HAL
open science

Structure et propriétés physiques de composites à matrice biosourcée/fibres naturelles continues pour applications aéronautiques

Geoffrey Haddou

To cite this version:

Geoffrey Haddou. Structure et propriétés physiques de composites à matrice biosourcée/fibres naturelles continues pour applications aéronautiques. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30272 . tel-01948455

HAL Id: tel-01948455

https://theses.hal.science/tel-01948455v1

Submitted on 7 Dec 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Geoffrey Haddou

le lundi 11 décembre 2017

Titre :

Structure et propriétés physiques de composites à
matrice biosourcée/fibres naturelles continues pour applications aéronautiques

---

École doctorale et discipline ou spécialité :
ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :
Institut Carnot CIRIMAT - Physique des Polymères

Directeur/trice(s) de Thèse :

Dr Eric Dantras
Pr Colette Lacabanne

Jury :
Pr Alain Dufresne, Grenoble INP - Pagora (Rapporteur)
Pr Chung-Hae Park, IMT Lille-Douai (Rapporteur)
Dr Emeline Dudognon, Université Lille 1 (Examinateur)
Dr Philippe Ponteins, Assystem Technologies (Examinateur)
Pr Virginie Serin, Université Toulouse III Paul Sabatier (Président)

“A mind is like a parachute, it doesn’t work unles it’s open.”

Frank Zappa

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé sous convention CIFFRE entre Assystem Toulouse et l'équipe Physique des Polymères de l'Institut Carnot – CIRIMAT à l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

J'adresse tout d'abord mes remerciements aux Pr. Virginie Serin, de l'Université de Toulouse 3, pour avoir présidé le jury de soutenance, Pr. Alain Dufresne, de l'INP Grenoble, et Pr. Chung-Hae Park, de l'IMT/ Université de Lille – Douai, pour avoir accepté d'être rapporteur, et au Dr Emeline Dudognon, MCF à l'Université de Lille 1, pour avoir examiné les travaux. Chacun des membres du Jury a permis un échange très intéressant et une discussion très enrichissante.

Je tiens à remercier Philippe Ponteins, mon encadrant à Assystem, pour sa confiance et ses conseils. Nos échanges et sa vision plus appliquée sur ces travaux m'ont permis de toujours mieux appréhender les objectifs industriels.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Colette Lacabanne et Eric Dantras, mes encadrants académiques, pour avoir partagé leurs connaissances, pour leurs conseils, leur pédagogie et également pour leur patience qui m'ont permis de mener à terme ces travaux durant ces années.

Je voudrais également remercier Jany Dandurand pour son aide et son soutien. Ses conseils m'ont permis de continuer d'avancer et de surmonter les obstacles. Je remercie également Antoine Lonjon pour son support technique mais aussi pour ses idées originales, sortant parfois des sentiers battus.

Je remercie toutes les personnes d'Assystem que j'ai côtoyé au cours de cette période importante. Ils ont toujours été très chaleureux, malgré ma présence limitée au sein de l'agence.

Merci à tous mes collègues laborantins, mais surtout amis, qui m'ont permis de garder la tête hors de l'eau au cours de ces années, pour ces séances de réflexion intense, et surtout pour avoir supporté ma mauvaise foi et mes humeurs. Merci à vous !

Et enfin, je tiens à remercier de tout mon cœur ma famille, qui a toujours cru en moi, qui m’a toujours soutenu tout au long de mes études et, sans qui, je ne serai jamais arrivé jusque-là.

Table des matières

Acronymes et symboles ..... **vii**
Introduction **1**
Chapitre 1 : Etude bibliographique **5**
I. Fibres végétales **5**
A. Généralités 5
B. Composants des fibres 7
1. Cellulose *7*
2. Hémicelluloses *8*
3. Lignine *9*
4. Pectines *10*
5. Architecture des fibres végétales *11*
C. Extraction 12
1. Extraction mécanique *12*
2. Extraction par microexplosions *13*
D. Traitements 13
1. Mercerisation *13*
2. Agents de couplage *13*
a. Silanes 14
b. Isocyanates 15
c. Polymères greffés 15
II. Matrice polymère pour composites à renforts fibres végétales **15**
A. Poly(époxy) 15
B. Polyoléfines 16
1. Poly(éthylène) *17*
2. Poly(propylène) *18*
C. Polymères biosourcés 19
Chapitre 2 : Méthodes et matériaux **23**
I. Méthodes **23**
A. Sorption de l'eau 23
1. Solutions salines *23*
2. Hygrométrie et diffusion *24*
B. Microscopie électronique à balayage 25
C. Analyse thermogravimétrique 25
D. Analyse calorimétrique diatherme active 27
E. Analyses mécaniques 28
1. Statiques : traction et flexion trois points *28*
2. Dynamique : analyse mécanique dynamique *30*
F. Spectroscopie Diélectrique Dynamique 32
1. Mesure de la permittivité diélectrique *33*
2. Temps de relaxation *34*

II. Matériaux **36**
A. Renforts : Bambou 36
1. Extraction *36*
2. Traitements *37*
3. Stabilité thermique *38*
B. Polyamide biosourcé 43
1. Polyamide 11 ..... *43*
2. Polyamide méta-xylylène diamine 10 ..... *43*
a. Synthèse 44
b. Structure 44
III. Mise en œuvre des composites **45**
A. Voie poudre 45
B. Film stacking 46
C. Mise en œuvre du composite de référence : Verre/Phénolique 47
Chapitre 3 : Propriétés physiques du Polyamide mXD 10 ..... **49**
I. Comportement thermique **49**
A. Stabilité thermique 49
B. Structure physique 50
1. Transitions *50*
2. Influence de la cinétique au refroidissement *53*
II. Comportement mécanique **56**
A. Module statique : traction 56
B. Modules dynamiques : cisaillement 57
III. Comportement diélectrique **59**
A. Surfaces diélectriques 59
B. Dynamique relaxationnelle 60
IV. Influence de l'hydratation **62**
A. Reprise en eau 62
B. Evolution des relaxations mécaniques 65
V. Discussion et conclusion **69**
A. Corrélation des cinétiques calorimétriques, diélectriques et mécaniques 69
B. Conclusion 71
Chapitre 4 : Propriétés des composites avec renfort poudre de bambou : BP/PA 11 ..... **73**
I. Observation de l'interface **73**
II. Transitions thermiques **74**
III. Comportement mécanique **76**
A. Module statique : traction 76
B. Modules dynamiques : cisaillement 78
IV. Discussion et conclusion **82**
A. Influence de l'agent de couplage 82
B. Comparaison avec le composite de référence : Verre/Phénolique 83

C. Conclusion 85

Chapitre 5 : Propriétés des composites avec renforts continus de bambou : BF/PA 11 et BF/PA mXD 10 87

I. Observations des composites 87
II. Structure physique 88
III. Comportement mécanique 91

A. Modules statiques 91

1. Traction 91
2. Flexion trois points 91

B. Modules dynamiques : cisaillement 92

IV. Influence de l'hydratation 97

A. Reprise en eau 97
B. Evolution des relaxations mécaniques 98

V. Discussion et conclusion 101

A. Influence de la structure chimique du Polyamide 101
B. Influence de la morphologie du renfort 102

1. Comportement en cisaillement 102
2. Comportement en traction 104

C. Comparaison avec le composite référence : Verre/Phénolique 104

1. Observations des interfaces 104
2. Comportement élastique 105
3. Comportement anélastique 108

D. Conclusion 109

Conclusion 111
Références 115

Références bibliographiques 115
Références de l'auteur 127

Annexes 129

Annexes du Chapitre 3 129
Annexes du Chapitre 4 133
Annexes du Chapitre 5 135

Acronymes et symboles

% RH	→	Taux d'humidité relative
ΔC_p	→	Saut de capacité calorifique à pression constante
ΔH_c	→	Enthalpie de cristallisation
ΔH_{cc}	→	Enthalpie de cristallisation froide
ΔH_{mf}	→	Enthalpie de fusion finale
ΔH_{mi}	→	Enthalpie de fusion initiale
ACD	→	Analyse calorimétrique diatherme active
AMD	→	Analyse mécanique dynamique
ATG	→	Analyse thermogravimétrique
BF	→	Fibres de bambou
BP	→	Poudre de bambou
BP0	→	Composites PA 11 renforcé par BP non traitée
BP5	→	Composites PA 11 renforcé par BP traitée à 5% en masse de TEOS
BP10	→	Composites PA 11 renforcé par BP traitée à 10% en masse de TEOS
EP	→	Poly(époxy)
GF	→	Fibres de verre
HDPE	→	Poly(éthylène) haute densité
LDPE	→	Poly(éthylène) basse densité
MAPE	→	Polyéthylène greffé anhydride maléique
MAPP	→	Polypropylène greffé anhydride maléique
MEB	→	Microscopie électronique à balayage
PA	→	Polyamide
PA 11	→	Polyamide 11
PA mXD 10	→	Polyamide méta-xylylène diamine 10
PF	→	Phénolique ou Phénol-formaldéhyde
PLA	→	Acide Polylactique ou Poly(lactide)
PP	→	Poly(propylène)
SDD	→	Spectroscopie diélectrique dynamique
T_c	→	Température de cristallisation
T_{cc}	→	Température de cristallisation froide
TEOS	→	Orthosilicate de tétraéthyle
T_g	→	Température de transition vitreuse
T_m	→	Température de fusion
VFT	→	Vogel–Fulcher–Tammann
XLPE	→	Poly(éthylène) réticulé

Introduction

A la demande des compagnies aériennes, les avionneurs cherchent à réduire la masse des aéronefs afin de diminuer la consommation de kérosène, abaissant ainsi les dépenses associées, et permettant de respecter les réglementations environnementales. Durant ces dernières années, les nouveaux programmes ont mis l'accent sur l'utilisation de matériaux composites à matrice organique. La nouveauté réside dans le passage au stade de matériaux d'avant-garde et dans leur association avec d'autres matériaux très hautes performances, tels que les supers alliages, les matériaux composites à matrice métallique, les céramiques structurales, ou encore les matériaux composites à matrice céramique.

La démocratisation des composites trouve son origine dans l'émergence de fibres à hautes performances – fibres de verre, de carbone ou d'aramide – qui permettent la mise en œuvre de matériaux aux propriétés mécaniques élevées. Les récents développements en chimie des polymères ont été également déterminants dans le succès des matériaux composites à matrice organique. De nouveaux grades ont été spécifiquement conçus pour répondre à ces exigences et une attention particulière a été accordée à l'interface fibres/matrice, point primordial gérant les propriétés mécaniques.

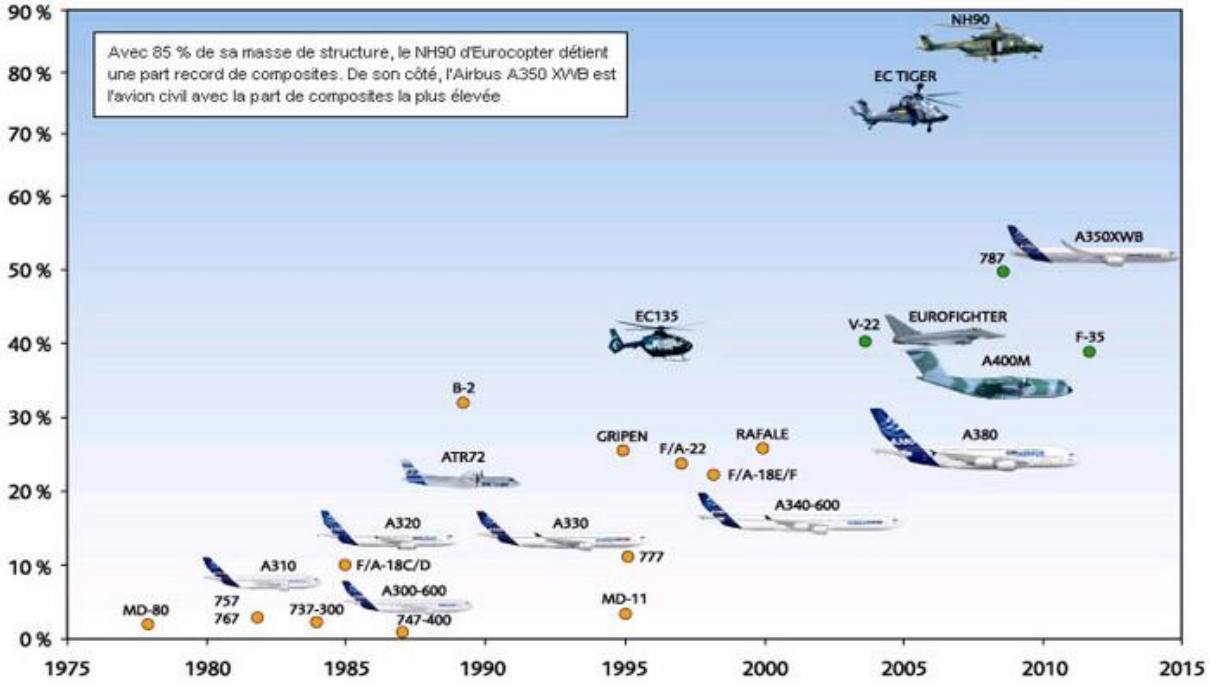

Figure 1 : Evolution de la proportion massique des composites utilisés dans l'aéronautique (extrait de [1]*)*

Ces avancées permettent une utilisation des composites pour de nouvelles applications dans le domaine aéronautique. Les matériaux composites sont utilisés dans la conception des parties structurales de dernière génération d'avions mais aussi en aménagement cabine. La Figure 1 montre l'évolution continue du pourcentage massique des composites dans les aéronefs depuis 1975. Ainsi, le dernier avion de Airbus, l'A350 – eXtra Wide Body, est composé à plus de 50% de matériaux composites.

Aux exigences d'allègement de structures et d'augmentation des performances, s'ajoutent depuis une décennie des exigences environnementales telles que la réglementation européenne REACh (*Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals*). En 2006, le parlement Européen a adopté cette réglementation dont l'objectif est la protection de la santé humaine et de l'environnement par une meilleure connaissance des propriétés des substances chimiques synthétisées, importées et utilisées dans l'Union Européenne, ainsi qu'une maîtrise accrue des risques liés à leur utilisation. Les composites à matrice polymère utilisés dans l'industrie aéronautique sont directement impactés par cette réglementation, interdisant l'utilisation de certains composés. C'est le cas du phénol et du formaldéhyde, constituants de base du Phénolique (PF – *Phénol-Formaldéhyde*) utilisé en tant que matrice des composites pour les aménagements cabine des avions (Figure 2). Le PF est le plus souvent renforcé par des fibres de verre (GF – *Glass Fibres*)

Figure 2 : Exemple de structures de l'aménagement cabine en composites (extrait de [2]*)*

Il est donc urgent de développer de nouveaux matériaux conformes aux exigences de la réglementation REACh. Constitués de renforts d'origine naturelle (végétale, animale ou minérale) introduits dans une matrice organique, les biocomposites sont une solution alternative aux composites actuels, l'objectif étant de mettre en œuvre un matériau ayant un impact environnemental le plus faible possible, tout en respectant les exigences.

Pour la fibre, le choix du bambou a été conditionné par la valeur du module mécanique et sa disponibilité. La recyclabilité impose que fibre et matrice aient une compatibilité pour éviter tout agent d'ensimage. La matrice a donc été choisie parmi les polymères biosourcés polaires. : les Polyamide 11 et mXD10 satisfont le cahier des charges. Ils ont également l'avantage de pouvoir être mis en œuvre à une température compatible avec le bambou.

Les principaux avantages et inconvénients des composites biosourcés sont reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des composites biosourcés

Avantages	Inconvénients
Faible impact environnemental Recyclable (thermoplastique uniquement) Faible densité Amortissement vibratoire Bon rapport E/ρ	Sensible à l'humidité Maturité faible Faible maturité industriel Filière à développer

L'objectif de ce travail est de mettre en œuvre un composite à matrice Polyamide renforcée par des fibres continues de bambou ayant des propriétés mécaniques similaires à celles du composite fibres de verre/Phénolique (GF/PF), principalement utilisé pour l'aménagement cabine des avions. Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'une collaboration, sous convention CIFRE, entre l'équipe Physique des Polymères du CIRIMAT et le département Matériaux et Procédés d'Assystem France.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les entités constitutives des composites biosourcés. La première partie concerne les fibres végétales : composition et structure mais aussi extraction et traitements. La deuxième présente les différents polymères utilisés en tant que matrice de composites biosourcés.

Le deuxième chapitre reporte une brève présentation des méthodes d'analyses utilisées d'abord pour caractériser les échantillons puis pour les analyser. Une attention particulière a été accordée à la stabilité thermique du renfort bambou. Les matrices Polyamide sont ensuite présentées, ainsi que le protocole de mise en œuvre des différents composites.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation du Polyamide méta-xylylène diamine 10 (PA mXD 10), synthétisé par Arkema. Une analyse thermique permet de caractériser sa structure physique. Les comportements mécanique et diélectrique ont ensuite été étudiés et comparés à ceux du Polyamide 11 (PA 11). Une dernière partie aborde l'influence de l'hydratation sur le comportement de ce Polyamide.

Le quatrième chapitre concerne la caractérisation des propriétés des composites à matrice PA 11 renforcée par de la poudre de bambou. Une attention particulière porte sur l'évolution des propriétés mécaniques due à l'introduction de la poudre et à l'utilisation de l'orthosilicate de tétraéthyle, en tant qu'agent de couplage.

Le cinquième chapitre expose les propriétés des composites renforcés par les fibres continues de bambou. Pour cela, le PA 11 et le PA mXD 10 ont été utilisés en tant que matrice. Le renforcement du PA 11 est étudié en fonction de la morphologie du bambou (poudre et fibres continues). Une partie concerne l'influence de l'hydratation sur le comportement des composites fibres continues/PA mXD 10. Enfin, les propriétés mécaniques des composites biosourcés, mesurées en statique et dynamique, sont comparées au matériau de référence : le composite fibres de verre/Phénolique.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Fibres végétales

A. Généralités

Le nombre d'études sur les fibres végétales est en augmentation depuis plusieurs années. Différentes raisons entraînent cet intérêt : une prise de conscience écologique, une faible densité, des propriétés mécaniques intéressantes, ou encore un bas coût [3–12]. Ces aspects font des fibres des candidates intéressantes comme renforts pour les composites à matrice polymère. Ceci a permis le développement de leur utilisation pour certaines applications, notamment dans le domaine automobile [12–16].

Dans la plante, les fibres se présentent sous forme de faisceaux. Il existe différentes catégories de fibres végétales, selon leur provenance :

- tige, tronc,
- feuilles,
- enveloppe du fruit,
- poils séminaux des graines.

Le rôle de la fibre dans la plante définit les propriétés des fibres. Par exemple, les fibres présentes dans la tige servant de soutien ont de meilleures propriétés que celles de l'enveloppe du fruit. Ces origines distinctes entraînent également des compositions différentes, chaque constituant jouant un rôle spécifique.

Sur la Figure 3, la structure dans une tige de lin est représentée en coupe transversale. Les fibres sont situées vers l'extérieur, afin d'apporter la rigidité mécanique à la plante, pour ne pas ployer sous son propre poids, mais également pour supporter les contraintes externes, comme le vent.

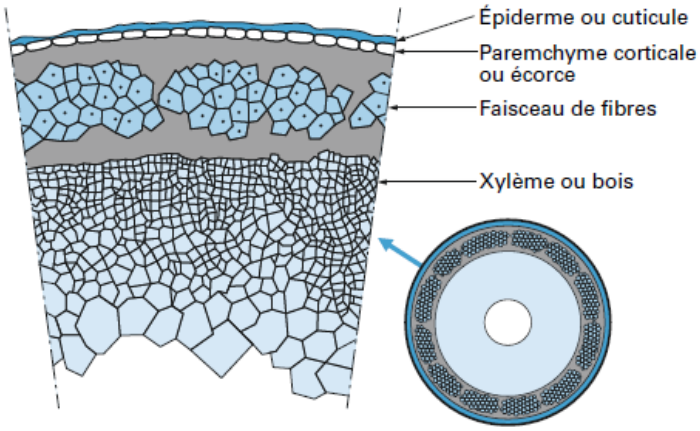

Figure 3 : Structure des fibres dans le lin [17]

Les principales fibres étudiées dans la littérature sont le lin, le chanvre et le bambou. En effet, le lin ainsi que le chanvre étant principalement cultivés en Europe et utilisés par l'industrie du textile, les connaissances sur ces fibres ont aidé à leur utilisation en tant que renforts végétaux pour les composites. En parallèle, des études concernant le bambou ont émergé, particulièrement en Asie et en Amérique du Sud, lieu de croissance privilégiée. Toutefois, l'utilisation de ces fibres naturelles se limite majoritairement à des applications non techniques. Le manque de reproductibilité des performances de ces fibres végétales freine leur utilisation dans le milieu industriel. En effet, il existe une variabilité de leurs propriétés associée à différents paramètres tels que l'espèce, le lieu de croissance, la méthode d'extraction… [8]

Dans le Tableau 2, les valeurs des principales propriétés des fibres de lin, de chanvre et de bambou sont reportées, ainsi que celles des fibres de verre. Dans le cas des fibres naturelles, la dispersion des propriétés est notable. Par exemple, pour le lin, la contrainte maximale varie d'un facteur trois entre son minimum et son maximum. La densité du verre est le double de celle des fibres naturelles. Les fibres de verre possèdent une contrainte maximale à la rupture supérieure à celle des fibres naturelles, et un module d'Young du même ordre de grandeur que la valeur maximale des fibres naturelles. En normalisant par la densité, les propriétés mécaniques spécifiques des fibres naturelles et des fibres de verre sont du même ordre de grandeur. Les élongations à la rupture de chacune des fibres indexées sont de l'ordre de quelques pourcents. Ces quelques propriétés mettent en évidence l'intérêt des fibres naturelles comme substitut aux fibres de verre. Enfin, le caractère hydrophile des fibres naturelles présentées est illustré par le taux d'humidité absorbée, compris entre 5 à 10% en masse pour le bambou et le chanvre, et pouvant atteindre 14% dans le cas du lin.

Tableau 2 : Tableau comparatif des principales fibres végétales et des fibres de verre E [4,18–23]

Caractéristiques	Bambou	Chanvre	Lin	Verre E
Densité	0,9 - 1,2	1,5	1,4 - 1,5	2,5
Contrainte maximale (MPa)	500 – 740	389 – 900	600 – 2 000	1 200 – 1 550
Contrainte maximale spécifique (MPa)	420 – 620	260 – 600	400 – 1 300	480 - 620
Module d'Young (GPa)	30 – 80	30 – 70	26 – 85	72 – 73
Module d'Young spécifique (GPa)	25 – 67	17 - 47	18 - 53	29
Élongation (%)	2 – 3	1 - 4	1 - 4	3 - 5
Taux d'humidité (%)	5 - 9	8 - 14	4 - 10	

B. Composants des fibres

Les fibres végétales sont composées de différents constituants que sont la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et les pectines. Les proportions, régissant les propriétés mécaniques, dépendent du végétal étudié, de l'espèce, de l'âge ou encore de son rôle dans la plante originelle.

1. Cellulose

La cellulose est un polysaccharide semi-cristallin dont l'unité de répétition est la cellobiose. Ce motif est composé de 2 glucoses liés en $\beta_{1\text{-}4}$, en conformation chaise.

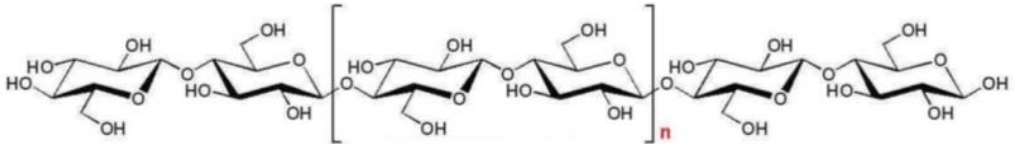

Figure 4 : Structure de la macromolécule de cellulose [24]

Ce constituant possède un grand nombre de groupements hydroxyle permettant la formation des liaisons hydrogène inter et intra-chaînes, créant ainsi une structure stable. La présence de ces nombreuses interactions hydrogène permet la formation de structure en microfibrilles, puis en fibrilles, gérant ainsi les propriétés mécaniques de la fibre végétale (Figure 5).

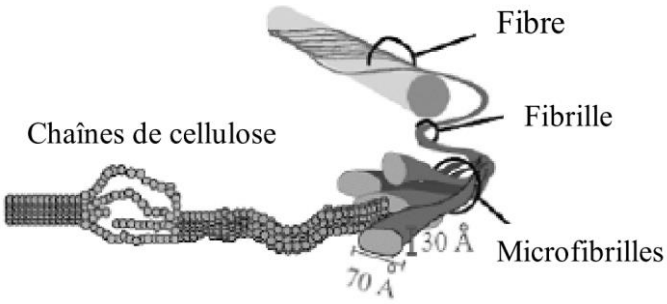

Figure 5 : Structure microfibrillaire de la cellulose [25]

La cellulose peut s'organiser en 4 structures cristallines numérotées de I à IV. La cellulose naturelle, appelée cellulose I, se structure selon une maille monoclinique contenant 2 chaînes parallèles à l'axe b (Figure 6).

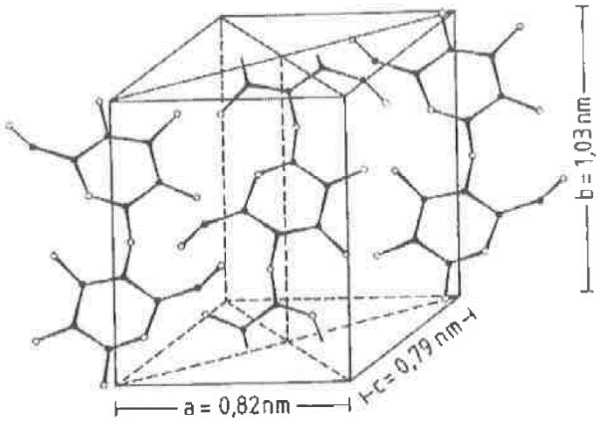

Figure 6 : Représentation d'une maille cristalline de la cellulose [26]

Il existe différentes formes cristallines de cellulose-I appelées I_α et I_β [27,28]. La forme I_α, qui possède une structure triclinique, est principalement présente dans les algues, alors que la forme I_β, qui a une structure monoclinique, est majoritairement présente dans le bois [29,30]. La structure I_α étant métastable, grâce à un traitement thermique, il est possible de la réorganiser en I_β, plus stable [31].

2. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont constituées de différents polysaccharides tels que le glucose ou le xylose (Figure 7). Ayant une structure proche de la cellulose, ces deux constituants ont une forte affinité et les hémicelluloses jouent le rôle de matrice pour les microfibrilles de cellulose, grâce aux liaisons de types hydrogène ou Van der Waals [26].

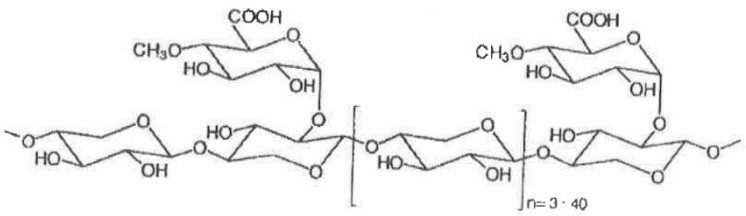

Figure 7 : Structure des hémicelluloses [26]

Due à leur structure hétérogène et ramifiée, les hémicelluloses ne peuvent former de structures complexes similaires aux microfibrilles de cellulose. En revanche, ces ramifications permettent aux hémicelluloses de lier les différents constituants entre eux.

3. Lignine

La lignine est un copolymère tridimensionnel, composé de 3 monomères phénoliques s'assemblant en structure complexe (Figure 8 et Figure 9). Les proportions ainsi que l'organisation des différents monomères ne sont pas bien définies car ces données sont difficiles à obtenir sans endommager la structure.

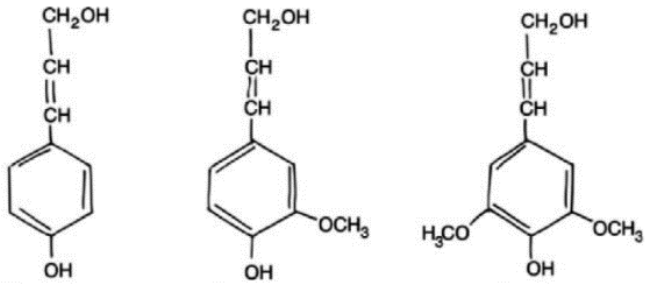

Figure 8 : Constituants de la lignine : alcool synapylique, alcool coniférylique et alcool coumarylique [18]

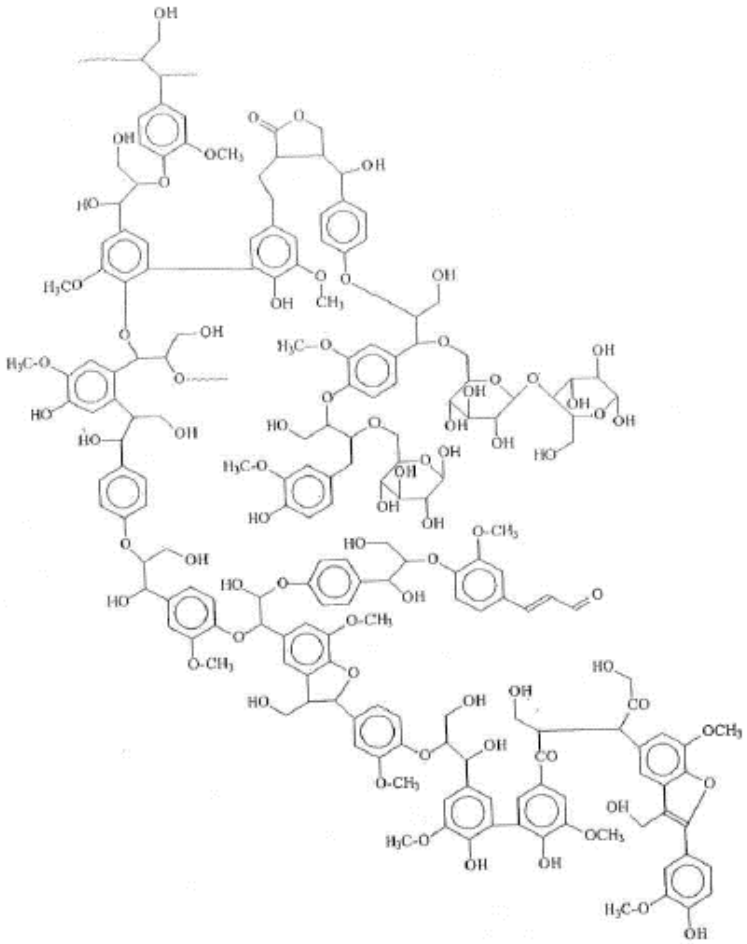

Figure 9 : Exemple de structure de la lignine [26]

Grâce à son réseau phénolique ramifié, la lignine apporte un caractère hydrophobe et donne sa rigidité à la plante [32].

4. Pectines

Les pectines sont, au même titre que l'hémicellulose, constituées de différents polysaccharides : l'homogalacturonane, les galacturonanes substitués et la rhamnogalacturonane-I, formant un squelette principalement constitué de α-D-(1-4) galactopyranosyluronique (Figure 10) [33].

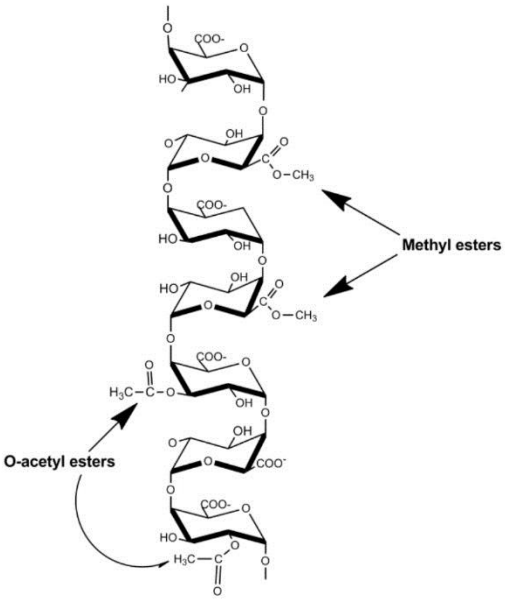

Figure 10 : Structure du polymère linéaire d'homogalacturonane composé de 1,4 α-D-galactopyranosyluronique [33]

5. Architecture des fibres végétales

La structure des fibres végétales peut être assimilée à un composite multipli nanostructuré (Figure 11). Ainsi, une fibre élémentaire peut être schématisée par un tube possédant une paroi primaire (notée P sur la Figure 11), d'une paroi secondaire (elle-même sous-divisée) et d'un lumen (une cavité en son centre) [34–36].

La paroi primaire est principalement composée des différents constituants que sont les pectines, la lignine, l'hémicellulose et la cellulose.

La paroi secondaire représente la part la plus importante de la fibre élémentaire. Elle a une constitution similaire à la paroi primaire, mais avec une teneur en pectine amoindrie [37]. Cette paroi est divisée en sous-couches – pouvant aller de 3 pour le lin [38,39] jusqu'à 8 sous–couches dans le cas du bambou [34,35] – qui se distinguent par l'orientation des microfibrilles de cellulose. En effet, ces dernières forment un angle avec le sens longitudinal de la fibre : c'est l'angle microfibrillaire. Cet angle conditionne les propriétés de la fibre : un faible angle donnera une grande résistance, alors qu'un angle important permettra une plus grande déformation [5,18,23].

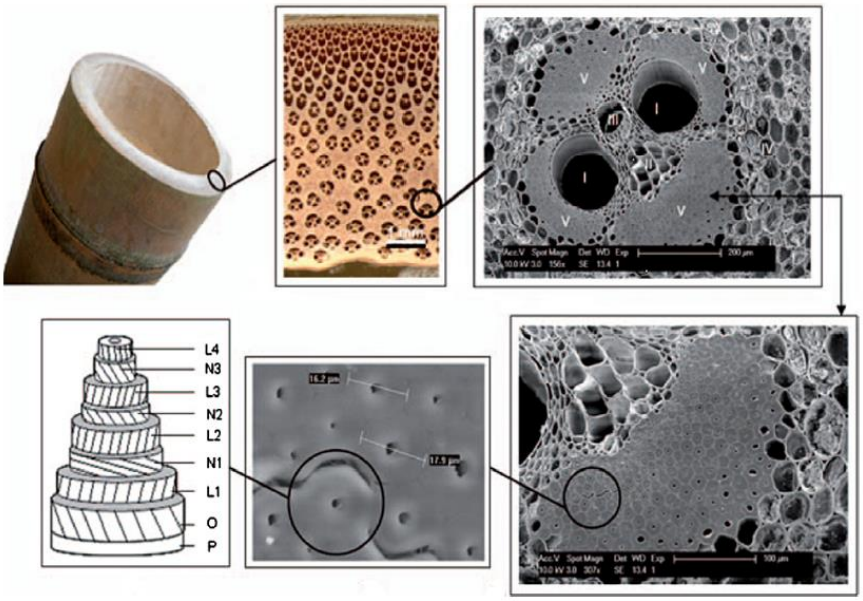

Figure 11 : Exemple de structure multi-échelle de la fibre de bambou [36]

Une dernière partie, appelée lamelle mitoyenne, permet la cohésion entre les fibres pour constituer le faisceau. Cette région est principalement constituée de pectines et de lignine [40].

Il est important de préciser que la stabilité thermique des fibres naturelles est limitée, due aux différents constituants qui se dégradent à des températures comprises entre 150°C et 230°C [25,26].

C. Extraction

Pour utiliser les fibres comme renforts, il est nécessaire de les extraire du reste de la plante. Pour cela, il existe différentes méthodes [41,42]. Seules les plus répandues vont être présentées.

1. Extraction mécanique

L'extraction peut se faire mécaniquement. Dans un premier temps, la plante est découpée puis immergée dans de l'eau afin de la ramollir et faciliter les étapes suivantes. Après 24h, les morceaux sont comprimés soit par laminage, soit par compression afin d'extraire les fibres [41]. Dans le but de les libérer, cette étape peut être répétée plusieurs fois. Les fibres sont ensuite lavées afin de retirer tout résidu, puis peignées pour les aligner et faciliter leur utilisation.

2. Extraction par microexplosions

L'extraction par microexplosions (ou explosion à la vapeur) consiste à faire changer très rapidement d'état l'eau (vapeur ⇔ liquide) afin de séparer les fibres structurales du restant du végétal. Pour cela, la plante est coupée en morceau puis mis dans une enceinte à 175°C en présence de vapeur. Ensuite la pression est augmentée jusqu'à 7 atmosphères, condensant ainsi l'eau qui va s'adsorber. Après un certain temps dans ces conditions, la pression est rapidement ramenée à 1 atmosphère, créant ainsi des explosions de vapeur dans les cellules naturelles. Ce protocole est répété une dizaine de fois afin de désolidariser les fibres du reste de la plante [41,43]. Les fibres sont ensuite rincées et peignées.

D. Traitements

Nous avons vu dans la partie précédente que les fibres sont organisées en faisceaux. Après extraction, la plupart de ces faisceaux sont conservés. Il est donc nécessaire de séparer les fibres élémentaires mais également d'activer leur surface [44,45] car une bonne adhésion à l'interface est important pour les propriétés d'un composite [46,47].

1. Mercerisation

La mercerisation est un traitement chimique consistant à immerger la fibre végétale dans une solution basique, généralement de la soude. Principalement utilisé dans le domaine du textile, ce traitement permet d'éliminer en partie les composants tels que l'hémicellulose, la lignine et les pectines. Ces modifications au niveau de la structure, de la dimension, de la morphologie des fibres, s'accompagnent d'une optimisation des propriétés mécaniques [48–50]. Il est cependant nécessaire de modérer le traitement afin de ne pas modifier la cristallinité des fibres [48,51] ni dégrader leurs propriétés [52–54]. De plus, ce traitement permet de modifier la rugosité de surface et donc l'adhérence mécanique, mais surtout de libérer des groupements hydroxyle qui constituent des sites réactifs pour les agents de couplages.

2. Agents de couplage

La plupart des matrices polymères utilisées pour réaliser des composites à renforts naturels sont apolaires. Pour créer une affinité avec les fibres hydrophiles, des agents de couplage comme les silanes, les isocyanates ou encore des polymères greffés avec des fonctions réactives ont été utilisés [4,44,55,56]. Ces agents pourront interagir, voire réagir sur les groupements hydroxyle libérés lors de la mercerisation. Il est cependant nécessaire de préciser que la

concentration en agents de couplage doit être limitée car, au-delà d'un taux critique, les propriétés des composites sont dégradées. En effet, un excès peut entraîner la formation de sous-produits à l'origine d'interférences avec les réactions de couplages [44,57].

a. Silanes

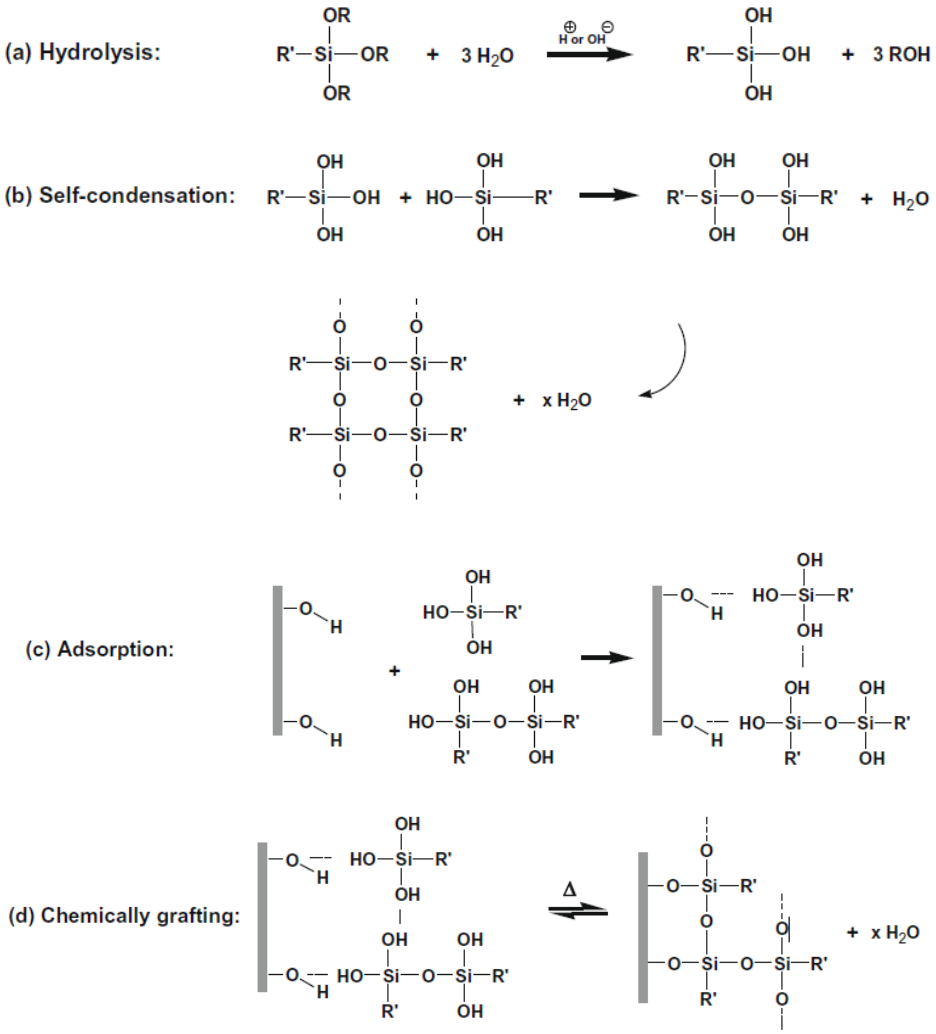

Figure 12 : Greffage du silane sur la fibre naturelle par hydrolyse [55]

Les Silanes sont actuellement utilisés dans l'industrie afin d'optimiser l'interface des composites renforcés par des fibres de verre [58]. De précédentes études ont montré que leur utilisation avec des fibres naturelles améliorait le comportement en traction des composites, et ce, pour une concentration en silanes de l'ordre de quelques pourcents [44,56,59]. Les fonctions silane vont réagir par polycondensation sur les groupements hydroxyle présents en surface de la fibre, mais également sur les fonctions silane proches (Figure 12).

b. Isocyanates

Les Isocyanates ont pour rôle de diminuer le caractère hydrophile de la fibre naturelle. Ainsi, par un fonctionnement proche de celui des Silanes, les fonctions isocyanate vont réagir sur les groupements hydroxyle présents en surface de la fibre, les autres fonctions de la molécule étant responsable de l'interaction avec la matrice (Figure 13) [44,56,60].

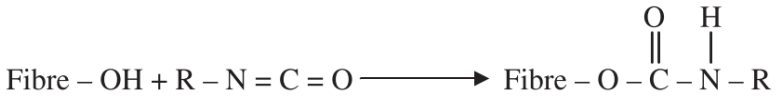

Figure 13 : Greffage d'un isocyanate sur une fibre naturelle [56]

c. Polymères greffés

Afin d'améliorer l'affinité entre la fibre et la matrice, une autre voie a été étudiée : l'utilisation de polymères fonctionnalisés avec un groupement réactif tel que l'anhydride maléique. Ainsi, ce groupement interagit avec les groupements hydroxyle présents à la surface de la fibre, par liaisons hydrogène ou par liaisons covalente. Les chaînes polymères, quant à elles, s'enchevêtrent avec la matrice entraînant ainsi une continuité de matière permettant d'optimiser le transfert des contraintes.

II. Matrice polymère pour composites à renforts fibres végétales

A. Poly(époxy)

Le principal verrou de l'utilisation de fibres végétales comme renforts est leur stabilité thermique, limitant ainsi la température de mise en œuvre (< 200°C) et donc, la gamme de polymères utilisables. Afin de surmonter cette difficulté, les matrices thermodurcissables, et plus particulièrement les Polyépoxy (EP), ont d'abord été utilisées du fait de la mise en œuvre de certains grades à basse température [35,36,61–63].

Pour mettre en œuvre les composites, le principal protocole a consisté à imprégner manuellement les fibres - alignées [61] ou tissées [62,63] – avec le prépolymère (mélange résine époxyde/durcisseur). Puis, les plis sont empilés pour réaliser des composites multiplis, avant d'être pressés afin d'essorer le surplus de prépolymère, et enfin réticulés. Dans le cas des

fibres naturelles en poudre, cette dernière est ajoutée au prépolymère, puis le mélange est coulé dans un moule avant d'être réticulé [64].

Les études reportées dans la littérature ont principalement traité de l'évolution des propriétés mécaniques des composites. Jain et al. [65] ont mis en évidence une augmentation des propriétés (flexion et traction) avec l'introduction de renforts bambou (fibres courtes). La caractérisation de composites multiplis a montré une augmentation de la contrainte en flexion, au détriment de l'élongation. Les comportements mécaniques peuvent également être améliorés avec la mercerisation, et plus particulièrement, la concentration. Kushwaha et al. [66] ont mis en évidence une concentration critique à 5% en soude. Au-delà, les propriétés sont dégradées.

Les propriétés tribologiques de composites EP/bambou ont été investiguées [67,68]. Ainsi, ils présentent une meilleure résistance à l'usure, par rapport au EP non renforcé. De plus, l'orientation des fibres par rapport à la direction de frottement est importante : le mat de bambou semble limiter l'usure aux frottements s'il est orienté perpendiculairement au sens de sollicitation.

L'introduction de fibres naturelles dans le EP a également permis d'améliorer la résilience du matériau [64,65,69]. De précédents travaux ont révélé que l'utilisation de fibres de bambou permet de tripler l'énergie nécessaire pour rompre les éprouvettes composites chargées à 30% en masse de fibres [70]. Ces essais ont mis en évidence une dépendance des propriétés par rapport à la méthode d'extraction : celle-ci peut entraîner des défauts le long de la fibre, dégradant ainsi ses propriétés.

En raison du caractère hydrophile des fibres, Kushwaha et al. [71] ont étudié la reprise en humidité de composites EP/bambou avec différents Silanes comme agents de couplage. Cette analyse permet de suivre un marqueur de l'adhésion renforts/matrice. En effet, selon le silane considéré, une diminution de la reprise en humidité est observée, mettant en évidence une "hydrophobisation" de la fibre et ainsi, une amélioration de la compatibilité entre le renfort et la matrice.

B. Polyoléfines

Par la suite, les études ont porté sur les composites à matrice thermoplastique. La problématique de la stabilité thermique étant limitante, les premières études se sont penchées sur

des polymères grande diffusion tels que les polyoléfines. Le principal verrou étant de créer une affinité entre les fibres hydrophiles et la matrice hydrophobe, il est nécessaire de traiter la surface des fibres pour avoir une interface permettant un bon transfert de contraintes.

Les composites à matrice polyoléfine sont principalement mis en œuvre selon les étapes suivantes [57,72,73] : le renfort naturel, sous forme de poudre, est séché afin d'éliminer toute humidité ; puis le renfort et la poudre polymère sont mélangés et extrudés afin d'homogénéiser la dispersion ; enfin, le composite est pressé en film, avant d'être étudié.

1. Poly(éthylène)

Une des premières polyoléfines étudiées est le Polyéthylène (PE). La température de fusion étant aux alentours de 110°C pour le PE basse densité (LDPE) et de 140°C pour le PE haute densité (HDPE), la température de mise en œuvre est compatible avec la stabilité thermique des fibres naturelles. Le PE est hydrophobe : il est donc nécessaire d'améliorer l'interface avec les fibres naturelles, par exemple avec des Silanes [74]. Ces études ont montré que la nature du silane, ainsi que la nature de la fibre naturelle – ici, alfa, pin et cellulose – sont deux paramètres importants.

