériaux sur leurs propriétés mécaniques et leur réaction au feu ?

Une seconde étude, axée elle aussi sur la durabilité de ces matériaux, répondait à une seconde problématique : dans quel mesure un composite ignifugé et vieilli conserve-t-il ses propriétés mécaniques suite à une dégradation au feu ? Ceci a fait l'objet d'une étude complémentaire qui concerne l'influence d'une exposition au cône calorimètre sur les propriétés mécaniques résiduelles d'un biocomposite vieilli ou non.

Les travaux réalisés ont porté sur un composite à matrice époxy renforcé à 30% en volume par un tissus quasi-unidirectionnel de fibres de lin mis en forme par infusion sous vide. Sur la base des travaux de la littérature, deux retardateurs de flamme phosphorés ont été sélectionnés pour ignifuger ce composite : un phosphinate d'aluminium (Exolit) et un phosphinate cyclique (DOPO). Trois séries de composites (Référence, Exolit et DOPO) ont ainsi été étudiées afin de répondre aux problématiques sus-mentionnées. Plusieurs campagnes d'essais de vieillissement ont été menées à différentes températures et différentes humidités relatives afin de déterminer l'influence de la reprise en eau lors d'un vieillissement sur les propriétés mécaniques et sur la réaction au feu des composites.

Une première campagne d'essais préliminaires a permis d'étudier l'influence des conditions de post-cuisson sur les propriétés mécaniques du composite Référence. Trois températures (100, 120 et 150°C) ont ainsi été testées pour une durée de post-cuisson fixée à 2h. Plus la température de post-cuisson est élevée, plus la température de transition vitreuse et le taux de réticulation augmentent mais on observe également une dégradation progressive des propriétés mécaniques du composite lorsque la température de post-cuisson augmente et tout particulièrement à 150°C. L'impact de la post-cuisson sur les différents constituants du composite (fibres, matrice et interface) a été étudié et il a été mis en évidence qu'un endommagement des fibres était principalement responsable de la chute drastique de la contrainte à la rupture des échantillons à 150°C. En raison de la détérioration des propriétés mécaniques, il a ainsi été décidé de ne plus effectuer de post-cuisson dans la suite du travail.

Afin d'étudier l'influence d'un vieillissement sur les propriétés mécaniques et la réaction au feu de 3 séries de composites (Référence, Exolit et DOPO), plusieurs paramètres ont été modifiés (humidité relative, température, immersion). Lors d'un vieillissement hygrothermique à 70°C et lorsque la reprise en eau est suffisamment importante (supérieure à 2%), la plastification prédomine au début de l'essai avec une diminution de la Tg qui stagne ensuite grâce à une compétition avec la post-réticulation. La déformation à la rupture

augmente suite à une plastification de la résine tout comme la contrainte à la rupture en raison d'une amélioration de la qualité de l'interface attribuée à un gonflement des fibres (frettage lors d'un essai de traction au niveau de l'interface). Les vieillissements hygrothermiques réalisés n'ont pas révélé de modification significative de la réaction au feu des différents composites. La température n'a pas d'influence sur le taux de reprise en eau à l'équilibre lors d'un vieillissement hygrothermique mais joue un rôle sur la cinétique de reprise en eau en modifiant les coefficients de diffusion de l'eau dans le composite. Par ailleurs elle peut endommager l'intégrité des fibres si elle est trop élevée. L'état d'hydratation initial du composite n'a pas d'influence sur le seuil de reprise en eau à l'équilibre. Enfin, il a été montré qu'un vieillissement en immersion conduisait à une absorption d'eau beaucoup plus importante qu'en atmosphère humide. Ceci favorise la plastification du composite diminuant ainsi sa température de transition vitreuse et augmentant sa déformation à la rupture. Une reprise en eau importante va également fragiliser les parois cellulaires externes des fibres naturelles qui se déchireront lors d'un essai de traction. La réaction au feu est également impactée lorsque la reprise en eau est suffisamment élevée avec une augmentation significative du temps d'ignition ce qui va décaler l'ensemble de la courbe de débit calorifique vers les temps longs et retarder ainsi la dégradation.

Une tendance générale forte peut être tirée de ces différents vieillissements : les variations de propriétés (mécaniques ou feu) dépendent de la quantité d'eau présente dans le composite. Lorsque la reprise en eau est suffisamment élevée, le module dynamique longitudinal (ou le module de traction) est directement proportionnel à la quantité d'eau présente dans le composite.

Le dernier chapitre de ce manuscrit a permis de répondre à la seconde problématique en évaluant l'influence d'une exposition brève au cône calorimètre sur les propriétés mécaniques résiduelles des différents composites étudiés (vieillis ou non). Une décoloration des échantillons a été observée au cours de l'exposition. Par ailleurs, il a été montré que la température de la face supérieure ainsi que la perte de masse des échantillons variaient différemment avec le temps d'exposition selon que les matériaux étaient vieillis ou non. La perte de masse est plus forte pour les composites vieillis. Ceci a été attribué à la libération plus importante de vapeur d'eau qui ralentirait l'échauffement du composite (effet endothermique). S'agissant des propriétés mécaniques résiduelles, une tendance générale peut être dégagée après analyse des résultats. La contrainte à la rupture diminue progressivement lorsque le temps d'exposition augmente et il semblerait qu'il y ait une accélération de cette diminution lorsque le temps d'exposition est supérieur au temps de bullage. La diminution de la contrainte à la rupture n'est cependant pas modifiée après un vieillissement en immersion à 70°C. En outre, il semble que la présence d'un retardateur de flamme dans le composite modifie l'évolution des propriétés mécaniques résiduelles. En effet, il semble que les échantillons ignifugés soient moins résistants (mécaniquement) suite à l'exposition au cône réduit puisqu'on observe une diminution de ces propriétés et notamment du module plus importante pour ces échantillons.