Herrera-Franco et Valadez-González [75] ont traité des fibres de sisal avec une solution à 1% en tris(2-methoxyethoxy)(vinyle)silane, après une mercerisation. Cet agent de couplage a permis une augmentation de l'adhésion entre le renfort naturel et le HDPE : la contrainte maximale en déchaussement a été multipliée par 2 ; la contrainte en traction est également améliorée de 30%, contre 19% pour l'utilisation du silane sans prétraitement à la soude. Ces résultats montrent l'intérêt de la mercerisation.

Une autre solution pour optimiser l'interface fibres/matrice est l'utilisation de polymère greffé tel que des oligomères PE sur lesquels ont été greffés des groupements d'anhydride maléique (MAPE) [76–79]. Han et al [80] ont étudié des composites HDPE renforcé par des fibres courtes de bambou, traitées avec différents taux de MAPE. L'utilisation du MAPE comme agent de couplage permet une amélioration des propriétés mécaniques jusqu'à 4%. Au-delà de ce taux, les propriétés mécaniques sont dégradées, excepté pour la tenue à l'impact. En addition à l'amélioration des propriétés mécaniques, le traitement des fibres naturelles avec le MAPE tend à influencer la cristallinité. Li et al. [81] ont mesuré une augmentation de la cristallinité d'environ 5% des composites, par rapport au HDPE pur, et ce, pour un taux de MAPE de 2% en masse. Kim et al. [82] ont observé une augmentation linéaire de la

cristallinité en fonction du traitement en MAPE – en montrant une différence entre le LDPE et le HDPE.

Lors d'une étude précédente, une poudre de bambou a été traitée avec de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) avant d'être introduite dans une matrice HDPE réticulée – appelée par convention XLPE [83]. L'introduction de la poudre a faiblement influencé la structure physique du polymère : la température de fusion a été décalée de 136°C à 140°C et le taux de cristallinité a diminué de 66% à 62%. Le comportement mécanique a ensuite été analysé par cisaillement dynamique. L'introduction de la poudre de bambou non traitée a augmenté le module conservatif. Le traitement avec 5% de TEOS a augmenté à nouveau le module de 25%. En revanche, l'utilisation de 10% en TEOS dégrade le module de 18%. Ce résultat met en évidence la notion de taux critique lors de traitement [44].

2. Poly(propylène)

Kim et al. [84] ont étudié les propriétés en flexion de composites Poly(propylène) (PP) renforcé par un tissu de lin, mis en œuvre par moulage par injection (RTM – *Resin Transfer Molding*). Ils ont mis en évidence différents paramètres influençant les propriétés du composites : la pression et la température lors de la mise en œuvre, et également le taux de porosité.

Afin d'améliorer le transfert de contraintes, l'utilisation de l'anhydride maléique greffé sur le PP (MAPP) a été largement étudiée. La partie polaire, l'anhydride maléique, peut ainsi interagir avec les groupements hydroxyle présents en surface des fibres, et la chaîne pendante PP peut s'enchevêtrer avec les macromolécules de la matrice [79,85]. Le système est représenté sur Figure 14.

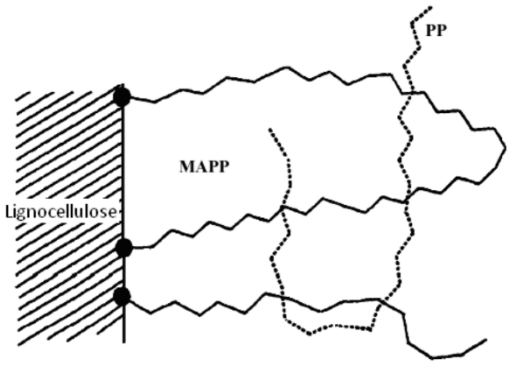

Figure 14 : Liaisons interfaciales par enchevêtrement [86]

Trujillo et al. [87] ont comparé les propriétés mécaniques de composites utilisant comme matrice le PP ou le MAPP, renforcée par des fibres longues de bambou. Les résultats obtenus sont similaires pour les deux types de composites. Cette conclusion montre l'importance d'activer la surface du renfort – par mercerisation, par exemple – afin que le MAPP puisse interagir. Cette étape d'activation est donc nécessaire pour optimiser l'efficacité de l'agent de couplage.

Samal et al. [88] ont étudié les propriétés mécaniques de composites PP renforcé par des hybrides poudres de bambou-verre. L'utilisation du MAPP comme agent de couplage a permis l'amélioration de l'interface, ce qui est illustré par l'augmentation des propriétés mécaniques, mais également par la diminution du nombre de fibres déchaussées à la rupture.

L'utilisation d'un tel traitement à la surface des fibres, en plus d'améliorer le transfert de contraintes, peut augmenter la cristallinité. Cela a été mis en évidence par Mi et al. [89] pour des composites PP/fibres de bambou-MAPP, due à de la transcristallinité observée par microscopie en lumière polarisée.

C. Polymères biosourcés

Pour introduire de la "polarité", les Polyester, en particulier l'Acide Polylactique (PLA), ont été étudiés comme matrice [90–93]. La mise en œuvre de ces composites se fait avec un protocole similaire à celui des composites à matrice polyoléfine [94].

Sukmawan et al. [95] ont étudié le comportement en traction des composites PLA renforcé par des fibres de bambou, après mercerisation. Les composites étudiés sont des multicouches (0/90)s et leurs propriétés en traction sont améliorées par l'introduction des fibres de bambou, jusqu'à 60% massique. Comme l'Alcool Polyvinylique (PVA) sert d'agent de couplage, l'interface est fonctionnelle.

Sever et al. [96] ont traité des fibres de jute à la soude, puis avec différentes concentrations de γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane afin d'améliorer l'interface avec le polyester. Comme expliqué dans le Chapitre 1 :I.D.1, le traitement à la soude permet d'activer la surface des fibres, en libérant les groupements hydroxyle, permettant ainsi des interactions polaires entre le renfort et la matrice, et également entre le renfort et l'agent de couplage. Les propriétés mécaniques augmentent avec la mercerisation. Cette augmentation est accentuée par le

silane, jusqu'à un taux de 0,3% ; au-delà, le comportement est dégradé : ceci met en évidence un taux critique de traitement.

Une dernière voie afin d'améliorer l'interface est l'utilisation d'Isocyanates. Lee et Wang [97] ont traité les fibres de bambou avec de la lysine-diisocyanate (LDI) afin de créer une accroche avec le PLA, mais également avec le Polybutylène Succinate (PBS). Les évolutions en fonction du traitement en LDI sont similaires pour les composites à matrice PLA et à matrice PBS. Ainsi, les propriétés en traction ont été augmentées avec 0,65% en groupements isocyanate. Au-delà de cette teneur, les propriétés mécaniques n'évoluent plus. Le traitement avec le LDI permet de limiter la quantité d'eau absorbée par rapport aux composites non traités. Finalement, la présence de LDI tend à restreindre la mobilité du polymère au voisinage de l'interface, diminuant ainsi la proportion de la phase cristalline de 44% à 35%, pour le PLA.

Afin de développer un composite ayant un impact environnemental faible, l'utilisation d'une matrice biosourcée est une voie d'investigation importante. Un polymère est dit biosourcé si le motif final est constitué d'au moins 51% de ressources renouvelables, sans pour autant être biodégradable ou recyclable. Les polymères biosourcés courant sont le PLA et le Polyamide 11 [98].

Plusieurs travaux concernent les thermodurcissables, le but étant de substituer un ou plusieurs constituants synthétiques (résine et/ou durcisseur) par un constituant issus de la biomasse, tout en conservant les propriétés [99,100]. Le phénol et le formaldéhyde, permettant d'obtenir le réseau Phénolique (Figure 15), sont classés CMR (Cancérigène/Mutagène/Reprotoxique) et il est donc nécessaire de trouver un substitut.

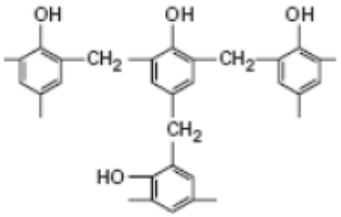

Figure 15 : Exemple de structure du Phénolique

Pour cela, les études se sont focalisées sur la substitution partielle du phénol, à partir de différents composés végétaux :

- le cardanol, obtenu à partir de l'huile de coquille de noix de cajou [101–105],
- la lignine issu d'épicéa ou d'eucalyptus [106–109],

- ou encore d’une huile extraite du maïs [110,111].

La démarche a été similaire dans le cas du EP. Suite à la limitation de l’utilisation du diglyciléther de bisphénol A (DGEBA), il a été nécessaire de trouver un substituant naturel. Pour cela, l’industriel Sicomin a développé un grade de EP nommé "*Greenpoxy 56*", dont la résine et le durcisseur sont partiellement biosourcés et dont le réseau final est biosourcé à 56% [112]. Une autre voie a consisté en l’utilisation de dérivés de la vanilline afin d’obtenir un réseau [100,113]. Cette démarche a notamment été suivie par Specific Polymers depuis plusieurs années [114].

Chapitre 2 : Méthodes et matériaux

Dans la première partie de ce chapitre, les différents moyens utilisés pour la caractérisation et l'analyse des matériaux sont présentés. Pour illustrer les analyses, certains résultats du Polyamide 11 [115,116] ont été utilisés. La seconde partie rassemble la présentation des renforts bambou (poudre et fibres continues), et des matrices Polyamide. Les éléments essentiels de la mise en œuvre des composites sont ensuite indiqués.

I. Méthodes

A. Sorption de l'eau

Les composites à renforts naturels ont une sensibilité spécifique à l'humidité. Cette étude est consacrée aux mécanismes de sorption et de diffusion de l'eau dans le PA mXD 10 et ses composites. Pour le Polyamide 11, ces études ont déjà été publiées [117].

1. Solutions salines

Compte tenu du caractère hydrophile des renforts biosourcés, mais également des composites, un suivi de la reprise en humidité a été réalisé sur 3 échantillons PA mXD 10 renforcé par les fibres de bambou et 3 éprouvettes de PA mXD 10 massif. Pour réaliser le suivi, les échantillons sont placés sur un support, dans des bocaux hermétiques, où l'humidité est contrôlée (Figure 16). Les échantillons, de dimensions 50 x 10 x 0,7 mm, ont été séchés au préalable à 110°C pendant 8h.

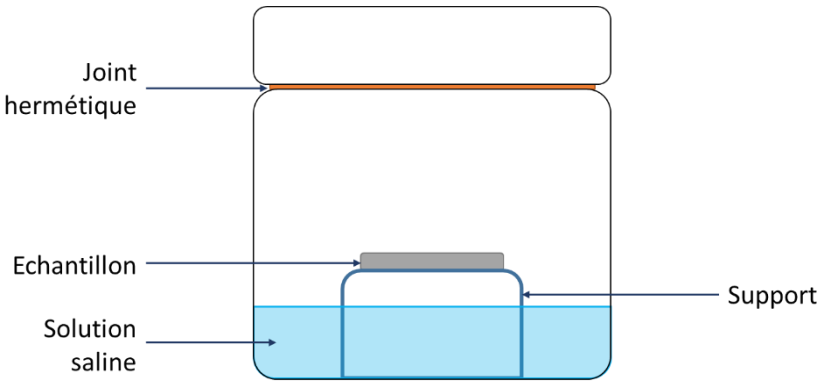

Figure 16 : Schéma du système de reprise en humidité

Le contrôle du taux d'humidité s'effectue avec une solution saline. Pour cette étude, quatre taux d'humidité ont été étudiés : 9%, 55%, 66% et 86% d'humidité relative (Tableau 3). Le taux d'humidité évolue en fonction de la température. Afin de limiter toute évolution annexe durant la reprise en humidité, les suivis ont été effectués à 20°C.

Tableau 3 : Solutions salines et taux d'humidité associés

Taux d'humidité (à 20°C)	Solution saline	Formule
9% RH	Hydroxyde de potassium	KOH
55% RH	Nitrate de magnésium hexahydrate	$Mg(NO_3)_2$, 6 H_2O
66% RH	Nitrite de sodium	$NaNO_2$
86% RH	Chlorure de potassium	KCl

Les échantillons sont pesés régulièrement afin de suivre la reprise en eau en fonction du temps, selon l'Equation 1.

$$M_{eau}\,(\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \qquad \textit{Equation 1}$$

avec M_{eau} la masse d'eau absorbée, M_t la masse de l'échantillon au temps t et M_0 la masse initiale. L'évolution de masse est suivie jusqu'à la stabilisation associée à la saturation de l'échantillon.

2. Hygrométrie et diffusion

La diffusion est un processus naturel et spontané associé au déplacement de matière d'un milieu concentré vers un autre moins concentré. La première loi de Fick exprime ce processus de diffusion selon l'Equation 2.

$$\vec{J} = -D * \vec{\nabla} C \qquad \textit{Equation 2}$$

avec $\vec{J}$ le flux, D le coefficient de diffusion et C la concentration en molécules d'eau.

Une solution analytique permet d'exprimer la diffusion de l'eau aux temps courts (Equation 3) et aux temps longs (Equation 4).

Aux temps courts $\left(\frac{M_{eau}(t)}{M_{sat}} < 0{,}6\right)$:

$$\frac{M_{eau}(t)}{M_{sat}} = \frac{4}{L}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \qquad \textit{Equation 3}$$

Aux temps longs $\left(\frac{M_{eau}(t)}{M_{sat}} > 0{,}6\right)$:

$$\frac{M_{eau}(t)}{M_{sat}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} * \exp\left(\frac{D\pi^2 t}{L^2}\right) \qquad \textit{Equation 4}$$

avec M_{sat} la masse d'eau à saturation, L l'épaisseur de l'échantillon, et t le temps. Ainsi, le coefficient de diffusion peut être déterminé sur les 2 gammes de temps.

B. Microscopie électronique à balayage

Les observations MEB permettent d'illustrer le niveau de compatibilité entre la matrice et le renfort naturel dans les composites.

Ces études ont été réalisées au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est le JEOL JSM 7800F Prime, équipé d'une source à émission de champ. La tension d'accélération appliquée est de 5 kV. Le détecteur d'électrons secondaires est utilisé pour les observations. Les composites ont été au préalable cryofracturés dans l'azote liquide, avant d'être métallisés avec du platine afin d'éviter l'accumulation de charges en surface.

C. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre l'évolution de masse en fonction de la température (mode dynamique) ou en fonction du temps (mode isotherme). Ces essais permettent de déterminer la stabilité thermique d'un échantillon, en fonction du temps et de la température. Certains paramètres de mise en œuvre des composites ont également été déterminés.

Les essais peuvent être réalisés sous atmosphère inerte (azote) ou sous atmosphère oxydante (air synthétique). Les mesures ont été effectuées sur 6 échantillons grâce à un appareil Q50 de Thermal Analysis Instruments, à partir de la température ambiante jusqu'à 1 000°C, à 20°C/min.

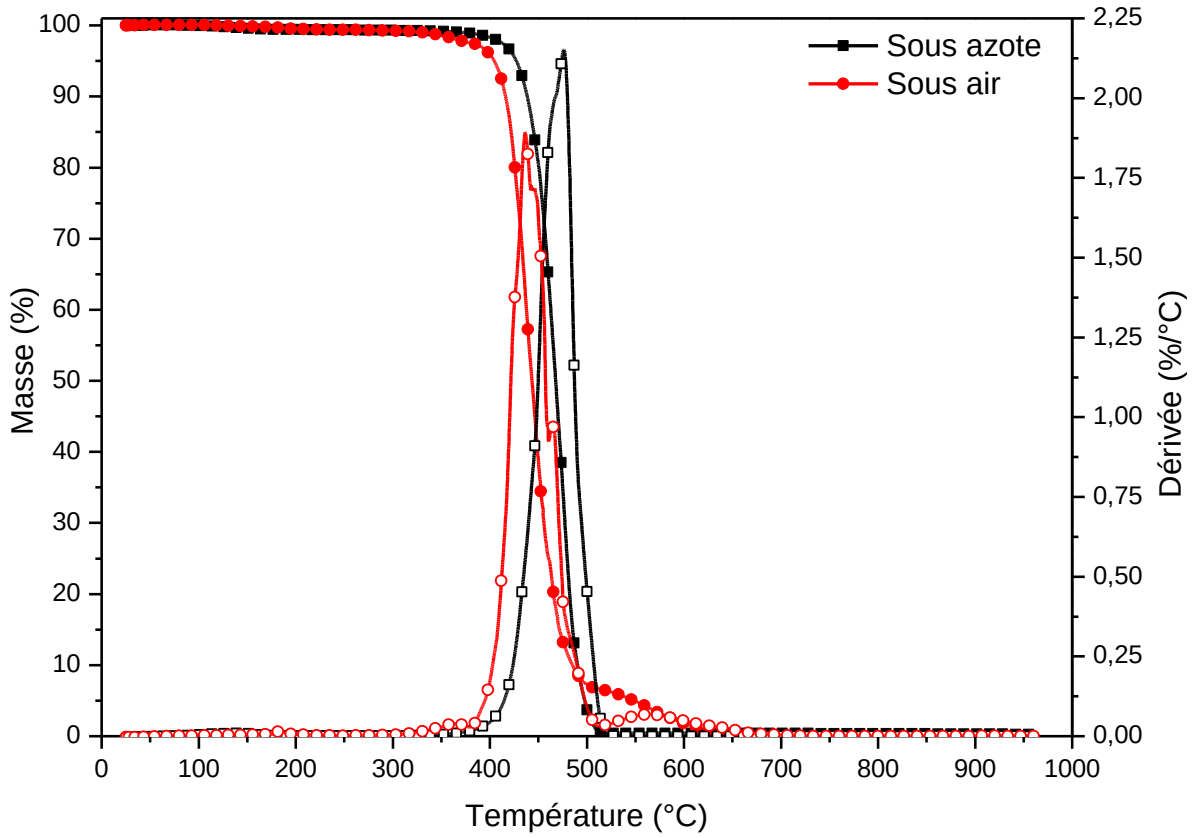

Figure 17 : Thermogramme ATG du PA 11, sous azote et sous air

Sur la Figure 17, l'évolution de la masse du Polyamide 11 (PA 11) ainsi que sa dérivée sont représentées en fonction de la température, sous azote (atmosphère inerte) et sous air (environnement oxydant). Aux alentours 100°C, une faible perte de masse est observée : elle est associée à la désorption d'eau présente. Le PA 11 est peu hydrophile : la quantité d'eau absorbée est de l'ordre du pourcent.

Sous azote, le PA 11 se dégrade totalement entre 370°C et 520°C. Des études précédentes ont associé cette perte de masse au départ de nitriles saturés et insaturés, de lactames et des hydrocarbures [118–122]. Sous air, la dégradation principale se produit à plus basse température, entre 350°C et 500°C. Une seconde dégradation est également présente entre 500°C et 600°C. Cette différence de comportement en fonction de l'environnement est due à la thermo-oxydation des polyamide [120].

D. Analyse calorimétrique diatherme active

L'analyse calorimétrique diatherme active (ACD) permet de mesurer les transition thermique d'un matériau, utiles pour la mise en œuvre des composites.

Cette méthode mesure les différences de flux de chaleur entre le four contenant l'échantillon, et celui contenant une référence inerte. L'appareil maintient les deux fours à la même température, en mesurant la puissance de compensation électrique au cours d'une rampe en température, ou d'une isotherme. Les essais ont été réalisés sur une DSC Diamond de Perkin Elmer. Les échantillons, au nombre de 6 dont la masse est comprise entre 7 et 15 mg, sont placés dans des capsules d'aluminium scellées. La structure physique a été caractérisée de 0°C à 250°C, à une vitesse de 10°C/min, sous un flux d'hélium.

Sur la Figure 18, la réponse calorimétrique du PA 11 est représentée pour deux passages consécutifs. Deux évènements sont observés :

- un saut de capacité calorifique à 38°C, associé à la transition vitreuse du polymère, sur lequel est superposé un pic endothermique, associé au vieillissement physique,
- un pic endothermique, dont le maximum se situe à 189°C, avec un épaulement à 178°C, associé à la fusion de cristallites de tailles et de morphologies différentes [123,124]. La mesure de l'enthalpie de fusion permet de calculer le taux de cristallinité initial de l'échantillon selon l'Equation 5.

$$\chi_c\,(\%) = \frac{\Delta H_{mf} - \sum \Delta H_{CC}}{\Delta H_\infty} * 100 = \frac{\Delta H_{mi}}{\Delta H_\infty} * 100 \qquad \textit{Equation 5}$$

avec χ_c le taux de cristallinité, ΔH_{mf} l'enthalpie de fusion finale correspondant à l'aire du pic de fusion, alors que ΔH_{mi} correspond à l'enthalpie de fusion initiale du polymère, $\sum \Delta H_{CC}$ la somme des enthalpies de cristallisation froide et ΔH_∞ l'enthalpie théorique de fusion du PA 11 totalement cristallisé. La valeur ΔH_∞ est de 244 J/g [125]. Le taux de cristallinité du PA 11 est de 21 ± 1%.

Au second passage, la transition vitreuse n'est plus visible. Pour le pic de fusion, l'épaulement se décale à 180°C alors que le pic principal reste similaire. L'enthalpie de fusion mesurée est identique pour les deux rampes, donc le taux de cristallinité reste inchangé.

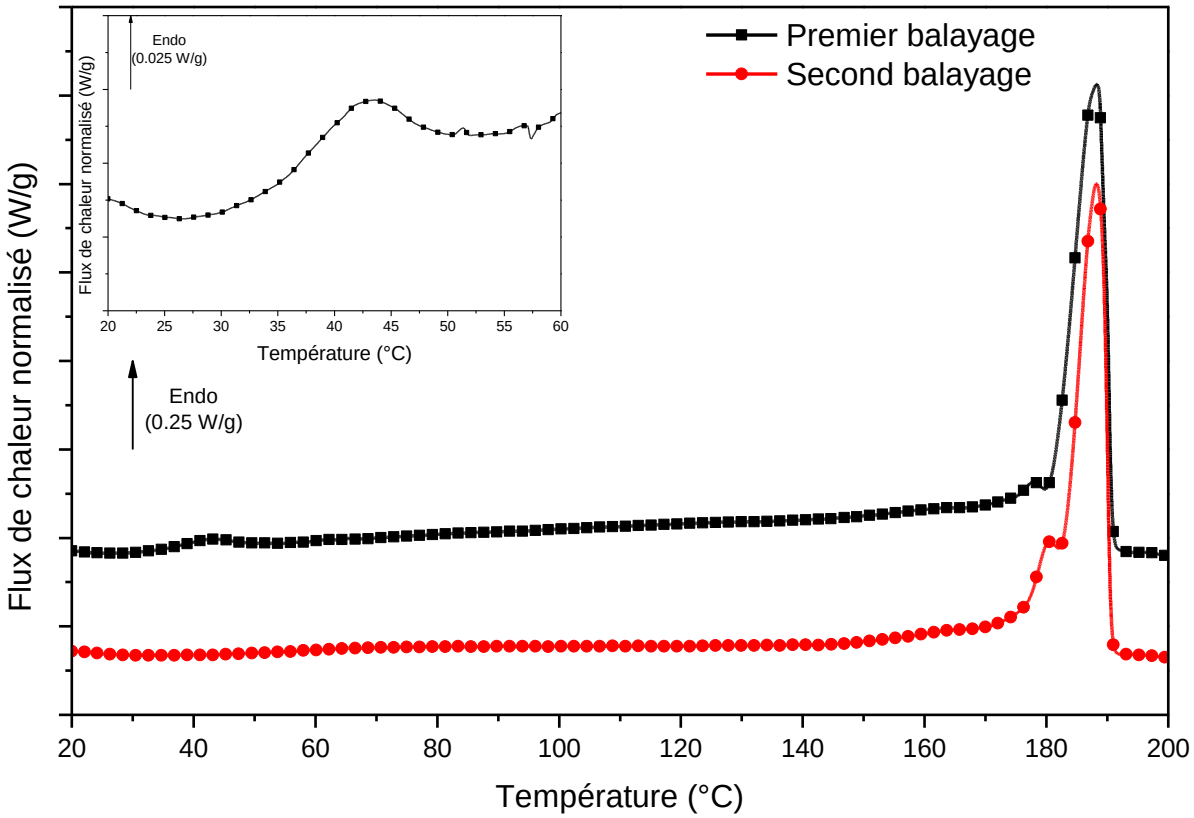

Figure 18 : Thermogrammes des granulés de PA 11. Dans l'insert, agrandissement du saut de Cp correspondant à la transition vitreuse lors de la première rampe

E. Analyses mécaniques

1. Statiques : traction et flexion trois points

Les essais de traction et de flexion permettent de déterminer les propriétés mécaniques macroscopiques des fibres, des matrices et des composites biosourcés.

Les essais de traction ont été réalisés sur un appareil Criterion Model 43 de MTS. Cet appareil possède deux cellules de mesure permettant de travailler avec des forces maximales de 5 kN pour la première et 50 kN pour la seconde. La vitesse de traction est fixée à 1 mm/min. Les essais ont été effectués sur 6 éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 50 x 10 x 0,6 mm. Les essais ont été réalisés sur les matrices, les composites, et également directement sur les fibres de bambou.

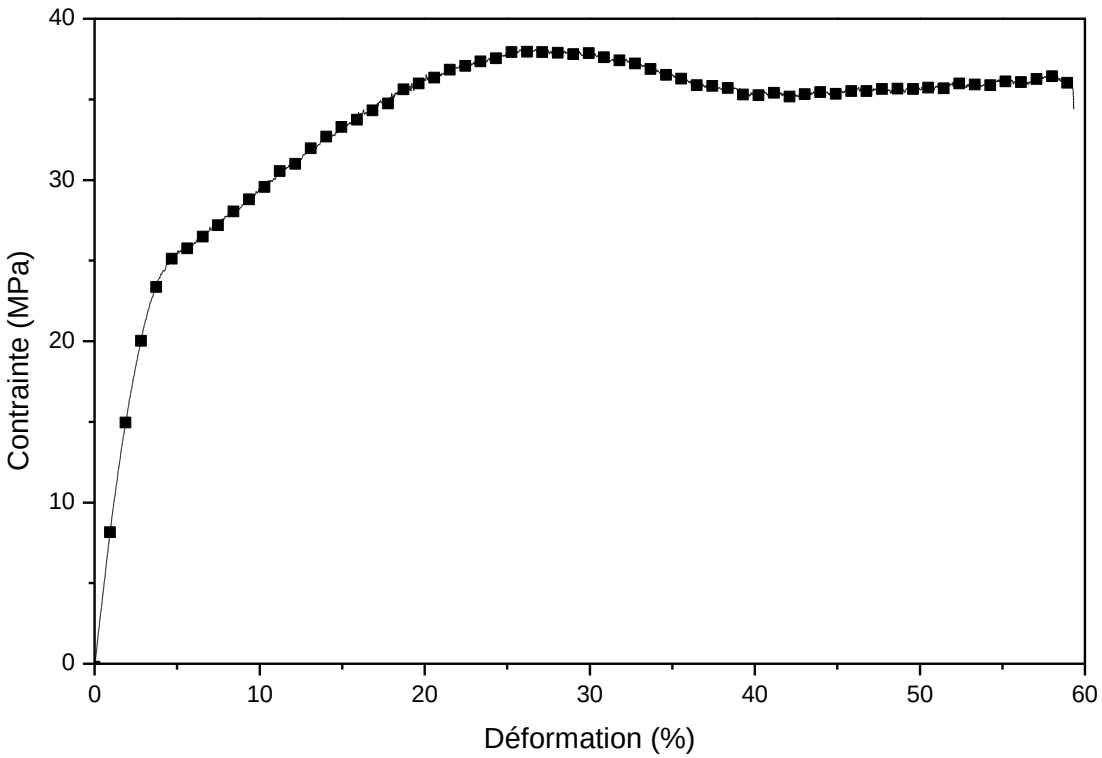

Figure 19 : Courbe contrainte-déformation en traction du PA 11

La Figure 19 représente la courbe contrainte-déformation pour le PA 11. En raison de la forme non standardisée des éprouvettes, il y a une forte dispersion concernant la contrainte maximale et la déformation à la rupture. Présentant peu de dispersion, seul le module d'Young est considéré. Sa valeur est de 1,2 ± 0,2 GPa, ce qui est cohérent avec la valeur de la littérature [126,127].

D'autres essais ont pu être réalisés en flexion 3 points, sur 3 éprouvettes. Ils ont été menés en suivant la norme EN 2562 type A, dont la vitesse de sollicitation est de 5 mm/min. Le schéma du montage est représenté sur la Figure 20 et les caractéristiques sont reportées dans le Tableau 4.

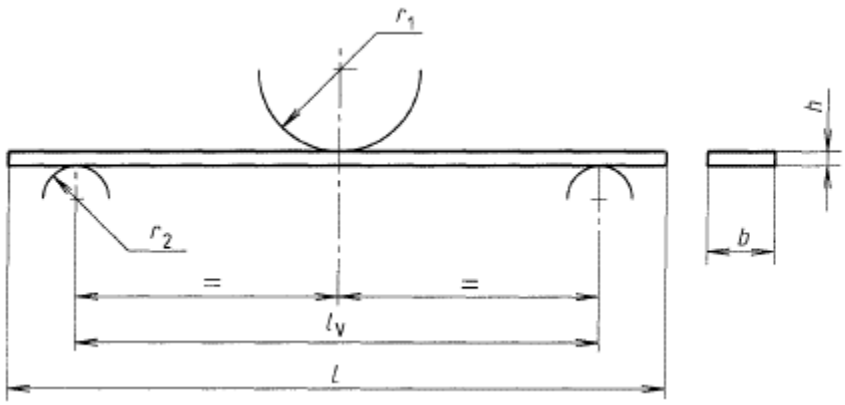

Figure 20 : Schéma du montage en flexion [128]

Tableau 4 : Dimensions de l'éprouvette [128]

Symbole	Signification	Dimension *mm*
b	Largeur	10 ± 0,2
L	Longueur	100 ± 1
l_v	Distance entre appuis	80 ± 0,5
h	Epaisseur	2 ± 0,2
r_1	Rayon de l'appui supérieur	12,5 ± 0,1
r_2	Rayon de l'appui inférieur	5 ± 0,1

2. Dynamique : analyse mécanique dynamique

Les essais d'analyse mécanique dynamique (AMD) permettent de déterminer les comportements micro-mécaniques, en cisaillement, des matrices et des composites biosourcés. Ils donnent accès à une interprétation des résultats à l'échelle moléculaire.

Une étude par sollicitation dynamique a été réalisée par analyse mécanique dynamique (AMD). Les essais ont été effectués sur un ARES G1 (Advanced Rheometric Expansion System First Generation) de Rheometric Scientific. L'échantillon est soumis à une torsion dynamique γ^* de pulsation ω constante (imposée par le mors inférieur), et une contrainte σ^* est induite (calculée à partir du couple de torsion). La cellule de torsion rectangulaire est illustrée sur la Figure 21.

Dans la zone linéaire de déformation, le module de cisaillement complexe G* est défini par l'Equation 6.

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega,T)}{\gamma^*(\omega,T)} = G'(\omega,T) + iG''(\omega,T) \qquad \textit{Equation 6}$$

avec G' le module conservatif et G'' le module dissipatif.

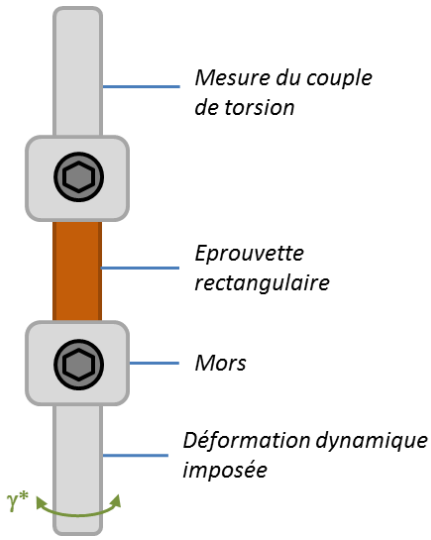

Figure 21 : Schéma de la cellule de torsion rectangulaire

Il existe un déphasage contrainte/déformation défini par l'angle de perte δ. Un facteur de perte tanδ est donné par le rapport du module dissipatif G'' sur le module conservatif G'.

$$\tan\delta = \frac{G''(\omega,T)}{G'(\omega,T)} \qquad \textit{Equation 7}$$

Les mesures ont été effectuées de -135°C à 150°C, à 3°C/min, sous une déformation de 0,1% (domaine linéaire), avec une pulsation de 1 rad/s. Les échantillons, au nombre de 6, sont des parallélépipèdes de dimensions 50 x 10 x 0,6 mm.

Les thermogrammes de la Figure 22 montrent la variation en fonction de la température des modules conservatif G' (■) et dissipatif G'' (□) du PA 11. Différentes relaxations sont observées. La composante dissipative, aux basses températures, révèle une partie de la relaxation γ. Cette relaxation est associée aux mouvements des séquences méthylène du PA 11 [129]. Les relaxations suivantes, aux alentours de -80°C, sont associées aux relaxation β_1 et β_2 qui impliquent respectivement la mobilité au voisinage des interactions amide-amide et amide

libre [129,130]. Vers 37°C, la relaxation α est la manifestation mécanique de la transition vitreuse. La température mesurée en AMD est cohérente avec la température de transition vitreuse déterminée en ACD. La relaxation α correspond au passage de l'état vitreux – module G'_v = 0,55 GPa – à l'état caoutchoutique – module caoutchoutique G'_r = 0,09 GPa. La transition viscoélastique entraîne une chute brutale du module conservatif de 84%.

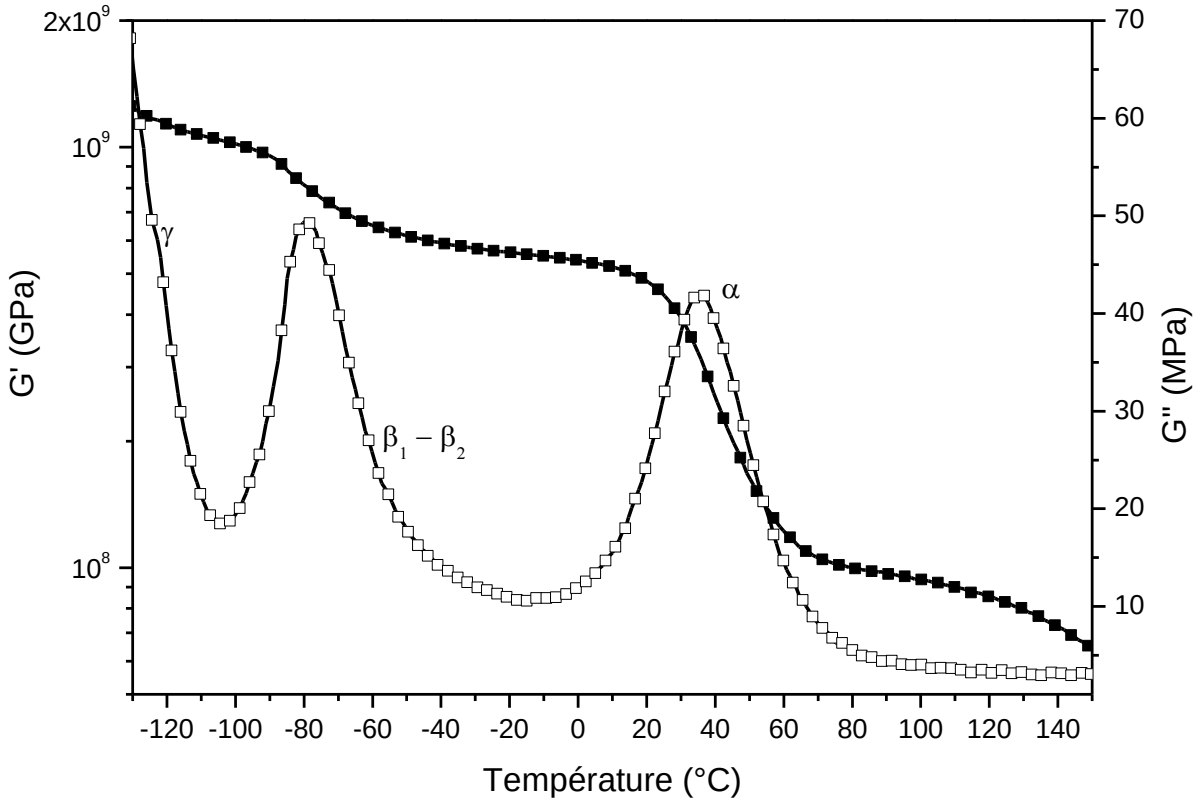

Figure 22 : Modules conservatif G' et dissipatif G'' du PA 11

F. Spectroscopie Diélectrique Dynamique

La spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) donne accès à un paramètre phénoménologique - la permittivité diélectrique – en fonction de la fréquence et de la température. Ainsi, l'origine des mobilités moléculaires localisées et délocalisées peuvent être identifiées.

La corrélation avec les analyses mécaniques dynamiques permet une interprétation à l'échelle moléculaire des propriétés mécaniques macroscopiques (Chapitre 3 :V.A). De plus, cela permet de prédire le comportement sous l'effet du vieillissement ou de modifications chimiques.

1. Mesure de la permittivité diélectrique

Cette technique consiste à mesurer la permittivité complexe ε* (ω,T) d'un diélectrique. L'échantillon est placé entre deux électrodes (Ø = 40 mm), puis une tension sinusoïdale U* est imposée, selon une pulsation ω, induisant un courant I*. L'impédance Z* est alors calculée par le rapport de la tension U* par le courant I*. La permittivité complexe ε* est alors déterminée selon l'Equation 8.

$$\varepsilon^*(\omega,T) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega,T)} = \varepsilon'(\omega,T) - i\varepsilon''(\omega,T) \qquad \textit{Equation 8}$$

avec C_0 la capacité d'un condensateur dont le diélectrique serait du vide, ε' la partie réelle de la permittivité et ε'' la partie imaginaire. Les essais sont effectués grâce à un analyseur d'impédance Novocontrol Alpha-A. Les mesures sont faites sur 3 échantillons, avec une gamme de fréquence de 10^{-2} à 10^{6} Hz, sur une gamme de température de -150 à 150°C, avec un pas de 5°C. Cette analyse permet de tracer des surfaces diélectriques $\varepsilon''(\omega,T)$ représentées sur la Figure 23 pour le PA 11.

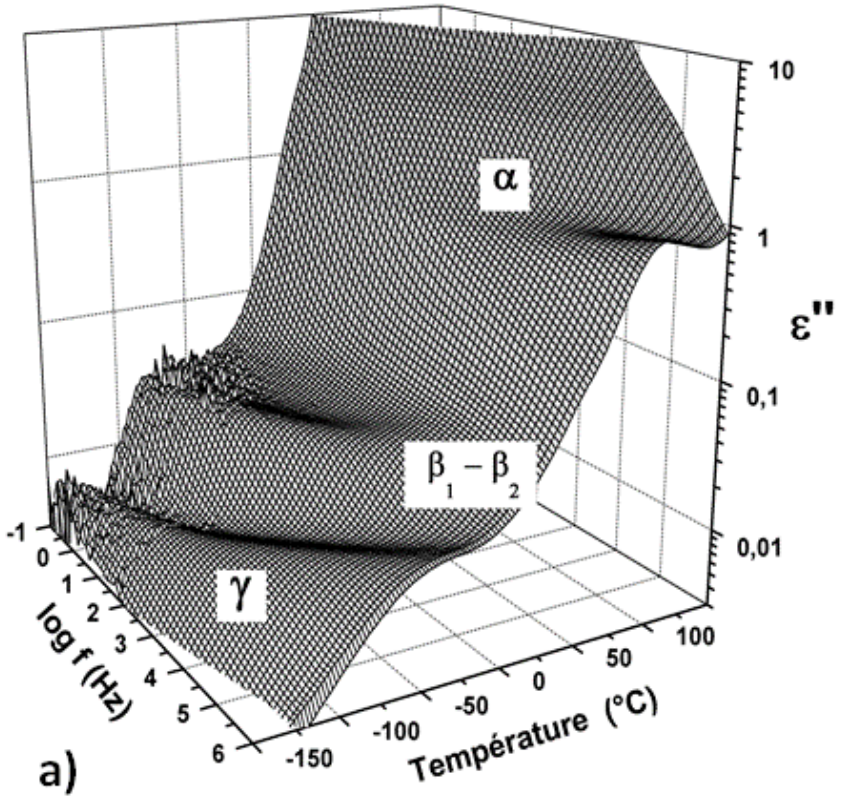

Figure 23 : Surface diélectrique $\varepsilon''(\omega,T)$ de la permittivité électrique du PA 11 [115]

Les modes de relaxation observés en AMD sont également visibles en analyse diélectrique. Il faut également noter qu'à haute température et à basse fréquence, la partie imaginaire ε'' augmente fortement, due à un front de conductivité. Lié à une plus grande mobilité moléculaire, le front de conductivité dissimule partiellement la relaxation α. Il est possible d'atténuer sa contribution. Analytiquement, cette dernière peut être éliminée en calculant ε'' à partir de ε' par la transformée de Kramers-Kronig.

2. Temps de relaxation

A partir des résultats obtenus, il est possible de déterminer, pour chaque isotherme, les temps de relaxations moyens τ. Pour cela, un ajustement est calculé par la relation de Havriliak-Negami (Equation 9).

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \qquad \textit{Equation 9}$$

avec ε_s et ε_∞ respectivement les permittivités à fréquence nulle et à fréquence infinie, τ_{HN} le temps de relaxation moyen, α_{HN} et β_{HN} des paramètres (compris entre 0 et 1) correspondant respectivement à la largeur et l'asymétrie du pic. Les temps de relaxation sont reportés en fonction de la température, dans un diagramme d'Arrhenius (Figure 24).

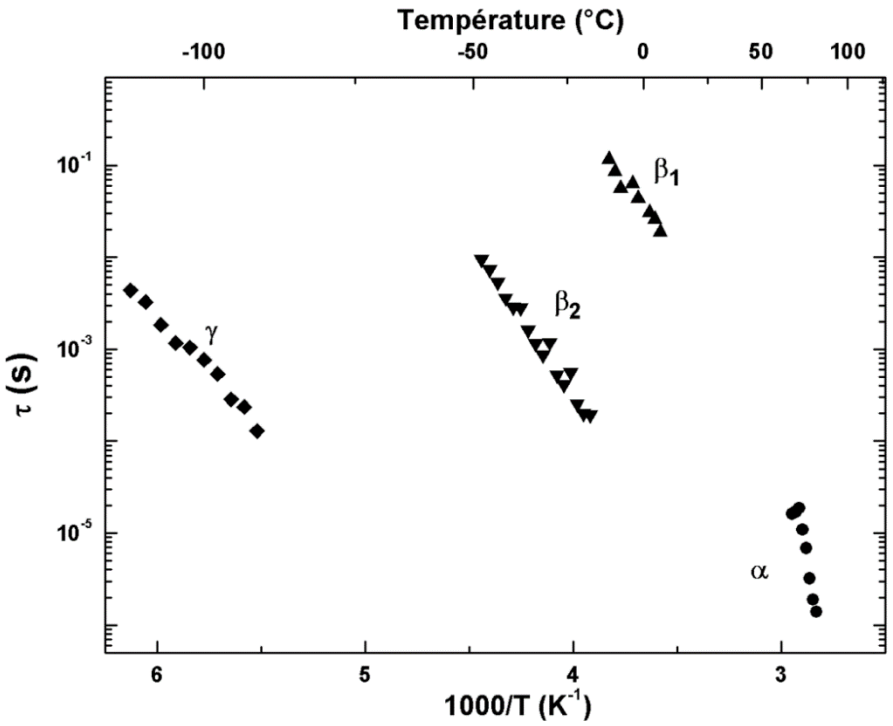

Figure 24 : Diagramme d'Arrhenius du PA 11 [115]

Cette représentation permet ainsi de suivre le comportement de chaque mode de relaxation en fonction de la température. Il existe deux types de comportement. Le premier, le comportement de type Arrhenius, est décrit par l'Equation 10 :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \textit{Equation 10}$$

avec τ_0 le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfait. Dans le cas présent, les modes de relaxation suivant ce comportement sont les modes secondaires γ, β_1 et β_2 [115,116,131].

Le second comportement, de type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), peut être décrit par l'Equation 11.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{1}{\alpha_f (T - T_\infty)}\right) \qquad \textit{Equation 11}$$

avec α_f le coefficient de dilatation du volume libre et T_∞ la température en dessous de laquelle le volume libre devient nul et la mobilité moléculaire est figée. Ce comportement décrit celui de la relaxation α du PA 11 [115,116,131].

II. Matériaux

A. Renforts : Bambou

Pour cette étude, le bambou a été choisi pour ses propriétés mécaniques intéressantes (Tableau 2), pour une dispersion plus étroites de ses propriétés, par rapport aux autres fibres naturelles, ainsi que pour sa faible reprise en humidité [35].

Au cours de ces travaux, deux morphologies de renforts ont pu être étudiées : la poudre (BP – *Bamboo powder*) et les fibres continues (BF – *Bamboo fibres*). Leurs espèces ainsi que leurs dimensions sont reportées dans le Tableau 5. Le facteur de forme est défini par le rapport de la longueur sur la section du renfort.

Tableau 5 : Caractéristiques des renforts bambou

	Poudre	**Fibres**
Espèce	Dendrocalamus barbatus	Dendrocalamus membranaceus
Longueur	100 – 170 µm	18 – 25 cm
Section	30 – 70 µm	80 – 120 µm
Facteur de forme	~ 3	~ 2 000

1. Extraction

Le bambou sous forme de poudre a été fourni par VNDD Ltd. (Vietnam). La poudre est tamisée avec une taille de maille de 100 mesh (~ 150 µm), permettant ainsi de resserrer la dispersion en longueur. La Figure 25 représente la morphologie de microfibres constitutives de la poudre.

Les fibres de bambou ont été fournies par l'*Institute for Tropical Technology* (ITT) situé sur le site de la *Vietnamese Academy of Science and Technology* (VAST), au Vietnam. Pour extraire les fibres, des tronçons de bambou ont été immergés dans de la soude afin de provoquer leur gonflement. Puis, les tronçons ont été grattés à l'aide de brosses métalliques pour extraire les fibres du reste de la plante. Elles sont ensuite lavées à l'eau afin de neutraliser et d'éliminer les éléments résiduels, enfin elles sont peignées afin de les aligner (Figure 26 a). L'observation MEB (Figure 26 b) montre que les fibres de bambou correspondent en réalité à des mèches de fibres, tout comme les fibres de verre ou encore de carbone (Figure 27).

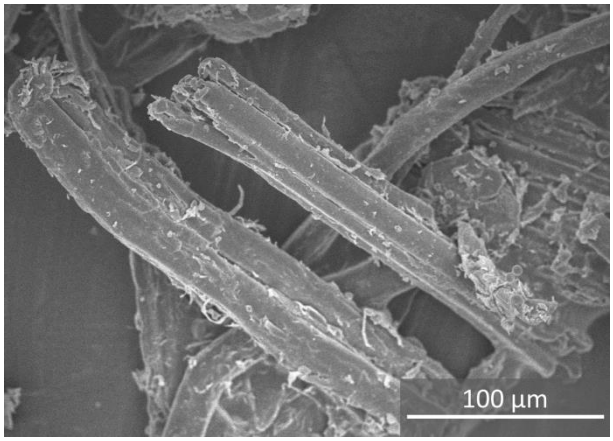

Figure 25 : Observation MEB de la poudre de bambou

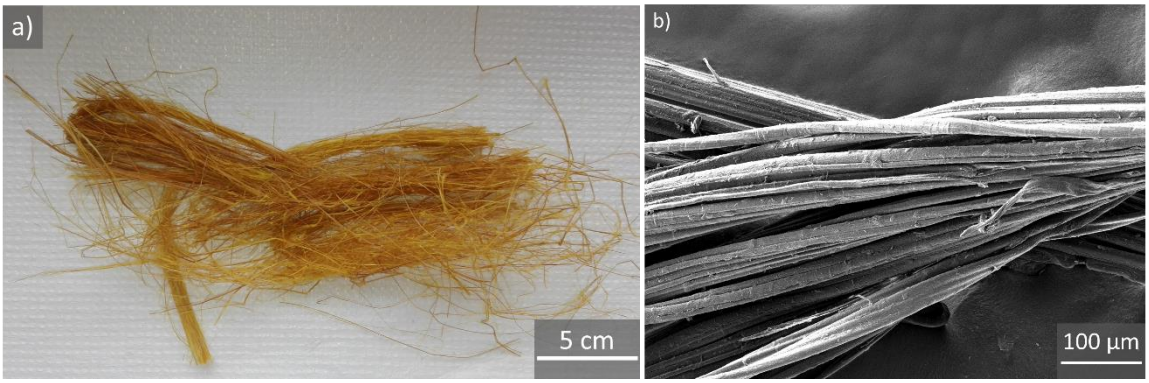

Figure 26 : a) Photographie et b) observation MEB des fibres de bambou

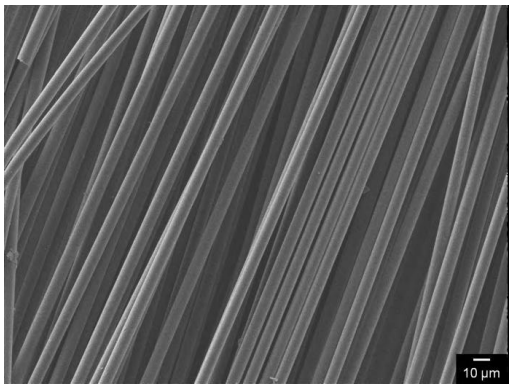

Figure 27 : Image MEB d'une mèche de fibres de carbone [132]

2. Traitements

Indépendamment de sa morphologie, le renfort bambou a été traité par mercerisation (Chapitre 1 :I.D.1). Le bambou a été immergé dans une solution de soude à 3% de NaOH, à 70°C pendant 2h. Ensuite, le renfort est lavé à l'eau puis séché à 70°C pendant 24h. La mercerisation permet de libérer les groupements hydroxyle à la surface de la fibre, qui pourront ser-

vir de sites d'ancrage pour l'agent de couplage, ou encore, qui pourront interagir avec les matrices polaires telles que les polyamide [49,133].

Suite à cette mercerisation, la BP a été traitée avec du silane – l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) – afin d'étudier l'influence de la présence d'un agent de couplage. La BP est introduite dans une solution d'éthanol contenant la quantité de TEOS souhaitée, puis le pH est ajusté entre 8 et 9 grâce à une solution d'ammoniaque à 25%. Dans cette étude, deux concentrations de TEOS sont étudiées, afin que le rapport masse de TEOS sur la masse de BP soit de 5% ou 10%. Après 30 min, de l'eau distillée est ajoutée, puis le mélange est agité pendant 2h à 50°C. Enfin, la BP est filtrée et lavée à l'alcool afin d'éliminer le TEOS résiduel, tout cela, avant séchage à 80°C pendant 8h.

Sur la Figure 28 a, la poudre non traitée est observée par MEB. La surface est lisse, avec quelques poussières à sa surface. Après le traitement à 10% en TEOS, comme le montre la Figure 28 b, la surface devient rugueuse et des nodules de silane se présentent sous forme de sphères submicroniques. Toutefois, quelques poussières restent toujours visibles. Ce traitement avec le silane est réalisé afin d'améliorer l'interface avec les matrices (Chapitre 1 :I.D.2.a) [58,59].

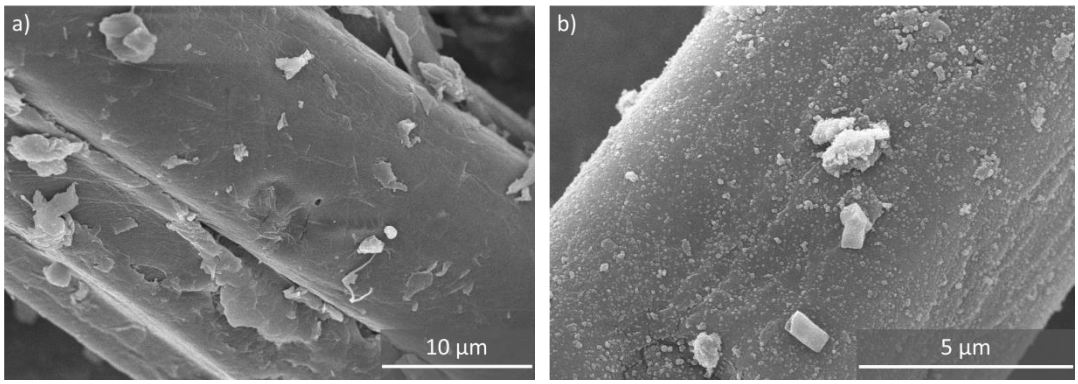

Figure 28 : Observations MEB de la poudre a) non traitée et b) traitée à 10% en TEOS

3. Stabilité thermique

Une étude de la stabilité thermique des renforts bambou a été effectuée par ATG, permettant ainsi de déterminer les paramètres temps et température, à utiliser lors de la mise en œuvre des composites.

Sur la Figure 29, l'évolution de la masse de la fibre de bambou et sa dérivée ont été mesurées sous azote et sous air. Aux alentours de 80°C, il y a une perte de masse associée à la désorption d'eau. Puis, une importante perte de masse à 200°C illustre la dégradation des fibres.

Dans le cas des essais sous azote, la dégradation se déroule en une seule étape, de 200°C à 380°C. L'important résidu final (13 ± 2%) s'explique par la présence des différents cycles aromatiques (lignines) ou de glucoses (cellulose, hémicellulose, pectines).

Sous air, la dégradation se déroule en deux étapes consécutives, de 200°C à 480°C. La première est similaire à la dégradation sous azote. La seconde dégradation correspond à l'oxydation des chaînes carbonées résiduelles de la première dégradation. Le résidu final est de l'ordre de 4 ± 1%. Grâce à cette première étude, la température maximale de mise en œuvre a été déterminée à 200°C.

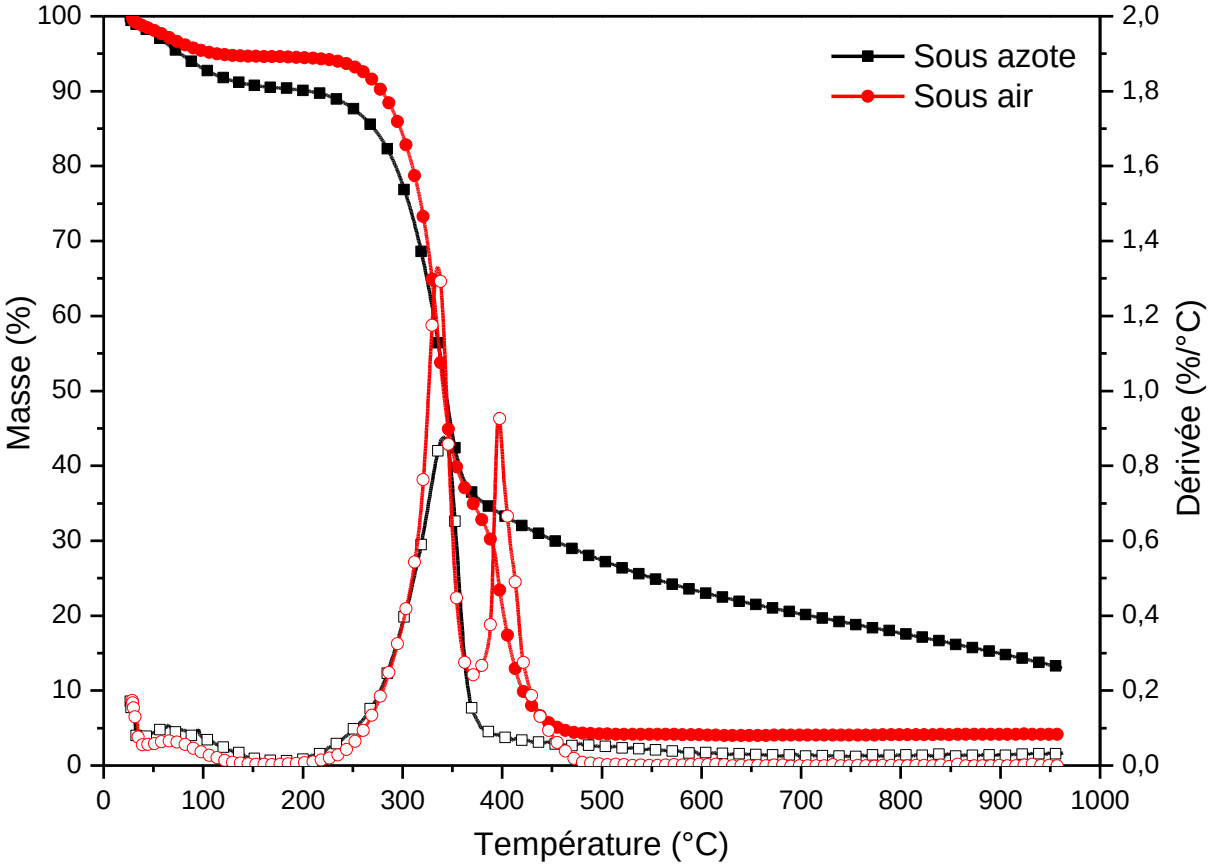

Figure 29 : Analyse de la stabilité thermique dynamique des fibres de bambou sous air et sous azote

Une seconde étude a consisté à déterminer le temps dont nous disposions pour la mise en œuvre des composites. Pour cela, les BF ont subi une isotherme de 100 min à 200°C, sous

air. L'évolution de la masse ainsi que la température sont représentées en fonction du temps sur la Figure 30.

Lors de la montée en température sur les 20 premières minutes, une perte de masse est visible : c'est la désorption d'eau. Au-delà, la perte de masse est inférieure à 1%. Nous considérerons que les fibres ne sont pas dégradées durant toute la durée de l'essai. Nous disposons donc d'au moins 100 min pour mettre en œuvre les composites à 200°C.

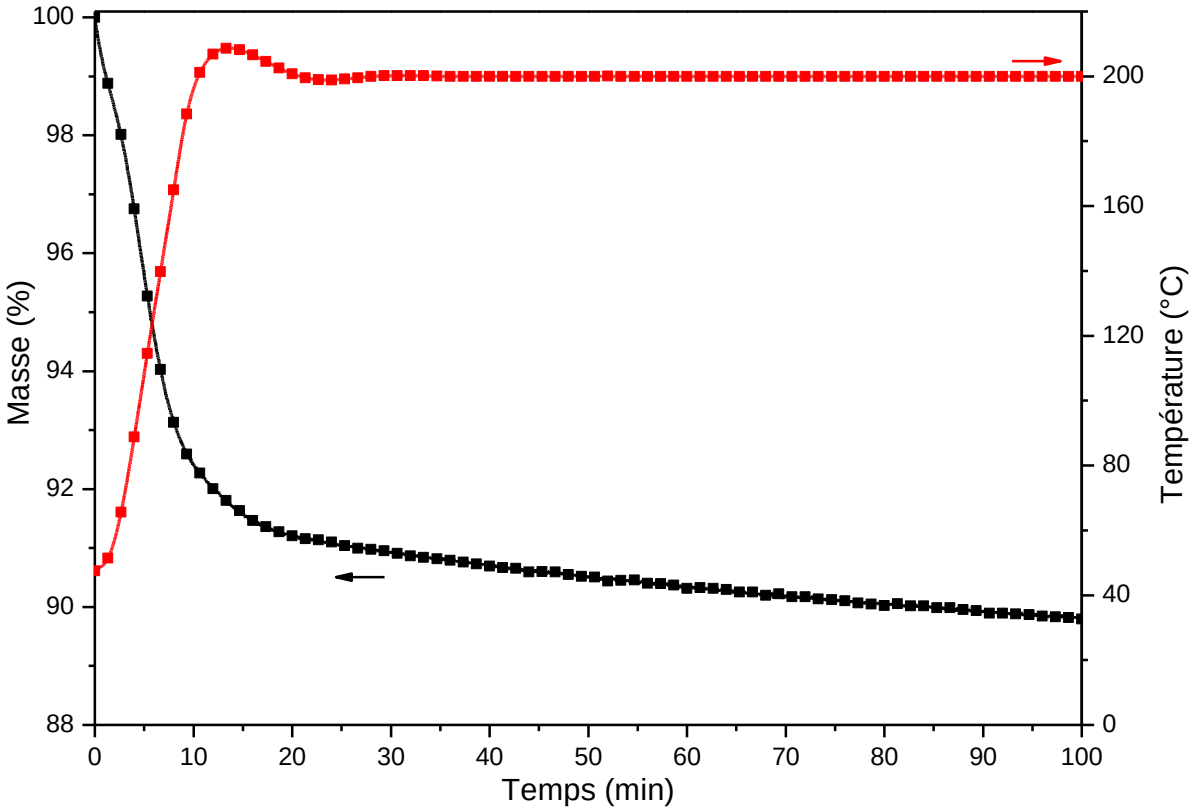

Figure 30 : Analyse de la stabilité thermique isotherme à 200°C des fibres de bambou, sous air

Une étude similaire a été effectuée sur la BP en fonction du traitement avec le TEOS. Seuls les essais sous air seront présentés. Sur la Figure 31, les évolutions de masse de la BP non traitées, traitées à 5% en TEOS, et à 10% sont représentées, ainsi que leurs dérivées.

La dégradation de la BP non traitée se déroule en deux étapes, tout comme pour les BF, et le résidu final est également de quelques pourcents. Il semble n'y avoir aucune différence notable sur la stabilité thermique, due à la présence de TEOS. La différence majeure est le taux de résidu final qui augmente avec le traitement en TEOS, passant de 3 ± 1% pour la BP non traitée, à 7 ± 1% après un traitement à 10% en TEOS. Cette augmentation peut être expli-

quée par la formation de billes de silice [134]. Le TEOS se dégrade en même temps que la BP, se réorganisant en silice thermiquement stable.

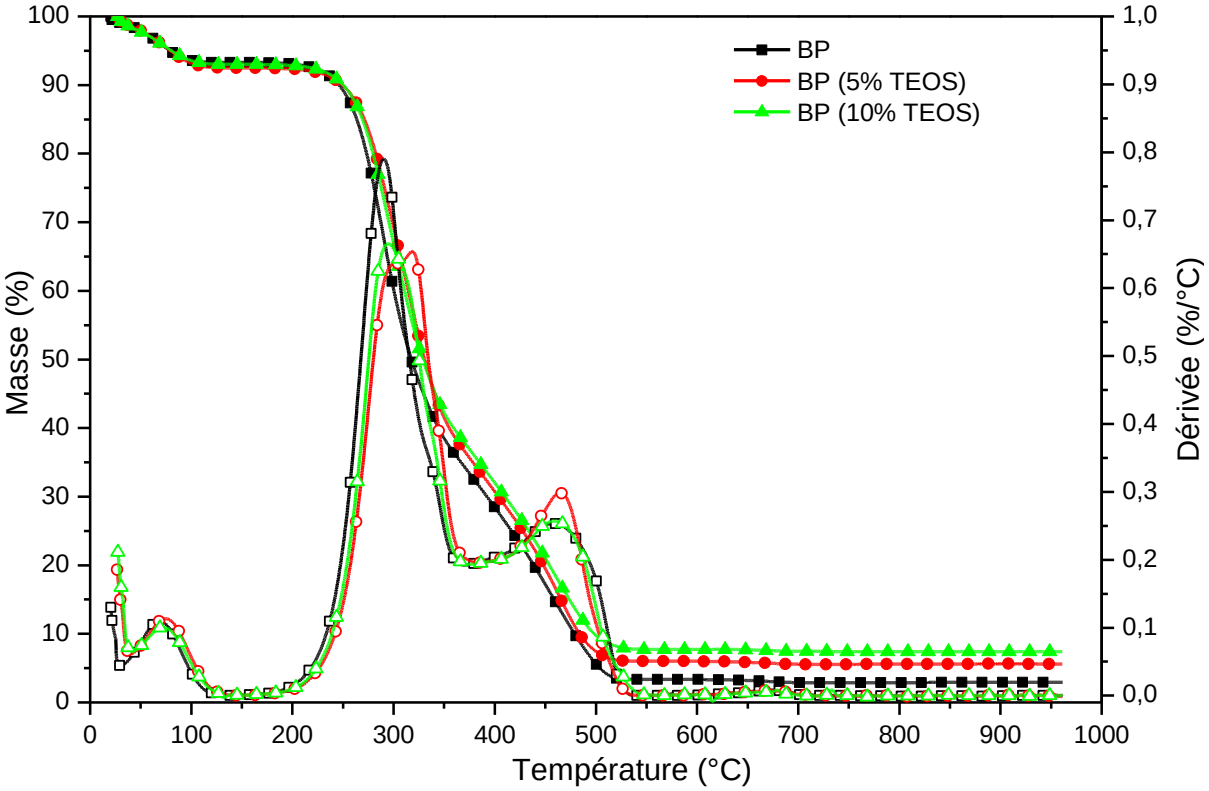

Figure 31 : Analyse de la stabilité thermique dynamique de la poudre de bambou en fonction du traitement en TEOS, sous air

Avec cette première étude, la température maximale pour la mise en œuvre a été fixée à 200°C. L'étude isotherme a été réalisée. Pour cela, la BP a été chauffée pendant 100 min à 200°C, sous air. L'évolution de la masse sur 15 min pour chaque échantillon est représentée sur la Figure 32.

Lors des 6 premières minutes, il y a une perte d'environ 5% pour chaque échantillon, associée à la désorption d'eau présente. Puis, à partir de 10 min, la masse diminue, montrant le début de la dégradation de la poudre, indépendamment du traitement. Nous avons donc fixé à 8 min le temps de mise en œuvre des composites renforcés par la poudre.

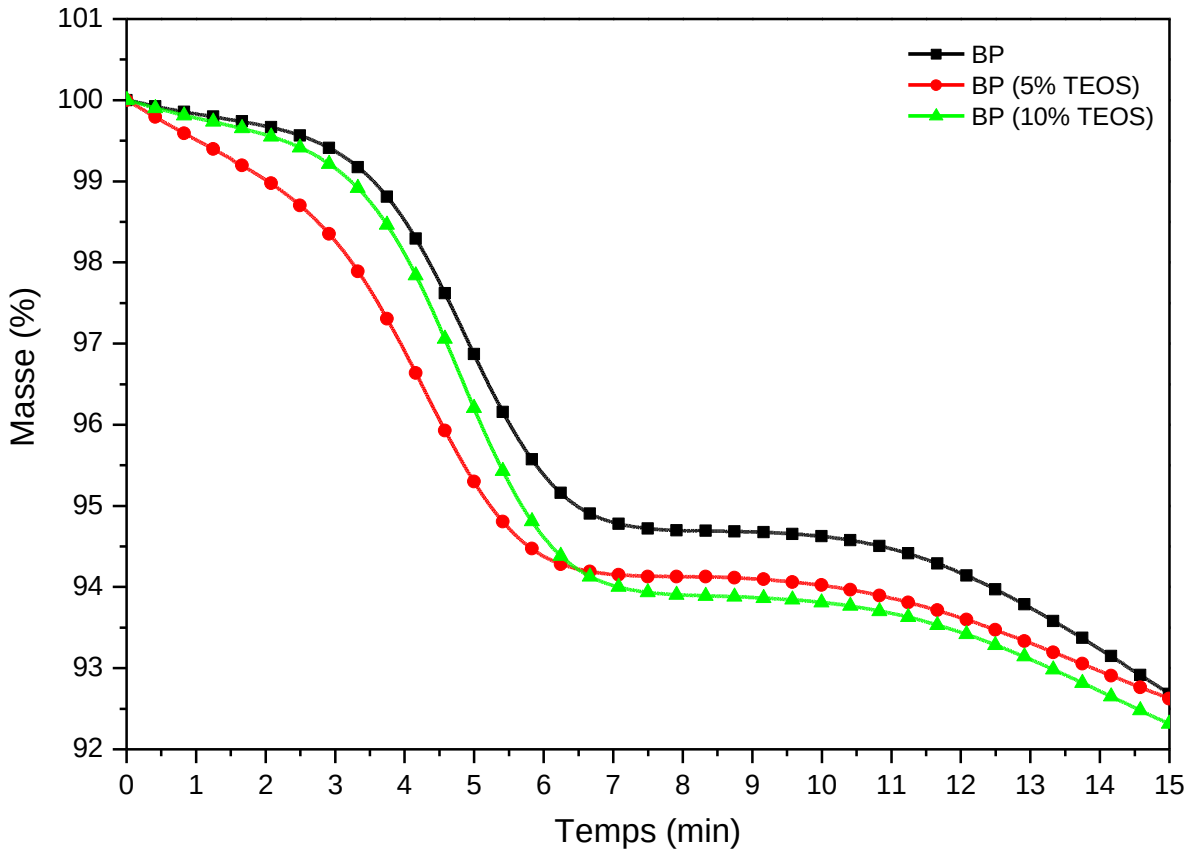

Figure 32: Analyse de la stabilité thermique isotherme à 200°C de la poudre de bambou en fonction du traitement en TEOS, sous air

Le Tableau 6 récapitule les paramètres limites pour la mise en œuvre des composites, selon les deux morphologies de renfort.

Tableau 6 : Paramètres de mise en œuvre pour la poudre de bambou et les fibres continues

		Température de mise en œuvre	**Temps**
Fibres continues		≤ 200°C	≤ 100 min
Poudre	*0% TEOS*	≤ 200°C	≤ 8 min
	5% TEOS		
	10% TEOS		

B. Polyamide biosourcé

Pour réaliser les composites avec les BF, le choix d'une matrice polaire résulte de la volonté d'éviter tout agent d'interface avec les fibres naturelles. La recyclabilité impose de travailler avec des polymères linéaires. Parmi les thermoplastiques pouvant être mis en œuvre au-dessous de 200 °C, deux polyamide ont été sélectionnés du fait de leur caractère biosourcé (>51% issus de ressources végétales). Ce dernier point permet de réduire au maximum l'impact environnemental du composite final.

1. Polyamide 11

Le Polyamide 11 (PA 11) est un thermoplastique semi-cristallin de la famille des polyamide aliphatiques. Son unité constitutive est représentée sur la Figure 33.

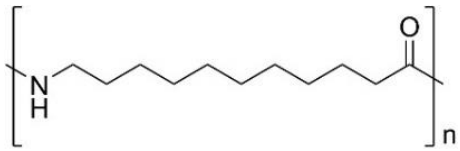

Figure 33 : Unité constitutive du PA 11

Le PA 11 est un polymère technique possédant de bonnes propriétés mécaniques inhérentes à la cohésion associée aux liaisons hydrogène. De plus, grâce à la séquence méthylène longue de 11 carbone, le PA 11 est peu sensible à l'eau (< 1% en masse de reprise en eau). L'un des monomères du PA 11 est l'acide sébacique. Ce dernier est obtenu par la décomposition de l'acide ricinoléique, un acide gras issu de l'huile de ricin. Ainsi, le PA 11 est un polymère biosourcé. Ses caractéristiques sont reportées dans le Tableau 7.

Fournis par Arkema, les grades PA 11 étudiés sont le Rilsan® BESVO A sous forme de granulés, et le Rilsan ES sous forme de poudre (Ø ≈ 30 µm). Ce polymère sera utilisé comme matrice pour les composites renforcés par la poudre de bambou et par les fibres continues.

2. Polyamide méta-xylylène diamine 10

Le Polyamide méta-xylylène diamine 10 (PA mXD 10) est un Polyamide innovant de la famille des semi-aromatiques. Il a été développé par Arkema pour mettre en œuvre des composites renforcés par des fibres naturelles et est commercialisé sous le grade Rilsan® XD. Le

PA mXD 10 nous a été fourni sous forme de granulés. Ce polymère sera adopté comme matrice pour les composites renforcés par les fibres continues de bambou.

Le Chapitre 3 : est consacré à l'analyse des propriétés du PA mXD 10.

a. Synthèse

Le PA mXD 10 est obtenu par polycondensation du méta-xylylène diamine et de l'acide sébacique. Le mécanisme de polycondensation, ainsi que le motif constitutif sont illustrés sur la Figure 34.

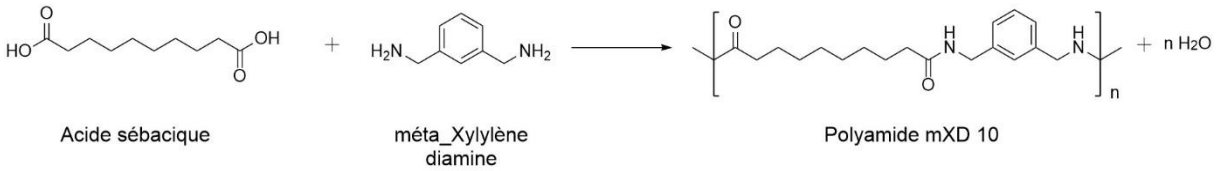

Figure 34 : Mécanisme de polycondensation et motif constitutif du PA mXD 10

Pour la synthèse du PA mXD 10, les deux monomères (ratio molaire 1:1) sont ajoutés à l'eau, dans un réacteur sous agitation. Le mélange est ensuite placé sous atmosphère inerte avant d'être chauffé à 240°C sous une pression de 30 bars. Puis, la pression est ramenée à 1 bar, pendant 2h, à 275°C [135].

Il est intéressant de noter que, comme pour le PA 11, le PA mXD 10 est un polymère biosourcé, de par l'utilisation de l'acide sébacique.

b. Structure

Le PA mXD 10 a été choisi pour ses transitions thermiques compatibles avec la mise en œuvre de composites à renforts végétaux, mais également pour ses propriétés mécaniques. Les propriétés sont répertoriées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Caractéristiques du PA 11 et du PA mXD 10 [127,135]

	Tg °C	Tm °C	$T_{mise\ en\ œuvre}$ °C	ΔH J/g	$E_{flexion}$ GPa	$E_{traction}$ GPa	$\sigma_{traction}$ MPa	$\varepsilon_{rupture}$ %	$\sigma_{rupture}$ MPa
PA 11	40	189	220	–	1,2	1,23	41	≥ 50	38
PA mXD 10	61	190	210	45	1,8	> 1,5	91	200	48

III. Mise en œuvre des composites

Deux méthodes ont été utilisées afin de mettre en œuvre les composites, en fonction de la morphologie du bambou : la mise en œuvre par voie poudre pour la poudre de bambou (BP) et la mise en œuvre par film stacking pour les fibres de bambou (BF). Les paramètres de mise en œuvre ont été déterminés à partir des études thermiques (ATG et ACD).

A. Voie poudre

La mise en œuvre en voie poudre est bien adaptée à la poudre de PA 11 et à la BP compte tenu de leur morphologie. L'influence du TEOS a été étudiée sur les composites PA 11/BP.

Les composites PA 11/BP ont été mis en œuvre par voie poudre (Figure 35). La BP non traitée ou traitée, a été séchée à 80°C pendant 8h. La BP et la poudre de PA 11 ont été dispersées dans de l'éthanol, avec un rapport massique $m_{BP}/m_{PA\ 11}$ = 2/3. Puis, le mélange a été plongé dans un bain à ultrason afin de l'homogénéiser, mais également d'éliminer au mieux les agrégats. Dans un second temps, le mélange a été placé dans un évaporateur rotatif afin d'éliminer l'éthanol. Pour cela, le ballon a été partiellement immergé dans un bain-marie à 80°C pendant 30 min. Enfin, la poudre obtenue est disposée dans un moule et chauffée dans une presse hydraulique à 198°C, pendant 5 min sans pression, puis pressé à 10 MPa pendant 3 min. Le tout est refroidi naturellement.

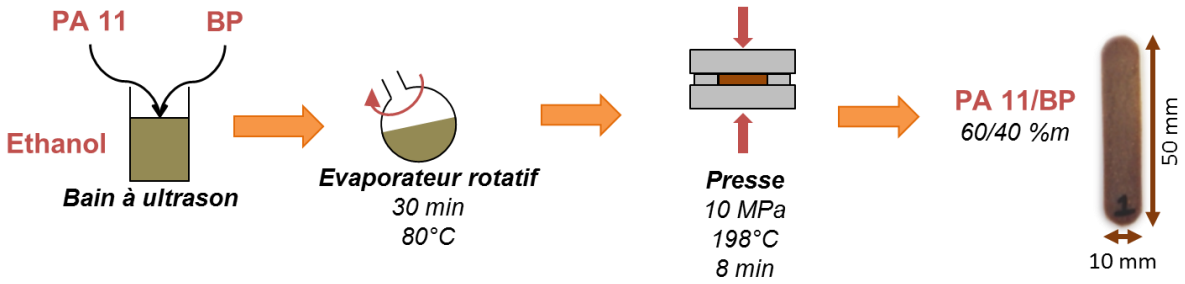

Figure 35 : Schéma des étapes de la mise en œuvre par voie poudre

Avec cette méthode, les éprouvettes obtenues ont pour dimensions 50 x 10 x 0,5 mm. Cette morphologie a été choisie pour les essais mécaniques (AMD et traction). Pour les autres essais, tels que l'ACD ou l'ATG, des disques (Ø = 6 mm) ont été prélevés dans les éprouvettes destinés aux essais mécaniques.

B. Film stacking

Pour les composites renforcés par les fibres continues, la méthode utilisée est la mise en œuvre par film stacking (Figure 36).

Dans un premier temps, des films de PA ont été réalisés. Des granulés de polymère sont pressés entre deux plaques, à 220°C pendant 7 min. Ensuite, le film est découpé selon les dimensions 100 x 10 mm. En parallèle, les fibres de bambou sont manuellement alignées le plus régulièrement possible. Les fibres sont alors placées entre deux films de polymère (m_{BF}/m_{PA} = 3/2) et le tout est déposé dans un moule à 198°C, sans pression pendant 10 min. Enfin, une pression de 10 MPa est appliquée pendant 5 min, avant que le système ne refroidisse naturellement.

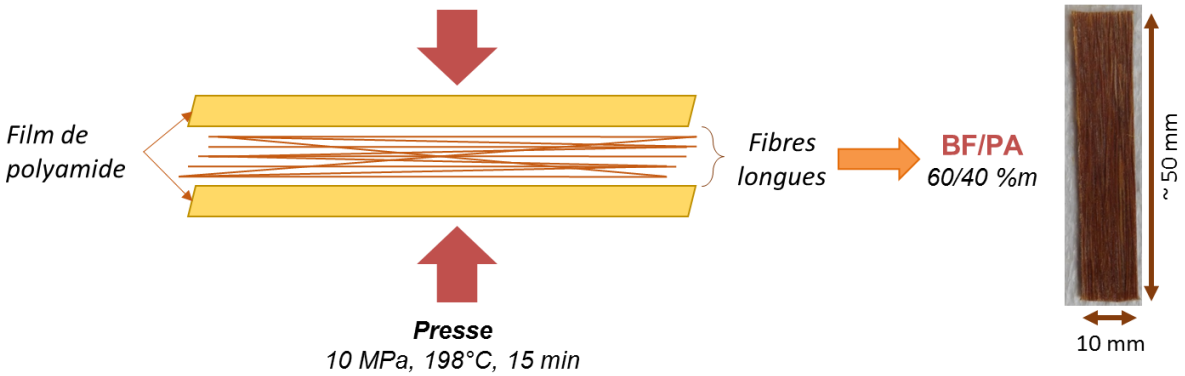

Figure 36 : Schéma de la mise en œuvre par film stacking

Avec cette méthode, les composites obtenus ont une dimension de 100 x 10 x 0,75 mm, adaptées aux essais mécaniques (traction et AMD). Pour les analyses thermiques (ATG et ACD), les échantillons ont été directement découpés dans les zones les plus représentatives.

Pour les essais de flexion 3 points, l'épaisseur étant normalisée à 2 ± 0,2 mm, plusieurs plis ont été superposés et pressés pendant 3 min, afin d'atteindre l'épaisseur nécessaire.

C. Mise en œuvre du composite de référence : Verre/Phénolique

Tout au long de l'étude, le composite verre/Phénolique GF/PF sert de référence. Ce composite est actuellement utilisé dans l'aéronautique, pour les pièces d'aménagement cabine. Le grade étudié est le Hexply 230 (Hexcel) qui a été développé pour respecter la norme de Feu/Fumée/Toxicité [136]. Ce composite est renforcé par 60% massique de fibres de verre en satin 8H (302 g/m²).

Quatre plis composites ont été empilés afin d'obtenir une épaisseur analogue à celle des composites renforcés par le bambou. Puis, ces plis ont été pressés à 150°C sous une pression de 0,1 MPa pendant 30 min. Une plaque de 150 x 150 x 0,6 mm est ainsi obtenue et les différentes éprouvettes pour les essais mécaniques y sont directement découpées.

Les différents composites étudiés sont répertoriés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Composites étudiés

Composite	Polymère		Renfort		Agent de couplage	
	Nom	*%m*	*Nom*	*%m*	*Nom*	*%m*
BP0	PA 11	60	BP	40	–	–
BP5	PA 11	60	BP	40	TEOS	5
BP10	PA 11	60	BP	40	TEOS	10
BP/PA 11	PA 11	40	BP	60	–	–
BF/PA 11	PA 11	40	BF	60	–	–
BF/PA mXD 10	PA mXD 10	40	BF	60	–	–
GF/PF	PF	40	GF	60	*	*

**L'ensimage des composites GF/PF, ainsi que sa proportion nous sont inconnus.*

Chapitre 3 : Propriétés physiques du Polyamide mXD 10

Dans ce chapitre, les propriétés du PA mXD 10 sont analysées en prenant comme référence celles du PA 11. Cette étude permet d'étudier le comportement (thermique, mécanique, diélectrique) du polymère non chargé et de déterminer les paramètres de mise en œuvre des composites. Elle permet également d'avoir un support comparatif pour déterminer l'influence des fibres. Ce chapitre est structuré en quatre parties. Dans une première, la stabilité thermique du PA mXD 10, ainsi que sa structure physique sont étudiées. La deuxième présente les propriétés mécaniques au travers d'essais en traction et en cisaillement dynamique. La troisième est consacrée à la réponse du polymère sous sollicitation électrique. La dernière partie intègre une discussion de l'influence de l'eau sur le comportement du polymère.

I. Comportement thermique

A. Stabilité thermique

La stabilité thermique du PA mXD 10 a été analysée par ATG, sous atmosphère inerte (azote) et oxydante (air), de la température ambiante jusqu'à 1 000°C, à 10°C/min. Les résultats vont permettre de déterminer la stabilité thermique du polymère en fonction de la température. Les essais ont été directement effectués sur granulés. L'évolution de la masse du PA 11 et du PA mXD 10, sous air, est représentée sur la Figure 37. L'évolution de la masse du PA mXD 10 sous azote est représentée en annexe, à la Figure 83.

Une faible perte de masse (~ 1%) associée à la désorption d'eau est observée, vers 110°C. La dégradation principale se déroule entre 360°C et 500°C. Une seconde dégradation est mise en évidence entre 500°C et 600°C. Cette dernière est plus importante que pour le PA 11 : ce point peut être attribué à un résidus plus important lors de la première dégradation dû à la présence des noyaux aromatiques.

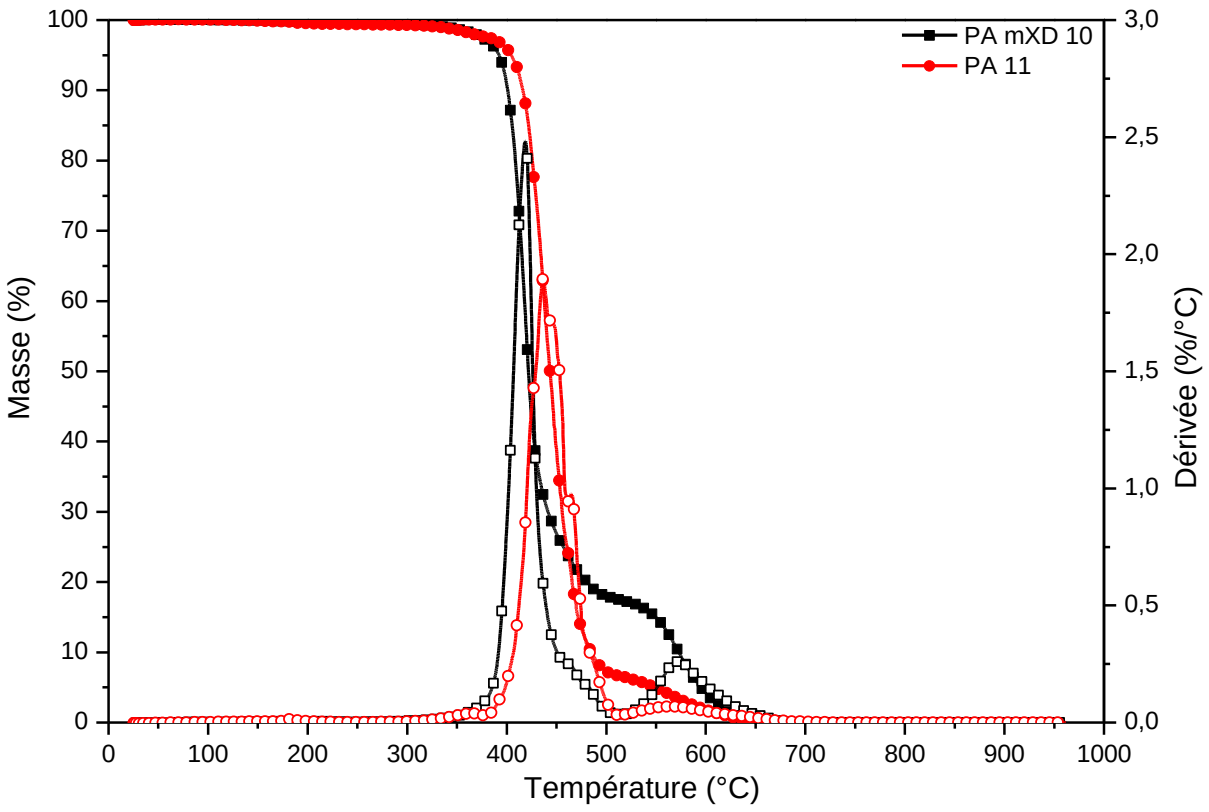

Figure 37 : Thermogrammes ATG du PA 11 et PA mXD 10 à 10°C/min, sous air

B. Structure physique

1. Transitions

L'étude de la structure physique a été effectuée sur des films de PA mXD 10 mis en œuvre à 220°C par compression. Les essais ont été réalisés de 0°C à 250°C, à 10°C/min et de 250°C à 0°C à 10°C/min. La première et la seconde montées en température ainsi que le premier refroidissement sont représentés sur la Figure 38. Une troisième montée a été effectuée afin de vérifier la stabilité du polymère qui n'a pas été reportée car superposable à la deuxième.

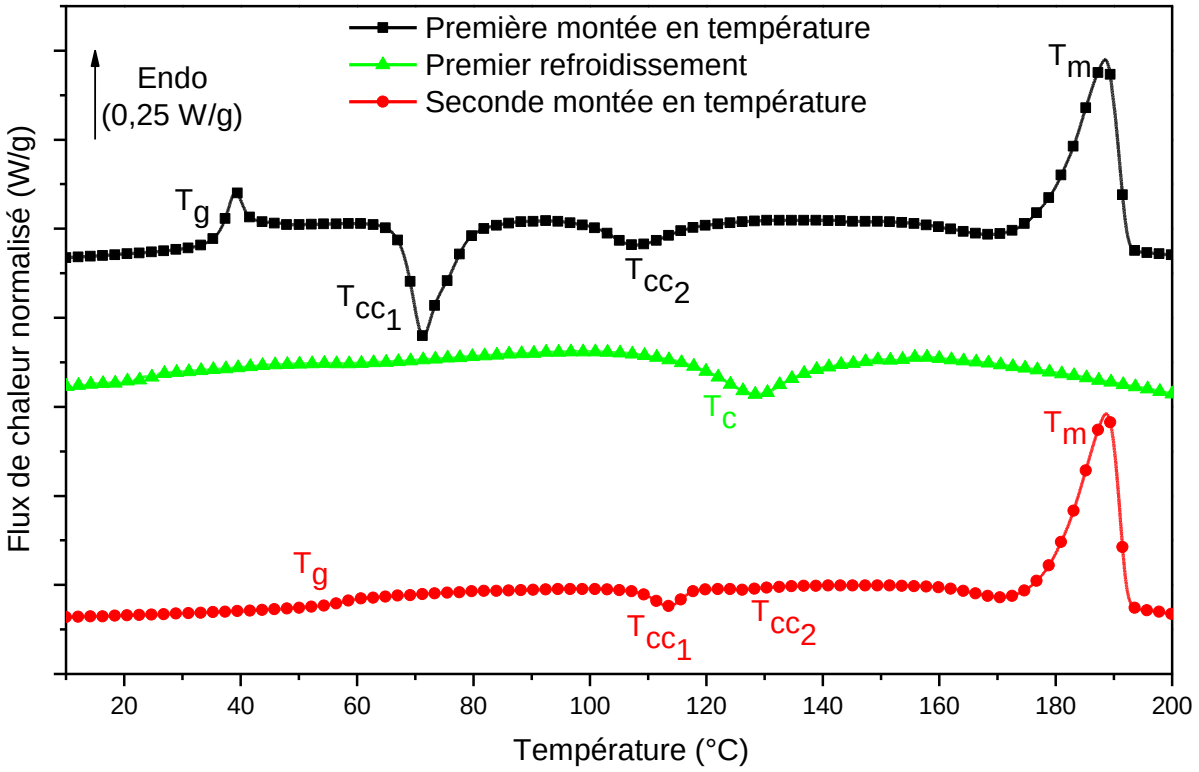

Figure 38 : Thermogrammes ACD du PA mXD 10

Sur la première montée en température, quatre événements thermiques sont visibles. Vers 35°C, la transition vitreuse (T_g) se manifeste par un saut de capacité calorifique. Un pic endothermique associé au vieillissement physique vient se superposer à ce saut. Ce pic est associé à la disruption de liaisons physiques formées grâce à un ordre local, favorisé par un conditionnement des échantillons de 24h à température ambiante. Les deux événements exothermiques suivants, notés respectivement T_{cc1} à 70°C et T_{cc2} à 108°C, sont associés à la cristallisation froide de deux structures cristallines. Ces évènements montrent que la vitesse de refroidissement après mise en œuvre des échantillons a été plus rapide que la cinétique de cristallisation. Enfin, un large pic de fusion est visible vers 189°C. Cet unique pic de fusion met en évidence que les différentes structures cristallines ont une température de fusion proche.

Au refroidissement, seul un pic exothermique est observé aux alentours de 130°C. Il est associé à la cristallisation du PA mXD 10. Ce pic, peu intense et très large, peut être associé à la formation de cristallites de tailles et morphologies différentes. Son enthalpie ΔH_c est de 45,0 ± 0,2 J/g. A cette vitesse de refroidissement (10°C/min), la transition vitreuse n'est pas visible sur le thermogramme.

Pour la seconde montée en température, la transition vitreuse est décalée à 58°C, ce qui correspond à la valeur donnée par le fournisseur (Tableau 7 du Chapitre 2 :II.B.2.b). Ce décalage peut être associé à la sensibilité des PA à l'humidité [137,138]. Les cristallisations froides sont toujours visibles mais également décalées vers les hautes températures. De plus, elles sont moins intenses au second passage, indiquant que l'échantillon est plus cristallin que lors du premier passage. Ainsi, la rampe utilisée (10°C/min) est plus lente que le refroidissement naturel, mais reste plus rapide que la cinétique de cristallisation. Le PA mXD 10 a une cinétique que cristallisation plus faible, à cause de la présence des noyaux aromatiques sur la chaîne, limitant ainsi la mobilité. Quant au pic de fusion, il est moins large que lors de la première montée en température, et un pic exothermique est présent juste avant. Ce dernier est la manifestation d'un phénomène de fusion/réorganisation/recristallisation [139,140]. Cette coexistence de différents évènements thermiques diminue l'enthalpie de fusion.

Les différentes caractéristiques thermiques sont répertoriées dans le Tableau 9 pour les thermogrammes en montée en température et le Tableau 10 pour ceux au refroidissement. Il est important de préciser que l'enthalpie de fusion théorique du PA mXD 10 100% cristallin n'étant pas disponible dans la littérature, celle du PA 11 100% cristallin a été utilisée, soit 244 J/g [125]. Notons que cette approximation n'est utilisée que pour l'étude comparative.

Tableau 9 : Caractéristiques thermiques du PA mXD 10 en montée en température

Rampe	**T_g** *°C*	**T_{cc1}** *°C*	**ΔH_{cc1}** *J/g*	**T_{cc2}** *°C*	**ΔH_{cc2}** *J/g*	**T_m** *°C*	**ΔH_{mf}** *J/g*	**χ** *%*	**T_g/T_m**
Chauffe 1	37 (3)	72 (2)	17,5 (0,3)	110 (5)	7,7 (0,1)	188 (2)	48,0 (0,1)	9,3 (0,1)	0,67 (0,01)
Chauffe 2	57 (2)	111 (1)	8,2 (0,2)	127 (3)	4,6 (0,1)	189 (2)	42,1 (0,1)	17,0 (0,1)	0,71 (0,01)

Tableau 10 : Caractéristiques thermiques du PA mXD 10 au refroidissement

Rampe	**T_c** *°C*	**ΔH_c** *J/g*	**χ** *%*
Refroidissement 1	130 (3)	45,0 (0,2)	18,4 (0,8)

2. Influence de la cinétique au refroidissement

L'évolution de la structure physique a été étudiée en fonction de la vitesse de refroidissement. Pour effacer l'histoire thermique de l'échantillon, un premier passage allant de 0°C à 250°C à 10°C/min a été effectué. Puis, l'échantillon a été refroidi à des vitesses allant de 5°C/min à 40°C/min, par pas de 5°C/min. Toutes les montées en température ont été effectuées à 10°C/min : elles sont reportées sur la Figure 39. Les thermogrammes enregistrés au refroidissement sont représentés sur la Figure 84 en annexes.