Les perspectives de ces travaux de thèse sont nombreuses. Puisque la durabilité des composites est impactée par la quantité d'eau que ceux-ci absorbent lors du vieillissement, il serait intéressant de développer une méthode permettant d'hydrophobiser le composite, soit en protégeant les fibres soit en hydrophobisant le composite dans son ensemble (utilisation d'un revêtement par exemple). Il s'agirait alors d'étudier la durabilité de ce revêtement (dégradation hydrique, tenue au feu). De plus, dans la mesure où la qualité de l'interface des différents composites était très faible, l'impact de la post-cuisson, du vieillissement ou du flux de chaleur sur l'interface n'a guère pu être étudié. Il serait intéressant de mener le même type d'études sur des composites dont les propriétés dépendent d'une interface de bonne qualité. Une partie modélisation de l'effet de frettage et de plastification de la matrice lors de la reprise en eau (couplage multiphysique diffusion/comportement mécanique) pourrait également être réalisée et mettrait sans doute en avant l'impossibilité de traiter efficacement l'interface compte tenu des contraintes locales sans doute extrêmes lors du gonflement ou du séchage du composite. Enfin, une autre intéressante perspective serait d'étudier le vieillissement de matériaux encore plus écologique en substituant la résine DGEBA utilisée par une résine époxybiosourcée. Il faudrait alors développer une résine époxy adaptée à l'utilisation des fibres naturelles pouvant être mise en forme à basse température (idéalement à température ambiante) tout en ayant des propriétés mécaniques comparables aux résines époxy pétrosourcées.

Références

- [1] Grand View Research. Epoxy Resin Market Analysis By Application (Paints & Coatings, Wind Turbine, Composites, Construction, Electrical & Electronics, Adhesives) And Segment Forecasts To 2024. Report ID : 978-1-68038-171-9: 2016.
- [2] Holbery J, Houston D. Natural-fibre-reinforced polymer composites in automotive applications. J Miner Met Mater Soc 2006;58:80–6.
- [3] Nguyen TH. Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre. Thèse 2013.
- [4] Barrère C, Dal Maso F. Résine époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. Rev l'ilstitut Français Du Pétrole 1997;52:317–35.
- [5] Bardonnet P. Résines époxydes (EP)-Composants et propriétés. Tech l'Ingénieur 1992;A3465:1–15.
- [6] Fache M, Montérémal C, Boutevin B, Caillol S. Amine hardeners and epoxy cross-linker from aromatic renewable resources. Eur Polym J 2015;73:344–62. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.10.032.
- [7] Garcia FG, Soares BG, Pita VJRR, Sánchez R, Rieumont J. Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. J Appl Polym Sci 2007;106:2047–55. doi:10.1002/app.24895.
- [8] Nguyen AV. Matériaux composites à renfort végétal pour l'amélioration des performances de systèmes robotiques. Thèse 2015.
- Bos HL, Müssig J, van den Oever MJA. Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds. Compos Part A Appl Sci Manuf 2006;37:1591–604.
 doi:10.1016/j.compositesa.2005.10.011.
- Baley C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. Tech L'ingénieur 2013;AM 5130 V2:1–17.
- [11] Lewin M, Pearce EM. Handbook of fiber Chemistry. 1998.
- [12] Müssig J, Haag K. The use of flax fibres as reinforcements in composites. Biofiber Reinf. Compos. Mater., 2015, p. 35–85. doi:10.1533/9781782421276.1.35.
- Planetoscope. Statistiques : Production mondiale de fibre de lin.
 http://www.planetoscope.com/matieres-premieres/1311-production-mondiale-de-fibre-de-lin.html (accessed October 21, 2014).
- [14] Ernst & Young International. Etat des lieux des secteurs du lin et du chanvre de taille modeste.
 Eval. l'organisation commune marché dans le Sect. du lin du chanvre DG Agric., 2005, p. 4–31.
- [15] Berthereau A, Dallies E. Fibres de verre de renforcement. Tech L'ingénieur 2008;A 2110:1–15.
- [16] Baley C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. Tech L'ingénieur 2004;N 2 220:1–12.
- [17] Catalogue FRD : Fibres et renforts végétaux pour solution composites.