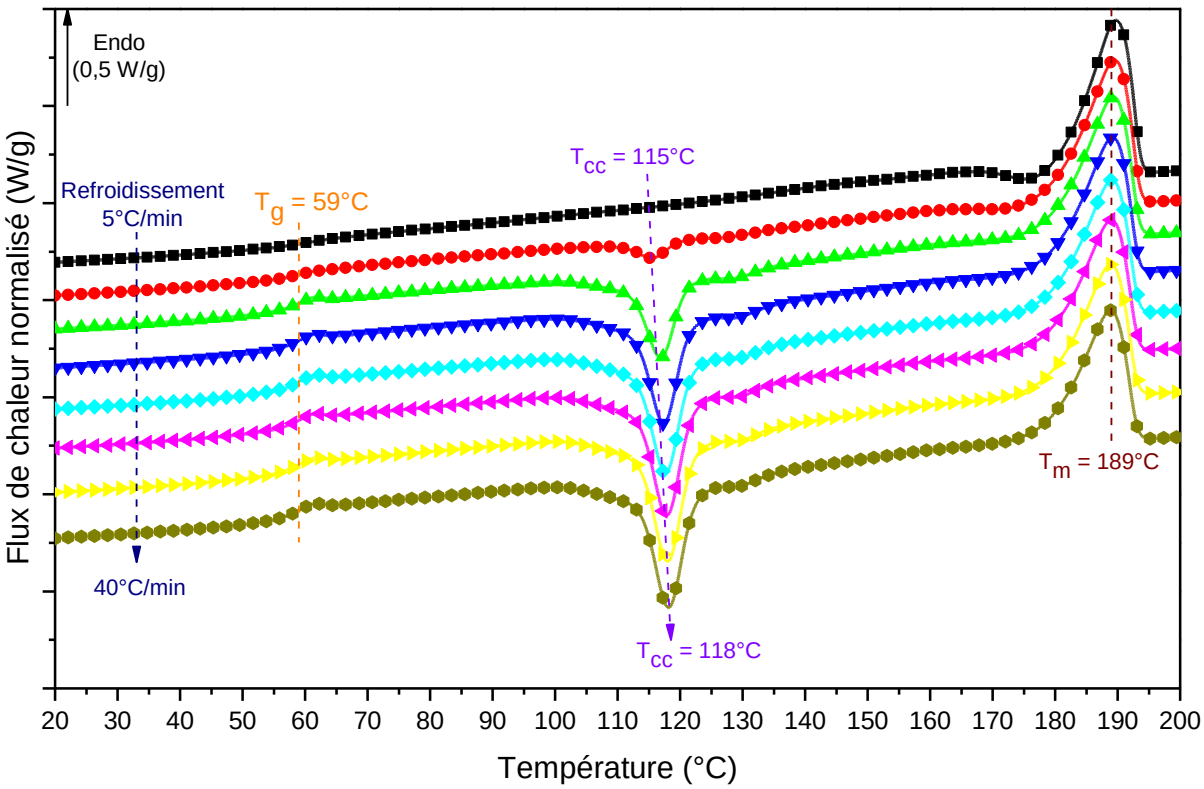

Figure 39 : Thermogramme ACD du PA mXD 10, enregistrés en montée en température après différentes vitesses de refroidissement

Pour chaque montée en température, les paramètres thermiques ont été mesurés et reportés dans le Tableau 11. Etant très peu visible pour certains échantillons, la seconde cristallisation froide a été intégrée dans la mesure de la première cristallisation froide. Dans le Tableau 9 en annexe, les paramètres liés aux cristallisations froides sont notés avec l'indice « CC », ΔH_{mf} correspond à l'enthalpie de fusion finale et ΔH_{mi} à l'enthalpie de fusion initiale du polymère. En l'absence de cristallisation froide, ΔH_{mf} est équivalent ΔH_{mi}.

Tableau 11 : Paramètres thermiques du PA mXD 10 en fonction de la vitesse de refroidissement, en montée en température

Refroidissement *°C/min*	**T_g** *°C*	**ΔC_p** *J/g.°C*	**T_{cc}** *°C*	**ΔH_{cc}** *J/g*	**T_m** *°C*	**ΔH_{mf}** *J/g*	**ΔH_{mi}** *J/g*	**χ** *%*
5	59	0,159	–	–	190	42,3	42,3	17
10	58	0,198	115	10,6	190	42,2	31,6	13
15	59	0,270	117	14,7	189	42,4	27,7	11
20	59	0,350	117	19,4	189	42,9	23,5	10
25	60	0,372	118	23,0	189	43,0	20,0	8
30	59	0,343	118	25,3	189	42,9	17,6	7
35	59	0,323	118	26,6	189	42,9	16,3	7
40	59	0,352	118	27,6	189	42,6	15,0	6

La vitesse de refroidissement ne semble pas influencer la température de transition vitreuse, qui reste de l'ordre de 59°C. La cristallisation froide apparaît après un refroidissement à 10°C/min. En augmentant la vitesse de refroidissement, elle devient de plus en plus intense. De plus, la température T_{cc} et l'enthalpie associée augmentent. La température de fusion n'est pas modifiée par la vitesse de refroidissement et reste à 189°C, avec une enthalpie de 42 J/g. L'enthalpie de fusion à l'état initial ΔH_{mi} diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente, traduisant ainsi l'augmentation de la proportion de phase amorphe. La cinétique de refroidissement est plus rapide que la cinétique de cristallisation de PA mXD 10 qui reste figée à l'état vitreux.

ΔC_p et ΔH_{mi} sont reportés en fonction de la vitesse de refroidissement sur la Figure 40. Le saut de capacité calorifique à pression constante ΔC_p augmente de façon monotone jusqu'à une vitesse de 20°C/min. La cinétique de refroidissement bloque le mécanisme de cristallisation : ΔC_p illustre l'augmentation progressive de la proportion de phase amorphe. Ensuite, ΔC_p diminue jusqu'à 35°C/min, puis augmente à nouveau. Au cours du refroidissement, différents mécanismes provoquant l'apparition d'ordre local sont susceptibles d'expliquer ce comportement, qui a été aussi observé pour le ΔC_p au refroidissement (Figure 85 et Tableau 28 en annexes).

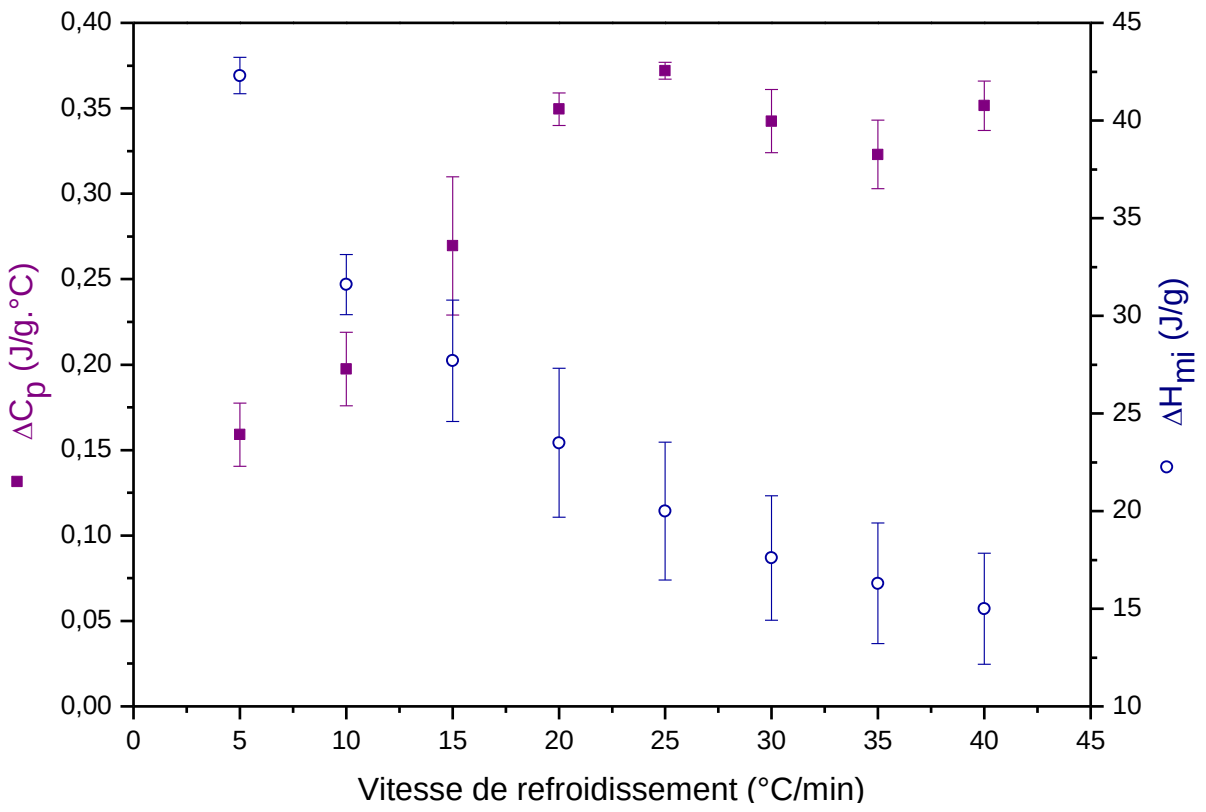

Figure 40 : ΔC_p et ΔH_{mi} du PA mXD 10 en fonction de la vitesse de refroidissement

Les enthalpies de cristallisation n'ont pas été directement mesurées au refroidissement. En effet, pour les grandes vitesses (supérieures à 25°C/min), il est difficile de délimiter convenablement le pic. Pour les vitesses modérées (inférieures à 25°C/min), les enthalpies sont du même ordre de grandeur que celles calculées à partir de ΔH_{mi}. Sur la Figure 40, ΔH_{mi} décroît de façon monotone, puis tend vers une limite. Ce comportement peut s'expliquer par la présence de différentes structures cristallines. En effet, les deux structures mises en évidence précédemment possèdent des cinétiques de cristallisation différentes. En augmentant la vitesse de refroidissement, la structure ayant la cinétique la plus lente doit être en grande partie figée, alors que la seconde a le temps de s'organiser. Ainsi, la valeur d'enthalpie vers laquelle semble tendre ΔH_{mi} pourrait correspondre à la structure cristalline la plus stable.

L'étude calorimétrique a permis d'étudier la structure physique de la matrice et les paramètres de mise en œuvre des composites à matrice PA mXD 10. De plus, elle a mis en évidence la dépendance de la phase cristalline du polymère à la cinétique de refroidissement, montrant la nécessité d'un traitement thermique à 150°C afin d'atteindre le taux de cristallinité maximal du polymère.

II. Comportement mécanique

A. Module statique : traction

La Figure 41 représente la courbe contrainte-déformation du PA mXD 10. Nous avons observé une grande dispersion pour la déformation à la rupture ainsi que la contrainte maximale : les échantillons cassent pour des déformations à la rupture de 2 à 22%, et pour des contraintes à la rupture allant de 18 à 26 MPa. Cette dispersion est associée à l'utilisation d'éprouvettes non-normalisées. Compte tenu de la dispersion des résultats, ils n'ont pas été discutés.

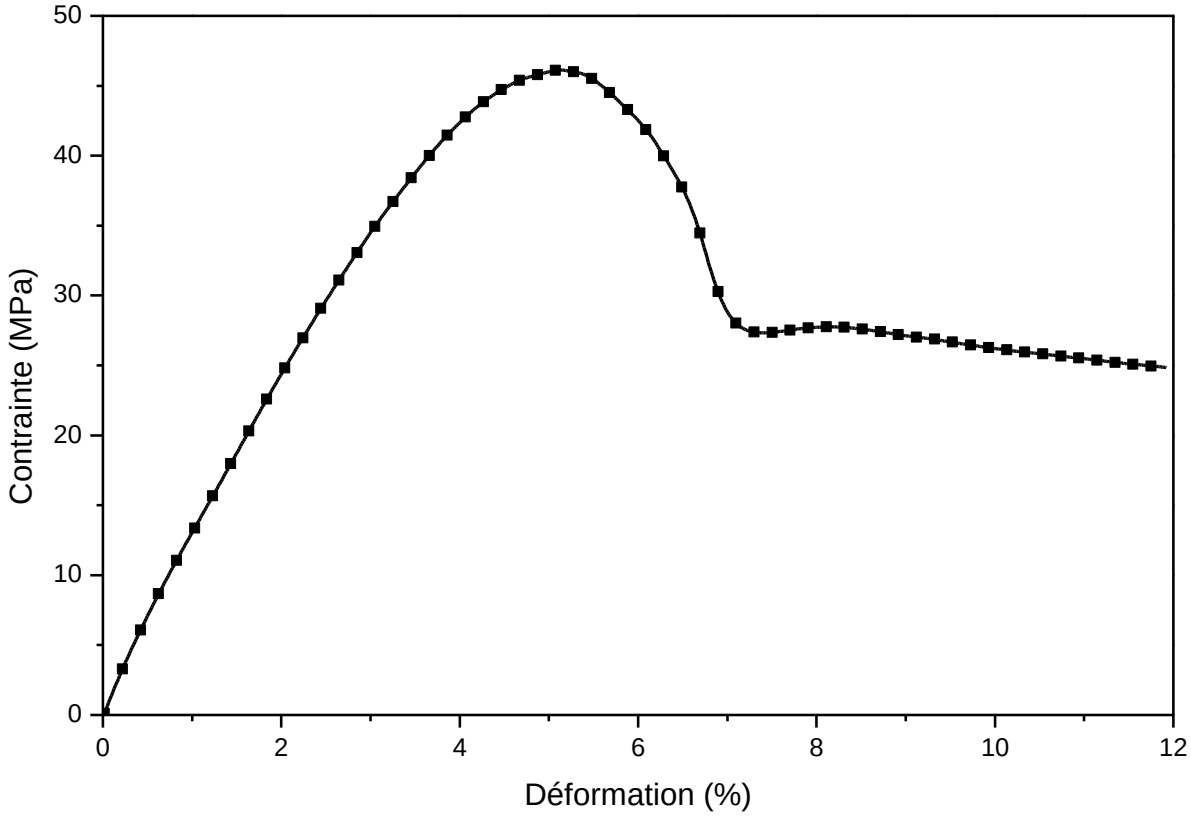

Figure 41 : Courbe contrainte-déformation en traction du PA mXD 10

Le module d'Young présente peu de dispersion entre les différents échantillons. Sa valeur, E = 2,2 ± 0,4 GPa, est cohérente avec celle annoncée par Arkema (> 1,5 GPa [135]). Son module est supérieur à celui du PA 11 (Chapitre 2 :I.E.1), équivalent à celui du PA 6 (2 GPa) [141], mais reste inférieur à celui du PA 6,6 (3 GPa) [126].

B. Modules dynamiques : cisaillement

Sur la Figure 42, les modules conservatifs G' et dissipatifs G" du PA mXD 10 sont représentés lors de deux balayages consécutifs.

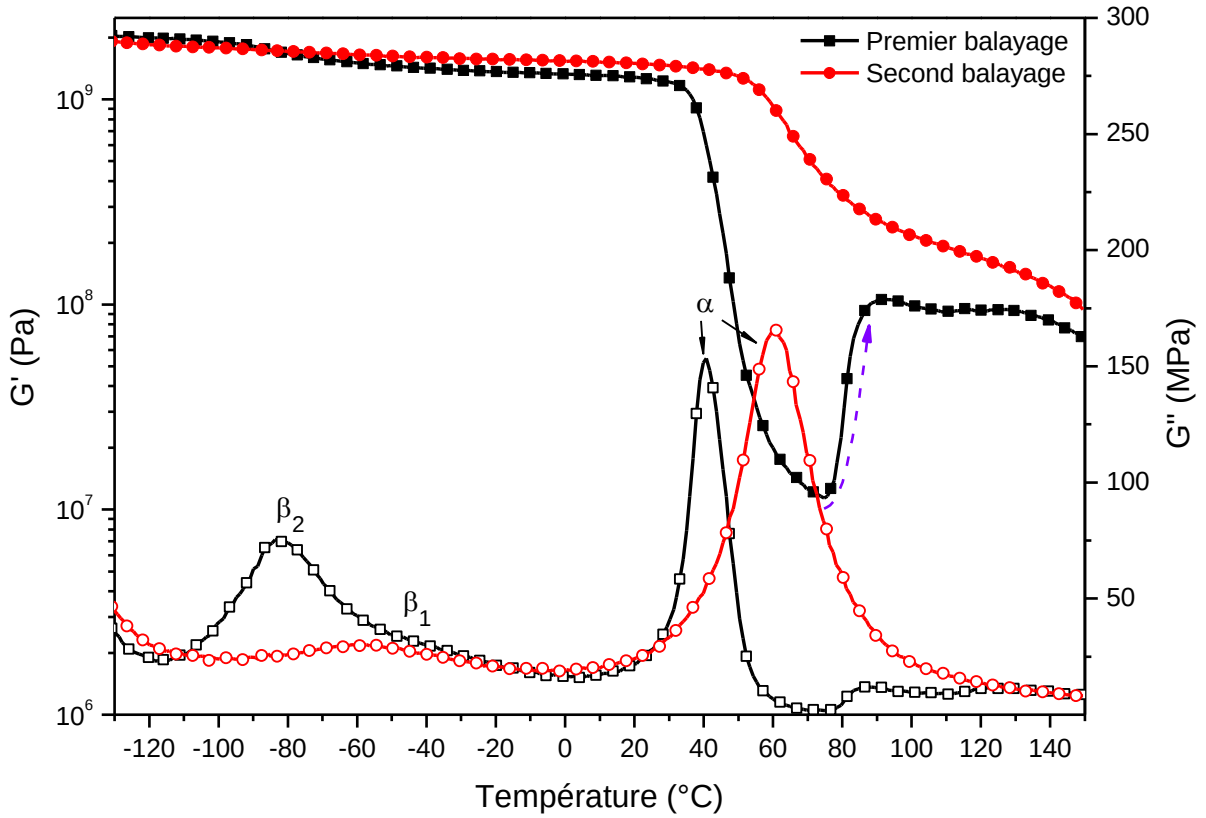

Figure 42 : Modules conservatifs G' et dissipatifs G'' du PA mXD 10, lors de deux balayages successifs

Lors du premier balayage, un mode de relaxation est observé à -83°C. A l'instar du PA 11, cette relaxation, notée β_2, est associée à la mobilité moléculaire locale des amide libres qui interagissent avec l'eau. Elle masque la relaxation β_1 (dont le maximum se situe vers -58°C), associée à la mobilité locale des amide liés. Un agrandissement des deux relaxations est représenté sur la Figure 43. Proche de la température ambiante, vers 40°C, une chute importante du module est observable : c'est la manifestation mécanique de la transition vitreuse du polymère. La position en température de cette relaxation est cohérente avec la température mesurée en ACD. Puis, à partir de 72°C, le module caoutchoutique augmente, passant de 10 MPa à 100 MPa. Cette augmentation est la manifestation mécanique de la cristallisation froide. Cette observation est cohérente avec les données ACD.

Lors du second balayage, la relaxation β_2 disparaît, laissant apparaître la relaxation β_1. Ceci est dû au départ de l'eau lors de la première montée en température. Quant à la relaxation α, elle est décalée vers les hautes températures, allant de 40°C à 60°C. Ce décalage a également été observé lors des analyses calorimétriques et est associé au départ de l'eau, cette dernière plastifiant la phase amorphe [137,138].

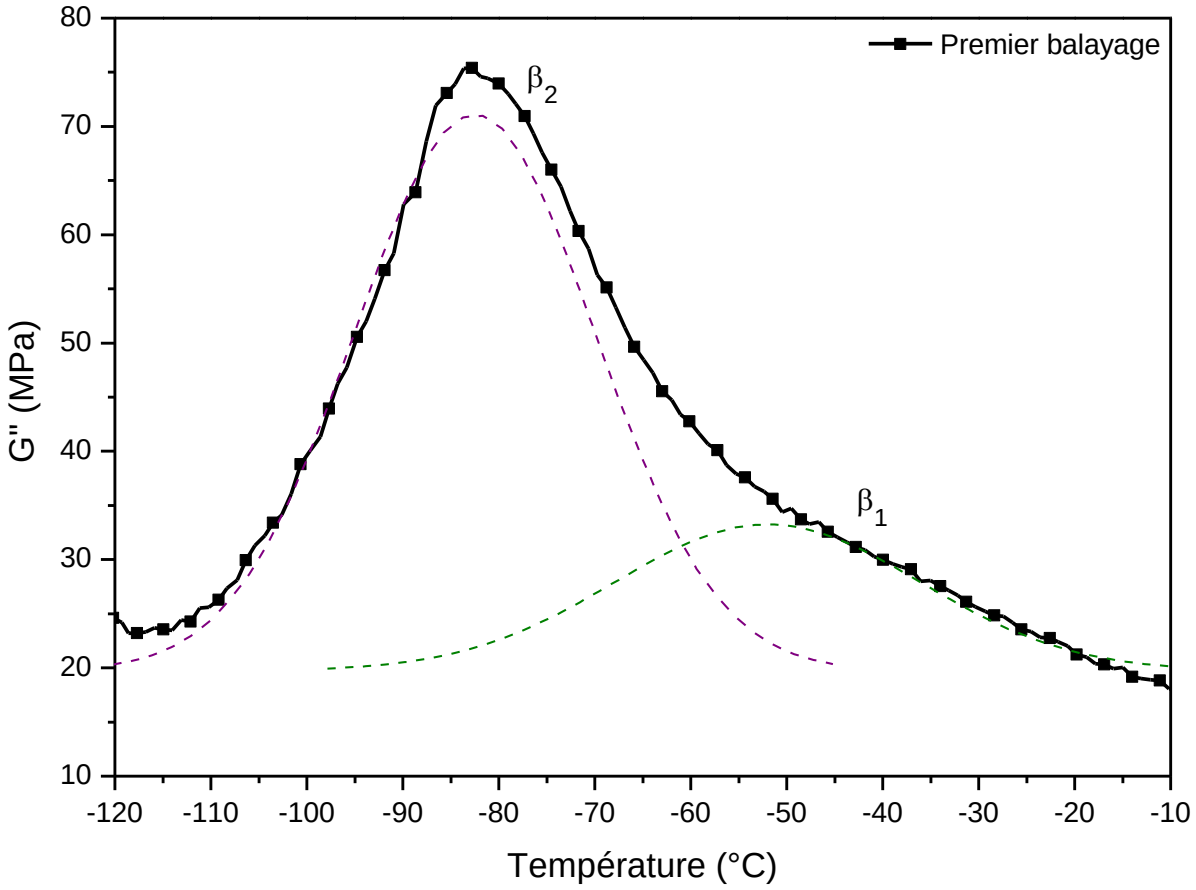

Figure 43 : Relaxations β_1 et β_2 du PA mXD 10, lors du premier balayage

Le PA mXD 10 a un comportement similaire au PA 11. En revanche, le module conservatif G' est plus élevé : à 0°C, le module vitreux G'_v est de 1,32 GPa pour le PA mXD 10 au lieu de 0,53 pour le PA 11 ; le plateau caoutchoutique G'_r est de 0,22 GPa au lieu de 0,09 GPa. Ces valeurs permettent d'obtenir des composites avec des propriétés mécaniques plus intéressantes.

III. Comportement diélectrique

A. Surfaces diélectriques

Pour observer l'ensemble des relaxations diélectriques du PA mXD 10, la transformation analytique de Kramers-Kronig a été appliquée, pour isoler la partie imaginaire ε''_{KK} de la permittivité complexe associée aux modes de relaxation de la conduction électronique. La perte d'énergie ε''_{KK} est représentée sur la Figure 44, pour les premier et second balayages.

En plus des relaxations observées en AMD, deux évènements supplémentaires sont visibles :

- aux basses températures, la relaxation γ associée à la mobilité des séquences méthylène de la macromolécule [129,142] apparaît,
- au-delà de la relaxation α, une contribution diélectrique supplémentaire est observée notée Maxwell-Wagner-Sillars (MWS), associée aux interfaces phase amorphe/phase cristalline [143].

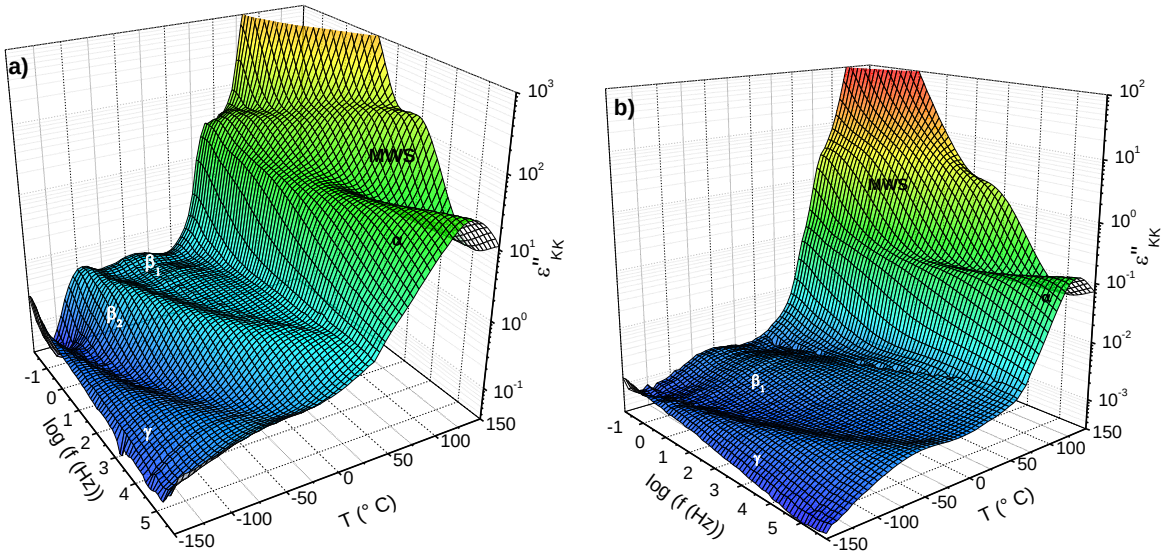

Figure 44 : Surface diélectrique de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique de PA mXD 10 a) au premier balayage et b) au second balayage

B. Dynamique relaxationnelle

Pour chacune des isothermes, les temps de relaxations moyens τ ont été déterminés grâce à l'ajustement de Havriliak-Negami. Ils sont représentés sur le diagramme d'Arrhenius en Figure 45.

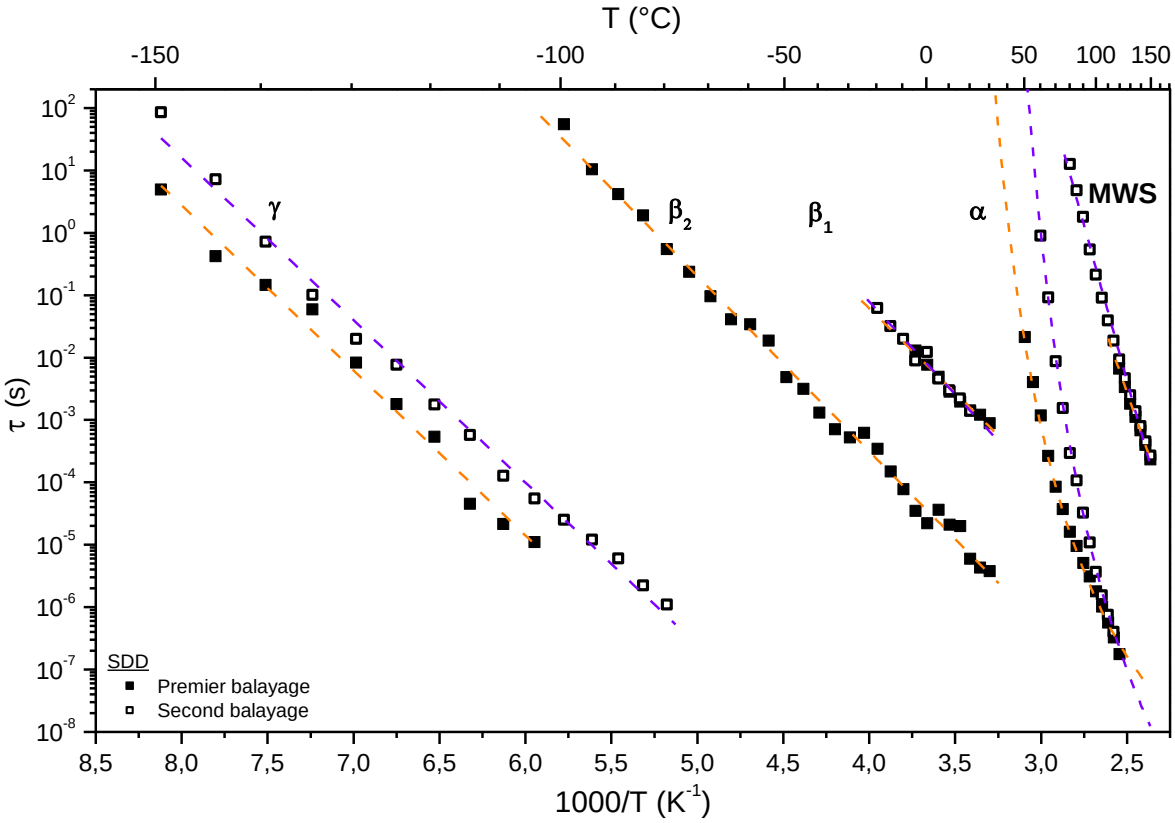

Figure 45 : Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation diélectrique du PA mXD 10 (Les pointillés représentent les ajustements analytiques)

Les relaxations γ, β_2, β_1 et MWS suivent un comportement Arrhenius, alors que la relaxation α suit un comportement VFT. Les paramètres sont reportés respectivement dans le Tableau 12 et le Tableau 13.

Tableau 12 : Paramètres Arrhenius des relaxations γ, β_1, β_2 et MWS

Mode	Premier balayage		Second balayage	
	E_a *kJ/mol*	τ_0 *s*	E_a *kJ/mol*	τ_0 *s*
γ	50	$1{,}9 \cdot 10^{-21}$	49	$5{,}5 \cdot 10^{-20}$
β_2	54	$1{,}1 \cdot 10^{-15}$	–	–
β_1	53	$1{,}0 \cdot 10^{-13}$	54	$6{,}7 \cdot 10^{-15}$
MWS	151	$4{,}8 \cdot 10^{-23}$	191	$4{,}7 \cdot 10^{-28}$

Tableau 13 : Paramètres VFT de la relaxation α

Mode	Balayage	T_∞ *°C*	α_f *10^{-4} /K*	τ_0 *s*	D[1]
α	Premier	-3	9	$5{,}2 \cdot 10^{-11}$	4,1
	Second	7	6	$2{,}3 \cdot 10^{-13}$	6,0

1 – D représente le facteur de fragilité, au sens de Angell [144,145].

Comme en AMD, la relaxation β_2 disparaît lors du second balayage, du fait du départ des molécules d'eau. Parallèlement, la relaxation γ est décalée vers les hautes températures sans modification de l'énergie d'activation E_a associée. Cette évolution a été attribuée au changement de l'environnement de la séquence aliphatique de la macromolécule, inhérent au départ de l'eau.

Sur la Figure 46, un agrandissement a été réalisé afin de mieux visualiser l'évolution de la relaxation α. La température T_∞ augmente lors du second balayage, passant ainsi de -3°C à 7°C. Le facteur α_f, coefficient de dilatation thermique du volume libre, diminue, passant de 9.10^{-4} /K à 6.10^{-4} /K. De plus, le facteur de fragilité D passe de 4 à 6 après séchage, mettant en évidence une phase amorphe plus rigide dans le cas des échantillons secs. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs trouvées lors de précédents travaux [116].

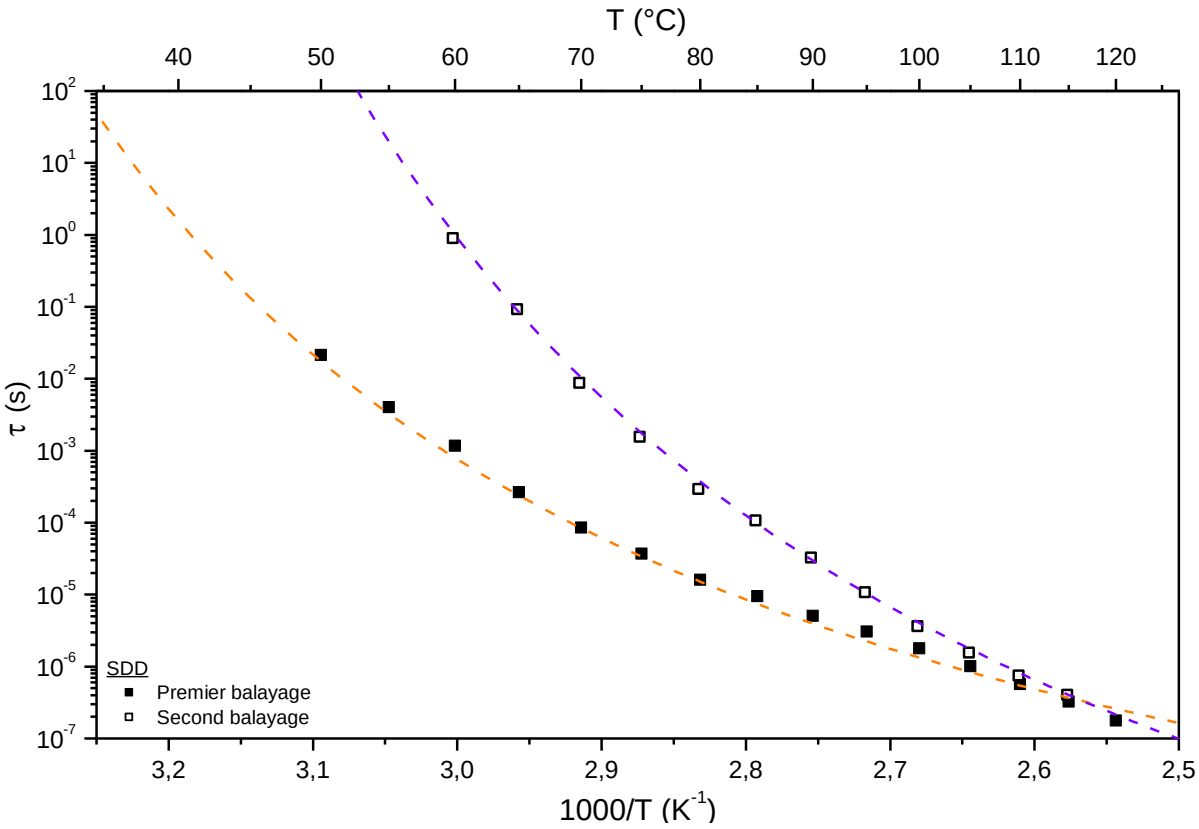

Figure 46 : Diagramme d'Arrhenius de la relaxation α du PA mXD 10

IV. Influence de l'hydratation

A. Reprise en eau

Au vu de la sensibilité du PA mXD 10 à l'humidité, une étude de l'influence de l'eau a été menée. En effet, en 24h, un film de polymère passe de l'état rigide à une grande souplesse. Nous avons tout d'abord mesuré la reprise en humidité par ATG, après 48h aux conditions ambiantes. Le thermogramme est représenté sur la Figure 47.

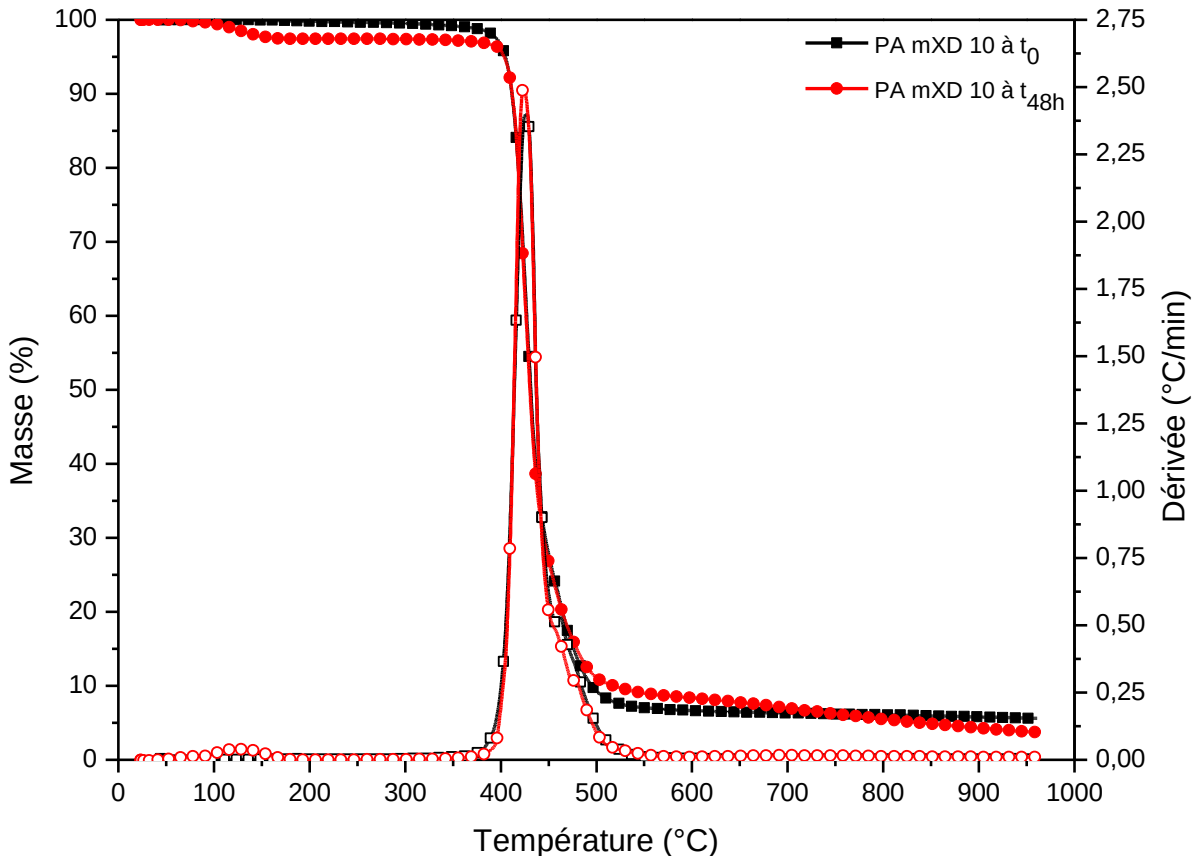

Figure 47 : Thermogramme ATG du PA mXD 10 sous forme de film, à t_0 et t_{48h}, sous azote

La perte de masse associée à l'eau est de l'ordre de 3 ± 1%. La stabilité thermique ne semble pas être influencée par l'eau absorbée. Dans une seconde étape, un suivi de la reprise en eau a été effectuée sur une période de 2 mois, sur des échantillons séchés à 150°C pendant 30 min. La Figure 48 représente la reprise en eau en fonction du temps, pour quatre taux d'humidité : 9% RH, 55% RH, 66% RH et 86% RH.

La durée avant saturation et le taux d'eau absorbée à saturation sont reportés dans le Tableau 14. Les échantillons ont été considérés à saturation lorsqu'il n'y avait plus de variations pour trois mesures consécutives.

Tableau 14 : Prise d'eau à saturation en fonction du taux d'humidité

Taux d'humidité	9% RH	55% RH	66% RH	86% RH
Saturation	7 jours	20 jours	22 jours	27 jours
Taux à saturation M_{sat} *%*	0,3 (0,2)	1,3 (0,3)	1,6 (0,2)	2,1 (0,1)

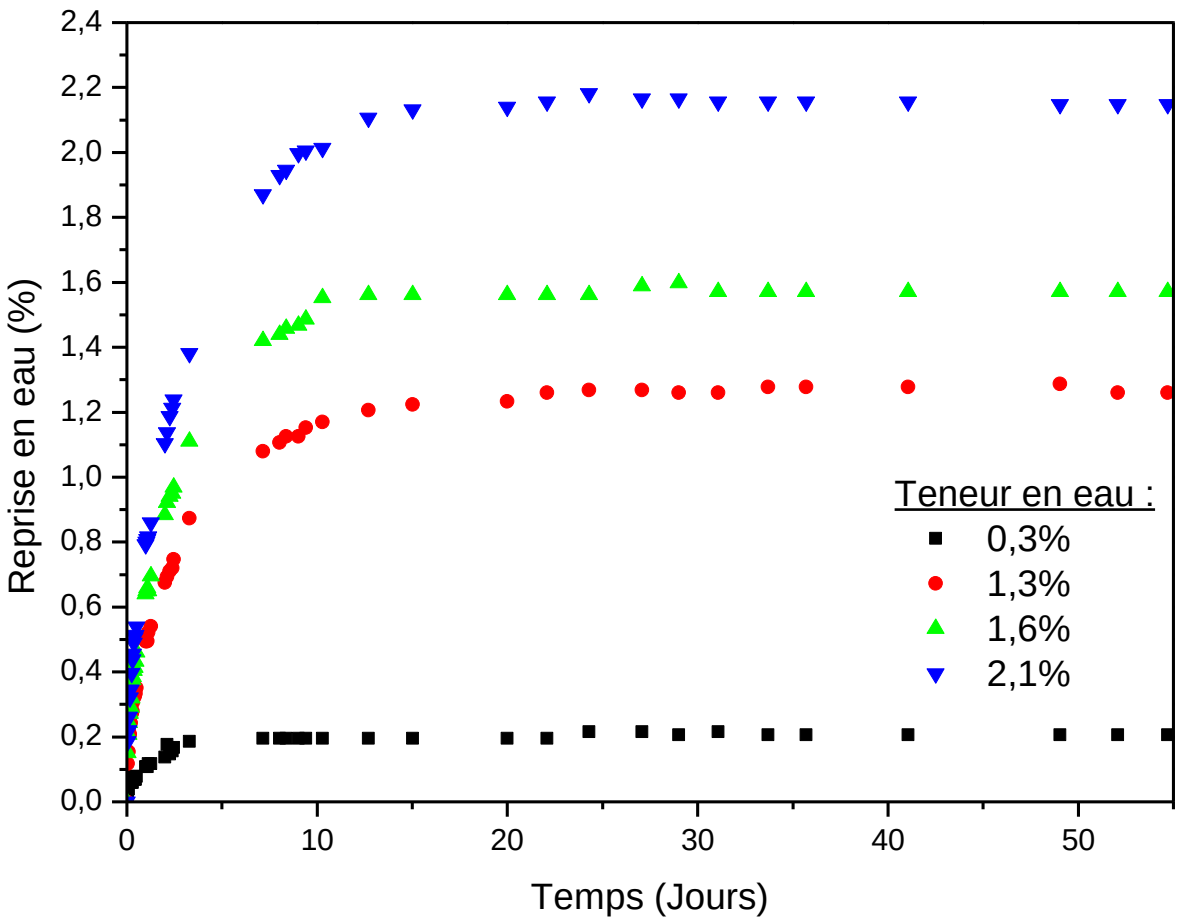

Figure 48 : Reprise en eau du PA mXD 10 sous différentes atmosphères saturantes

Pour chacun des échantillons, le taux à saturation est inférieur à la quantité d'eau précédemment mesurée par ATG. Cette différence est attribuée à la morphologie des échantillons. En effet, les essais ATG ont été réalisés sur un film (épaisseur environ 150 µm) alors que la reprise en eau a été effectuée sur des échantillons d'analyse mécanique (50 x 10 x 0,6 mm). Dans le cas des échantillons fins, la surface spécifique est plus grande et une quantité d'eau plus importante peut diffuser au sein du matériau. Aux conditions ambiantes (50% HR/23°C), la quantité d'eau absorbée (1,3%) est bien inférieure à celle des PA 6 (3%) et PA 6,6 (2,8%) compte tenu de la longueur de la séquence aliphatique [117]. Elle est légèrement supérieure à celle du PA 11 (< 1%) du fait de la présence des noyaux aromatiques qui augmente le volume libre de la chaîne macromoléculaire.

Le coefficient de diffusion a été calculé à partir des modèles présentés dans le Chapitre 2 :I.A.2. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Coefficient de diffusion du PA mXD 10 en fonction du taux d'hydratation

Teneur en eau	Coefficient de diffusion D (10^{-9} cm²/s)	
	$\frac{M_t}{M_{sat}} < 0,6$	$\frac{M_t}{M_{sat}} > 0,6$
0,3%	1,4 (0,3)	3,1 (0,3)
1,3%	0,42 (0,06)	1,47 (0,08)
1,6%	0,6 (0,1)	1,75 (0,07)
2,1%	0,44 (0,06)	1,49 (0,05)

Les coefficients de diffusion obtenus sont du même ordre de grandeur, au regard de la méthode de détermination. Seul le coefficient déterminé pour un taux d'humidité de 9% est plus élevé. Cette valeur est attribuée à une importante incertitude (0,3 ± 0,2 %) inhérente au faible niveau de reprise en eau. Il y a également une différence entre les temps courts et les temps longs, qui peut être expliquée par les approximations faites pour la formule aux temps courts.

B. Evolution des relaxations mécaniques

Les échantillons ayant servi à réaliser l'étude de reprise en humidité ont ensuite été analysés en AMD. Les modules conservatifs G' et dissipatifs G'' sont respectivement représentés sur la Figure 49 et la Figure 50. Il est important de noter que les seconds balayages en températures, non représentés, sont superposables aux courbes obtenues pour les échantillons secs.

L'eau modifie le comportement mécanique du PA mXD 10. En effet, les modules vitreux G'_v diminuent pour les échantillons avec 1,3% et 1,6% en eau. Pour les échantillons ayant une teneur de 2,1%, le module augmente, étant supérieur à celui des échantillons avec 0,3% d'eau. Les modules caoutchoutiques G'_r ont le même comportement. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 16.

Le comportement du module conservatif est conditionné par la présence des molécules d'eau dans le polymère. Au-dessous de 2%, il y a rupture des liaisons hydrogène présentes dans la phase amorphe et plastification du polymère. Pour d'autres systèmes, la plastification se produit par la création d'interactions de type dipôle-dipôle entre le polymère et l'agent plastifiant [146].

Au-dessus de 2%, au contraire, il y a une augmentation de la densité d'interactions polaires.

Tableau 16 : Module vitreux G'_v, module caoutchoutique G'_r et températures $T_{\beta 2}$ et T_α en fonction de la teneur en eau

Teneur en eau	G'_v (0°C) *GPa*	G'_r (100°C) *MPa*	T_α *°C*	$T_{\beta 2}$ *°C*
0,3%	1,72	330	59	– 78
1,3%	1,64	240	41	– 87
1,6%	1,43	200	30	– 88
2,1%	1,86	300	24	– 90

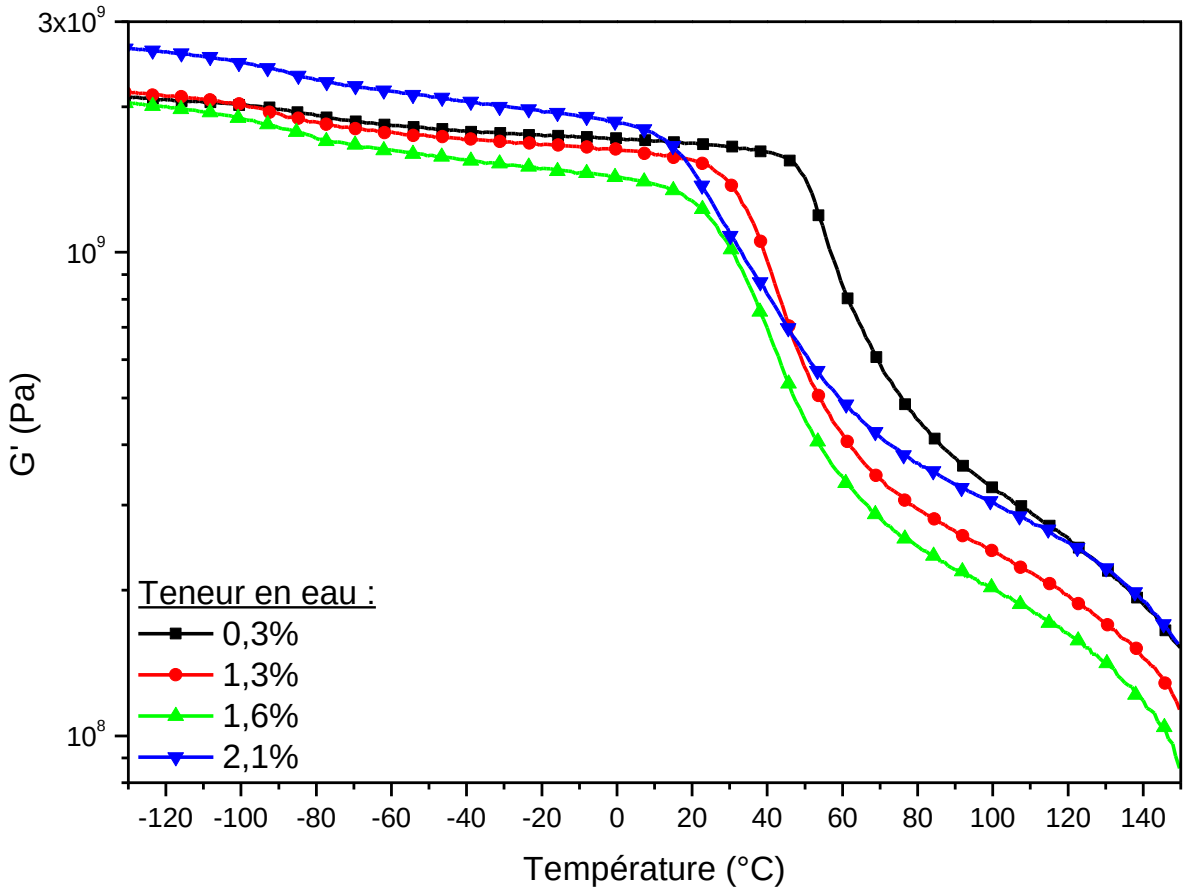

Figure 49 : Modules conservatifs G' du PA mXD 10, à différents taux d'hydratation

Pour le module dissipatif (Figure 50), nous allons principalement nous focaliser sur les température T_α et $T_{\beta 2}$, dont les valeurs sont reportées dans le Tableau 16. La température T_α diminue lorsque le taux d'humidité augmente : c'est la manifestation classique de la plastification des PA.