- [18] Heijenrath R, Peijs T. Natural-fibre-mat-reinforced thermoplastic composites based on flax fibres and polypropylene. Adv Compos Lett 1996;5:81–5.
- [19] Technologies / Mode of action http://www.cefic-efra.com/index.php/mode-of-action (accessed October 16, 2014).
- [20] Shaw SD, Blum A, Weber R, Kannan K, Rich D, Lucas D, *et al.* Halogenated Flame Retardants : Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks ? Rev Environ Health 2010;25:261–35.
- [21] Bao C, Guo Y, Yuan B, Hu Y, Song L. Functionalized graphene oxide for fire safety applications of polymers: a combination of condensed phase flame retardant strategies. J Mater Chem 2012;22:23057. doi:10.1039/c2jm35001g.
- [22] Lu SY, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. Prog Polym Sci 2002;27:1661–712. doi:10.1016/S0079-6700(02)00018-7.
- [23] Hull TR, Law RJ, Bergman A. Environmental Drivers for Replacement of Halogenated Flame Retardants. 2014. doi:10.1016/B978-0-444-53808-6.00004-4.
- [24] Ferry L. Comportement au feu des polymères Cours ENSCM 2012.
- [25] Kim YR, Harden FA, Toms L-ML, Norman RE. Health consequences of exposure to brominated flame retardants: A systematic review. Chemosphere 2014;106:1–19. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.12.064.
- [26] Elbasuney S. Novel multi-component flame retardant system based on nanoscopic aluminiumtrihydroxide (ATH). Powder Technol 2017;305:538–45. doi:10.1016/j.powtec.2016.10.038.
- [27] Kandola BK, Bhatti W, Kandare E. A comparative study on the efficacy of varied surface coatings in fireproofing glass/epoxy composites. Polym Degrad Stab 2012;97:2418–27. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.023.
- [28] Levchik SV, Weil ED. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins A review of the recent literature. Polym Int 2004;53:1901–29. doi:10.1002/pi.1473.
- [29] Gérard C, Fontaine G, Bourbigot S. New trends in reaction and resistance to fire of fireretardant epoxies. Materials (Basel) 2010;3:4476–99. doi:10.3390/ma3084476.
- [30] Vahabi H, Sonnier R, Ferry L. Effects of ageing on the fire behaviour of flame-retarded polymers: A review. Polym Int 2015;64:313–28. doi:10.1002/pi.4841.
- [31] Perret B, Schartel B, Stöß K, Ciesielski M, Diederichs J, Döring M, et al. Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation. Eur Polym J 2011;47:1081–9. doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.02.008.
- [32] Perret B, Schartel B, Stöß K, Ciesielski M, Diederichs J, Döring M, et al. A new halogen-free flame retardant based on 9,10-dihydro-9-oxa-10- phosphaphenanthrene-10-oxide for epoxy resins and their carbon fiber composites for the automotive and aviation industries. Macromol Mater Eng 2011;296:14–30. doi:10.1002/mame.201000242.
- [33] Wang X, Hu Y, Song L, Yang H, Xing W, Lu H. Synthesis and characterization of a DOPOsubstitued organophosphorus oligomer and its application in flame retardant epoxy resins. Prog Org Coatings 2011;71:72–82. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.12.013.
- [34] Hu J, Shan J, Wen D, Liu X, Zhao J, Tong Z. Flame retardant, mechanical properties and curing kinetics of DOPO-based epoxy resins. Polym Degrad Stab 2014;109:218–25. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.026.
- [35] Shieh JY, Wang CS. Synthesis of novel flame retardant epoxy hardeners and properties of

cured products. Polymer (Guildf) 2001;42:7617–25. doi:10.1016/S0032-3861(01)00257-9.

- [36] Zhang W, He X, Song T, Jiao Q, Yang R. The influence of the phosphorus-based flame retardant on the flame retardancy of the epoxy resins. Polym Degrad Stab 2014;109:209–17. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.023.
- [37] Salmeia KA, Gaan S. An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications. Polym Degrad Stab 2015;113:119–34. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.014.
- [38] Schäfer A, Seibold S, Lohstroh W, Walter O, Döring M. Synthesis and properties of flameretardant epoxy resins based on DOPO and one of its analog DPPO. J Appl Polym Sci 2007;105:685–96. doi:10.1002/app.26073.
- [39] Shieh JY, Wang CS. Effect of the organophosphate structure on the physical and flameretardant properties of an epoxy resin. J Polym Sci Part A Polym Chem 2002;40:369–78. doi:10.1002/pola.10121.
- [40] Perez RM, Sandler JKW, Altstädt V, Hoffmann T, Pospiech D, Ciesielski M, *et al.* Effective halogen-free flame retardants for carbon fibre-reinforced epoxy composites. J Mater Sci 2006;41:4981–4. doi:10.1007/s10853-006-0134-4.
- Schartel B, Balabanovich AI, Braun U, Knoll U, Artner J, Ciesielski M, *et al.* Pyrolysis of epoxy resins and fire behavior of epoxy resin composites flame-retarded with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide additives. J Appl Polym Sci 2007;104:2260–9. doi:10.1002/app.25660.
- [42] Lin C, Wang C. Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties. Polymer (Guildf) 2001;42:1869–78. doi:10.1016/S0032-3861(00)00447-X.
- [43] Hussain M, Varley RJ, Mathus M, Burchill P, Simon GP. Development and characterization of a fire retardant epoxy resin using an organo-phosphorus compound. J Mater Sci Lett 2003;22:455–8. doi:10.1023/A:1022967813681.
- [44] Hou M, Liu W, Su Q, Liu Y. Studies on the Thermal Properties and Flame Retardancy of Epoxy Resins Modified with Polysiloxane Containing Organophosphorus and Epoxide Groups. Polym J 2007;39:696–702. doi:10.1295/polymj.PJ2006111.
- [45] Wang CS, Lin CH. Synthesis and Properties of Phosphorus-Containing Epoxy. J Polym Sci Part A Polym Chem 1999:3903–9. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19991101)37:21<3903::AID-POLA4>3.0.CO;2-X.
- [46] Zhang W, Li X, Yang R. Pyrolysis and fire behaviour of epoxy resin composites based on a phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS). Polym Degrad Stab 2011;96:1821–32. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.07.014.
- [47] Zhang W, Li X, Yang R. Blowing-out effect in epoxy composites flame retarded by DOPO-POSS and its correlation with amide curing agents. Polym Degrad Stab 2012;97:1314–24. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.020.
- [48] Sandler SR. Polyester resins flame retarded by poly(metal phosphinate)s. US 4180495 A, 1979.
- [49] Weferling N, Schmitz HP. Process for preparing arylalphosphonic acids. US 6,242,642 B1, 2001.
- [50] Kleiner HJ, Budzinsky W, Kirsh G. Flame retardant polyester moulding composition. EP0941996, 1999.