La température $T_{\beta 2}$ diminue également lorsque les échantillons sont exposés à des environnements plus humides. Cette relaxation est associée à la mobilité des interactions amide-eau, et est donc dépendante de l'hygrométrie. Kolařík et Janáček [130] ont observé dans le PA 6 l'influence de l'eau sur la relaxation β. Pour des taux d'hydratation équivalents,

ils ont mis en évidence une décroissance de la température de relaxation. Il est intéressant de noter que le comportement de cette relaxation est indépendant de la longueur de la séquence aliphatique.

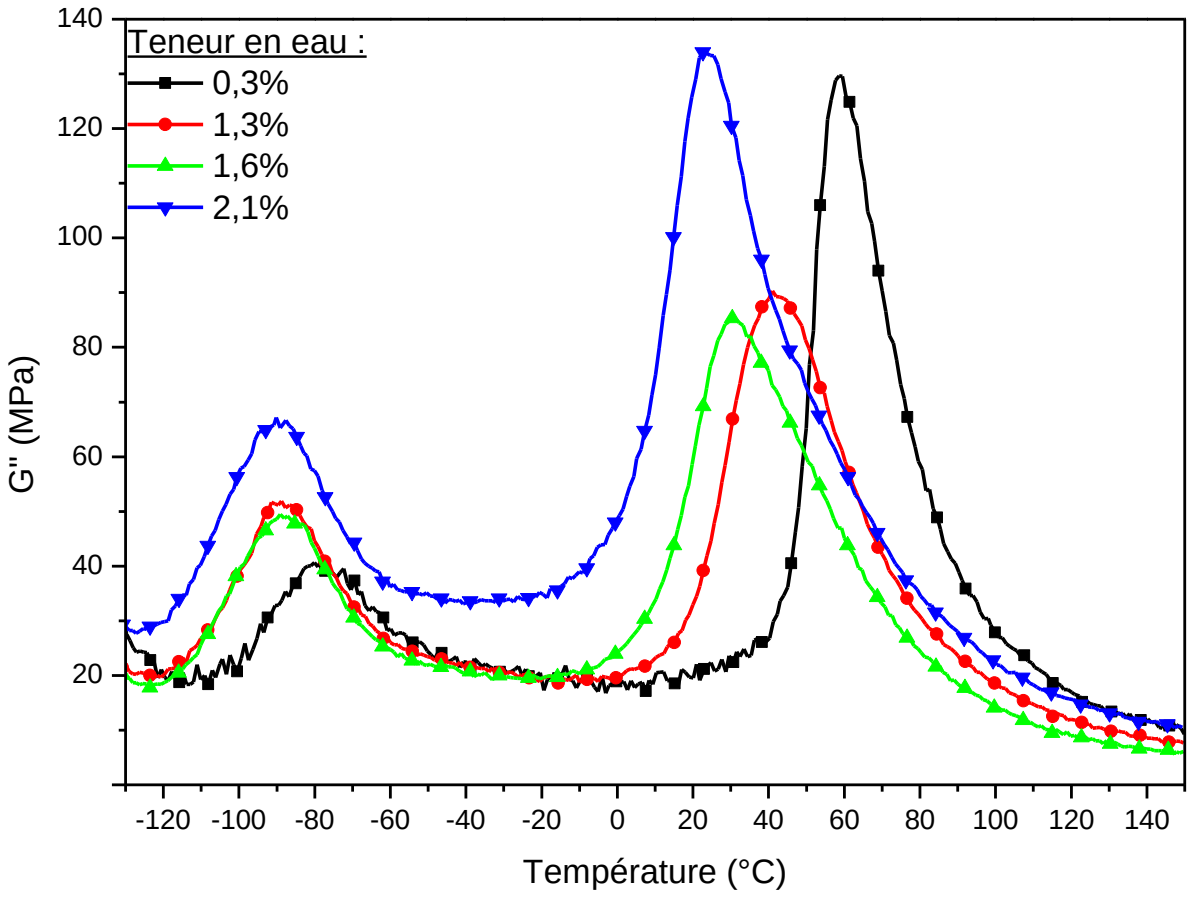

Figure 50 : Modules dissipatifs G'' du PA mXD 10, à différents taux d'hydratation

Sur la Figure 51 et la Figure 52, les évolutions des températures T_α et $T_{\beta 2}$ sont représentées en fonction du taux d'humidité.

La température de la relaxation α semble suivre une décroissance linéaire en fonction du taux d'hygrométrie auquel le polymère a été exposé. L'ordonnée à l'origine est de 63°C, ce qui est très proche de la température de transition vitreuse donnée par Arkema. Si nous reportons la température de transition vitreuse déterminée par ACD, une humidité ambiante moyenne peut ainsi être évalué à 53 ± 4% RH.

L'évolution de la température $T_{\beta 2}$ en fonction de l'hygrométrie a également été analysée. Sur la Figure 52, les points expérimentaux sont bien décrits par une régression linéaire,

même si toutefois, le point à 55% HR semble éloigné. Kolařík et Janáček [130] ont observé dans le PA 6 une décroissance linéaire de la température T_β en fonction du taux d'eau.

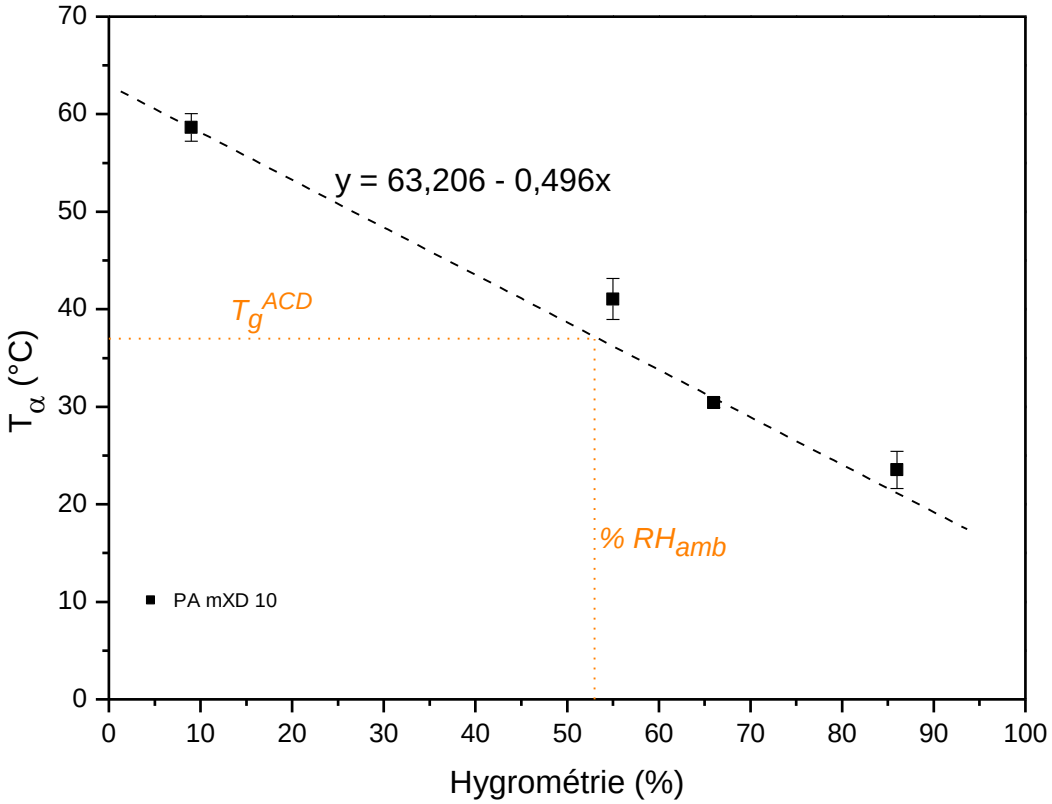

Figure 51 : Evolution de la température de la relaxation α en fonction de l'hygrométrie

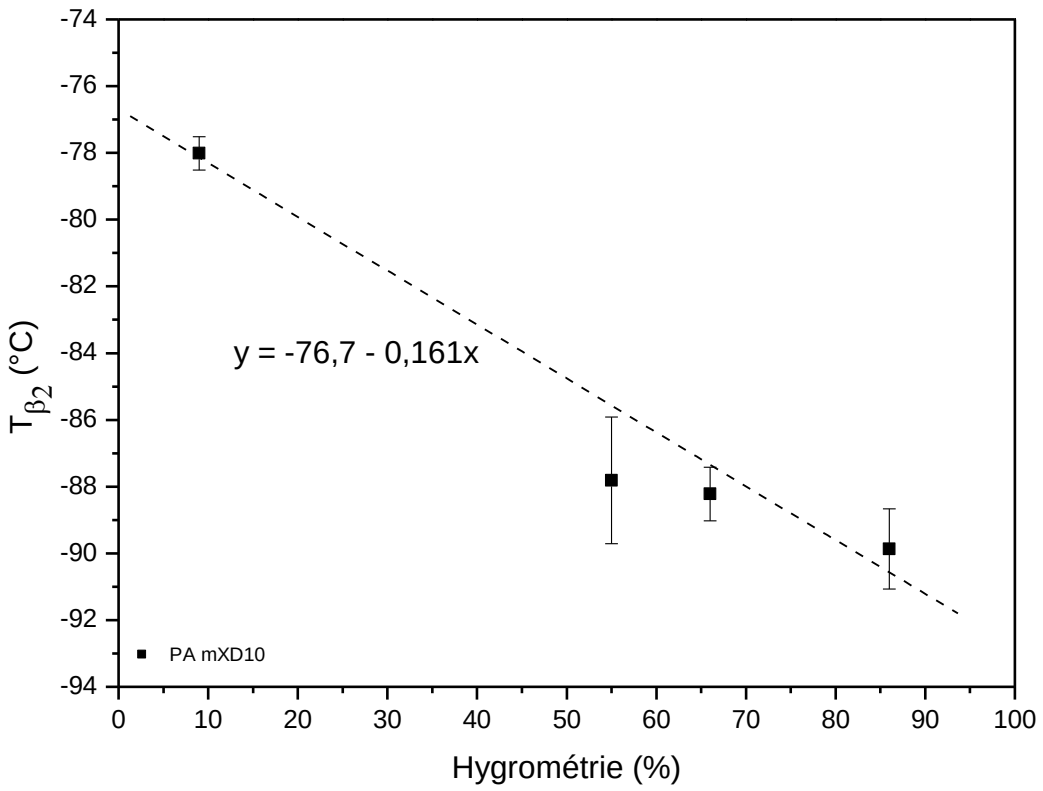

Figure 52 :Evolution de la température de la relaxation β_2 en fonction de l'hygrométrie

V. Discussion et conclusion

A. Corrélation des cinétiques calorimétriques, diélectriques et mécaniques

Sur le Figure 53, les temps de relaxation des modes observés en AMD ont été superposés aux relaxations observées en SDD. Pour cela, des analyses ont été effectuées à différentes pulsations : 1 rad/s (0,062 Hz), 10 rad/s (0,62 Hz) et 100 rad/s (6,2 Hz). Les temps de relaxation déterminés en SDD et AMD sont cohérents. Ceci est associé aux modes de sollicitation et donc aux marqueurs impliqués : en SDD, ce sont les groupements polaires qui sont sollicités alors qu'en AMD, le cisaillement est indépendant de ceux-ci [147,148].

La Figure 53 reporte les temps de relaxations des modes observés en AMD. Des analyses ont été effectué à différentes pulsations : 1 rad/s (0,062 Hz), 10 rad/s (0,62 Hz) et 100 rad/s (6,2 Hz). Nous observons une continuité de lois de comportement des temps de relaxation déterminés en SDD et AMD. Seule la relaxation γ est décalée vers les hautes températures. Pour ces deux techniques les modes de sollicitations et les marqueurs impliqués sont différents : en SDD, ce sont les groupements polaires qui sont sollicités alors qu'en AMD, le cisaillement est indépendant de ceux-ci [147,148].

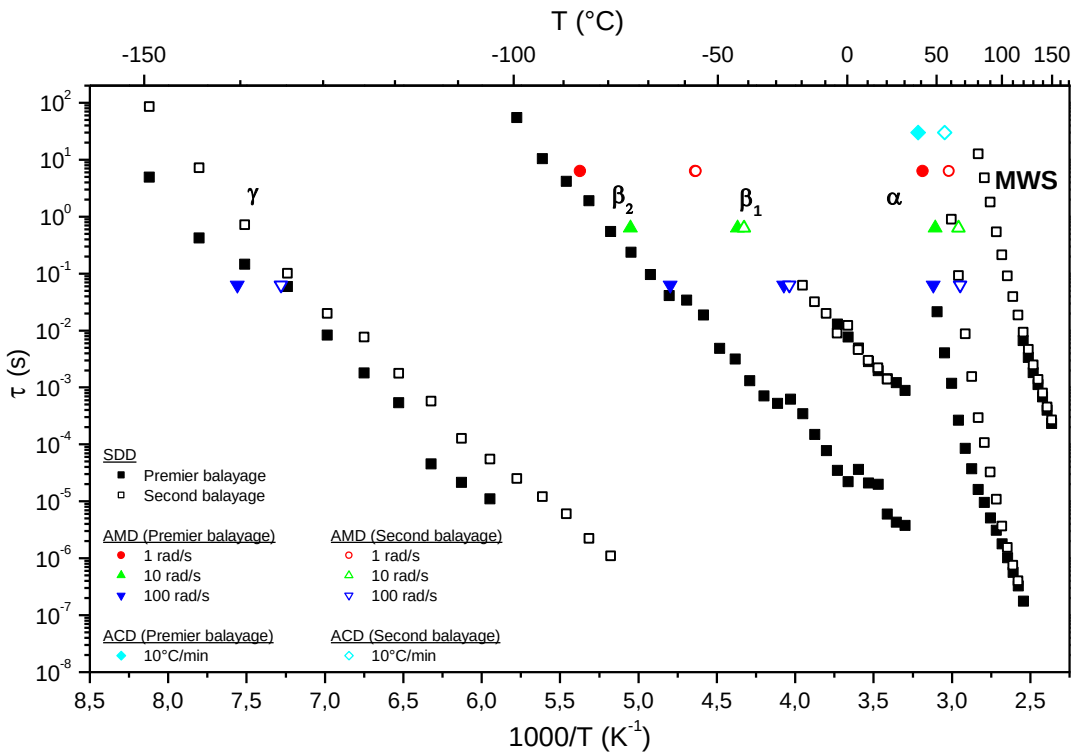

Figure 53 : Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation calorimétriques, diélectriques et mécaniques du PA mXD 10

La Figure 54 s'intéresse particulièrement à la dynamique relaxationnel du mode primaire. Pour la relaxation α, nous avons déterminé un temps de relaxation équivalent déduit des mesures de la transition vitreuse en ACD. Une fréquence équivalente a été calculée à partir de l'Equation 12 [149,150].

$$f_{éq}^{ACD} \approx \frac{q}{2\pi a \delta T} \qquad \textit{Equation 12}$$

avec q la vitesse de chauffe, a une constante de l'ordre de 1 et δT l'étendue de la transition vitreuse. Avec les résultats précédents, la fréquence équivalente est de 5,3 10^{-2} Hz. Le temps de relaxation équivalent a ensuite été calculé à partir de l'Equation 13.

$$\tau_{éq}^{ACD} = \frac{1}{2\pi f_{eq}^{DSC}} \qquad \textit{Equation 13}$$

Ainsi, le temps de relaxation équivalent obtenu est de l'ordre de 30 s. Cette valeur ainsi que les valeurs déterminées en AMD sont reportées sur la Figure 54. Une bonne cohérence entre les données expérimentales extraites des différentes techniques est observée.

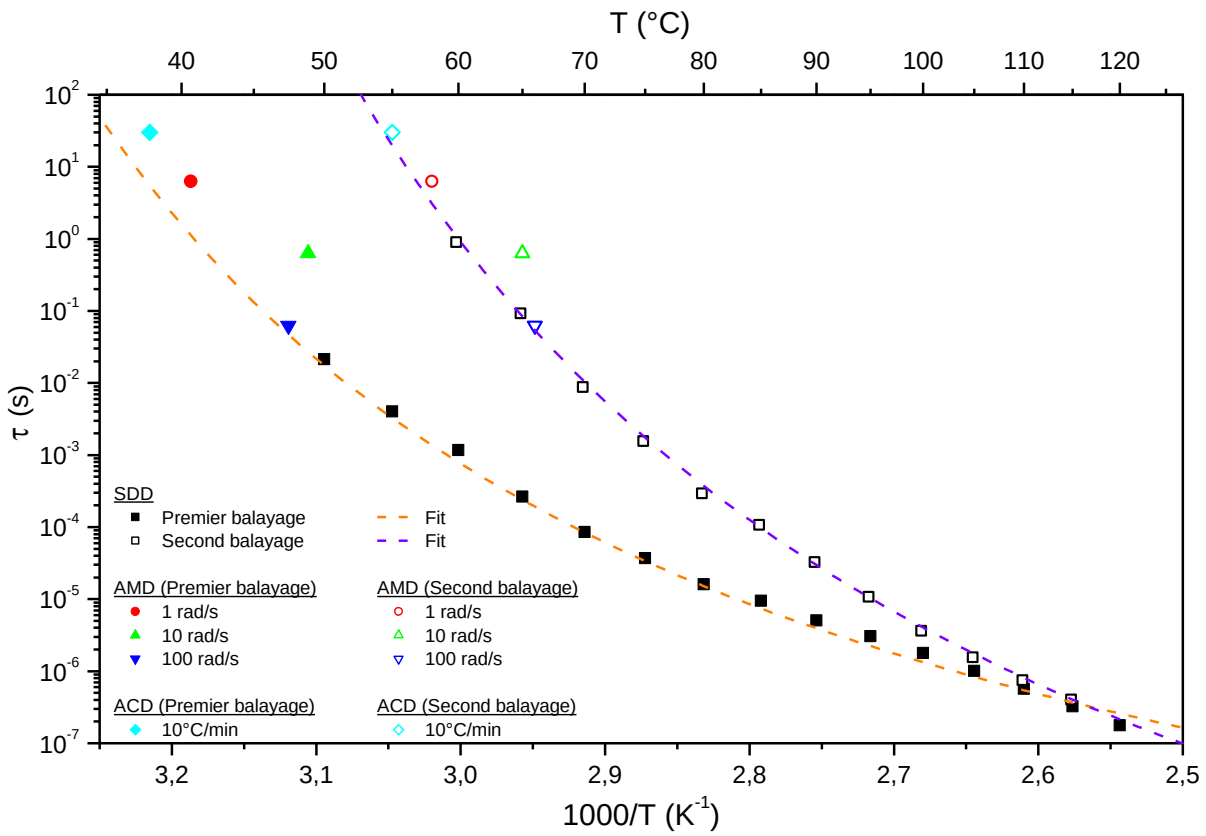

Figure 54 : Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation calorimétriques, diélectriques et mécaniques de la relaxation α du PA mXD 10

La compilation des résultats a permis de démontrer la cohérence des différentes méthodes d'analyses. L'analyse SDD combinée à l'analyse AMD permet d'accéder à une gamme de fréquences plus large.

B. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que le PA mXD 10 est un thermoplastique technique, sensible à l'eau. Cette dernière plastifie la transition viscoélastique, la diminuant de 60°C (état sec) à 37°C (humidité ambiante). Cette interactivité par liaisons polaires est intéressante pour l'association de ce polymère avec des renforts biosourcés. Il est important de souligner que le PA mXD 10 possède des transitions thermiques compatibles avec la mise en œuvre de composites à renforts naturels. Malgré la sensibilité à l'humidité, les propriétés mécaniques sont intéressantes (module d'Young ≈ 2,2 GPa). Ce polymère a, de ce fait, été retenu comme matrice de composites à renfort végétal.

Chapitre 4 : Propriétés des composites avec renfort poudre de bambou : BP/PA 11

Dans ce chapitre, les caractéristiques des composites à matrice PA 11 renforcée par la poudre de bambou seront analysées. Dans un premier temps, l'interface des composites est observée afin de déterminer l'influence d'un agent de couplage : le TEOS. Une étude calorimétrique est consacrée à l'influence de la poudre mais également à l'influence du traitement sur la structure physique. Les propriétés mécaniques sont ensuite analysées en statique et dynamique. La discussion se focalise sur l'influence du TEOS et la comparaison des propriétés obtenues à celles du matériau de référence : le composite fibre de verre/phénolique.

I. Observation de l'interface

Après avoir été mis en œuvre selon le protocole présenté au Chapitre 2 :III.A, les composites ont été observés par MEB. Sur la Figure 55, les interfaces des composites non traités, traités à 5% en TEOS et à 10% sont observées. Les composites renforcés par la BP non traitée montrent une continuité de matière entre le PA 11 et le renfort naturel. En effet, l'interface (en pointillés) ne montre aucune porosité : il y a une bonne adhésion entre le renfort et la matrice, et ce, même sans l'utilisation d'un agent de couplage. La poudre traitée montre également une bonne interface, indépendamment de la concentration en TEOS. Dans de précédents travaux, la BP traitée avec le TEOS avait été introduite dans du XLPE afin d'améliorer le transfert de contraintes, et les résultats avaient mis en évidence que 5% en TEOS améliorait la compatibilité, alors que 10% TEOS la dégradait [83]. Comme évoqué dans le Chapitre 1 :I.D.2, il existe un taux critique, compris entre 2 et 8%, au-delà duquel les propriétés sont détériorées. Dans le cas du PA 11, cette concentration semble être supérieure à celle des matrices habituellement utilisées (PP, HDPE…).

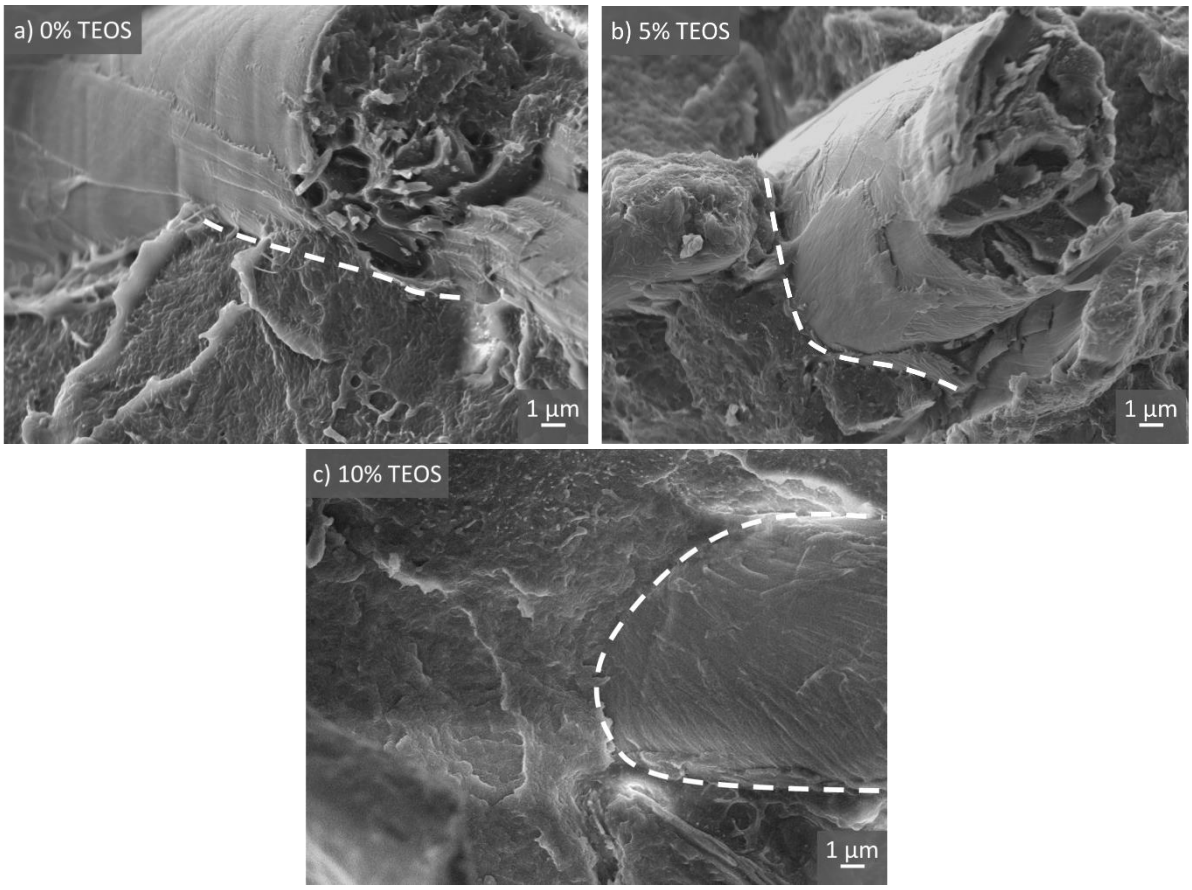

Figure 55 : Observations MEB de composites renforcés par la poudre de bambou a) non traitée (BP0), b) traitée à 5% (BP5) et c) traitée à 10% de TEOS (BP10). (Les pointillés représentent l'interface)

Les observations MEB ne permettent pas de mettre en évidence une amélioration ni une dégradation de l'interface, due à l'utilisation d'un agent de couplage. Des essais mécaniques permettront de mettre en évidence une éventuelle influence du traitement.

II. Transitions thermiques

Cette partie expose l'influence de BP et du TEOS sur les transitions thermiques du PA 11. Les transitions vitreuses ainsi que les fusions sont représentées sur la Figure 56, et les paramètres associés sont reportés dans le Tableau 17. Le flux de chaleur des composites a été normalisé sur la proportion massique de PA 11, et non sur la masse totale des échantillons.

Tableau 17 : Caractéristiques thermiques du PA 11 et des composites BP0, BP5 et BP10

	T_g °C	T_m °C	ΔH_{mf} J/g	χ %	Proportion de PA 11* %m
PA 11	35 (2)	188 (1)	51 (1)	21 (1)	–
BP0	37 (2)	187 (1)	53 (1)	22 (1)	62 (2)
BP5	37 (1)	187 (1)	54 (2)	22 (1)	63 (1)
BP10	38 (1)	187 (1)	54 (1)	22 (1)	62 (1)

** Le taux de charges a été déterminé à partir de données ATG.*

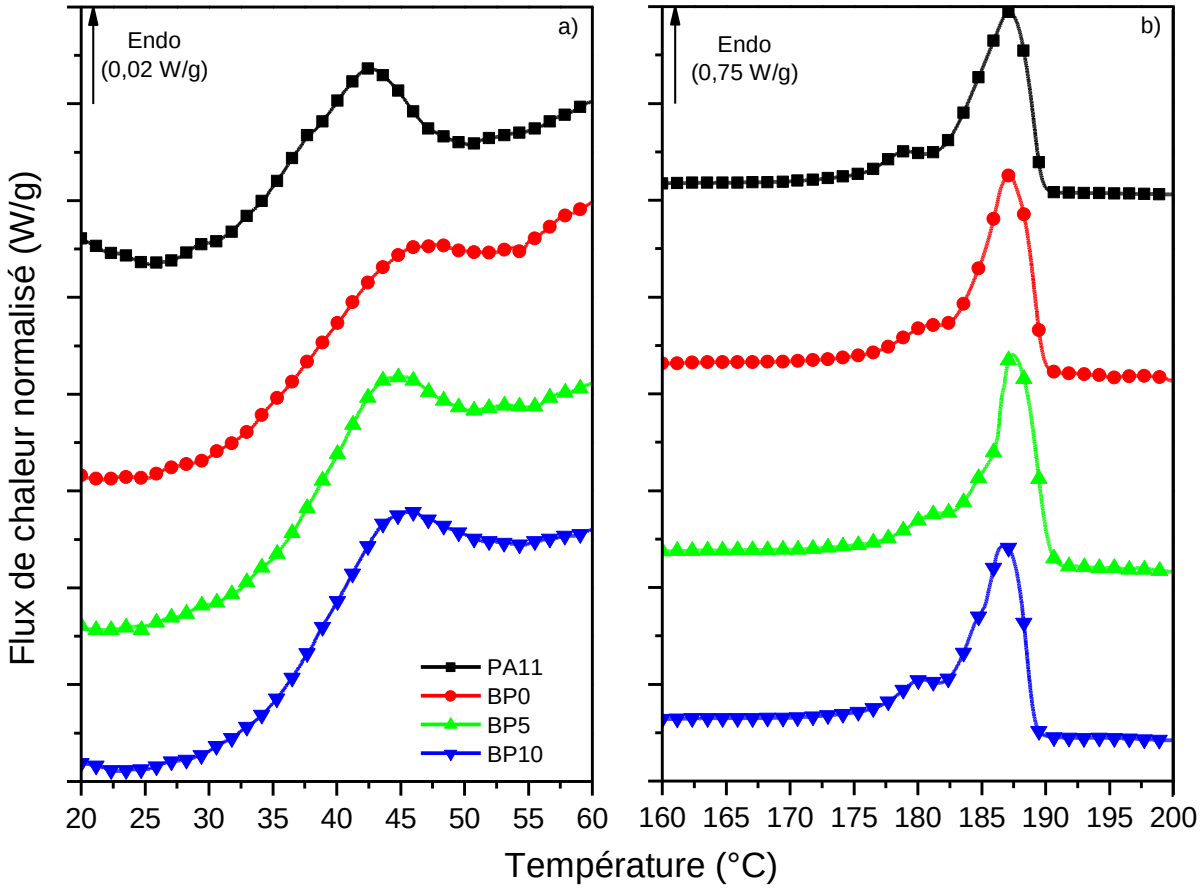

Figure 56 : a) Transitions vitreuses et b) pics du fusion du PA 11 et des composites BP0, BP5 et BP10

Pour chacun des échantillons, la température de transition vitreuse a été mesurée lors de la première montée en température. Lors de la seconde, la transition vitreuse est très peu visible et sans vieillissement physique, il est difficile de la mettre en évidence.

La transition vitreuse du PA 11 est visible vers 35°C. Elle est observée grâce au vieillissement physique venant se superposer à cette dernière. Elle est plus faible que celle mesurée dans le Chapitre 2 :I.D (38°C). Ceci peut être expliqué par deux hypothèses. Premièrement, le PA 11 analysé a été mis en œuvre sous forme d'éprouvette de dimensions 50 x 10 x 0,6 mm,

alors que dans le Chapitre 2 les essais ont été effectués sur les granulés, avant mise en œuvre. La présence d'eau dans les granulés plastifie le polymère.

Dans le cas des composites, la température de transition vitreuse est de 37°C, soit plus élevée de 2°C par rapport au PA 11. Cette augmentation de la T_g s'explique par une perte de mobilité de la phase amorphe, contrainte par la BP. Le traitement avec le TEOS ne semble pas influencer davantage la température de transition vitreuse.

La morphologie des pics de fusion n'est pas modifiée pour les composites. Pour chacun des échantillons, la température de fusion est de l'ordre de 188°C. L'introduction de la BP et le traitement au TEOS ne l'impactent pas. L'introduction de la BP augmente le ΔH_{mf} de 2 J/g, et le traitement au TEOS augmente l'enthalpie de fusion de 1 J/g. Cette augmentation de l'enthalpie fait passer la cristallinité de 21 ± 1 % pour le PA 11 massif, à 22 ± 1 % pour les composites : les influences liées au renfort naturel et à l'agent de couplage ne sont pas significatives. Il n'y a pas de consensus dans la littérature concernant l'incidence de l'introduction de renforts végétaux sur la cristallinité de la matrice : ce taux de cristallinité augmente [151], ou diminue [152] selon les auteurs. Dans de précédents travaux, nous avons montré que l'introduction de BP n'influençait pas significativement la cristallisation du XLPE [83].

III. Comportement mécanique

A. Module statique : traction

L'objectif de ces essais est de comparer le module d'Young des composites. Les courbes contrainte-déformation pour les composites BP0, BP5 et BP10 sont représentées sur la
Figure 57.

Les courbes contrainte-déformation des composites sont quasiment superposables : ceci indique un comportement mécanique indépendant du TEOS. Pour certains composites, un changement de pente est observé à faible déformation, comme BP0 sur la Figure 57. Ce comportement a été associé à la réorganisation de la poudre au sein du composite pendant les essais. Pour ces échantillons, le module d'élasticité a été déterminé sur la partie linéaire consécutive à cette évolution.

Le module d'élasticité est de l'ordre de 2 GPa pour le composite BP0. La présence de la BP double la rigidité du PA 11 : le bambou joue son rôle de renfort mécanique. Júnior et al. [153] ont amélioré par un facteur 2 le module d'élasticité d'un polyester en introduisant 40 % volumique de fibres de coco. Sukmawan et al. [95] ont multiplié par 3 le module du PLA en utilisant 40 % massique de fibres de bambou, et par 5 en renforçant le PLA avec 68 % massique.

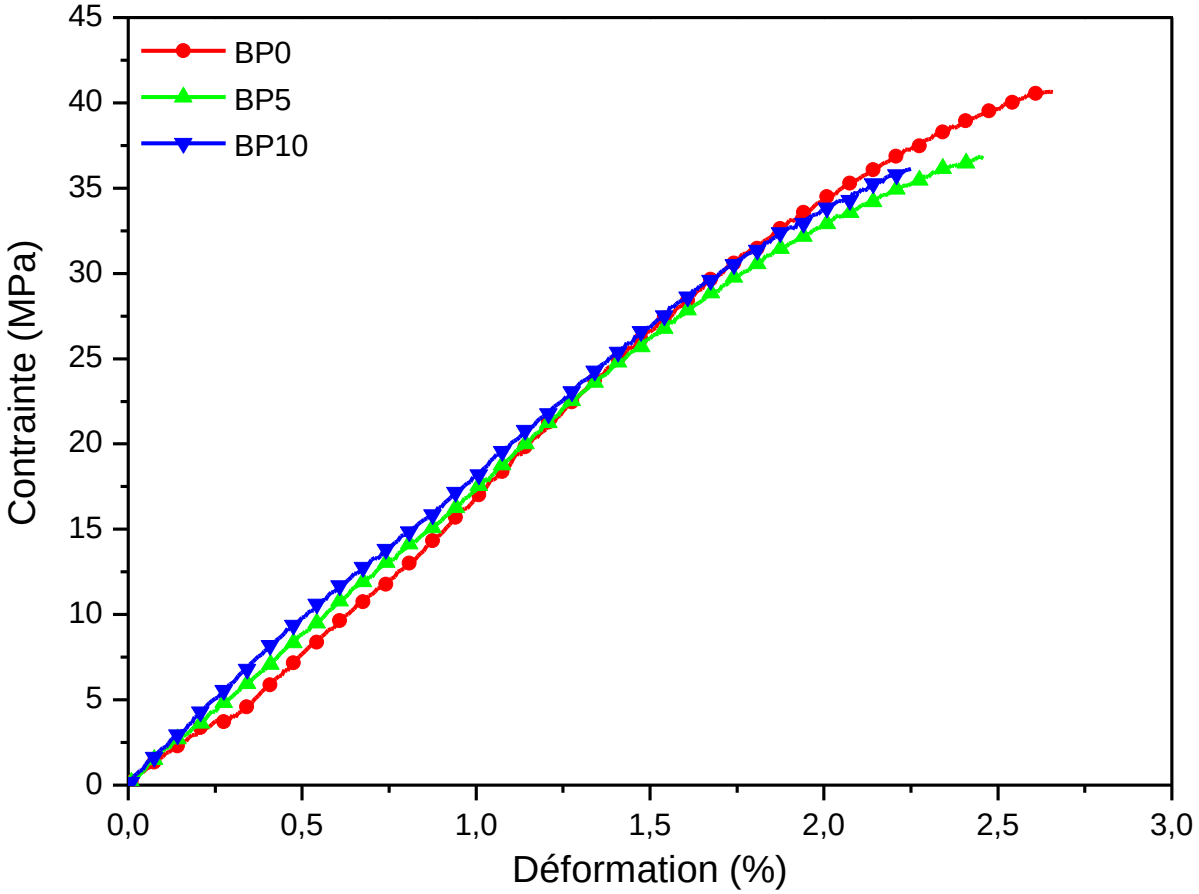

Figure 57 : Courbes contrainte-déformation des composites BP0, BP5 et BP10

Dans notre étude, le traitement avec le TEOS n'influe pas sur le module d'Young. L'utilisation de cet agent de couplage ne modifie pas la rigidité du couplage PA 11/BP. Samal et al. [88] ont multiplié le module d'Young par 2,1 en introduisant 30 % de bambou dans le PP, et l'utilisation de 3% de MAPP comme agent de couplage, a multiplié le module par 2,6.

B. Modules dynamiques : cisaillement

Cette section se focalise sur les comportements mécaniques du PA 11 et des différents composites, mesurés en AMD. Les modules conservatifs G' et dissipatifs G'' pour les premiers et seconds balayages sont représentés de la Figure 58 à la Figure 61. Les différentes valeurs des modules et des températures de relaxation sont reportées dans le Tableau 18.

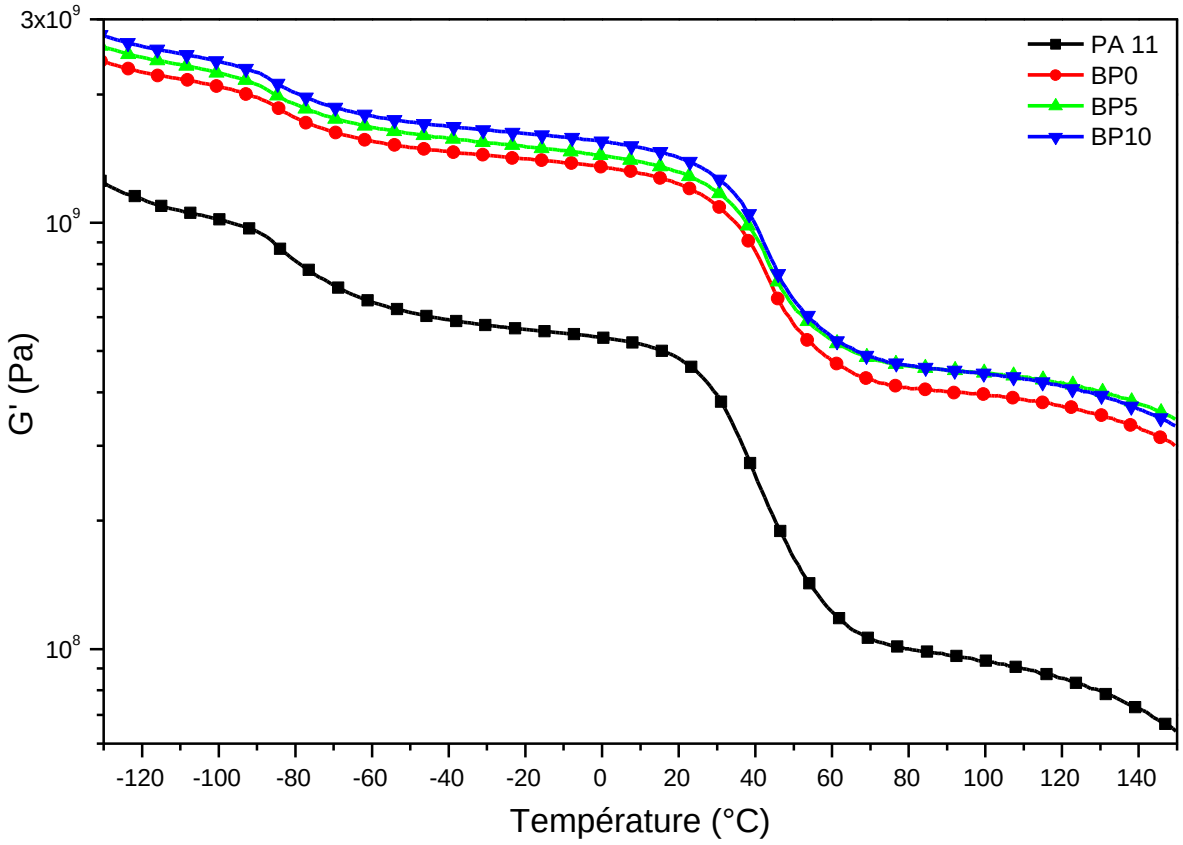

Figure 58 : Modules conservatifs G' du PA 11 et des composites BP0, BP5 et BP10, au premier balayage

Au premier balayage, l'introduction de la BP non traitée dans le PA 11 augmente la composante élastique sur toute la gamme de température. Cette amélioration a été attribuée à la création de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle du bambou et les fonctions amide de la matrice. Lorsque le bambou est traité avec le TEOS, le module conservatif augmente encore légèrement. Le traitement n'a pas d'incidence significative sur le plateau caoutchoutique qui reste à la même valeur (~ 440 MPa).

Tableau 18 : Modules vitreux, caoutchoutiques et températures relaxationnelles du PA 11 et des composites BP0, BP5 et BP10

	Premier balayage				Second balayage			
	G'_v (0°C)	G'_r (100°C)	T_α	T_β	G'_v (0°C)	G'_r (100°C)	T_α	T_β
	GPa	*MPa*	*°C*	*°C*	*GPa*	*MPa*	*°C*	*°C*
PA 11	0,53	94	35	-80	0,60	102	39	-70
BP0	1,35	396	44	-82	1,34	450	40	-71
BP5	1,44	442	44	-83	1,39	478	40	-74
BP10	1,55	441	44	-83	1,48	470	40	-74

Les thermogrammes des modules dissipatifs sont représentées sur la Figure 59. Deux relaxations sont visibles :

- la relaxation β à basse température (–80°C), associée principalement aux interactions entre les groupements amide et leur environnement (amide, eau),
- la relaxation α, à 35°C, associée à la manifestation mécanique de la transition vitreuse. Ce résultat est cohérent avec l'analyse calorimétrique.

L'introduction du renfort naturel fait apparaître une nouvelle composante de la transition viscoélastique vers 44°C. La première composante est associée à la réponse de la proportion de phase amorphe libre, analogue à celle du PA 11 massif, alors que la seconde est associée à la réponse de la phase amorphe contrainte par la présence du renfort bambou [154,155]. Ce comportement biphasique est également présent pour les composite BP5 et BP10. La position de la relaxation β est indépendante du traitement. L'augmentation de son amplitude peut être attribuée à l'augmentation de l'eau absorbée. En effet, la poudre de bambou absorbant plus d'eau que le PA 11, la quantité d'eau présente exacerbe la relaxation.

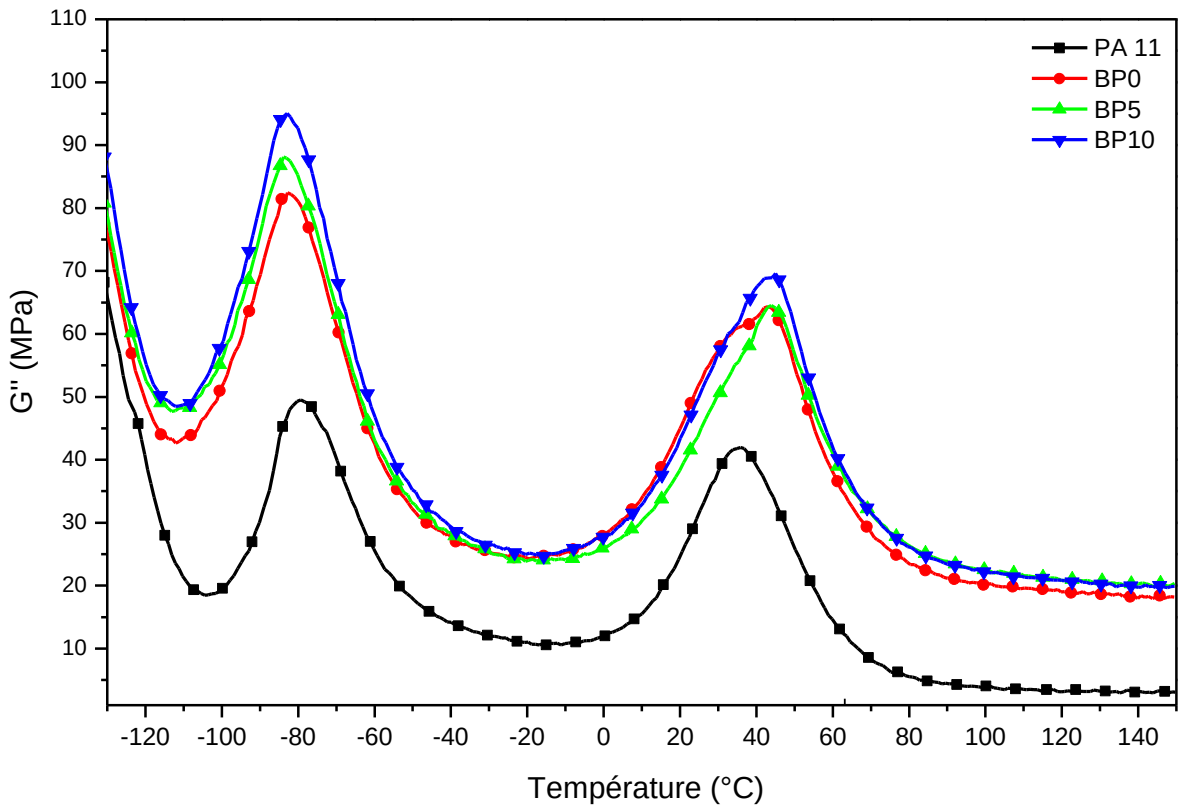

Figure 59 : Modules dissipatifs G'' du PA 11 et des composites BP0, BP5 et BP10, au premier balayage

Lors du second balayage (Figure 60), la composante conservative G' montre que le module vitreux du PA 11 augmente légèrement : le décalage de la relaxation γ vers les hautes températures explique cette évolution. Dans le cas des composites, le module vitreux G'_v est légèrement plus faible. Cette diminution est associée au départ de l'eau lors du premier balayage. En effet, les molécules d'eau ont un effet rigidifiant. Le décalage de la relaxation γ n'est pas suffisant pour contrebalancer ce phénomène.

Sur la composante dissipative G'' (Figure 61), la relaxation α est centrée sur 40°C pour chacun des échantillons. Dans le cas du PA 11, ce décalage est associé au départ de l'eau lors du premier balayage. Pour les composites, les deux composantes de la transition viscoélastique se regroupent en un unique pic. Cette évolution est également associée au départ de l'eau dans le cas de la composante de la phase amorphe libre. La réponse de la phase amorphe rigidifiée diminue de 44°C à 40°C. Cette diminution est due à la relaxation des contraintes résiduelles lors de la montée en température.

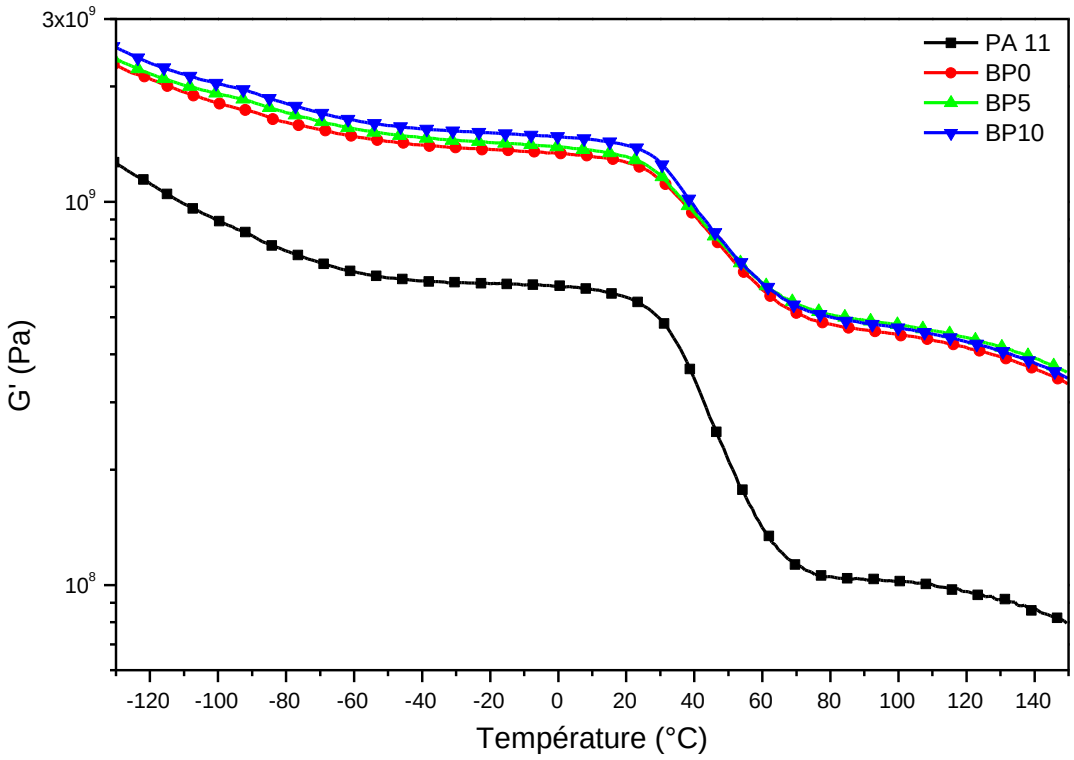

Figure 60 : Modules conservatifs G' du PA 11 et des composites BP0, BP5 et BP10, au second balayage

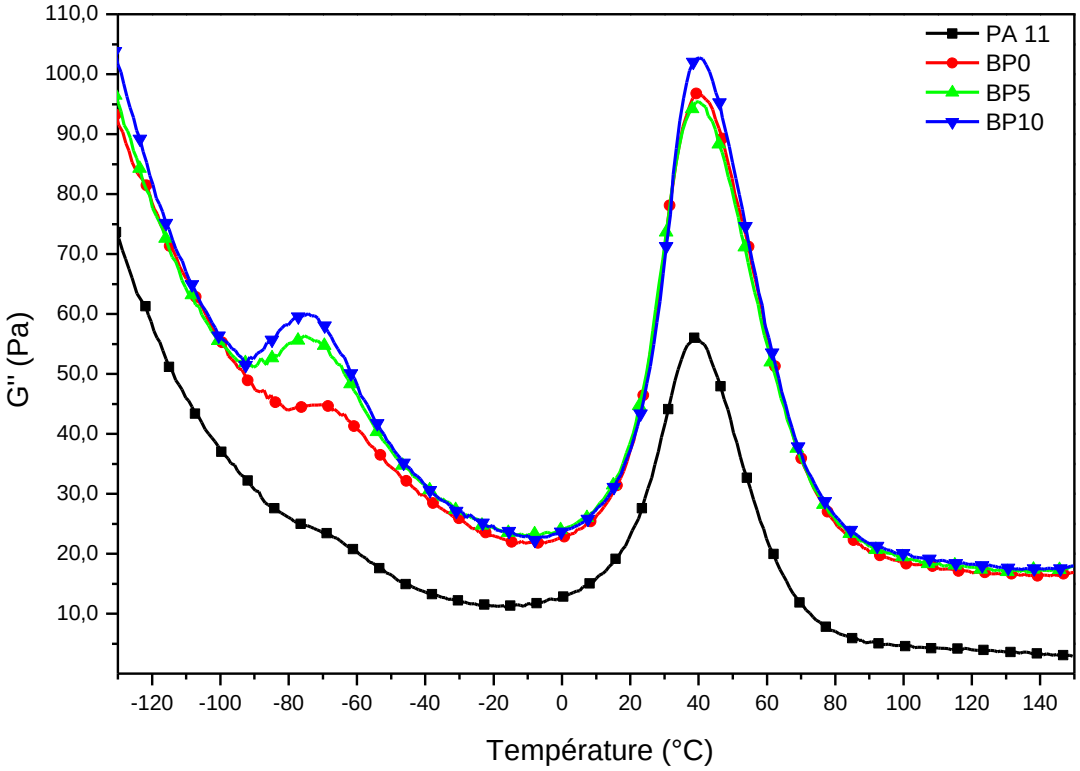

Figure 61 : Modules dissipatifs G'' du PA 11 et des composites BP0, BP5 et BP10, au second balayage

Pour la relaxation β, aux basses températures, l'amplitude des pics a diminué. Ceci est attribué au départ de l'eau. Dans le cas des composites, la relaxation est partiellement observée. Cette persistance est due à la contribution des interactions d'amide liées.

IV. Discussion et conclusion

A. Influence de l'agent de couplage

Tout au long de cette partie, nous avons analysé le comportement du PA 11 renforcé par la poudre de bambou, mais nous avons également évalué l'influence d'un silane en tant qu'agent de couplage. Deux concentrations en TEOS ont été étudiées : m_{TEOS}/m_{BF} = 5% et 10%. L'ajout d'un silane n'a pas modifié la structure physique du PA 11. En effet, ni la phase amorphe ni la phase cristalline n'ont été impactées par le traitement. Ce point intéressant montre que sa présence ne modifie pas la structure physique du polymère.

Les propriétés mécaniques statiques ne subissent pas non plus de modifications. En effet, les essais de traction ont mis en évidence que le module d'Young était de l'ordre de 2 GPa, indépendamment de la présence du TEOS et de sa concentration.

Le comportement mécanique dynamique permet de mettre en évidence une influence du silane. La présence du TEOS a légèrement augmenté le module conservatif G' des composites. Lors de la seconde montée en température, l'utilisation de 5% de TEOS augmente d'environ 5% le module sur toute la gamme de température. Doubler la concentration permet d'augmenter le module de 6%, à l'état vitreux. Les relaxations ne sont pas influencées par la présence du TEOS, excepté la relaxation β lors du second balayage. En effet, son amplitude augmente en présence de TEOS, mais également lorsque la concentration augmente. Cette augmentation est attribuée à la persistance d'interactions amide. Ayant séché les échantillons lors de la première montée en température, nous avons associé cette contribution aux interactions entre les fonctions amide libre et le renfort bambou traité avec le TEOS.

A travers les différents essais, l'utilisation du TEOS n'améliore pas de manière significative les propriétés du composite. Ce traitement s'avère donc inutile pour des matrices polaires comme les PA.

B. Comparaison avec le composite de référence : Verre/Phénolique

Dans cette partie, les propriétés mécaniques des composites PA 11/BP sont comparées au composite de référence : fibres de verre/Phénolique (GF/PF).

Le comportement dynamique est étudié par AMD. Les modules conservatifs et dissipatifs sont respectivement représentés en fonction de la température sur la Figure 62 et la Figure 63. Les valeurs des modules vitreux et caoutchoutiques sont reportées dans le Tableau 19. Le module vitreux de GF/PF est du même ordre de grandeur que celui des composites biosourcés. Au-delà de 20°C, le module caoutchoutique est bien supérieur pour le GF/PF. Cette différence s'explique par la continuité des fibres de verre permettant une tenue mécanique supérieure, et également par le caractère tridimensionnel de la matrice.

Tableau 19 : Modules vitreux et caoutchoutiques des composites BP0, BP5 et BP10 comparés au matériau de référence GF/PF

	G'_v (0°C) *GPa*	**G'_r (100°C)** *MPa*
BP0	1,35	396
BP5	1,44	442
BP10	1,55	441
GF/PF	1,62	973

Le composite GF/PF présente deux modes de relaxation aux températures proches de celles du PA 11. Le pic large vers 70°C est associé à une mobilité moléculaire délocalisée [156] ; le mode vers -90°C, à une mobilité moléculaire locale.

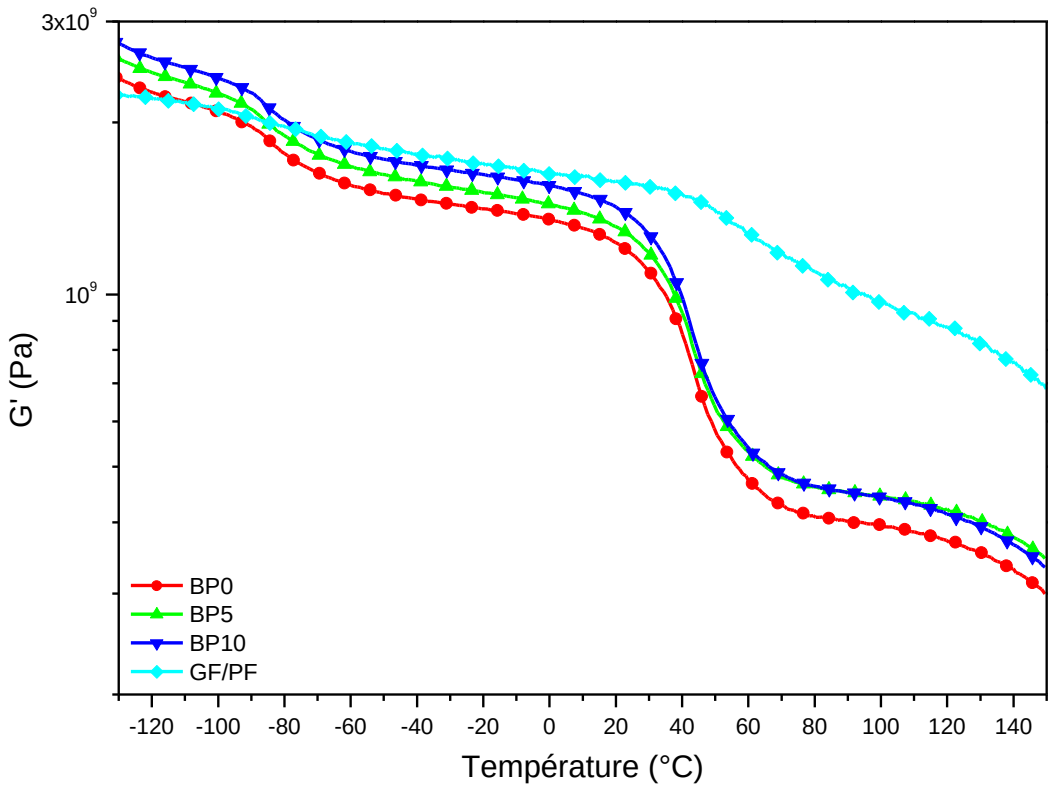

Figure 62 : Modules conservatifs G' du PA 11, des composites BP0, BP5 et BP10 et du matériau référence GF/PF

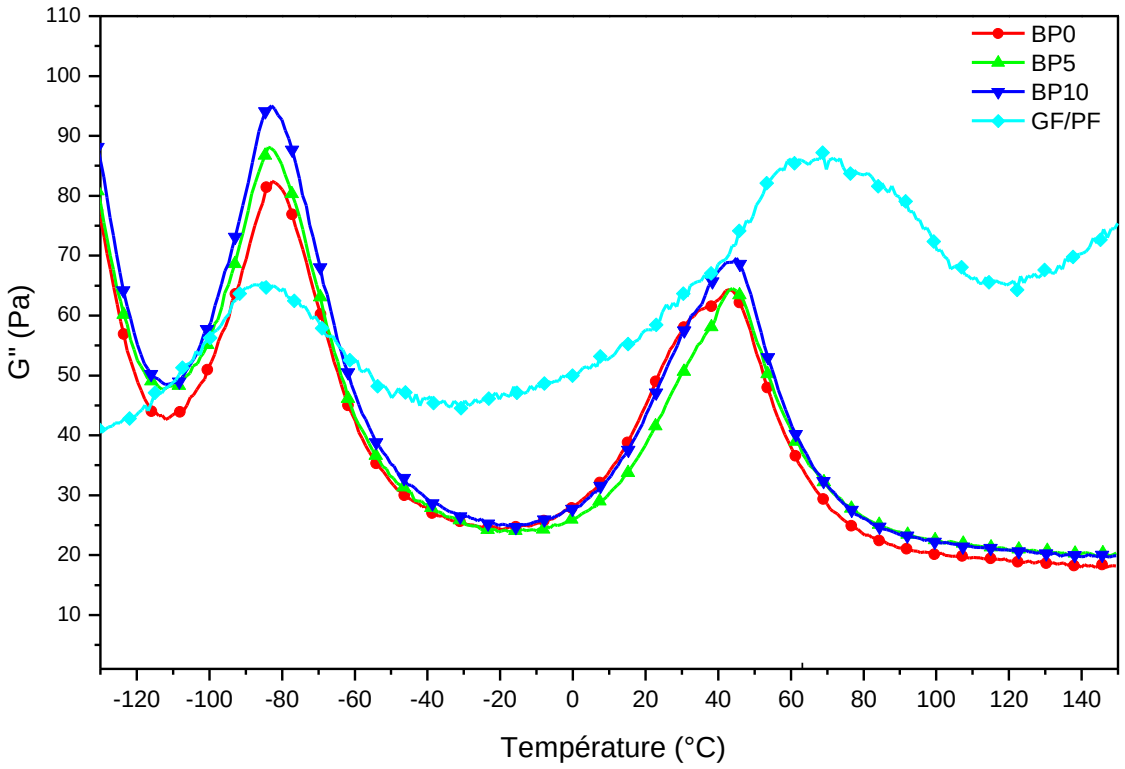

Figure 63 : Modules dissipatifs G'' du PA 11, des composites BP0, BP5 et BP10 et du matériau référence GF/PF

C. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé des composites à matrice PA 11 renforcée par la poudre de bambou. Cette dernière améliore les propriétés mécaniques du matériau sans modifier sa structure physique. La poudre de bambou a également été traitée avec un silane : l'orthosilicate de tétraéthyle. La présence de cet agent de couplage s'est avérée inutile avec une matrice polaire comme PA 11. La BP n'est pas suffisante pour atteindre les performances de la référence GF/PF : l'utilisation de renforts continus s'avère nécessaire pour la suite des travaux.

Chapitre 5 : Propriétés des composites avec renforts continus de bambou : BF/PA 11 et BF/PA mXD 10

Dans ce dernier chapitre, les matrices PA 11 et PA mXD 10 sont renforcées par des fibres continues de bambou afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Dans un premier temps, l'interface des composites est observée en fonction de la matrice PA. Puis, la structure physique du polymère est analysée lors d'une étude calorimétrique. Ensuite, le comportement mécanique des composites a été étudié en statique (traction, flexion 3 points), et également en dynamique (cisaillement). Une partie reporte également l'influence de l'hydratation sur les composites à matrice PA mXD 10. Quant à la discussion, elle se focalise sur l'intérêt de la matrice PA mXD 10, d'une part, et l'influence du facteur de forme du renfort bambou, d'autre part. Elle se termine par l'étude comparative des propriétés mécaniques du composite BF/PA et du matériau de référence GF/PF.

I. Observations des composites

Les composites BF/PA 11 et BF/PA mXD 10 ont été mis en œuvre par film stacking, comme décrit dans le Chapitre 2 :III.B, avant de subir une cryofracture dans l'azote liquide pour l'observation par MEB.

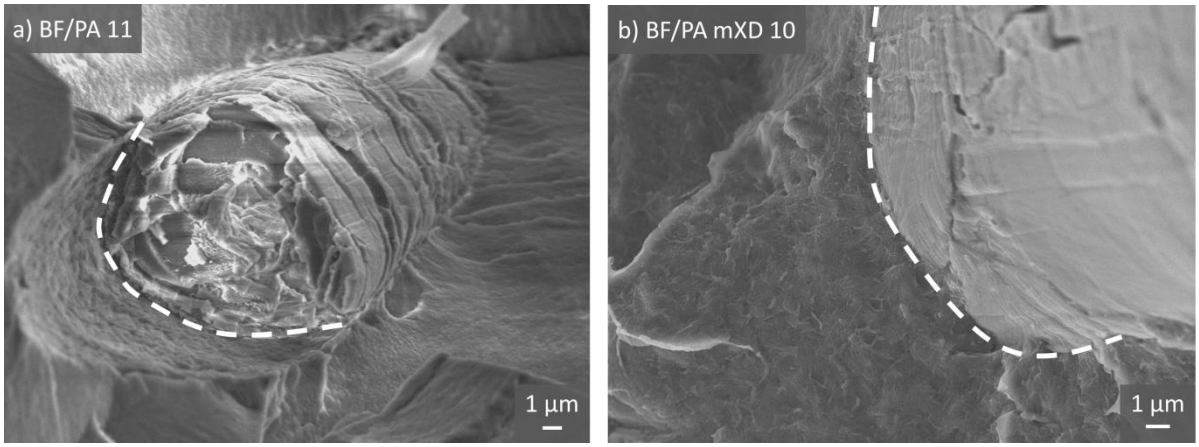

Figure 64 : Observations MEB de l'interface des composites a) BF/PA 11 et b) BF/PA mXD 10 (Les pointillés représentent l'interface)

La Figure 64 a) représente l'interface du composite BF/PA 11 et la Figure 64 b) celle du composite BF/PA mXD 10. Pour le composite BF/PA 11, il n'y a pas de porosité à l'interface fibres/matrice, mettant en évidence une bonne compatibilité. Les interfaces sont similaires à

celles enregistrées pour les composites PA 11/BP (Chapitre 4 :I). La morphologie n'a pas d'incidence sur les interactions à l'interface.

Les images de cryofractures enregistrées pour le composite BF/PA mXD 10 montrent une interface analogue. Ce résultat confirme que les groupements amide, présents dans les deux matrices, ont un rôle majeur sur la qualité de l'interface. Les observations permettent donc de mettre en évidence une bonne adhésion entre les fibres continues et les matrices PA.

II. Structure physique

Les réponses calorimétriques des composites BF/PA 11 (Figure 65) et BF/PA mXD 10 (Figure 66) ont été étudiées pour déterminer l'influence du renfort continu sur la structure physique de la matrice.

Le comportement thermique du PA 11, après mise en œuvre analogue à celle des composites, a également été reporté sur le thermogramme de la Figure 65. Les premières montées en températures sont représentées en symboles pleins, et les secondes en symboles vides. Les différents paramètres liés aux événements thermiques sont reportés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Paramètres thermiques des composites BF/PA 11 et BF/PA mXD 10

		T_g °C	T_m °C	ΔH_{mf} J/g	χ %	Proportion de BF* %m
BF/PA 11	*1ère chauffe*	–	183/190	58,6	24	63 (4)
	2nde chauffe	–	182/189	48,8	20	
BF/PA mXD 10	*1ère chauffe*	–	189/201	26,6/12,8	16	62 (3)
	2nde chauffe	57	189	39,0	16	

** Le taux de charges a été déterminé à partir de données ATG.*

La transition vitreuse du PA 11 est localisée grâce au vieillissement physique qui est superposé au saut de capacité calorifique. Un pic est observé vers 150°C. Il est associé à une organisation créée à la suite des balayages en AMD. Puis, deux pics de fusion sont observés à 183°C et 189°C. Ce double pic est associé à différentes tailles et morphologies de structures cristallines [123,124]. A la seconde montée en température, le vieillissement physique et le pic lié au recuit ont disparu. Le taux de cristallinité est de 23% au premier balayage et dimi-

nue à 20% au second. Cette diminution correspond à la disparition du pic endothermique induit par le recuit.

Le composite BF/PA 11 suivent un comportement similaire à celui du PA 11. Les différents événements thermiques et le taux de cristallinité ne sont pas modifiés par l'introduction des fibres continues.

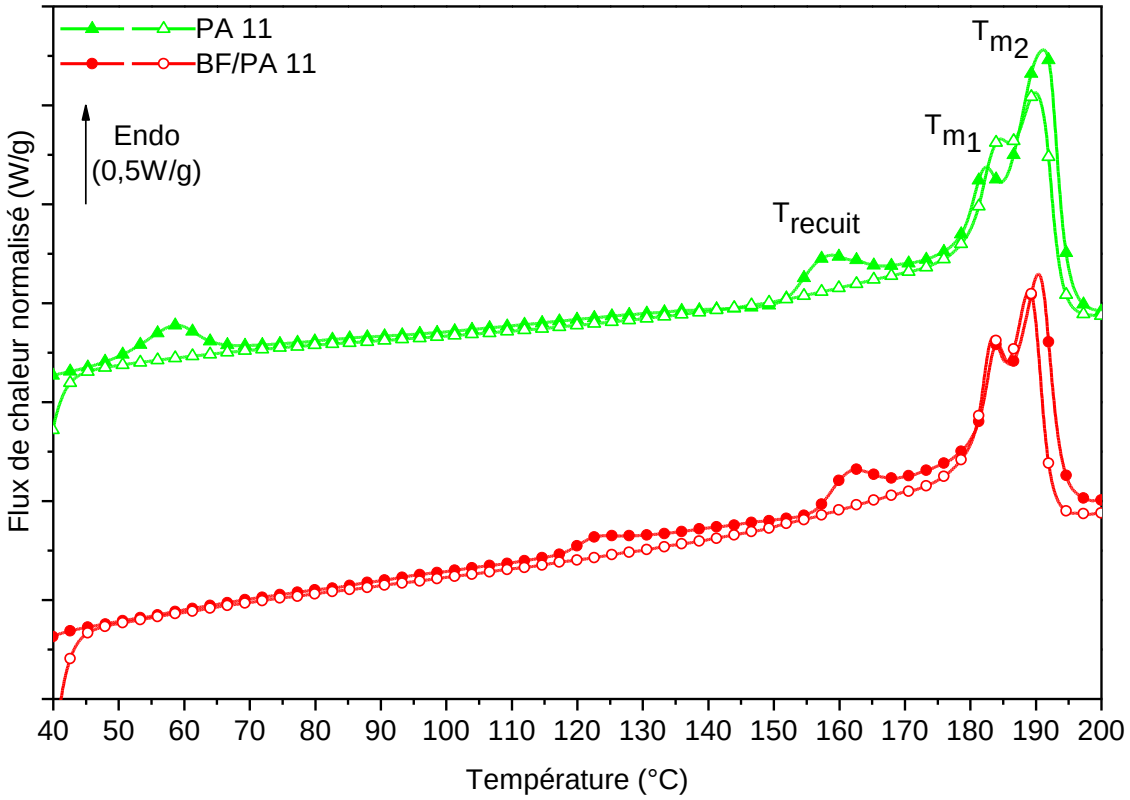

Figure 65 : Thermogramme ACD du PA 11 et du composite BF/PA 11, lors de deux passages consécutifs

Sur le thermogramme de la Figure 66, un large pic est observé entre 40 et 170°C, avec le maximum à 100°C. Cet événement est associé à la présence d'eau dans le composite. Un pic de faible intensité est observé à 60 °C : c'est le vieillissement physique superposé à la transition vitreuse. Du fait du pic associé à l'eau, il est difficile de délimiter le saut de capacité calorifique et de déterminer la température de transition vitreuse. Puis, il y a deux pics de fusion à 189°C et 201°C : le premier pic est similaire à celui observé pour le PA mXD 10 massif ; le second est associé à la fusion des cristallites qui n'ont pas fondu lors de la mise en œuvre des composites. En effet, les composites ont été mis en œuvre à 198°C : certains cristallites ne fondent pas et sont susceptibles de croître par la suite.

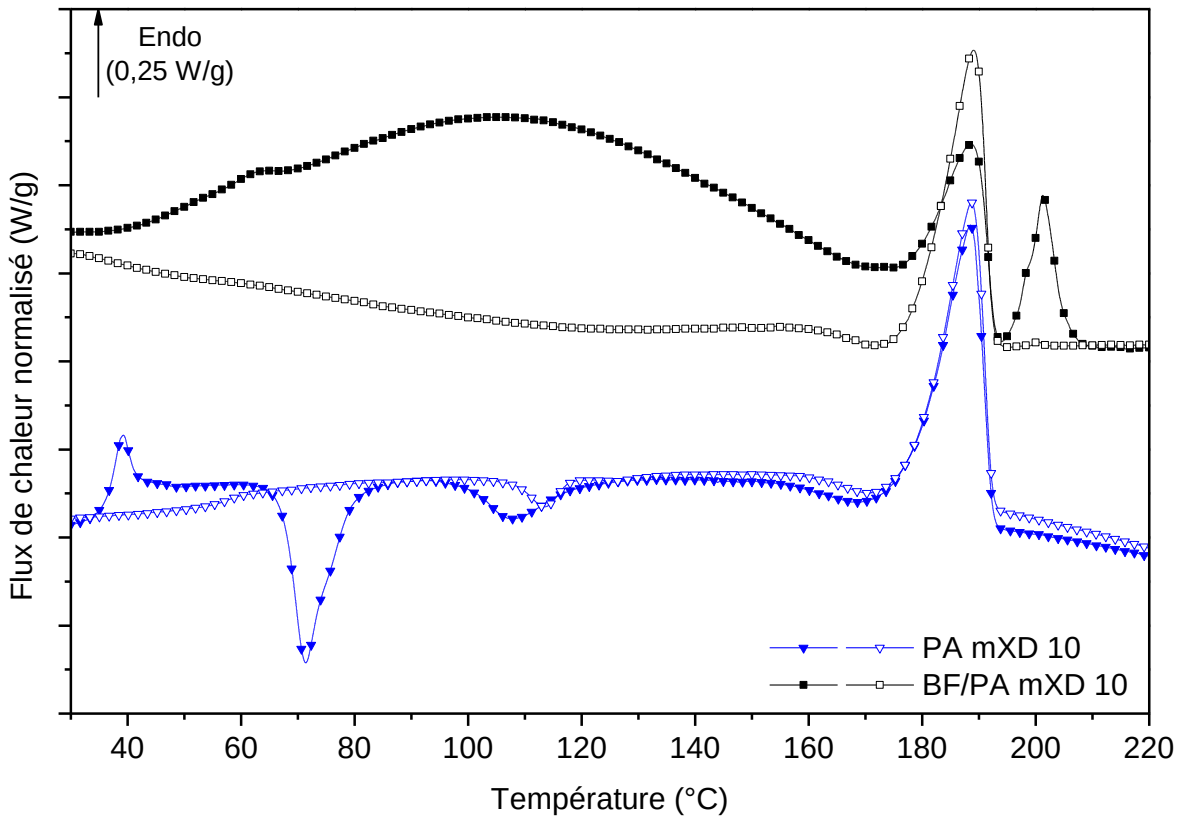

Figure 66 : Thermogramme ACD du PA mXD 10 et du composite BF/PA mXD 10, lors de deux montées en température consécutives

Lors de la seconde montée en température, la transition vitreuse se situe à 57°C et un unique pic de fusion est observé à 189°C. Lors du second passage, la composante cristalline T_{m2} disparaît. L'enthalpie de fusion ΔH_{mf} des composites est de 39 J/g, soit légèrement plus faible que le PA mXD 10 (42 J/g). Cette différence peut être attribuée à la présence des fibres limitant la mobilité de la chaîne du polymère, et donc son aptitude à cristalliser.

L'introduction des BF dans le PA 11 n'influe pas sur ses transitions thermiques. En revanche, dans le cas du composite à matrice PA mXD 10, la mise en œuvre entraîne un dédoublement du pic de fusion et la présence des BF induit un pic associé à la présence d'eau.

III. Comportement mécanique

A. Modules statiques

1. Traction

La Figure 67 représente les courbes contrainte-déformation de la fibre de bambou et du composite BF/PA mXD 10. Les modules d'Young sont de 24,2 ± 0,5 GPa pour les fibres et de 14,3 ± 0,4 GPa pour les composites. En utilisant une loi des mélanges, avec E = 2,2 GPa pour le PA mXD 10, le module d'Young prévu pour les composites est 15,4 GPa. Ce dernier est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale, mettant en évidence le transfert de contrainte permis par l'interface fibre/matrice.

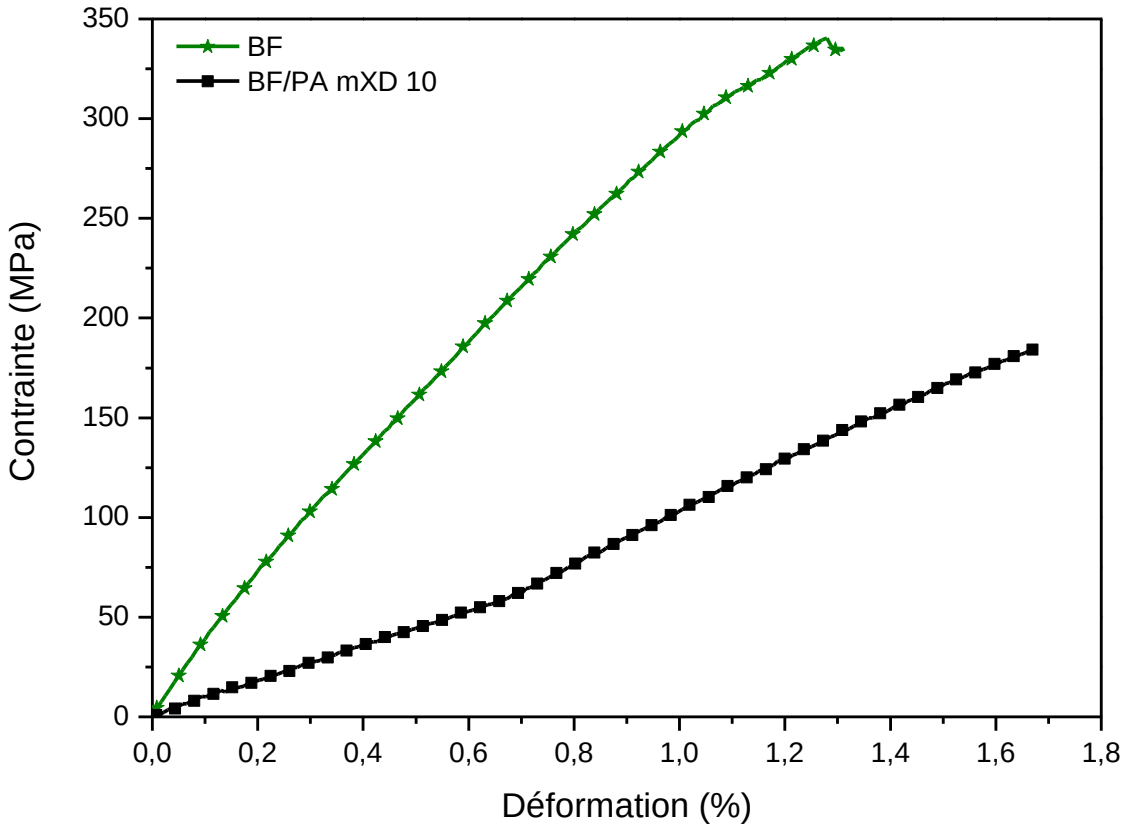

Figure 67 : Courbes contrainte-déformation de la fibre de bambou et du composite BF/PA mXD 10

2. Flexion trois points

Les essais ont été effectués selon la norme aéronautique EN 2562. Les courbes expérimentales en flexion du composite BF/PA mXD 10 sont représentées sur Figure 68. La con-

trainte maximale est de 241 ± 13 MPa et le module de flexion est de 1,56 ± 0,05 GPa. Notons que les éprouvettes standardisées améliorent nettement la reproductibilité de l'essai.

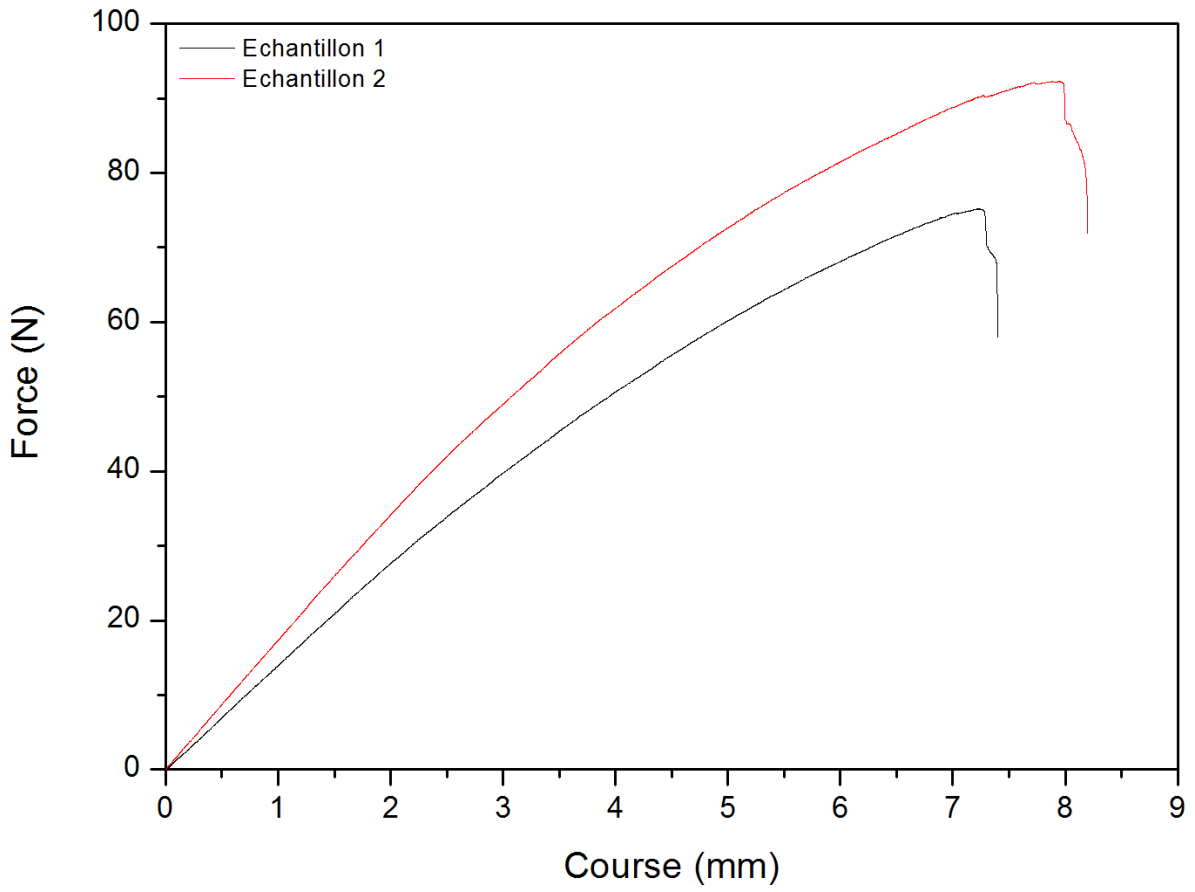

Figure 68 : Courbes de flexion trois points des composites BF/PA mXD 10

B. Modules dynamiques : cisaillement

Les composites BF/PA 11 et BF/PA mXD 10 ont été étudiés en AMD. Les modules conservatifs G' sont représentés sur la Figure 69 et sur la Figure 70 et les modules dissipatifs G'' sont représentés sur la Figure 71 et la Figure 72. Les différentes valeurs des modules et des températures des modes de relaxation sont reportées dans le Tableau 21.

Pour le composite BF/PA 11, le module sur le plateau vitreux G'_v est égal à 1,4 GPa, et sur le module caoutchoutique G'_r à 650 MPa : l'insertion des fibres de bambou entraîne une augmentation par rapport au PA 11 massif de 180% aux basses températures et 590% aux hautes températures. Cette amélioration du comportement mécanique montre le bon transfert des contraintes de la matrice au renfort continu. A la seconde montée en température, le mo-

dule vitreux est du même ordre de grandeur, alors que le plateau caoutchoutique est légèrement augmenté, passant de 650 MPa à 740 MPa. Cette augmentation peut être attribuée à la formation d'une organisation induite par la première montée en température, qui a été mise en évidence par la présence d'un pic endothermique lors des mesures calorimétriques.

Tableau 21 : Modules vitreux, caoutchoutiques et températures relaxationnelles des composites BF/PA 11 et BF/PA mXD 10

	Premier balayage				Second balayage			
	G'v (0°C) *GPa*	G'r (100°C) *MPa*	Tα *°C*	Tβ *°C*	G'v (0°C) *GPa*	G'r (100°C) *MPa*	Tα *°C*	Tβ *°C*
BF/PA 11	1,4	530	42	-83	1,5	740	40	-62
BF/PA mXD 10	2,3	970	48	-90	2,19	1 080	58	-64
PA 11	0,5	94	35	-80	0,60	102	39	-70
PA mXD 10	1,3	99	40	-82	1,5	220	60	-56

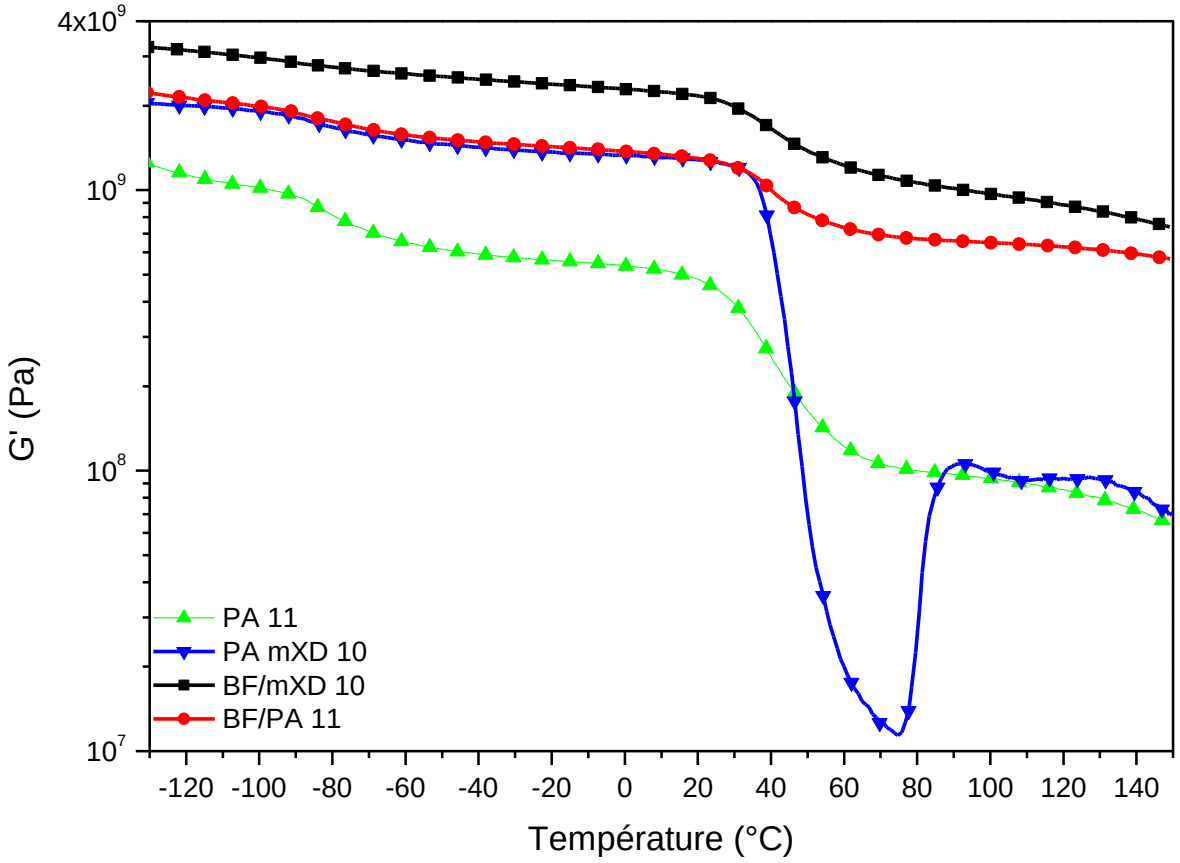

Figure 69 : Modules conservatifs des matrices PA 11 et PA mXD 10 et des composites BF/PA mXD 10 et BF/PA 11, lors du premier balayage

Dans le cas du composite BF/PA mXD 10, G'_v est de 2,3 GPa et G'_r est de 970 MPa : l'introduction des fibres augmente le module de 80% aux basses températures et de 880% aux

hautes températures, par rapport au PA mXD 10. Cette amélioration est associée à une bonne compatibilité fibres/matrice. Au second balayage, le plateau vitreux est légèrement inférieur, à cause du départ de l'eau. De plus, le plateau caoutchoutique est plus élevé. Ce comportement a été également observé pour le PA mXD 10 massif (Chapitre 3 :II.B).

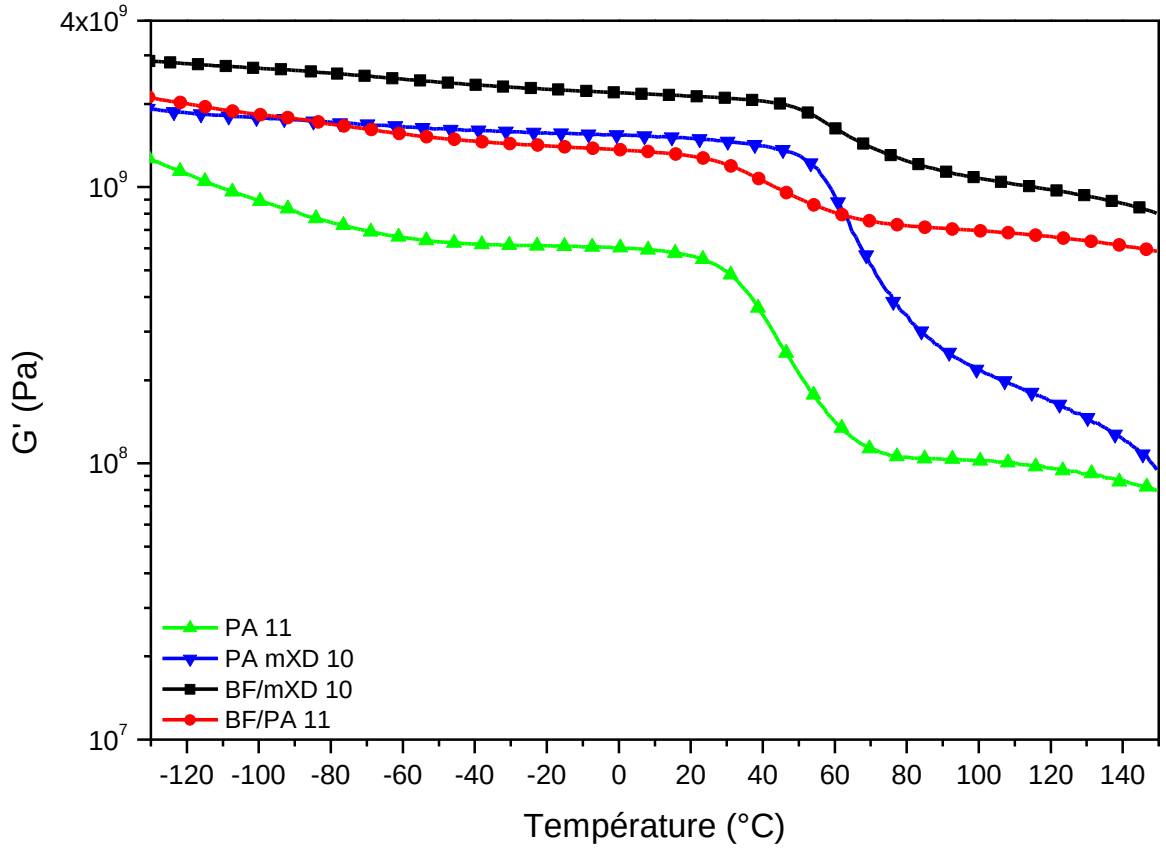

Figure 70 : Modules conservatifs des matrices PA 11 et PA mXD 10 et des composites BF/PA mXD 10 et BF/PA 11, lors du second balayage

Sur la Figure 71, le composite BF/PA 11 présentent 2 modes de relaxation : la relaxation β à -80°C et la relaxation α à 42°C. La relaxation β se produit à une température similaire à celle du PA 11 massif. Pour la transition viscoélastique, la relaxation α se manifeste à une température supérieure à celle du PA 11 (35°C). Ce décalage est attribué à la présence des fibres qui rigidifie le polymère, limitant ainsi la mobilité. Un décalage similaire a été observé lors de l'étude des composites PA 11/BP (Chapitre 4 :III.B). Contrairement à ces derniers, la morphologie du pic de la relaxation α n'est pas modifiée. Lors de la seconde montée en température, la relaxation β est atténuée, à cause du départ de l'eau. Quant à la relaxation α, elle se produit à 40°C : cette légère diminution de la température est due à la relaxation des contraintes inhérentes à la mise en œuvre.

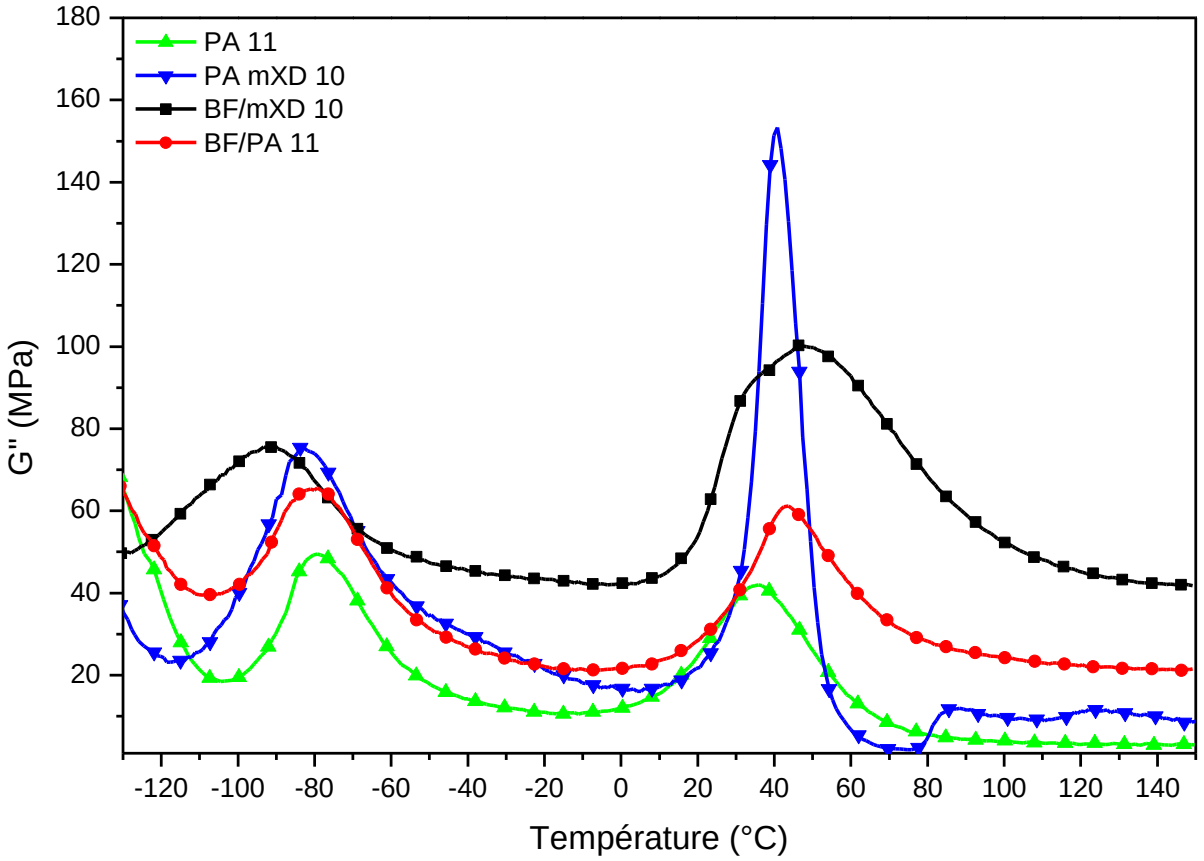

Figure 71 : Modules dissipatifs des matrices PA 11 et PA mXD 10 et des composites BF/PA mXD 10 et BF/PA 11, lors du premier balayage

Dans le cas du composite BF/PA mXD 10, la relaxation β_2 est observée à -90°C, soit à plus basse température que pour le PA mXD 10 (-82°C). Cette différence est associée à la différence d'environnement des groupements amide due à la présence des fibres. Le maximum de la relaxation α est observé à 48°C, avec un épaulement vers 37°C. Pour le PA mXD 10, la transition viscoélastique se situe à 35°C. La présence des fibres limite la plastification du polymère en rigidifiant en partie la phase amorphe. Sur le second balayage, la relaxation β_2 disparaît, laissant apparaître le mode β_1. Tout comme pour le PA mXD 10 massif, la transition viscoélastique des composites est décalée à 60°C, et ne présente désormais qu'un pic unique. Ce décalage est associé au départ de l'eau au cours de la première montée en température.