- [51] H.J. K, Budzinsky W, Kirsh G. Flameproofed polyester molding composition. US 5,780,534, 1998. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.10.045.
- [52] Rakotomalala M, Wagner S, Döring M. Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications. Materials (Basel) 2010;3:4300–27. doi:10.3390/ma3084300.
- [53] Braun U, Schartel B. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine cyanurate in glass-fibre-reinforced poly(1,4-butylene terephthalate).
 Macromol Mater Eng 2008;293:206–17. doi:10.1002/mame.200700330.
- [54] Liu X, Liu J, Cai S. Aluminium phosphinate/epoxy flame retardant composites: the influence of the alkyl group. Soc Plast Eng 2012. doi:10.1002/spepro.004319.
- [55] Lazko J, Landercy N, Laoutid F, Dangreau L, Huguet MH, Talon O. Flame retardant treatments of insulating agro-materials from flax short fibres. Polym Degrad Stab 2013;98:1043–51. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.002.
- [56] Dorez G, Taguet A, Ferry L, Lopez Cuesta J-M. Phosphorous compounds as flame retardants for polybutylene succinate/flax biocomposite: Additive versus reactive route. Polym Degrad Stab 2014;102:152–9. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.018.
- [57] Dorez G, Otazaghine B, Taguet A, Ferry L, Lopez-Cuesta JM. Improvement of the fire behavior of poly(1,4-butanediol succinate)/flax biocomposites by fiber surface modification with phosphorus compounds: Molecular versus macromolecular strategy. Polym Int 2014;63:1665– 73. doi:10.1002/pi.4688.
- [58] Bocz K, Szolnoki B, Marosi A, Tábi T, Wladyka-Przybylak M, Marosi G. Flax fibre reinforced PLA/TPS biocomposites flame retarded with multifunctional additive system. Polym Degrad Stab 2014;106:63–73. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.025.
- [59] Sonnier R, Otazaghine B, Viretto A, Apolinario G, Ienny P. Improving the flame retardancy of flax fabrics by radiation grafting of phosphorus compounds. Eur Polym J 2015;68:313–25. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.05.005.
- [60] Liang B, Cao J, Hong X, Wang C. Synthesis and properties of a novel phosphorous-containing flame-retardant hardener for epoxy resin. J Appl Polym Sci 2013;128:2759–65. doi:10.1002/app.38445.
- [61] Petersen MR, Chen A, Roll M, Jung SJ, Yossef M. Mechanical properties of fire-retardant glass fiber-reinforced polymer materials with alumina tri-hydrate filler. Compos Part B Eng 2015;78:109–21. doi:10.1016/j.compositesb.2015.03.071.
- [62] Ménard R, Negrell C, Ferry L, Sonnier R, David G. Synthesis of biobased phosphorus-containing flame retardants for epoxy thermosets comparison of additive and reactive approaches.
 Polym Degrad Stab 2015;120:300–12. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.015.
- [63] Kumar DS, Shukla MJ, Mahato KK, Rathore DK, Prusty RK, Ray BC. Effect of post-curing on thermal and mechanical behavior of GFRP composites. IOP Conf Ser Mater Sci Eng 2015;75:12012. doi:10.1088/1757-899X/75/1/012012.
- [64] Jian R, Wang P, Duan W, Xia L, Zheng X. A facile method to flame-retard epoxy resin with maintained mechanical properties through a novel P/N/S-containing flame retardant of tautomerization. Mater Lett 2017;204:77–80. doi:10.1016/j.matlet.2017.05.135.
- [65] Fayolle B, Verdu J. Vieillissement physique des matériaux polymères. Techinques de L'ingénieur 2005;COR 108:1–19.