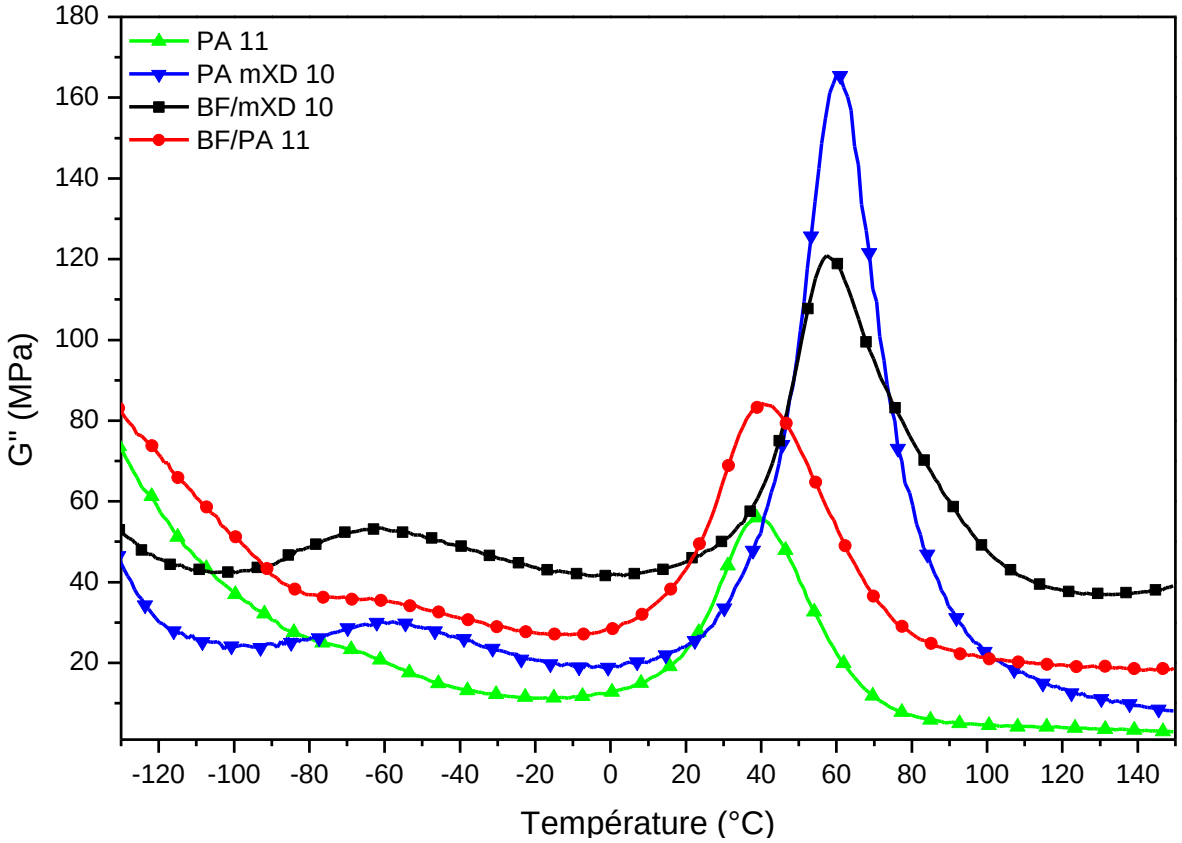

Figure 72 : Modules dissipatifs des matrices PA 11 et PA mXD 10 et des composites BF/PA mXD 10 et BF/PA 11, lors du second balayage

L'aire située sous le mode de relaxation α est plus grande pour le composite à matrice PA mXD 10 que pour ceux à matrice PA 11. Ce résultat signifie que l'énergie dissipée pour créer la mobilité moléculaire délocalisée des séquences de chaîne est supérieure pour le PA mXD 10 en comparaison de PA 11. La présence du noyau benzénique dans le motif du PA mXD 10 introduit une rigidité à l'origine d'un effet dissipatif qui explique ce résultat.

IV. Influence de l'hydratation

A. Reprise en eau

Comme pour le PA mXD 10, le composite BF/PA mXD 10 ont été exposés à différentes hygrométries, et l'évolution de leur masse a été relevée au cours du temps (Figure 73).

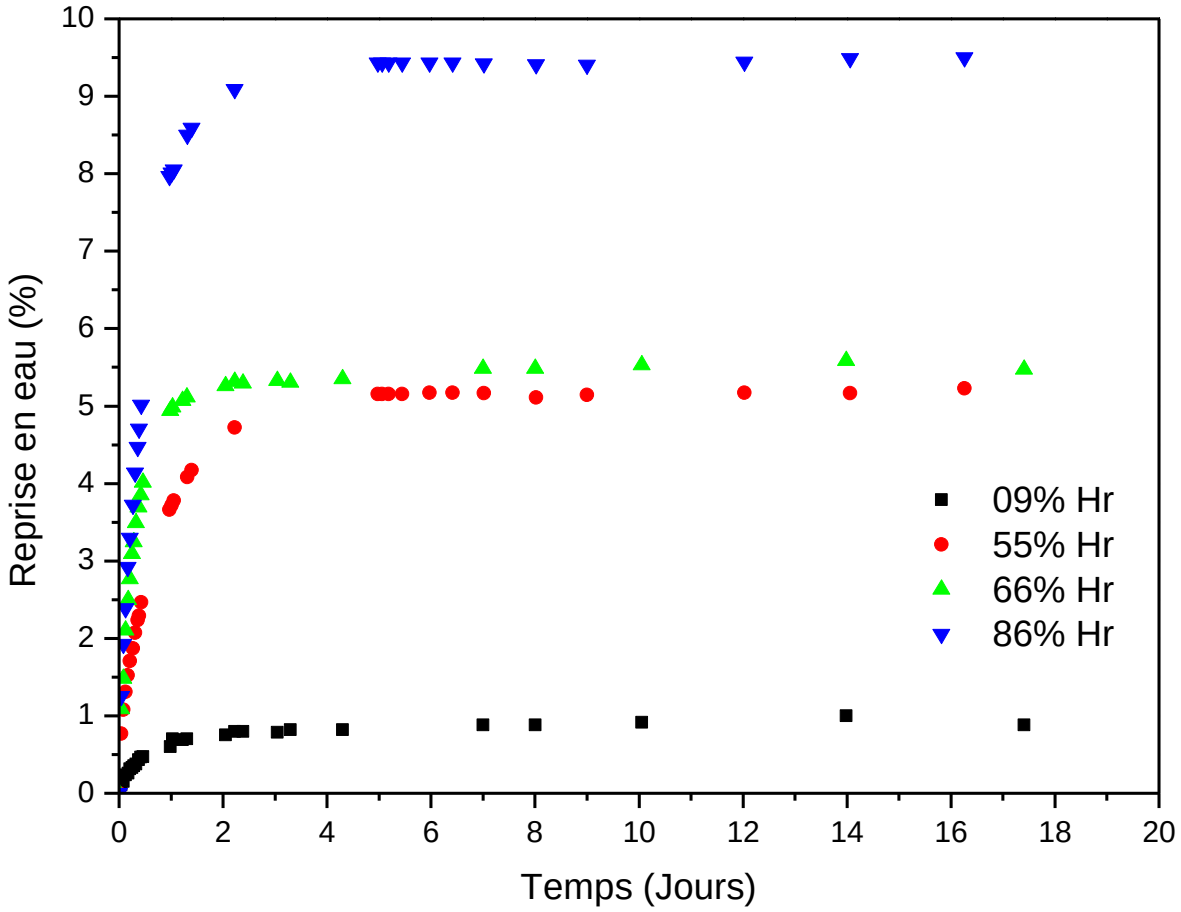

Figure 73 : Reprise en humidité du composite BF/PA mXD 10, sous différentes atmosphères saturantes

Le taux à saturation ainsi que le temps pour l'atteindre sont reportés dans le Tableau 22 en fonction de l'hygrométrie.

Tableau 22 : Prise en masse à saturation à différents taux d'humidité du composite BF/PA mXD 10

Taux d'humidité		9% RH	55% RH	66% RH	86% RH
Saturation		3 jours	7 jours	4 jour	5 jours
Taux à saturation M_{sat} %	*BF/PA mXD 10*	0,8 (0,1)	5,2 (0,2)	5,5 (0,2)	9,5 (0,1)
	PA mXD 10	0,3 (0,2)	1,3 (0,3)	1,6 (0,2)	2,1 (0,1)

Pour chaque hygrométrie, le taux à saturation du composite est plus élevé que pour le PA mXD 10. La présence des fibres naturelles explique cette évolution : d'une part, elles sont également hydrophiles, et d'autre part, elles créent des hétérogénéités favorables au cheminement de l'eau.

Les coefficients de diffusion sont reportés dans le Tableau 23. Les valeurs obtenues sont supérieures à celle du PA mXD 10 massif. Cette augmentation du coefficient est attribuée à la présence des fibres qui accélèrent la diffusion de l'eau dans le matériau.

Tableau 23 : Coefficient de diffusion du composite BF/PA mXD 10 en fonction de la teneur en eau

Teneur en eau	**Coefficient de diffusion D (10^{-9} cm²/s**	
	$\frac{M_t}{M_{sat}} < 0,6$	$\frac{M_t}{M_{sat}} > 0,6$
0,8%	13 (2)	6,1 (0,6)
5,2%	9 (2)	5,1 (0,4)
5,5%	40 (9)	12,8 (0,8)
9,5%	13 (2)	8,2 (0,5)

B. Evolution des relaxations mécaniques

Les échantillons ont ensuite été analysés en AMD afin de déterminer l'influence de la teneur en eau sur les modes de relaxation. Les modules conservatifs G' et dissipatifs G'' sont représentés respectivement sur la Figure 75 et la Figure 76. Les différents modules et températures de relaxation sont reportés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Modules vitreux G'_v, modules caoutchoutiques G'_r, T_α et $T_{\beta 2}$ en fonction de la teneur en eau du composite BF/PA mXD 10

Teneur en eau	G'_v (0°C) *GPa*	G'_r (100°C) *MPa*	T_α *°C*	$T_{\beta 2}$ *°C*
0,8%	2,20	1 150	59	-78
5,2%	2,01	835	39/58	-92
5,5%	1,80	800	30/57	-100
9,5%	1,85	755	22/54	–

Comme pour le PA mXD 10, la présence de l'eau entraîne une évolution du comportement des composites. Dans un premier temps, pour une teneur en eau allant jusqu'à 5,5%, le module vitreux des composites passe de 2,20 GPa à 1,80 GPa. Puis, pour les échantillons ayant 9,5% d'eau, le module vitreux augmente légèrement (1,85 GPa). Un comportement analogue a été observé pour le PA mXD 10 (Chapitre 3 :IV.B) : cet effet est majoritairement associé à la matrice.

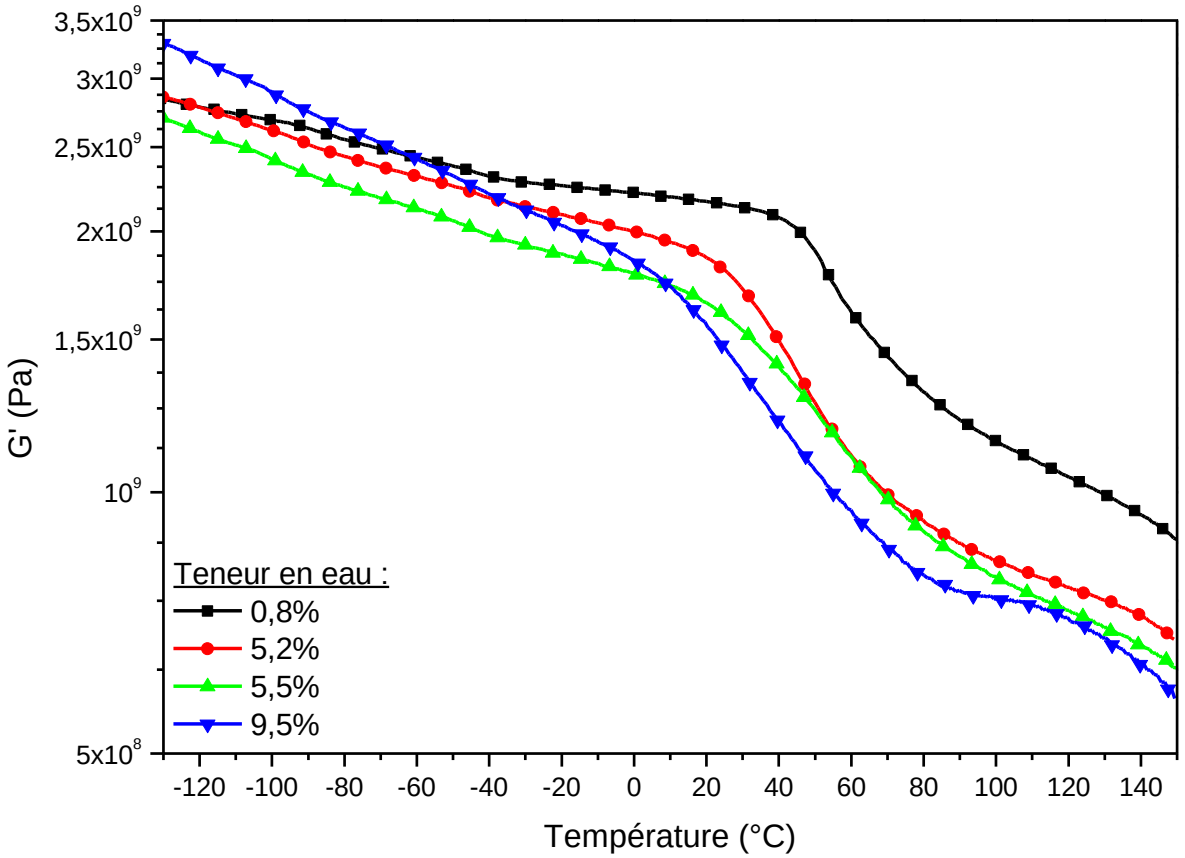

Figure 74 : Modules conservatifs des composites BF/PA mXD 10 après exposition à différents taux d'hydratation

La composante dissipative est également impactée par la présence de l'eau (Figure 75). Pour la relaxation β_2, l'hydratation décale la relaxation vers les basses températures, en augmentant son amplitude. Située à -78°C pour une teneur en eau de 0,8%, elle diminue jusqu'à -100°C pour un taux de 5,5%. Pour une hydratation de 9,5%, une composante à basse température apparaît masquant la relaxation β_2.

La relaxation α se scinde lorsque la teneur en eau augmente : à partir d'une hydratation de 5,2%, une composante apparaît à 40°C – que nous appelons α_2 – et est plastifiée avec le taux d'eau ; alors que la seconde composante – appelée α_1 – n'est que faiblement plastifiée par l'eau.

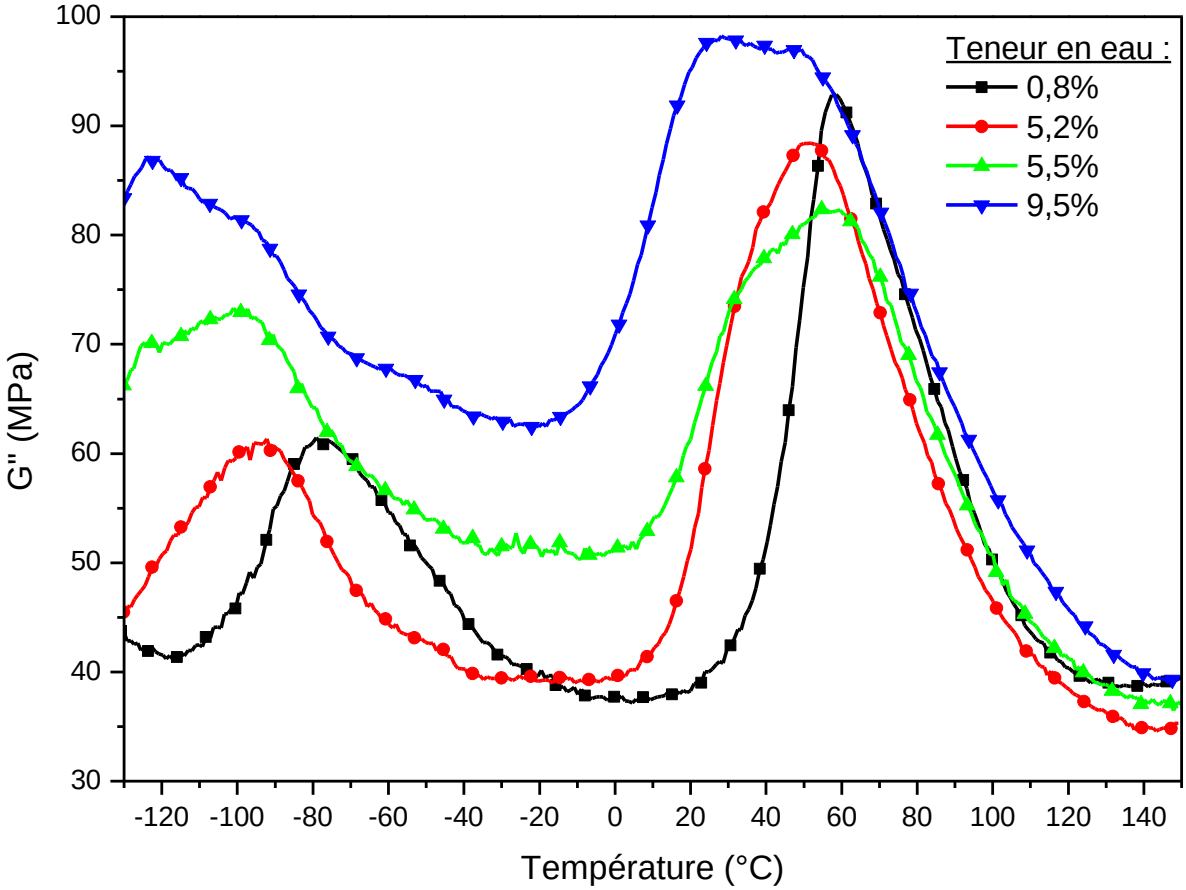

Figure 75 : Modules dissipatifs des composites BF/PA mXD 10 après exposition à différents taux d'hydratation

L'évolution de la température T_α pour chaque composante est reportée en fonction de l'hygrométrie sur la Figure 76. La composante α_1 reste quasi-constante en fonction de l'hygrométrie, alors que la composante α_2 suit une décroissance linéaire analogue à celle du

PA mXD 10 massif. Cette observation montre que la présence des fibres stabilise partiellement la phase amorphe du polymère.

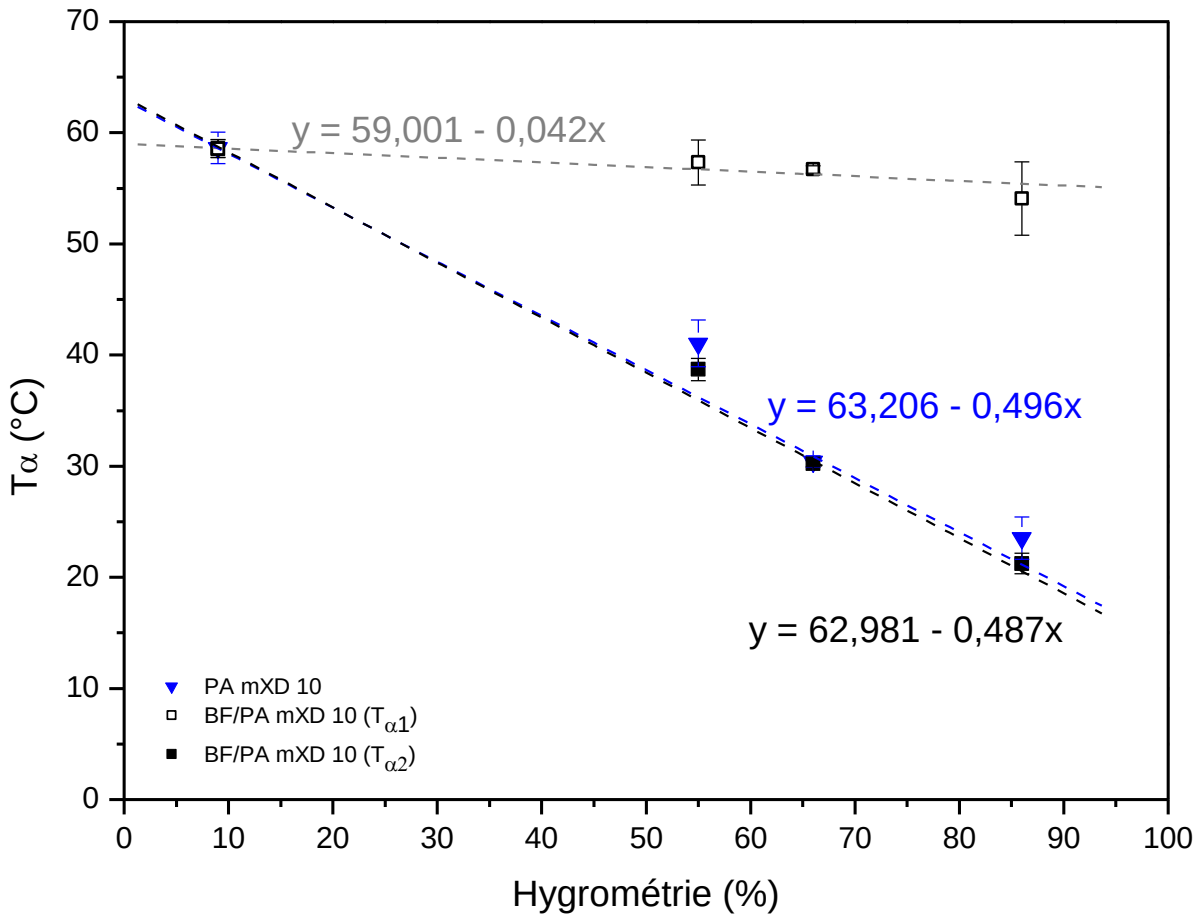

Figure 76 : Evolution de la température de la relaxation α du PA mXD 10 et des composites BF/PA mXD 10, en fonction du taux d'hygrométrie

V. Discussion et conclusion

A. Influence de la structure chimique du Polyamide

Plusieurs effets mettent en évidence que l'eau a une influence plus marquée sur le PA mXD 10 que sur le PA 11. Un volume libre plus important facilitant la diffusion de l'eau explique cette différence. Il est important de noter que la présence des fibres de bambou limite la plastification du polymère et donc l'évolution des propriétés mécaniques.

Les composites à matrice PA mXD 10 présentent de meilleures propriétés que ceux à matrice PA 11. La présence des noyaux aromatiques dans la chaîne entraîne une rigidification

qui se traduit par une augmentation significative du module vitreux. Cette différence se retrouve dans les composites. Ainsi, le module vitreux du composite BF/PA mXD 10 est 1,6 fois supérieur à celui du composite BF/PA 11.

B. Influence de la morphologie du renfort

Pour déterminer l'influence du facteur de forme du bambou, des composites à matrice PA 11 chargée à 60%m de BP ont été mis en œuvre. L'objectif de cette section est de comparer les propriétés des composites BP/PA 11 et BF/PA 11.

1. Comportement en cisaillement

Les modules conservatifs G' et dissipatifs G'' du PA 11, des composites BP/PA 11 et BF/PA 11 sont reportés respectivement sur la Figure 77 et Figure 78. Les valeurs des modules et les températures des modes de relaxation sont reportés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Modules vitreux et caoutchoutiques du PA 11 et des composites BF/PA 11 et BP/PA 11

	G'_v (0°C) *GPa*	**G'_r (100°C)** *MPa*
PA 11	0,53	94
BP/PA 11	1,46	530
BF/PA 11	1,39	530

L'introduction de la poudre et des fibres dans le PA 11 améliore le module conservatif G' de manière analogue. Le facteur de forme n'influence pas l'efficacité du renfort en cisaillement. La principale différence est la diminution du module G' à partir de 140°C pour les composites BP/PA 11, qui est plus modérée pour les composites à renforts continus. Cette diminution est attribuée à l'écoulement du polymère qui est limitée par la présence des fibres, permettant un meilleur comportement du matériau.

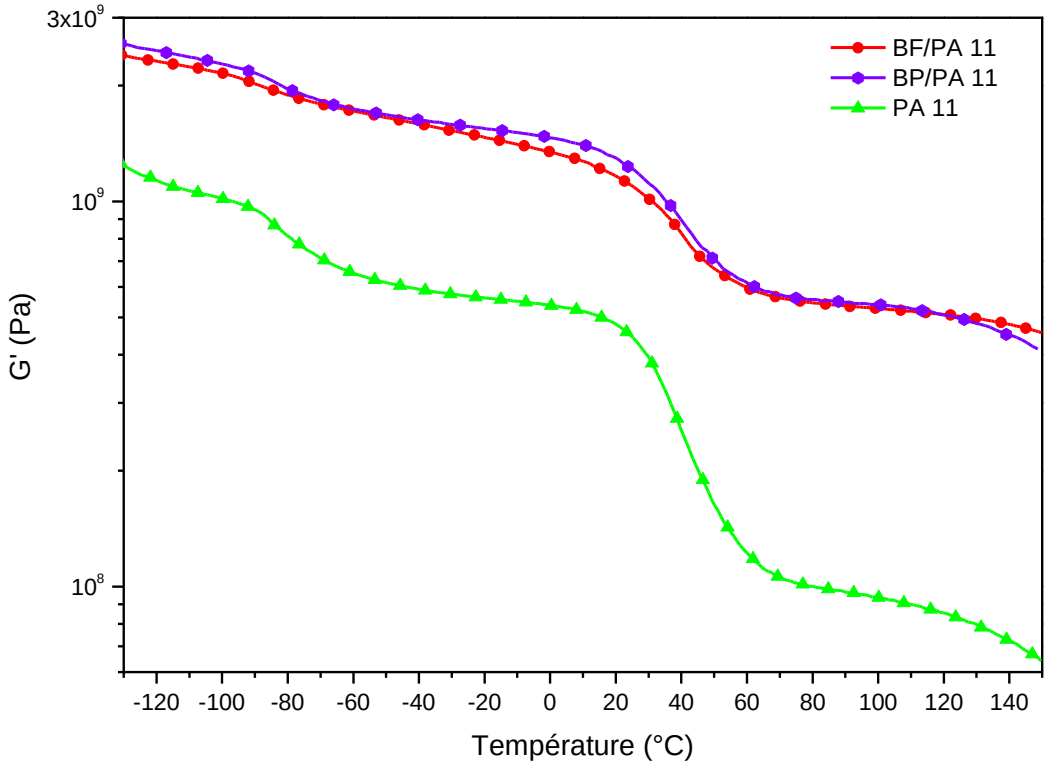

Figure 77 : Modules conservatifs G' du PA 11 et des composites renforcés par la poudre et par les fibres continues de bambou

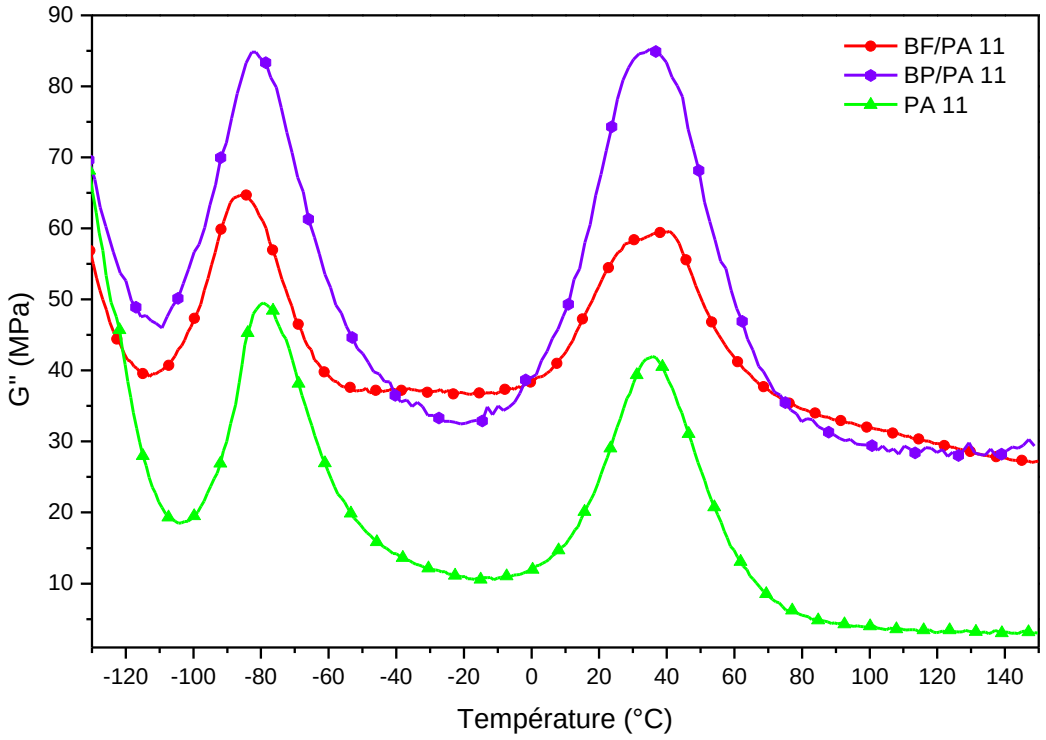

Figure 78 : Modules dissipatifs G'' du PA 11 et des composites renforcés par la poudre et par les fibres continues de bambou

Sur la Figure 78, le renfort ne modifie pas la position des modes de relaxation (-82°C pour la relaxation β et 35°C pour la relaxation α). La principale observation est l'amplitude des relaxations qui est plus intense pour les composites renforcés par la poudre de bambou. La relaxation β est associée à la mobilité locale de l'eau : le renfort étant hydrophile, il est logique que celui présentant la plus grande surface spécifique ait l'amplitude la plus importante. La relaxation α est associée à la mobilité moléculaire délocalisée de la matrice polymère. Dans les composites, il se superpose une mobilité de même amplitude libérée par la dynamique des interactions à l'interface renforts/matrice : c'est le phénomène de « stick-slip » [157,158].

2. Comportement en traction

Les modules d'Young théoriques des composites BP/PA 11 et BF/PA 11 ont été déterminés par une loi des mélanges et sont égaux respectivement à 2,3 GPa et 15,0 GPa. Cette approximation met en évidence une rigidité 6,5 fois plus importante dans le cas du renfort continu. Cette augmentation significative du module élastique montre l'intérêt de renforcer le composite avec un renfort continu dans la direction de sollicitation.

C. Comparaison avec le composite référence : Verre/Phénolique

Les propriétés des composites renforcés par des fibres naturelles continues sont comparées à celles du composite de référence : le Verre/Phénolique (GF/PF).

1. Observations des interfaces

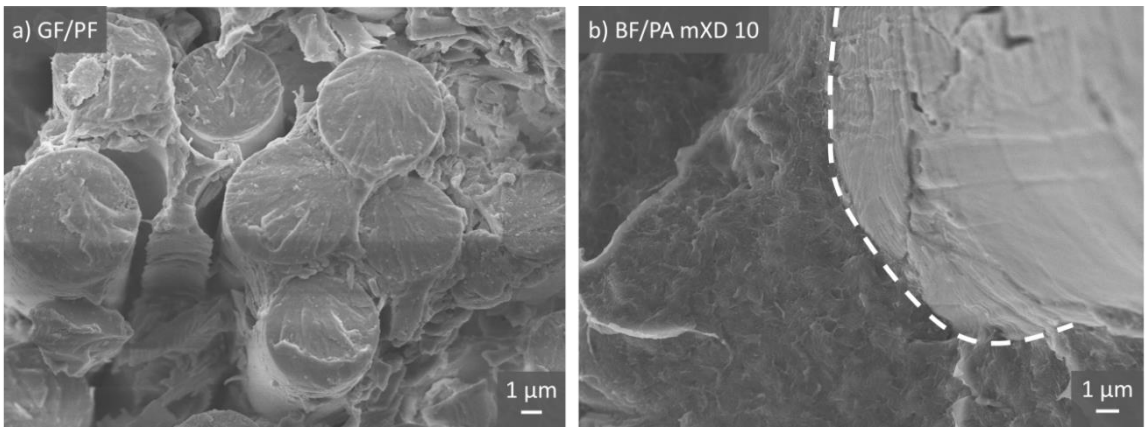

Figure 79 : Observation MEB a) d'un composite GF/PF et b) d'un composite BF/PA mXD 10, après cryofracture

L'interface d'un composite GF/PF est observée après cryofracture sur la Figure 79. Malgré quelques déchaussements, il y a une continuité de matière entre les fibres de verre et la matrice Phénolique. Cette qualité d'interface dans le composite GF/PF est assurée par un ensimage afin d'améliorer l'adhésion entre les fibres de verre et le réseau tridimensionnel. Dans le cas des composites biosourcés, la bonne compatibilité est assurée par des interactions polaires entre le renfort naturel et la matrice Polyamide, évitant ainsi l'utilisation d'un ensimage.

2. Comportement élastique

Le module d'Young du composite GF/PF est de 15 GPa. Celui du composite BF/PA mXD 10 (14,3 GPa) est analogue à celui de la référence. Ceci montre que le bambou est un candidat intéressant comme alternative aux fibres de verre.

Les comportements en AMD ont ensuite été étudiés. Les modules conservatifs G' sont représentés en fonction de la température sur la Figure 80. Les valeurs des modules vitreux G'_v et caoutchoutiques G'_r sont reportées dans le Tableau 26.

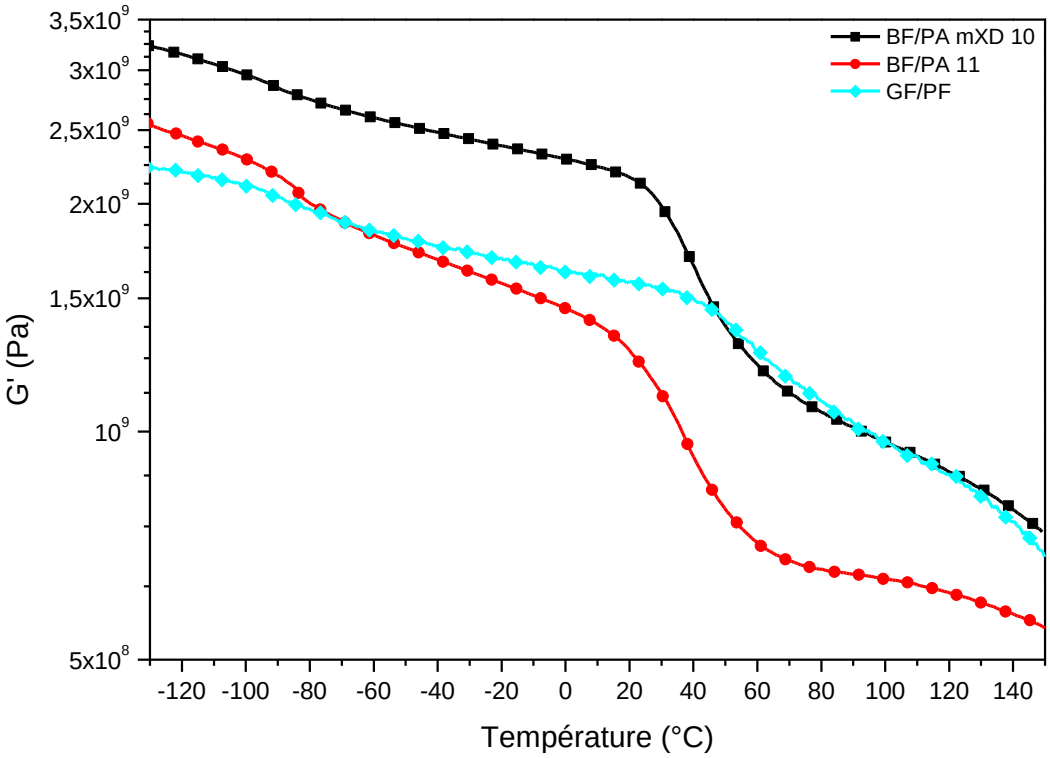

Figure 80 : Modules conservatifs G' des composites BF/PA 11 et BF/PA mXD 10, comparés au composite de référence GF/PF

Tableau 26 : Modules vitreux et caoutchoutiques des composites BF/PA 11 et BF/PA mXD 10 comparés au matériau de référence GF/PF

	G'$_v$ (0°C) *GPa*	**G'$_r$ (100°C)** *MPa*
BF/PA 11	1,4	650
BF/PA mXD 10	2,3	970
GF/PF	1,62	973

Les composites BF/PA 11 ont un module vitreux proche de celui du composite GF/PF (1,5 GPa pour 1,62 GPa). Au-delà de la chute de module associée à transition viscoélastique, le module du composite BF/PA 11 devient plus faible (740 MPa contre 973 MPa). L'introduction du renfort continu dans le PA 11 n'est pas suffisante pour égaler les propriétés de la référence.

Pour les composites BF/PA mXD 10, le module vitreux G'$_v$ (2,28 GPa) est supérieur à celui du GF/PF. Aux hautes températures, le module caoutchoutique G'$_r$ (980 MPa) est du même ordre de grandeur que celui de la référence. L'introduction des fibres continues de bambou permet une augmentation des propriétés de la matrice PA mXD 10, lui conférant un comportement supérieur à celui du composite GF/BF.

Les composites biosourcés et la référence sont renforcés par des fibres ayant une armature différente : les fibres de bambou sont unidirectionnelles alors que les fibres de verre sont organisées selon un Satin 8H. Il est donc intéressant de comparer les propriétés mécaniques spécifiques afin d'évaluer la performance d'allégement. Pour cela, les propriétés mécaniques ont été normalisées sur les masses volumiques des composites. Ces dernières ont été déterminées à l'aide d'un pycnomètre à bouchon capillaire (Annexes du Chapitre 5). De plus, les masses volumiques théoriques ont été déterminées par une loi de mélange, pour chacun des composites. Les valeurs expérimentales sont du même ordre de grandeur que les valeurs théoriques. Les masses volumiques sont reportées dans le Tableau 27 et les propriétés spécifiques sont illustrées sur la Figure 81.

Tableau 27 : Masses volumiques des composites BF/PA 11, BF/PA mXD 10 et de la référence GF/PF

Composites	Masses volumiques expérimentales *g/cm³*	Masses volumiques théoriques *g/cm³*
BF/PA 11	1,097 (0,008)	1,088
BF/PA mXD 10	1,178 (0,002)	1,220
GF/PF	2,05 (0,02)	1,981

Avec la normalisation par la masse volumique, le module d'Young spécifique du composite BF/PA 11 devient supérieur à celui du composite GF/PF de 48%. Le composite BF/PA mXD 10 possède ainsi le module d'Young spécifique le plus important, supérieur de 12% au BF/PA 11 et de 66% au GF/PF. Concernant G'_v spécifique, un comportement similaire est observé : les composites BF/PA mXD 10 ont un module spécifique supérieur de 147% au GF/PF et de 53% au BF/PA 11.

Au regard des propriétés spécifiques, les performances en allégement du composite BF/PA mXD 10 sont supérieures à celles du composite GF/PF.

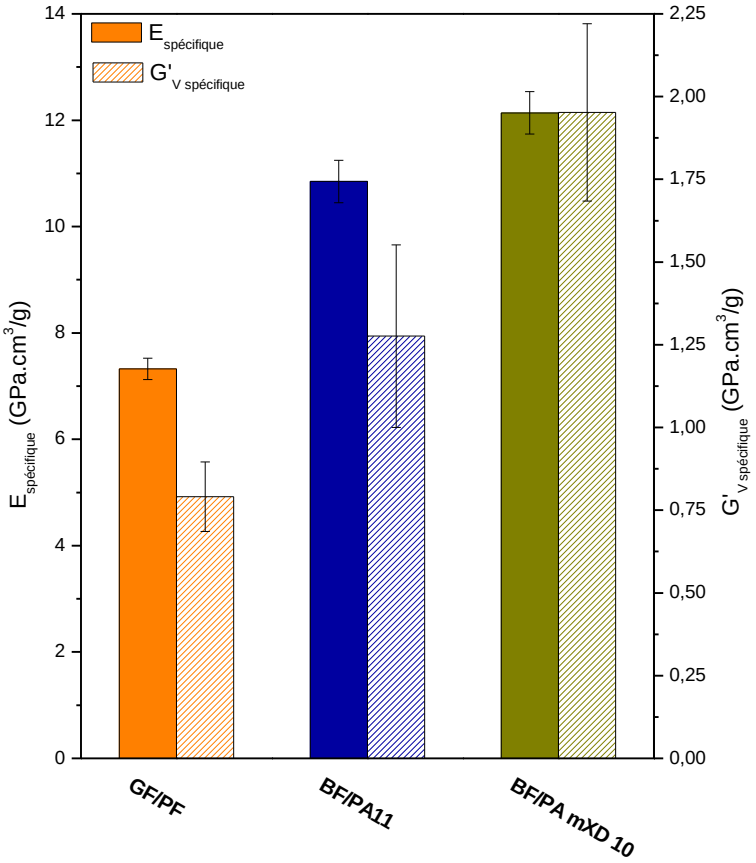

Figure 81 : Modules d'Young spécifiques (en plein) et modules de cisaillement vitreux spécifiques (en hachuré) des composites GF/PF, BF/PA 11 et BF/PA mXD 10

3. Comportement anélastique

Les modules dissipatifs G'' sont représentés en fonction de la température sur la Figure 82. Nous avons ensuite comparé les composantes dissipatives G'' des différents composites (Figure 82). Les relaxations se déroulant à des températures analogues, le raisonnement se fait sur les aires des pics.

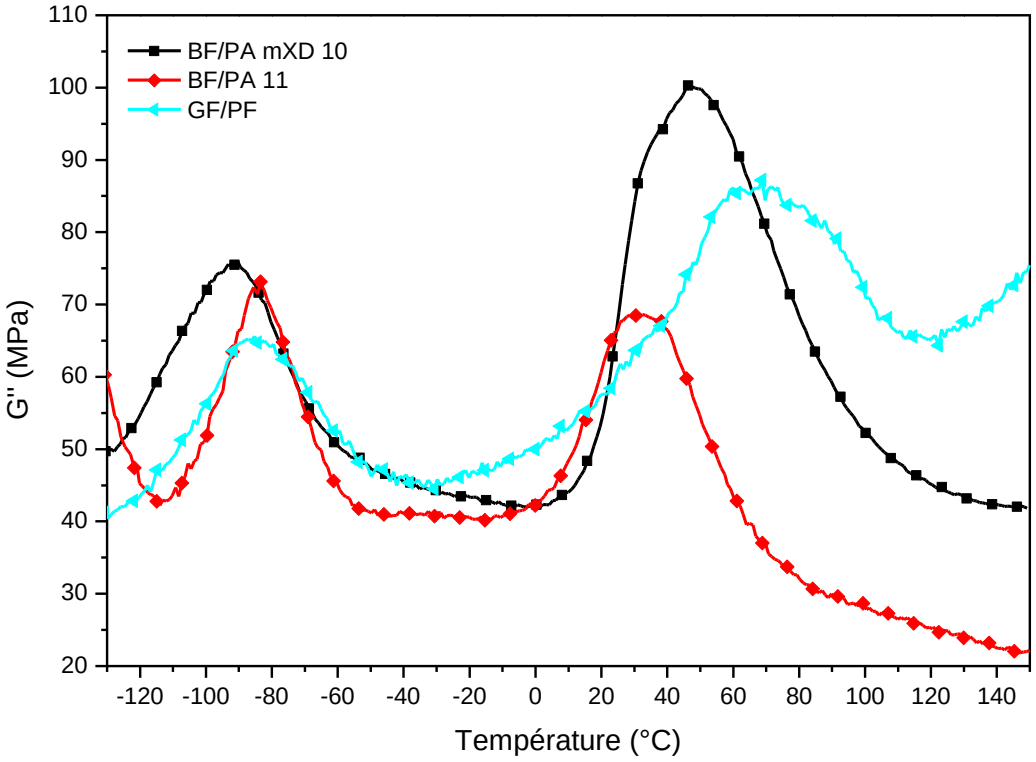

Figure 82 : Modules dissipatifs G'' des composites BF/PA 11 et BF/PA mXD 10, comparés au composite de référence GF/PF

La relaxation β du composite BF/PA 11 dissipe une énergie similaire à celle du composite GF/PF. Le composite BF/PA mXD 10 possède une aire plus importante, dissipant ainsi plus d'énergie. Dans le cas de la relaxation à température ambiante, le composite BF/PA 11 dissipe moins d'énergie que la référence GF/PF. Le composite BF/PA mXD 10 dissipe à nouveau plus d'énergie que les deux autres composites. Ce caractère amortissant est une propriété intéressante pour limiter certaines vibrations lors de son utilisation.

D. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé des composites renforcés par les fibres continues de bambou (BF) à matrice PA 11 ou à matrice PA mXD 10. Pour chaque composite, les observations en MEB après cryofracture montrent une bonne continuité de matière associée au caractère polaire de la matrice. L'introduction des fibres améliore les propriétés mécaniques des composites sans modifier la structure physique de la matrice. Les composites BF/PA mXD 10 montrent les propriétés mécaniques les plus intéressantes, comparables à celles du composite de référence Verre/Phénolique. De plus, le caractère amortissant observé est intéressant pour certaines applications.

Conclusion

L'allègement des structures a toujours été une priorité pour les avionneurs afin de réduire la consommation de kérosène et répondre aux exigences environnementales de plus en plus drastiques. L'utilisation de fibres naturelles comme renforts de composites à matrices polymères utilisés en aménagement cabine doit être envisagée afin de réduire la masse et l'impact environnemental des avions. L'objectif de ce travail de recherche est de montrer la viabilité d'un biocomposite à matrice polymère biosourcée renforcée par des fibres de bambou, ayant un impact environnemental le plus faible possible et répondant au cahier des charges de composites verre/phénolique (GF/PF) utilisés en aménagement cabine. Différentes configurations de composites ont été étudiées : les matrices biosourcées Polyamide 11 (PA 11) et Polyamide méta–xylylène diamine 10 (PA mXD 10) renforcées par de la poudre (BP) ou des fibres continues de bambou (BF).

Du fait de la stabilité thermique limitée du renfort, les procédés de mise en œuvre ainsi que les paramètres associés (temps, température, pression) ont été optimisés afin de ne pas dégrader le bambou. Deux protocoles ont été établis, selon la morphologie du bambou : par voie poudre pour les composites renforcés par la poudre de bambou, et par film stacking pour les composites renforcés par les fibres continues.