- [66] Richaud E, Verdu J. Vieillissement chimique des polymères Cinétique de dégradation. Tech L'ingénieur 2011;AM 3152 V2:1–15.
- [67] Polanský R, Mentlík V, Prosr P, Sušír J. Influence of thermal treatment on the glass transition temperature of thermosetting epoxy laminate. Polym Test 2009;28:428–36. doi:10.1016/j.polymertesting.2009.03.004.
- [68] Le Magda M. Influence du vieillissement sur le comportement des matériaux et des interfaces des systèmes mécatroniques. Thèse 2011.
- [69] Cook W, Mehrabi M, Edward G. Ageing and yielding in model epoxy thermosets. Polymer (Guildf) 1999;40:1209–18. doi:10.1016/S0032-3861(98)00343-7.
- [70] Regazzi A. A contribution to the study of the coupled thermo-hydro-mechanical aging of PLA / flax biocomposites. Thèse 2013.
- [71] Scida D, Assarar M, Poilâne C, Ayad R. Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax-fibre reinforced epoxy composite. Compos Part B Eng 2013;48:51–8. doi:10.1016/j.compositesb.2012.12.010.
- [72] Peret T, Clement A, Freour S, Jacquemin F. Numerical transient hygro-elastic analyses of reinforced Fickian and non-Fickian polymers. Compos Struct 2014;116:395–403. doi:10.1016/j.compstruct.2014.05.026.
- [73] Weitsman YJ. Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites. 1st ed. Springer US; 2012. doi:10.1017/978-1-4614-1059-1.
- [74] Carter HG, Kibler KG. Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. J Compos Mater 1978;12:118–31. doi:10.1177/002199837801200201.
- [75] Testoni GA. In situ long-term durability analysis of biocomposites in the marine environment. PhD Thesis 2015.
- [76] Célino A, Gonçalves O, Jacquemin F, Fréour S. Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy. Carbohydr Polym 2014;101:163–70. doi:10.1016/j.carbpol.2013.09.023.
- [77] Roudier A. Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin. Thèse 2012.
- [78] Methacanon P, Weerawatsophon U, Sumransin N, Prahsarn C, Bergado DT. Properties and potential application of the selected natural fibers as limited life geotextiles. Carbohydr Polym 2010;82:1090–6. doi:10.1016/j.carbpol.2010.06.036.
- [79] Célino A, Fréour S, Jacquemin F, Casari P. Characterization and modeling of the moisture diffusion behavior of natural fibers. J Appl Polym Sci 2013;130:297–306. doi:10.1002/app.39148.
- [80] Stamboulis A, Baillie CA, Peijs T. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. Compos Part A Appl Sci Manuf 2001;32:1105–15. doi:10.1016/S1359-835X(01)00032-X.
- [81] Thuault A, Eve S, Blond D, Bréard J, Gomina M. Effects of the hygrothermal environment on the mechanical properties of flax fibres. J Compos Mater 2014;48:1699–707. doi:10.1177/0021998313490217.
- [82] Jimenez M, Bellayer S, Revel B, Duquesne S, Bourbigot S. Comprehensive study of the influence of different ageing scenarios on the fire protective behavior of an epoxy based

intumescent coating. J Ind Eng Chem Res 2013;52:729–43.

- [83] Oztekin ES, Crowley SB, Lyon RE, Stoliarov SI, Patel P, Hull TR. Sources of variability in fire test data: A case study on poly(aryl ether ether ketone) (PEEK). Combust Flame 2012;159:1720– 31. doi:10.1016/j.combustflame.2011.11.009.
- [84] Safronava, N; Lyon, R. E.; Crowley, S.B.; Stoliarov SI. Effect of moisture on ignition time of polymers. Seventh Trienn. Int. Fire Cabin Saf. Res. Conf., 2013.
- [85] Wang, L; Wang, Y; Yuan, J; Li G. Thermal conductivity of intumescent coating after accelerated aging. Fire Mater 2013;37:440–56.
- [86] Cuinat-Guerraz N, Dumont MJ, Hubert P. Environmental resistance of flax/bio-based epoxy and flax/polyurethane composites manufactured by resin transfer moulding. Compos Part A Appl Sci Manuf 2016;88:140–7. doi:10.1016/j.compositesa.2016.05.018.
- [87] Berges M, Léger R, Placet V, Person V, Corn S, Gabrion X, et al. Influence of moisture uptake on the static, cyclic and dynamic behaviour of unidirectional flax fibre-reinforced epoxy laminates. Compos Part A Appl Sci Manuf 2016;88:165–77. doi:10.1016/j.compositesa.2016.05.029.
- [88] Muñoz E, García-Manrique JA. Water absorption behaviour and its effect on the mechanical properties of flax fibre reinforced bioepoxy composites. Int J Polym Sci 2015;2015:1–10. doi:10.1155/2015/390275.
- [89] Assarar M, Scida D, El Mahi A, Poilâne C, Ayad R. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax–fibres and glass–fibres. Mater Des 2011;32:788–95. doi:10.1016/j.matdes.2010.07.024.
- [90] Le Lay F, Gutierrez J. Improvement of the fire behaviour of composite materials for naval application. Polym Degrad Stab 1999;64:397–401.
- [91] Dow Chemical Compagny. Product Stewardship Manual Safe Handling and Storage. No 296-00312-0507X SD n.d.:1–49.
- [92] Baley C, Morvan C, Grohens Y. Influence of the absorbed water on the tensile strength of flax fibers. Macromol Symp 2005;222:195–201. doi:10.1002/masy.200550425.
- [93] Liang S, Gning PB, Guillaumat L. Quasi-static behaviour and damage assessment of flax/epoxy composites. Mater Des 2015;67:344–53. doi:10.1016/j.matdes.2014.11.048.
- [94] Bensadoun F, Vallons KAM, Lessard LB, Verpoest I, Van Vuure AW. Fatigue behaviour assessment of flax-epoxy composites. Compos Part A Appl Sci Manuf 2016;82:253–66. doi:10.1016/j.compositesa.2015.11.003.
- [95] Krawczak P. Essais des plastiques renforcés. Tech L'Ingénieur 1997;AM:1–36.
- [96] Thorton WM. The relation of oxygen to the heat of combustion of organic compounds. Philos Mag Ser 6 1917;33:196–203. doi:10.1080/14786440208635627.
- [97] Guillaume E, Marquis D, Saragoza L, Sur I, Mesure LA, Un PAR, *et al.* Incertitude sur la mesure par un « cône calorimètre » du dégagement de chaleur produit lors de la combustion d' un matériau. Rev Française Métrologie 2012;3:3–11. doi:10.1051/rfm/2012007.
- [98] Haag K, Padovani J, Fita S, Trouvé J-P, Pineau C, Hawkins S, et al. Influence of flax fibre variety and year-to-year variability on composite properties. Ind Crops Prod 2017;98:1–9. doi:10.1016/j.indcrop.2016.12.028.
- [99] Charlet K, Baley C, Morvan C, Jernot JP, Gomina M, Bréard J. Characteristics of Hermès flax

fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites. Compos Part A Appl Sci Manuf 2007;38:1912–21. doi:10.1016/j.compositesa.2007.03.006.

- [100] Alix S, Philippe E, Bessadok A, Lebrun L, Morvan C, Marais S. Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres. Bioresour Technol 2009;100:4742–9. doi:10.1016/j.biortech.2009.04.067.
- [101] Célino A, Fréour S, Jacquemin F, Casari P. The hygroscopic behavior of plant fibers: a review. Front Chem 2013;1:43. doi:10.3389/fchem.2013.00043.
- [102] Gassan J, Bledzki AK. Thermal degradation of flax and jute fibers. J Appl Polym Sci 2001;82:1417–22. doi:10.1002/app.1979.
- [103] Placet V. Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites. Compos Part A Appl Sci Manuf 2009;40:1111–8. doi:10.1016/j.compositesa.2009.04.031.
- [104] Masseteau B, Michaud F, Irle M, Roy A, Alise G. An evaluation of the effects of moisture content on the modulus of elasticity of a unidirectional flax fiber composite. Compos Part A Appl Sci Manuf 2014;60:32–7. doi:10.1016/j.compositesa.2014.01.011.
- [105] Placet V, Cisse O, Boubakar ML. Influence of environmental relative humidity on the tensile and rotational behaviour of hemp fibres. J Mater Sci 2012;47:3435–46. doi:10.1007/s10853-011-6191-3.
- [106] Xue Y, Du Y, Elder S, Wang K, Zhang J. Temperature and loading rate effects on tensile properties of kenaf bast fiber bundles and composites. Compos Part B Eng 2009;40:189–96. doi:10.1016/j.compositesb.2008.11.009.
- [107] Gillham JK and, Pang KP. Anomalous behavior of Cured Epoxy Resins : Density at room temperature vs. Time and Temperature of cure. Arlington: 1988.
- [108] Enns JB, Gillham JK. Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption, and density of an amine-cured epoxy. J Appl Polym Sci 1983;28:2831–46. doi:10.1002/app.1983.070280914.
- [109] Fisch W, Hofmann W, Schmid R. Influence of structure and curing conditions on the density, degree of cure, and glass transition temperature during the curing of epoxide resins. J Appl Polym Sci 1969;13:295–308. doi:10.1002/app.1969.070130203.
- [110] Baley C, Le Duigou A, Bourmaud A, Davies P. Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. Compos Part A Appl Sci Manuf 2012;43:1226–33. doi:10.1016/j.compositesa.2012.03.005.
- [111] Aruniit A, Kers J, Krumme A, Poltimäe T, Tall K. Preliminary Study of the Influence of Post Curing Parameters to the Particle Reinforced Composite's Mechanical and Physical Properties. Mater Sci 2012;18:256–61.
- [112] Moussa O, de Castro J, Vassilopoulos a P, Keller T. Long-term physical and mechanical properties of cold curing structural epoxy adhesives. Proc 6th Int Conf FRP Compos Civ Eng 2012:1–8.
- [113] Carbas RJC, Marques EAS, da Silva LFM, Lopes AM. Effect of Cure Temperature on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Epoxy Adhesives. J Adhes 2014;90:104– 19. doi:10.1080/00218464.2013.779559.
- [114] Tandon GP, Pochiraju KV, Schoeppner GA. Modeling of oxidative development in PMR-15

resin. Polym Degrad Stab 2006;91:1861–9. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.008.

- [115] Colin X, Marais C, Verdu J. A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices: Application to an amine crosslinked epoxy. Polym Test 2001;20:795–803. doi:10.1016/S0142-9418(01)00021-6.
- [116] Bourmaud A, Morvan C, Baley C. Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber. Ind Crops Prod 2010;32:662–7. doi:10.1016/j.indcrop.2010.08.002.
- [117] Jalaludin Z, Hill C, Curling S. Moisture adsorption isotherms of wood studied using dynamic vapour sorption apparatus. Int. Res. Gr. Wood Prot., Beijing, China: 2009.
- [118] Charlet K, Beakou A. Mechanical properties of interfaces within a flax bundle Part I: Experimental analysis. Int J Adhes Adhes 2011;31:875–81. doi:10.1016/j.ijadhadh.2013.01.013.
- [119] Zhu J, Zhu H, Njuguna J, Abhyankar H. Recent development of flax fibres and their reinforced composites based on different polymeric matrices. Materials (Basel) 2013;6:5171–98. doi:10.3390/ma6115171.
- [120] Charlet K, Béakou A. Mechanical characterization and modeling of interfacial lamella within a flax bundle. Procedia Eng 2011;10:906–11. doi:10.1016/j.proeng.2011.04.149.
- [121] Bledzki AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. Prog Polym Sci 1999;24:221–74. doi:10.1016/S0079-6700(98)00018-5.
- [122] Narkis M, Chen EJH, Pipes RB. Review of methods for characterization of interfacial fibermatrix interactions. Polym Compos 1988;9:245–51. doi:10.1002/pc.750090402.
- [123] Bos HL. The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials. Thesis 2004.
- [124] Meredith J, Coles SR, Powe R, Collings E, Cozien-Cazuc S, Weager B. On the static and dynamic properties of flax and Cordenka epoxy composites. Compos Sci Technol 2013;80:31–8. doi:10.1016/j.compscitech.2013.03.003.
- [125] Doan TTL, Brodowsky H, M\u00e4der E. Jute fibre/epoxy composites: Surface properties and interfacial adhesion. Compos Sci Technol 2012;72:1160–6. doi:10.1016/j.compscitech.2012.03.025.
- [126] Liu Y, Yang JP, Xiao HM, Qu CB, Feng QP, Fu SY, *et al.* Role of matrix modification on interlaminar shear strength of glass fibre/epoxy composites. Compos Part B Eng 2012;43:95– 8. doi:10.1016/j.compositesb.2011.04.037.
- [127] Fan Z, Santare MH, Advani SG. Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes. Compos Part A Appl Sci Manuf 2008;39:540–54. doi:10.1016/j.compositesa.2007.11.013.
- [128] Arun prakash VR, Rajadurai A. Inter laminar shear strength behavior of acid, base and silane treated E-glass fibre epoxy resin composites on drilling process. Def Technol 2016;13:40–6. doi:10.1016/j.dt.2016.11.004.
- [129] Ray BC. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. J Colloid Interface Sci 2006;298:111–7. doi:10.1016/j.jcis.2005.12.023.
- [130] Turla P, Kumar SS, Reddy PH, Shekar C. Interlaminar Shear Strength of Carbon Fiber and Glass Fiber Reinforced Epoxy Matrix Hybrid Composite. 2014.

- [131] Han X, Zhao Y, Sun J, Li Y, Zhang J, Hao Y. Effect of graphene oxide addition on the interlaminar shear property of carbon fiber-reinforced epoxy composites. New Carbon Mater 2017;32:48–55. doi:10.1016/S1872-5805(17)60107-0.
- [132] Ahmed KS, Vijayarangan S. Tensile, flexural and interlaminar shear properties of woven jute and jute-glass fabric reinforced polyester composites. J Mater Process Technol 2008;207:330– 5. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.06.038.
- [133] Wu Z, Li J, Huang C, Li L. Effect of matrix modification on interlaminar shear strength of glass fibre reinforced epoxy composites at cryogenic temperature. Phys Procedia 2015;67:1068–73. doi:10.1016/j.phpro.2015.06.202.
- [134] Chandrasekaran VCS, Advani SG, Santare MH. Role of processing on interlaminar shear strength enhancement of epoxy/glass fiber/multi-walled carbon nanotube hybrid composites. Carbon N Y 2010;48:3692–9. doi:10.1016/j.carbon.2010.06.010.
- [135] Choqueuse D, Davies P, Mazéas F, Baizeau R. Aging of Composites in Water: Comparison of Five Materials in Terms of Absorption Kinetics and Evolution of Mechanical Properties. High Temp Environ Eff Polym Compos 2nd Vol 1997:73–96. doi:10.1520/STP11369S.
- [136] Wu C-S. Influence of post-curing and temperature effects on bulk density, glass transition and stress-strain behaviour of imidazole-cured epoxy network. J Mater Sci 1992;27:2952–9. doi:10.1007/BF01154105.
- [137] Charlet K. Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques. Thèses 2008.
- [138] Li Y, Xue B. Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites. Polym Degrad Stab 2016;126:144–58. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.004.
- [139] Kozłowski R, Władyka-Przybylak M. Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. Polym Adv Technol 2008;19:446–53. doi:10.1002/pat.1135.
- [140] Rudnik E. Thermal properties of biocomposites. J Therm Anal Calorim 2007;88:495–8. doi:10.1007/s10973-006-8127-8.
- [141] Dorez G, Taguet A, Ferry L, Lopez-Cuesta JM. Thermal and fire behavior of natural fibers/PBS biocomposites. Polym Degrad Stab 2013;98:87–95. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.026.
- [142] Sonnier R, Taguet A, Ferry L, Lopez-Cuesta J-M. Chapter 3 Flame Retardancy of Natural Fibers Reinforced Composites. Towar. Bio-based Flame Retard. Polym., 2018, p. 73–98. doi:10.1007/978-3-319-67083-6.
- [143] Burchill PJ, Mathys Z, Gardiner CP. An analysis of the burning of polyester and vinylester fibre glass composites. Fire Mater 2005;29:249–64. doi:10.1002/fam.883.
- [144] Gibson AG, Wright PNH, Wu Y-S, Mouritz AP, Mathys Z, Gardiner CP. Modelling residual mechanical properties of polymer composites after fire. Plast Rubber Compos 2003;32:81–90. doi:10.1179/146580103225009040.
- [145] Milke JA, Vizzini AJ. The Effects of Simulated Fire Exposure on Glass-Reinforced Thermoplastic Materials. J Fire Prot Eng 1993;5:113–24. doi:10.1177/104239159300500303.
- [146] Chen JK, Sun CT, Chang CI. Failure Analysis of a Graphite/Epoxy Laminate Subjected to Combined Thermal and Mechanical Loading. J Compos Mater 1985;19:408–23. doi:10.1177/002199838501900502.

- [147] Griffis CA, Nemes JA, Stonesifer FR, Chang CI. Degradation in Strength of Laminated Composites Subjected to Intense Heating and Mechanical Loading. J Compos Mater 1986;20:216–35. doi:10.1177/002199838602000301.
- [148] Benelfellah A, Halm D, Bertheau D, Boulet P, Acem Z, Brissinger D, *et al.* Effect of a coupled thermomechanical loading on the residual mechanical strength and on the surface temperature of wound carbon/epoxy composite. J Compos Mater 2017;51:3137–47. doi:10.1177/0021998316688339.
- [149] Naughton A, Fan M, Bregulla J. Fire resistance characterisation of hemp fibre reinforced polyester composites for use in the construction industry. Compos Part B Eng 2014;60:546– 54. doi:10.1016/j.compositesb.2013.12.014.
- [150] Fan M, Naughton A. Mechanisms of thermal decomposition of natural fibre composites. Compos Part B Eng 2016;88:1–10. doi:10.1016/j.compositesb.2015.10.038.

TITRE : Durabilité de composites à fibres naturelles : effet du vieillissement couplé sur les performances mécaniques et la réaction au feu

Les matériaux composites à matrice polymère sont couramment utilisés dans des structures dont la durée de vie peut dépasser la dizaine d'années. En conditions de service, ils peuvent être soumis à des sollicitations thermiques, mécaniques et hydriques, couplées ou non, et subissent également un vieillissement, c'est-à-dire une évolution de leur structure induisant une modification, et souvent une dégradation de leurs performances via divers mécanismes. Ceci est particulièrement vrai pour les propriétés ignifuges et thermomécaniques. Si de nombreuses études traitent de l'impact du vieillissement sur les propriétés mécaniques, peu de travaux mettent en évidence une perte partielle ou totale de résistance au feu de matériaux ignifugés après vieillissement. Par ailleurs, une tendance forte aujourd'hui est le développement de matériaux composites renforcés par des fibres naturelles, susceptibles de remplacer les fibres de verre. Cependant, les fibres naturelles sont sujettes à dégradation en conditions hygrothermiques ou hydrothermiques. De même, les systèmes retardateurs de flamme les plus étudiés aujourd'hui, à base de phosphore, sont sensibles à ce type de vieillissement.

Ces travaux de thèses traitent de l'évolution du comportement au feu et thermomécanique d'un composite à matrice époxy renforcé par des fibres de lin et contenant un retardateur de flamme phosphoré face à divers scénarios de vieillissement. Afin de comprendre l'influence des paramètres de vieillissement, des environnements hygrothermiques à 70°C et humidité relative variable mais également hydrothermique ont été imposés aux composites ignifugés avec deux retardateurs de flammes phosphorés différents. L'influence de la température, ainsi que celle d'un séchage, ont également été étudiées. L'évolution des propriétés du biocomposite ignifugé, que ce soit les propriétés mécaniques ou la réaction au feu, a été mise en relation avec la quantité d'eau absorbée par celui-ci lors du vieillissement. Enfin, puisque les composites étudiés peuvent être utilisés pour des applications exigeant un maintien des propriétés mécaniques en cas d'incendie, ces travaux de thèse ont porté également sur l'évolution des propriétés mécaniques vieillis hydrothermiquement après une exposition à un flux de chaleur correspondant à un début d'incendie.

Mots clés : Composites, Fibres naturelles, Vieillissement, Réaction au feu, Performances mécaniques

TITLE: Durability of natural fiber composites: effect of aging on both mechanical performances and reaction to fire

Polymeric materials, especially composites are used for long term applications. When used, those materials can be subjected, for example, to thermic, mechanical or hydric stresses but can also age. Indeed, with time, there will be an evolution of their structure leading, in most cases, to an alteration of their properties via several mechanisms. This is all the more true for their mechanical and fire performances. If many studies analyze the influence of ageing on the mechanical properties of a composite, few highlight a partial or total drop of fire performances of a fire-retarded composite. Moreover, the substitution of glass fibers by natural fibers is a trend in constant evolution but those natural fibers can be easily degraded during a hygrothermal or hydrothermal ageing. Similarly, flame retardant containing phosphorous are more and more studied while being sensitive to those types of ageing.

This thesis reports the evolution of a thermoset composite (epoxy matrix) reinforced with natural fibers (UD flax fibers) and containing a phosphorous flame retardant through various ageing scenarios and the impact of ageing on their mechanical properties and their fire performances. In order to understand the influence of the various ageing parameters, hygrothermal and hydrothermal ageings were carried out on composites flame-retarded with two different phosphorous flame retardants. This allowed us to connect the alteration of properties and the amount of water absorbed during ageing. Finally, since sometimes the studied composites must maintain their mechanical properties even exposed to a fire, this thesis also reports the impact of a short exposition to a heat flux similar to small fire on the various studied composites that have been previously subjected to a hydrothermal ageing.

Keywords: Composites, Natural fibers, Ageing, Reaction to fire, Mechanical performances