Dans les **composites PA 11/poudre de bambou**, la présence de 40% massique de BP n'a pas modifié la phase cristalline du PA 11. En revanche, la température de transition vitreuse est augmentée de 2°C : la poudre crée des contraintes dans la phase amorphe et diminue la mobilité des chaînes. L'introduction du renfort a amélioré le comportement mécanique de la matrice : le module vitreux est augmenté de 150% et le module caoutchoutique de 320%. L'activation de la surface de la BP par un traitement à la soude a permis des interactions polaires entre les groupements hydroxyle et les groupements amide, permettant un bon transfert de contraintes. L'utilisation de l'orthosilicate de tétraéthyle en tant qu'agent de couplage s'est avérée inutile afin d'améliorer significativement la combinaison PA 11/BP. La morphologie « poudre » ne permet pas d'atteindre les performances visées : l'utilisation de renforts fibreux continus s'est avérée nécessaire.

L'analyse des **composites fibres continues de bambou/PA 11** n'a montré aucune influence de l'introduction des BF sur la structure physique du PA 11. Le comportement mécanique a été amélioré par l'introduction des fibres continues, de façon équivalente à la poudre : une bonne compatibilité existe, indépendamment de la morphologie du renfort, et ceci en

l'absence de tout agent de couplage. Malgré un module d'Young du même ordre de grandeur que la référence, la composante élastique du module de cisaillement reste insuffisante pour remplacer le composites GF/PF. La matrice PA 11 n'a pas les propriétés satisfaisantes pour l'application visée.

La nouvelle **matrice PA mXD 10**, synthétisée par Arkema, est un thermoplastique biosourcé, compatible avec la mise en œuvre des fibres naturelles. Ses propriétés ont été étudiées par différentes techniques. Les transitions thermiques sont analogues au PA 11 – même si la température de transition vitreuse est légèrement plus élevée. Les réponses relaxationnelles sont également similaires à celles du PA 11. Les propriétés mécaniques du PA mXD 10 sont intéressantes : le module d'Young est deux fois supérieure à celui du PA 11 et l'étude dynamique a révélé un module conservatif multiplié par un facteur 2,4, sur toute la gamme de température. L'augmentation de la rigidité de la chaîne macromoléculaire peut expliquer cette évolution.

Ce grade innovant de PA est sensible à l'hydratation. La teneur en eau plastifie la température de transition vitreuse qui descend de 60°C à 37°C. Ces différents résultats peuvent être expliqués par la présence de noyaux aromatiques sur la macromolécule entraînant une augmentation du volume libre, et rigidifiant également le polymère.

Dans les **composites fibres continues de bambou/PA mXD 10,** la présence des fibres s'accompagne d'une amélioration importante des propriétés mécaniques au travers du module d'Young multiplié par 7 et du module de cisaillement augmenté de 80% sur le plateau vitreux et de 880% sur le plateau caoutchoutique. Ces résultats mettent en évidence un bon transfert de contrainte de la matrice vers le renfort naturel grâce aux interactions polaires. Ceci permet au composite BF/PA mXD 10 de présenter des propriétés supérieures au composite de référence GF/PF. Les observations en microscopie électronique à balayage ont souligné une compatibilité entre la matrice et le bambou analogue à celle de la référence, et ce, sans nécessiter un ensimage. L'étude de la reprise en humidité des composites a montré que, malgré un taux d'hydratation de 5% aux conditions ambiantes, la présence des fibres limitait partiellement la plastification de la phase amorphe. Cette stabilisation est due aux interactions polaires existantes entre la matrice et les fibres naturelles.

Ces travaux ont montré la faisabilité, à l'échelle laboratoire, de composites biosourcés avec des propriétés équivalentes à celles des composites synthétiques en service, avec un gain de masse significatif. L'application du concept de composite technique biosourcé proposé

implique une augmentation du TRL. Pour atteindre cet objectif, **un programme sur FUI**, animé par Assystem, réunissant 9 partenaires, va maintenant prendre le relai pour réaliser le **changement d'échelle**. Parmi les points abordés directement liés à cette étude nous citerons :

- **Fibre :** l'imprégnation des fibres par la poudre de PA permettra une manipulation plus aisée lors de la mise en œuvre des composites. Cela permet d'espérer une optimisation de l'interface tout au long de la fibre et une diminution de la diffusion de l'eau dans le composite. Il sera également nécessaire de modifier la méthode d'extraction des fibres et de proposer un protocole d'assemblage afin de faciliter le placement des fibres et de permettre le tissage.

- **Matrice :** l'étude de la rhéologie du polymère permettra d'optimiser les paramètres de mise en œuvre, en favorisant ainsi l'imprégnation des composites. Pour l'utilisation du composite PA/BF à la place du composite GF/PF pour l'aménagement cabine, une formulation de la matrice permettant de répondre aux normes aéronautiques concernant la réglementation feu/fumée/toxicité est nécessaire.

- **Composite :** les essais mécaniques devront être effectués sur des éprouvettes standardisées, selon les normes aéronautiques. Les études à grande déformation restent également à effectuer. La littérature rapporte des études qui font espérer que les fibres naturelles limitent la propagation des vibrations dans un composites. Des essais sur pot vibrant permettront la caractérisation de l'amortissement des composites.

Références

Références bibliographiques

[1] *Site Internet - IUT de Blois (http://iut-blois.univ-tours.fr/formations/science-et-genie-des-materiaux-plateau-technologique-317280.kjsp),*

[2] *Site internet - Le journal de l'aviation (https://www.journal-aviation.com/actualites/21099-premier-vol-en-tant-qu-avion-de-ligne-d-un-a330-mrtt-de-la-raf),*

[3] Huda M.S., Drzal L.T., Misra M., Mohanty A.K., *Wood-fiber-reinforced poly(lactic acid) composites: Evaluation of the physicomechanical and morphological properties*, **J. Appl. Polym. Sci.** (2006) Vol.102, 4856–4869

[4] Li X., Tabil L.G., Panigrahi S., *Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review*, **J. Polym. Environ.** (2007) Vol.15 Issue 1, 25–33

[5] Bogoeva-Gaceva G., Avella M., Malinconico M., Buzarovska A., Grozdanov A., Gentile G., Errico M.E., *Natural fiber eco-composites*, **Polym. Compos.** (2007) Vol.28 Issue 1, 98–107

[6] Schlechter M., *Plastic Wood: Technologies, Market*, (*BBC Research*) (2004)

[7] Hong H., Liao H., Zhang H., He H., Liu T., Jia D., *Significant improvement in performance of recycled polyethylene/wood flour composites by synergistic compatibilization at multi-scale interfaces*, **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.** (2014) Vol.64, 90–98

[8] Summerscales J., Dissanayake N.P.J., Virk A.S., Hall W., *A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements*, **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.** (2010) Vol.41 Issue 10, 1329–1335

[9] Dittenber D.B., GangaRao H.V.S., *Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure*, **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.** (2012) Vol.43 Issue 8, 1419–1429

[10] Li Y., Mai Y.-W., Ye L., *Sisal fibre and its composites: a review of recent developments*, **Compos. Sci. Technol.** (2000) Vol.60 Issue 11, 2037–2055

[11] Pickering K.L., Efendy M.G.A., Le T.M., *A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance*, **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.** (2016) Vol.83, 98–112

[12] Saheb D.N., Jog J.P., *Natural fiber polymer composites: A review*, **Adv. Polym. Technol.** (1999) Vol.18 Issue 4, 351–363

[13] Homali S., Luong M.P., Taing S., *Utilisation des fibres de kénaf dans l'isolation acoustique dans l'industrie automobile (Synthèse bibliographique)*, (2007)

[14] Julien T., Xin Y.U., *Composites nontissés avec des fibres naturelles et PP recyclés*

pour les applications intérieures en automobile (Synthèse bibliographique), (2009)

[15] Burgueño R., Quagliata M.J., Mehta G.M., Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., *Sustainable cellular biocomposites from natural fibers and unsaturated polyester resin for housing panel applications*, **J. Polym. Environ.** (2005) Vol.13 Issue 2, 139–149

[16] Holbery J., Houston D., *Natural-fibre-reinforced polymer composites in automotive applications*, **J. Miner. Met. Mater. Soc.** (2006) Vol.58 Issue 11, 80–86

[17] Baley C., *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*, **Tech. l'ingénieur** (2013) Issue 2,

[18] Müssig J., *Industrial Applications of Natural Fibres : Structure, Properties and Technical Applications*, (*Chichester, UK*: *John Wiley & Sons, Ltd*) (2010)

[19] Liu D., Song J., Anderson D.P., Chang P.R., Hua Y., *Bamboo fiber and its reinforced composites: structure and properties*, **Cellulose** (2012) Vol.19 Issue 5, 1449–1480

[20] Zini E., Scandola M., *Green composites: An overview*, **Polym. Compos.** (2011) Vol.32 Issue 12, 1905–1915

[21] Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.-P., Sain M., *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010*, **Prog. Polym. Sci.** (2012) Vol.37 Issue 11, 1552–1596

[22] Bledzki a. K., Reihmane S., Gassan J., *Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites*, **J. Appl. Polym. Sci.** (1996) Vol.59 Issue 8, 1329–1336

[23] Bledzki A., Gassan J., *Composites reinforced with cellulose based fibres*, **Prog. Polym. Sci.** (1999) Vol.24 Issue 2, 221–274

[24] Roudier A., *Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin*, Thèse de l'Université Blaise Pascal - Clermont II, (2012)

[25] Roig F., *Transitions et dynamique relaxationnelle de polymères issus de la paroi végétale*, Thèse de l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier, (2011)

[26] Jafarpour Moghaddam G., *Dynamique macromoléculaire dans la paroi végétale et ses polymères pariétaux*, Thèse de l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier, (2007)

[27] VanderHart D.L., Atalla R.H., *Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR*, **Macromolecules** (1984) Vol.17 Issue 8, 1465–1472

[28] Chanzy H., *The continuing debate over the structure of cellulose: historical perspective and outlook*, **Cellulose** (2011) Vol.18 Issue 4, 853–856

[29] Atalla R.H., VanderHart D.L., *Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms*, **Science (80-.).** (1984) Vol.223 Issue 4633, 283–285

[30] Yildiz S., Gümüşkaya E., *The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood*, **Build. Environ.** (2007) Vol.42 Issue 1, 62–67

[31] Yamamoto H., Horii F., Odani H., *Structural Changes of Native Cellulose Crystals Induced by Annealing in Aqueous Alkaline and Acidic Solutions at High Temperatures*, **Macromolecules** (1989) Vol.22 Issue 11, 4132–4134

[32] Iiyama K., Lam T., Stone B.A., *Covalent Cross-Links in the Cell Wall*, **Plant Physiol.** (1994) Vol.104 Issue 2, 315–320

[33] Ridley B.L., O'Neill M.A., Mohnen D., *Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling*, **Phytochemistry** (2001) Vol.57 Issue 6, 929–967

[34] Parameswaran N., Liese W., *On the fine structure of bamboo*, **Wood Sci. Technol.** (1976) Vol.10, 231–246

[35] Abdul Khalil H.P.S., Bhat I.U.H., Jawaid M., Zaidon a., Hermawan D., Hadi Y.S., *Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review*, **Mater. Des.** (2012) Vol.42, 353–368

[36] Osorio L., Trujillo E., Van Vuure a. W., Verpoest I., *Morphological aspects and mechanical properties of single bamboo fibers and flexural characterization of bamboo/ epoxy composites*, **J. Reinf. Plast. Compos.** (2011) Vol.30 Issue 5, 396–408

[37] Willats W.G.T., McCartney L., Mackie W., Knox J.P., *Pectin: cell biology and prospects for functional analysis.*, **Plant Mol. Biol.** (2001) Vol.47 Issue 1–2, 9–27

[38] Baley C., *Renforcement des polymères par des fibres végétales : Eléments clés (Rapport)*, (2007)

[39] Baley C., *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*, **Tech. l'ingénieur** (2013) 1–17

[40] Morvan C., Andème-Onzighi C., Girault R., Himmelsbach D.S., Driouich A., Akin D.E., *Building flax fibres: More than one brick in the walls*, **Plant Physiol. Biochem.** (2003) Vol.41 Issue 11–12, 935–944

[41] Zakikhani P., Zahari R., Sultan M.T.H., Majid D.L., *Extraction and preparation of bamboo fibre-reinforced composites*, **Mater. Des.** (2014) Vol.63, 820–828

[42] Do Thi V.V., *Matériaux composites fibres naturelles / polymère biodégradables ou non*, Thèse de l'Université de Grenoble et Université de Hochiminh Ville, (2011)

[43] Beckermann G., *Performance of Hemp-Fibre Reinforced Polypropylene Composite Materials*, Thèse de l'University of Waikato, (2007)

[44] Wu Q., Lu J.Z., Mcnabb Jr H.S., *Chemical coupling in wood fiber and polymer composites : a review of coupling agents and treatments*, **Wood fiber Sci.** (2000) Vol.32 Issue 1, 88–104

[45] Militký J., Jabbar A., *Comparative evaluation of fiber treatments on the creep behavior of jute/green epoxy composites*, **Compos. Part B Eng.** (2015) Vol.80, 361–368

[46] Bergeret A., Krawczak P., *Liaison renfort/matrice : Définition et caractérisation*, **Tech. l'ingénieur** (2014) 1–25

[47] Bergeret A., Krawczak P., *Liaison renfort/matrice : Comportement des composites*, **Tech. l'ingénieur** (2014) 1–20

[48] John M.J., Anandjiwala R.D., *Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites*, **Polym. Compos.** (2008)

Vol.29 Issue 2, 187–207

[49] Mwaikambo L.Y., Ansell M.P., *The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement*, **Die Angew. Makromol. Chemie** (1999) Vol.272 Issue 1, 108–116

[50] Ray D., Sarkar B.K., Rana A.K., Bose N.R., *Effect of alkali treated jute fibres on composite properties*, **Bull. Mater. Sci.** (2001) Vol.24 Issue 2, 129–135

[51] Mwaikambo L.Y., Martuscelli E., Avella M., *Kapok/cotton fabric–polypropylene composites*, **Polym. Test.** (2000) Vol.19 Issue 8, 905–918

[52] Venkatachalam N., Navaneethakrishnan P., Rajsekar R., Shankar S., *Effect of Pretreatment Methods on Properties of Natural Fiber Composites : A Review*, **Polym. Polym. Compos.** (2016) Vol.24 Issue 7, 555–566

[53] Mohd Yuhazri Y., Phongsakorn P.T., Haeryip S., Jeefferie A.R., Puvanasvaran P., Kamarul A.M., Kannan R., *Mechanical Properties of Kenaf/Polyester Composites*, **Int. J. Eng. Technol.** (2011) Vol.11 Issue 1, 127–131

[54] Das M., Chakraborty D., *The effect of alkalization and fiber loading on the mechanical properties of bamboo fiber composites, Part 1: - Polyester resin matrix*, **J. Appl. Polym. Sci.** (2009) Vol.112 Issue 1, 489–495

[55] Xie Y., Hill C. a. S., Xiao Z., Militz H., Mai C., *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*, **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.** (2010) Vol.41 Issue 7, 806–819

[56] Kabir M.M., Wang H., Lau K.T., Cardona F., *Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview*, **Compos. Part B Eng.** (2012) Vol.43 Issue 7, 2883–2892

[57] Wang Y., Cao J., Zhu L., Zhao G., *Interfacial compatibility of wood flour/polypropylene composites by stress relaxation method*, **J. Appl. Polym. Sci.** (2012) Vol.126 Issue S1, E89–E95

[58] Ishida H., *A review of recent progress in the studies of molecular and microstructure of coupling agents and their functions in composites, coatings and adhesive joints*, **Polym. Compos.** (1984) Vol.5 Issue 2, 101–123

[59] Kokta B. V., Maldas D., Daneault C., Béland P., *Composites of polyvinyl chloride-wood fibers. III: Effect of silane as coupling agent*, **J. Vinyl Technol.** (1990) Vol.12 Issue 3, 146–153

[60] Kokta B. V, Maldas D., Daneault C., Béland P., *Composites of Polyvinyl Chloride-Wood Fibers. I. Effect of Isocyanate as a Bonding Agent*, **Polym. Plast. Technol. Eng.** (1990) Vol.29 Issue 1–2, 87–118

[61] Trujillo I.E., Osorio I.L., Ivens P.J., Verpoest P.I., *Bamboo fibres for strong-light composite materials (Présentation)*, (*Antwerp - Belgique / World Bamboo Congress*) (2012)

[62] Samanta S., Muralidhar M., Singh T.J., Sarkar S., *Characterization of Mechanical Properties of Hybrid Bamboo/GFRP and Jute/GFRP Composites*, **Mater. Today Proc.**

(2015) Vol.2 Issue 4–5, 1398–1405

[63] Liang S., Gning P.B., Guillaumat L., *Comportement en fatigue des composites en lin/époxy*, (*Poitiers - France / JNC 17*) (2011) 1–10

[64] Lu T., Jiang M., Jiang Z., Hui D., Wang Z., Zhou Z., *Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites*, **Compos. Part B Eng.** (2013) Vol.51, 28–34

[65] Jain S., Kumar R., Jindal U.C., *Mechanical behaviour of bamboo and bamboo composite*, **J. Mater. Sci.** (1992) Vol.27 Issue 17, 4598–4604

[66] Kushwaha P., Kumar R., *Enhanced Mechanical Strength of BFRP Composite Using Modified Bamboos*, **J. Reinf. Plast. Compos.** (2009) Vol.28 Issue 23, 2851–2859

[67] Nirmal U., Hashim J., Low K.O., *Adhesive wear and frictional performance of bamboo fibres reinforced epoxy composite*, **Tribol. Int.** (2012) Vol.47, 122–133

[68] Gupta A., Kumar A., Patnaik A., Biswas S., *Effect of Different Parameters on Mechanical and Erosion Wear Behavior of Bamboo Fiber Reinforced Epoxy Composites*, **Int. J. Polym. Sci.** (2011) Vol.2011, 1–10

[69] Nascimento D.C.O., Ferreira A.S., Monteiro S.N., Aquino R.C.M.P., Kestur S.G., *Studies on the characterization of piassava fibers and their epoxy composites*, **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.** (2012) Vol.43 Issue 3, 353–362

[70] Glória G.O., Margem F.M., Ribeiro C.G.D., Moraes Y.M. de, Cruz R.B. da, Silva F. de A., Monteiro S.N., *Charpy Impact Tests of Epoxy Composites Reinforced with Giant Bamboo Fibers*, **Mater. Res.** (2015) Vol.18 Issue Suppl 2, 178–184

[71] Kushwaha P.K., Kumar R., *Studies on water absorption of bamboo-epoxy composites: Effect of silane treatment of mercerized bamboo*, **J. Appl. Polym. Sci.** (2010) Vol.115 Issue 3, 1846–1852

[72] Nie S., Liu X., Wu K., Dai G., Hu Y., *Intumescent flame retardation of polypropylene/bamboo fiber semi-biocomposites*, **J. Therm. Anal. Calorim.** (2012) Vol.111 Issue 1, 425–430

[73] Arrakhiz F.Z., Elachaby M., Bouhfid R., Vaudreuil S., Essassi M., Qaiss A., *Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment*, **Mater. Des.** (2012) Vol.35, 318–322

[74] Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem M.N., Dufresne A., *Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading*, **Compos. Sci. Technol.** (2007) Vol.67 Issue 7–8, 1627–1639

[75] Herrera-Franco P.J., Valadez-González A., *A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites*, **Compos. Part B Eng.** (2005) Vol.36 Issue 8, 597–608

[76] Lu J.Z., Wu Q., Negulescu I.I., *Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling agent performance*, **J. Appl. Polym. Sci.** (2005) Vol.96, 93–102

[77] Mohanty S., Verma S.K., Nayak S.K., *Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites*, **Compos. Sci. Technol.** (2006) Vol.66 Issue 3–4, 538–547

[78] Mohanty S., Nayak S.K., *Interfacial, dynamic mechanical, and thermal fiber reinforced behavior of MAPE treated sisal fiber reinforced HDPE composites*, **J. Appl. Polym. Sci.** (2006) Vol.102 Issue 4, 3306–3315

[79] Keener T.J., Stuart R.K., Brown T.K., *Maleated coupling agents for natural fibre composites*, **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.** (2004) Vol.35 Issue 2004, 357–362

[80] Han G., Lei Y., Wu Q., Kojima Y., Suzuki S., *Bamboo-fiber filled high density polyethylene composites: Effect of coupling treatment and nanoclay*, **J. Polym. Environ.** (2008) Vol.16, 123–130

[81] Li Y., Du L., Zhang Z., Wu Q., *High-Density Polyethylene and Heat-Treated Bamboo Fiber Composites: Nonisothermal Crystallization Properties*, **Int. J. Polym. Sci.** (2015) Vol.2015, 1–7

[82] Kim H.-S., Kim S., Kim H.-J., Yang H.-S., *Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content*, **Thermochim. Acta** (2006) Vol.451 Issue 1–2, 181–188

[83] Haddou G., Dandurand J., Dantras E., Maiduc H., Thai H., Giang N.V., Trung T.H., Ponteins P., Lacabanne C., *Mechanical and thermal behaviour of bamboo flour-reinforced XLPE composites*, **J. Therm. Anal. Calorim.** (2016) Vol.124 Issue 2, 701–708

[84] Kim S.H., Park C.H., *Direct impregnation of thermoplastic melt into flax textile reinforcement for semi-structural composite parts*, **Ind. Crops Prod.** (2017) Vol.95, 651–663

[85] Kim J.-K., Mai Y.-W., *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*, (*ELSEVIER*) (1998)

[86] Bouzouita S., *Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel*, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, (2011)

[87] Trujillo E., Osorio L., Fuentes C., Van A.W., Verpoest I., *Bamboo Fibre Thermoplastic Composites for Transport Applications*, **Proc. SAMPE Eur. 31 Int. Tech. Conf. Forum** (2010)

[88] Samal S.K., Mohanty S., Nayak S.K., *Polypropylene--Bamboo/Glass Fiber Hybrid Composites: Fabrication and Analysis of Mechanical, Morphological, Thermal, and Dynamic Mechanical Behavior*, **J. Reinf. Plast. Compos.** (2009) Vol.28 Issue 22, 2729–2747

[89] Mi Y., Chen X., Guo Q., *Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: Crystallization and interfacial morphology*, **J. Appl. Polym. Sci.** (1997) Vol.64, 1267–1273

[90] Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G., *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview*, **Macromol. Mater. Eng.** (2000) Vol.276–277 Issue 1, 1–24

[91] Tokoro R., Vu D.M., Okubo K., Tanaka T., Fujii T., Fujiura T., *How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers*, **J. Mater. Sci.** (2008) Vol.43 Issue 2, 775–787

[92] Mukherjee T., Kao N., *PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review*, **J. Polym. Environ.** (2011) Vol.19 Issue 3, 714–725

[93] Lu T., Liu S., Jiang M., Xu X., Wang Y., Wang Z., Gou J., Hui D., Zhou Z., *Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly(lactic acid) composites*, **Compos. Part B Eng.** (2014) Vol.62, 191–197

[94] Takagi H., Kako S., Kusano K., Ousaka A., *Thermal conductivity of PLA-bamboo fiber composites*, **Adv. Compos. Mater.** (2007) Vol.16 Issue 4, 377–384

[95] Sukmawan R., Takagi H., Nakagaito A.N., *Strength evaluation of cross-ply green composite laminates reinforced by bamboo fiber*, **Compos. Part B Eng.** (2016) Vol.84, 9–16

[96] Sever K., Sarikanat M., Seki Y., Erkan G., Erdoğan Ü.H., *The Mechanical Properties of γ-Methacryloxypropyltrimethoxy silane-treated Jute/Polyester Composites*, **J. Compos. Mater.** (2010) Vol.44 Issue 15, 1913–1924

[97] Lee S.-H., Wang S., *Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent*, **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.** (2006) Vol.37 Issue 1, 80–91

[98] Arkema, *Site internet - Rilsan® Polyamide 11 (http://www.arkema.com/fr/produits/product-finder/detail-de-produit/Rilsan-Polyamide-11/)*,

[99] Raquez J.-M., Deléglise M., Lacrampe M.-F., Krawczak P., *Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review*, **Prog. Polym. Sci.** (2010) Vol.35 Issue 4, 487–509

[100] Fache M., Boutevin B., Caillol S., *Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin-to-vanillin process*, **Green Chem.** (2016) Vol.18 Issue 3, 712–725

[101] Devi A., Srivastava D., *Cardanol-based novolac-type phenolic resins. I. A kinetic approach*, **J. Appl. Polym. Sci.** (2006) Vol.102 Issue 3, 2730–2737

[102] Barreto A.C.H., Esmeraldo M.A., Rosa D.S., Fechine P.B.A., Mazzetto S.E., *Cardanol biocomposites reinforced with jute fiber: Microstructure, biodegradability, and mechanical properties*, **Polym. Compos.** (2010) Vol.31 Issue 11, 1928–1937

[103] Cardona F., Aravinthan T., Fedrigo J., Moscou C., *Synthesis of phenolic bio-resins for advanced composites in civil engineering structures*, (*Toowoomba - Australia / Southern Region Engineering Conference*) (2010) 1–7

[104] Cardona F., Kin-Tak A.L., Fedrigo J., *Novel phenolic resins with improved mechanical and toughness properties*, **J. Appl. Polym. Sci.** (2012) Vol.123 Issue 4, 2131–2139

[105] Mahanwar P.A., Kale D.D., *Effect of cashew nut shell liquid (CNSL) on properties of phenolic resins*, **J. Appl. Polym. Sci.** (1996) Vol.61 Issue 12, 2107–2111

[106] Domínguez J.C., Oliet M., Alonso M.V., Rojo E., Rodríguez F., *Structural, thermal and rheological behavior of a bio-based phenolic resin in relation to a commercial resol resin*, **Ind. Crops Prod.** (2013) Vol.42, 308–314

[107] Alonso M.V., Oliet M., Rodríguez F., García J., Gilarranz M.A., Rodríguez J.J., *Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins*, **Bioresour. Technol.** (2005) Vol.96 Issue 9, 1013–1018

[108] Alonso M.V., Rodríguez J.J., Oliet M., Rodríguez F., García J., Gilarranz M.A., *Characterization and structural modification of ammonic lignosulfonate by methylolation*, **J. Appl. Polym. Sci.** (2001) Vol.82 Issue 11, 2661–2668

[109] Wang M., Leitch M., Xu C.C., *Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins*, **Eur. Polym. J.** (2009) Vol.45 Issue 12, 3380–3388

[110] Wang M., Xu C.C., Leitch M., *Liquefaction of cornstalk in hot-compressed phenol-water medium to phenolic feedstock for the synthesis of phenol-formaldehyde resin.*, **Bioresour. Technol.** (2009) Vol.100 Issue 7, 2305–7

[111] Wang M., Leitch M., Xu C.C., *Synthesis of phenolic resol resins using cornstalk-derived bio-oil produced by direct liquefaction in hot-compressed phenol–water*, **J. Ind. Eng. Chem.** (2009) Vol.15 Issue 6, 870–875

[112] Sicomin, *Greenpoxy 56 (TDS)*, (2014)

[113] Baroncini E.A., Kumar Yadav S., Palmese G.R., Stanzione J.F., *Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents*, **J. Appl. Polym. Sci.** (2016) Vol.133 Issue 45, 1–19

[114] Specific Polymers, *Sustainable chemicals (Catalogue)*, (2017)

[115] Carponcin D., *Composite hybride à matrice polymère pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipation locale*, Thèse de l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier, (2012)

[116] Capsal J.-F., *Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques*, Thèse de l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier, (2008)

[117] RESINEX, *Site internet : RILSAN® PA11 – Puissant par nature (http://www.resinex.fr/produits/rilsan.html)*,

[118] Sallet D., Mailhos-Lefievre V., Martel B., *Flame Retardancy of Polyamide 11 with a Decabromodiphenyl-Antimony Trioxide Mixture . A Bromine-Antimony-Nitrogen Synergism*, **Polym. Degrad. Stab.** (1990) Vol.30 Issue 1, 29–39

[119] Mailhos-Lefievre V., Sallet D., Martel B., *Thermal Degradation of Pure and Flame-retarded*, **Polym. Degrad. Stab.** (1989) Vol.23 Issue 4, 327–336

[120] Levchik S.V., Weil E.D., Lewin M., *Thermal decomposition of aliphatic nylons*, **Polym. Int.** (1999) Vol.48 Issue 7, 532–557

[121] Levchik S.V., Costa L., Camino G., *Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. I. Polyamides 11 and 12*, **Polym. Degrad. Stab.** (1992) Vol.36 Issue 1, 31–41

[122] Ohtani H., Nagaya T., Sugimura Y., Tsuge S., *Studies on thermal-degradation of aliphatic polyamides by pyrolysis glass-capillary gas-chromatography*, **J. Anal. Appl. pyrolisis** (1982) Vol.4 Issue 2, 117–131

[123] Gogolewski S., *Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 11 (polyundecaneamide)*, **Colloid Polym. Sci.** (1979) Vol.257 Issue 8, 811–819

[124] Xenopoulos A., Wunderlich B., *Thermodynamic properties of liquid and semicrystalline linear aliphatic polyamides*, **J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.** (1990) Vol.28 Issue 12, 2271–2290

[125] Wunderlich B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, (*Berlin/Heidelberg*: *Springer-Verlag*) (2005)

[126] Netzsch, *Poster : Thermal properties of Polymers*,

[127] Arkema, *Rilsan® BESVO A FDA (TDS)*,

[128] AFNOR, *EN 2562 - Plastiques renforcés de fibres de carbone - stratifiés unidirectionnels - Essai de flexion parallèle à la direction des fibres*, (1997)

[129] McCrum N.G., Read B.E., Williams G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, (*New-York*: *John Wiley*) (1967)

[130] Kolařík J., Janáček J., *Secondary (β) Relaxation Process of Alkaline Polycaprolactam Swollen by Low Molecular Weight Substances*, **J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.** (2007) Vol.16 Issue 1, 441–449

[131] Ibos L., *Contribution à l'étude de la pyroélectricité dans les polymères ferroélectriques pour capteurs intégrés*, Thèse de l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier, (2000)

[132] Giraud I., *Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK/Fibres de carbone*, Thèse de l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier, (2011)

[133] Van de Weyenberg I., Chi Truong T., Vangrimde B., Verpoest I., *Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment*, **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.** (2006) Vol.37, 1368–1376

[134] Pol V.G., Pol S. V., Calderon-Moreno J., Gedanken A., *Thermal decomposition of tetraethylorthosilicate (TEOS) produces silicon coated carbon spheres*, **J. Mater. Chem.** (2004) Vol.14 Issue 6, 966–969

[135] Arkema, Bussi P., Linemann A., Brule B., *Brevet - Structure Barrière à base de Polyamide mXD 10 (FR 2 884 518 - B1)*, (2006)

[136] Hexcel, *Hexply 260 (TDS)*,

[137] Laredo E., Hernandez M.C., *Moisture effect on the low- and high-temperature dielectric relaxations in nylon-6*, **J. Polym. Sci. Part B-Polymer Phys.** (1997) Vol.35 Issue 17, 2879–2888

[138] Laredo E., Grimau M., Sanchez F., Bello A., *Water absorption effect on the dynamic*

properties of nylon-6 by dielectric spectroscopy, **Macromolecules** (2003) Vol.36 Issue 26, 9840–9850

[139] Wunderlich B., *Beweglichkeit in kristallinen und amorphen Hochpolymeren aus kalorischen Messungen*, **Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.** (1969) Vol.231 Issue 1, 605–621

[140] Li Y., Zhu X., Tian G., Yan D., Zhou E., *Multiple melting endotherms in melt-crystallized nylon 10,12*, **Polym. Int.** (2001) Vol.50 Issue 6, 677–682

[141] Prashantha K., Schmitt H., Lacrampe M.F., Krawczak P., *Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites*, **Compos. Sci. Technol.** (2011) Vol.71 Issue 16, 1859–1866

[142] Prevorsek D.C., Butler R.H., Reimschuessel H.K., *Mechanical relaxations in polyamides*, **J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.** (1971) Vol.9 Issue 5, 867–886

[143] Smyth C.P., *Dielectric behavior and structure*, (*McGraw-Hill book Company*) (1955)

[144] Angell C.A., *Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems*, **J. Non. Cryst. Solids** (1991) Vol.131–133 Issue PART 1, 13–31

[145] Bressel R.D., Angell C.A., *Fluidity and conductance in aqueous electrolyte solutions. An approach from the glassy state and high-concentration limit. I. Ca(NO3)2 solutions*, **J. Phys. Chem.** (1979) Vol.1086 Issue 1, 3244–3253

[146] Benazzouz A., Dudognon E., Correia N.T., Molinier V., Aubry J.-M., Descamps M., *Interactions underpinning the plasticization of a polymer matrix: a dynamic and structural analysis of DMP-plasticized cellulose acetate*, **Cellulose** (2017) Vol.24 Issue 2, 487–503

[147] Bareš J., Janáček J., *Low-Temperature Relaxation of Some Polyamides*, **J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.** (2007) Vol.16 Issue 1, 293–304

[148] Janáček J., *Mechanical Behavior of Hydroxyalkyl Methacrylate Polymers and Copolymers*, **J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.** (1973) Issue November 2014, 1–47

[149] Hensel A., Dobbertin J., Schawe J.E.K., Boller A., Schick C., *Temperature modulated calorimetry and dielectric spectroscopy in the glass transition region of polymers*, **J. Therm. Anal.** (1996) Vol.46 Issue 3–4, 935–954

[150] Donth E.-J., *Relaxation and thermodynamics in polymers: glass transition*, (*Berlin*: *Akademie Verlag*) (1994)

[151] Suñol J.J., Saurina J., *Thermal analysis of aged HDPE based composites*, **J. Therm. Anal. Calorim.** (2002) Vol.70 Issue 1, 57–62

[152] Na B., Guo M., Yang J., Tan H., Zhang Q., Fu Q., *Crystal morphology and transcrystallization mechanism of isotactic polypropylene induced by fibres: interface nucleationversus bulk nucleation*, **Polym. Int.** (2006) Vol.55 Issue 4, 441–448

[153] Júnior H.P.G.S., Lopes F.P.D., Costa L.L., Monteiro S.N., *Mechanical properties of*

tensile tested coir fiber reinforced polyester composites, **Rev. Matéria** (2010) Vol.15 Issue 2, 113–118

[154] Tsagaropoulos G., Eisenberg A., *Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glas transition behavior of filled polymers. Similiraties and differences with random ionomers*, **Macromolecules** (1995) Vol.28 Issue 18, 6067–6077

[155] Rittigstein P., Torkelson J.M., *Polymer – Nanoparticle Interfacial Interactions in Polymer Nanocomposites : Confinement Effects on Glass Transition Temperature and Suppression of Physical Aging*, **J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.** (2006) Vol.44 Issue 20, 2935–2943

[156] Trindade W.G., Hoareau W., Megiatto J.D., Razera I.A.T., Castellan A., Frollini E., *Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: Properties of fibers and composites*, **Biomacromolecules** (2005) Vol.6 Issue 5, 2485–2496

[157] Kireitseu M., Hui D., Tomlinson G., *Advanced shock-resistant and vibration damping of nanoparticle-reinforced composite material*, **Compos. Part B Eng.** (2008) Vol.39 Issue 1, 128–138

[158] Tahan Latibari S., Mehrali M., Mottahedin L., Fereidoon A., Metselaar H.S.C., *Investigation of interfacial damping nanotube-based composite*, **Compos. Part B Eng.** (2013) Vol.50, 354–361

Références de l'auteur

Publications dans des Revues Internationales à Comité de Lecture

Haddou G, Dandurand J, Dantras E, Maiduc H, Thai H, Giang N V, Trung T H, Ponteins P and Lacabanne C, **Mechanical and thermal behaviour of bamboo flour-reinforced XLPE composites** (2016) *J. Therm. Anal. Calorim.* **124** 701–8

Haddou G, Dandurand J, Dantras E, Maiduc H, Thai H, Giang N V, Trung T H, Ponteins P and Lacabanne C, **Physical structure and mechanical properties of polyamide/bamboo composites**, (2017) *J. Therm. Anal. Calorim.*

Publication dans des Revues Techniques Internationales

Ponteins P, Haddou G, **Processing a long bamboo fibre/bio-based matrix biocomposite**, (Octobre 2016), *JEC composites magazine* **108** 19–21

Communications à des congrès internationaux

Haddou G, Dandurand J, Dantras E, Maiduc H, Thai H, Ponteins P and Lacabanne C **Dynamic mechanical behavior of bamboo flour reinforced XLPE composites**, (26 – 30 Avril 2015) *Eurofillers Polymers Blends 2015* (Montpellier – France)

Haddou G, Dandurand J, Dantras E, Maiduc H, Thai H, Giang N V, Trung T H, Ponteins P and Lacabanne C, **Thermal analyses and mechanical behavior of interface in polyamide 11/bamboo flour biobased composites**, (12 – 14 Mai 2016) *4th International Carbon Composites Conference* (Arcachon – France)

Communication à des congrès nationaux

Haddou G, Dandurand J, Dantras E, Maiduc H, Thai H, Giang N V, Trung T H, Ponteins P and Lacabanne C **Etude de la structure physique et des propriétés mécaniques de biocomposites fibres longues de bambou/polyamide 11**, (15 – 18 Novembre 2016) *45ème Colloque du Groupe Français des Polymères* en association avec *7ème Colloque Franco-Québécois sur les Polymères* (Marseille – France)

Annexes

Annexes du Chapitre 3

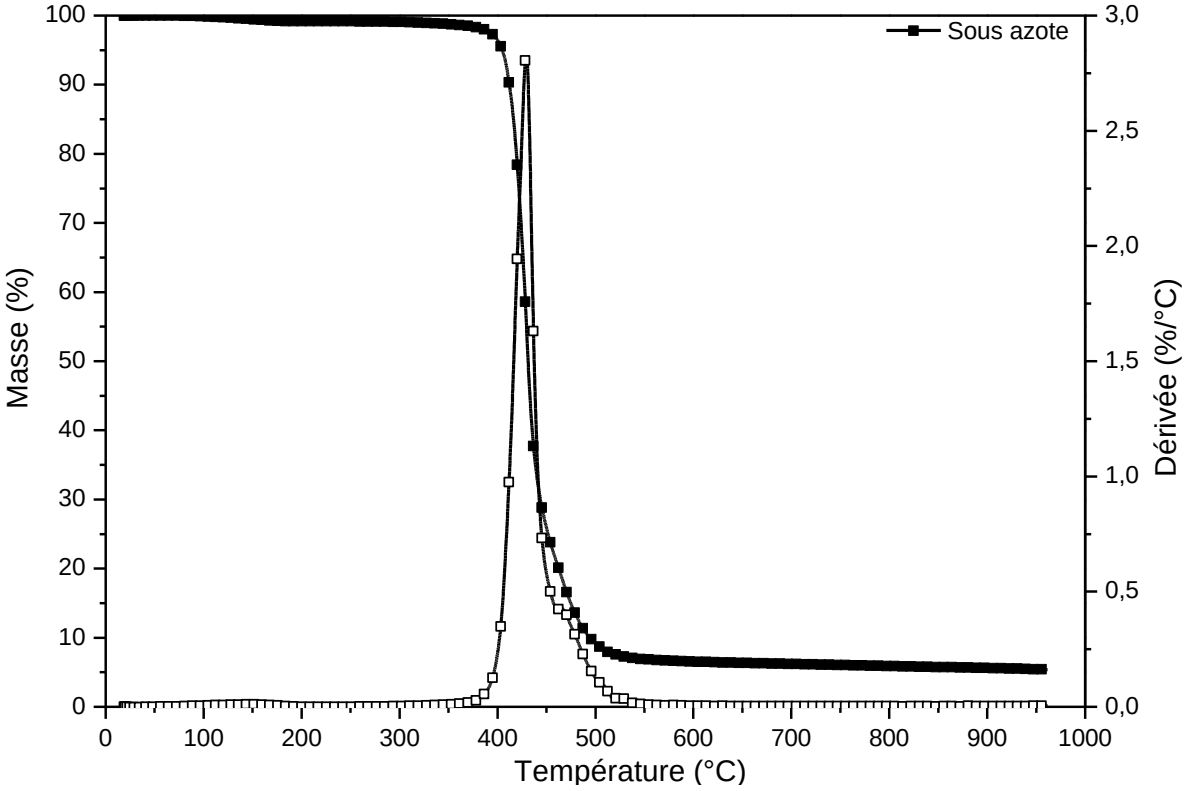

Figure 83 : Thermogramme ATG du PA mXD 10 à 10°C/min, sous azote

Sous azote, une dégradation complexe est visible entre 380°C et 550°C. Le résidu final est de l'ordre de 5 ± 1%. Ce taux résiduel élevé est dû à la présence de cycles aromatiques sur la macromolécule. Cette différence de comportement a été également observée pour le PA 11 (Chapitre 2 :I.C). En conclusion, le PA mXD 10 possède une stabilité thermique analogue à celle du PA 11.

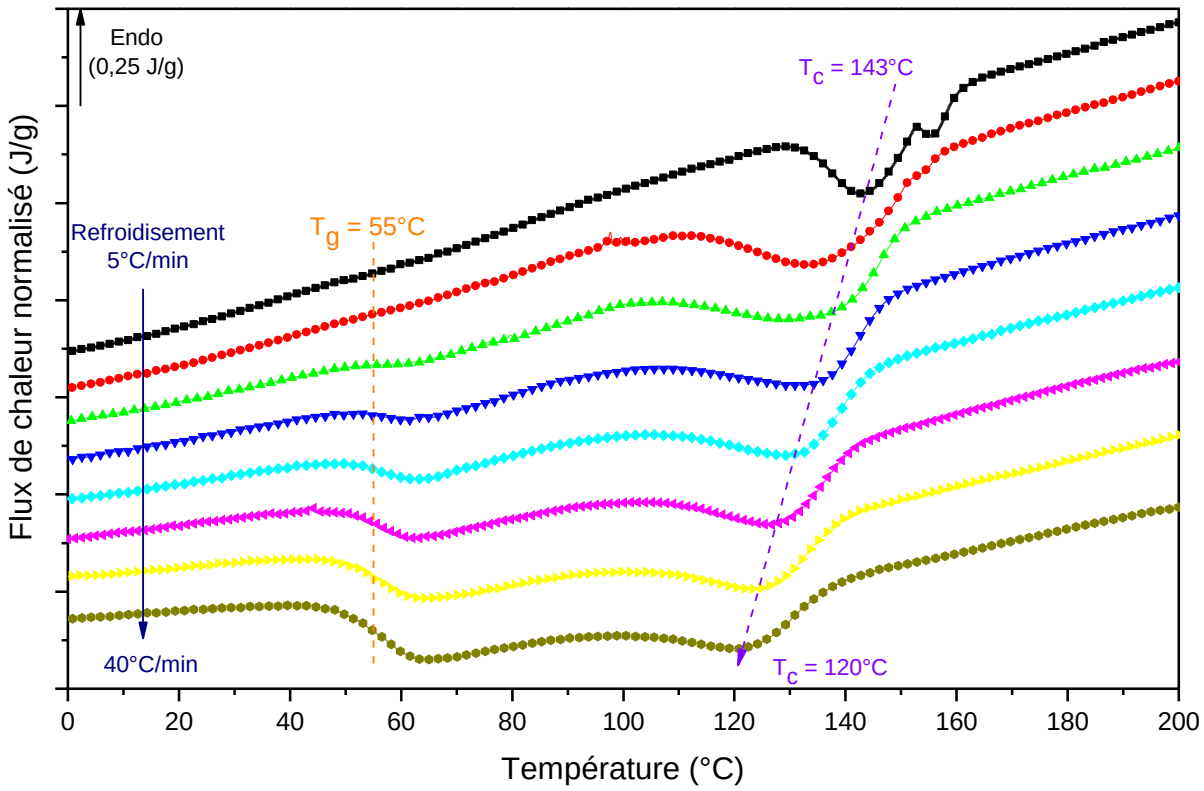

Figure 84 : Réponse calorimétrique du PA mXD 10 à différentes vitesses de refroidissement

Tableau 28 : Valeurs de la vitesse de refroidissement et de ΔCp en chauffe et au refroidissement

Vitesse de refroidissement *°C/min*	**ΔCp en chauffe** *J/g.°C*	**ΔCp au refroidissement** *J/g.°C*
5	0,159	–
10	0,198	0,126
15	0,270	0,212
20	0,349	0,266
25	0,372	0,272
30	0,343	0,280
35	0,323	0,298
40	0,351	0,292

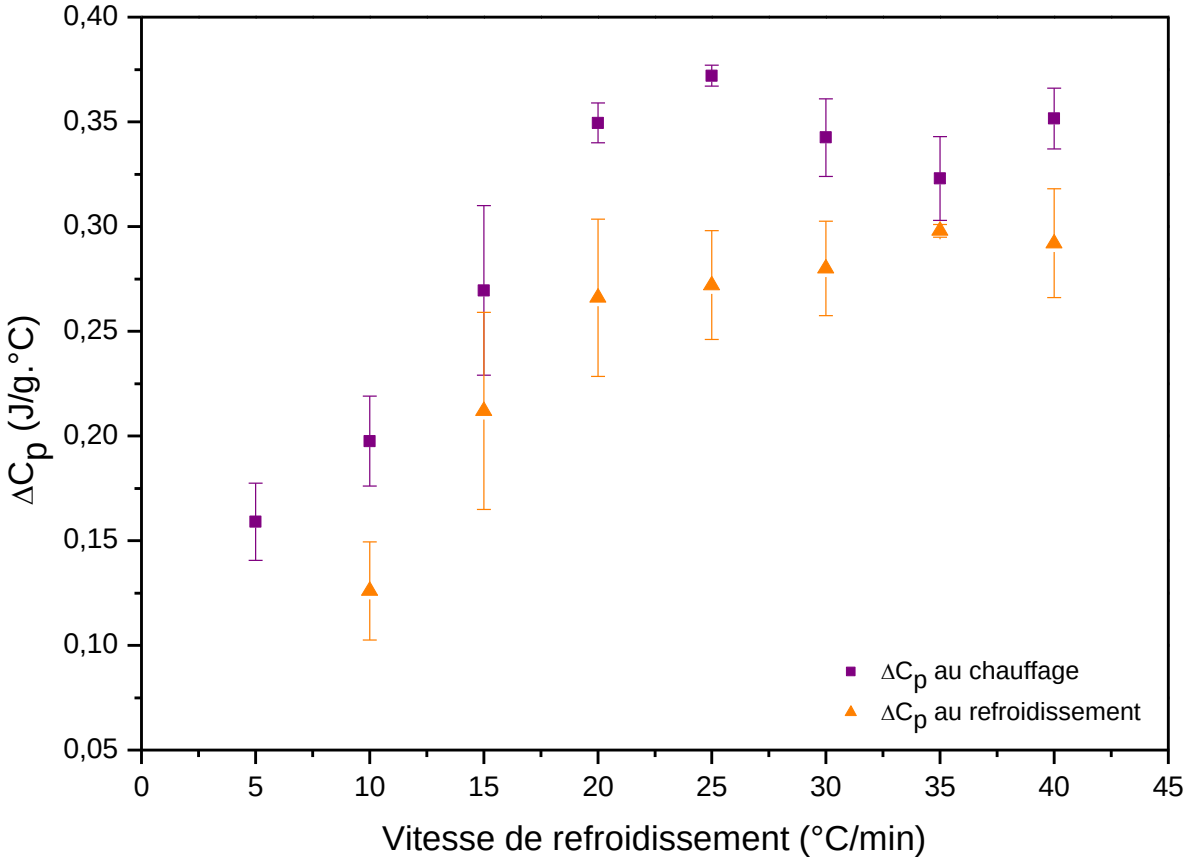

Figure 85 : ΔC_p en chauffe et au refroidissement en fonction de la vitesse de refroidissement

➢ **Détermination du taux de charges :**

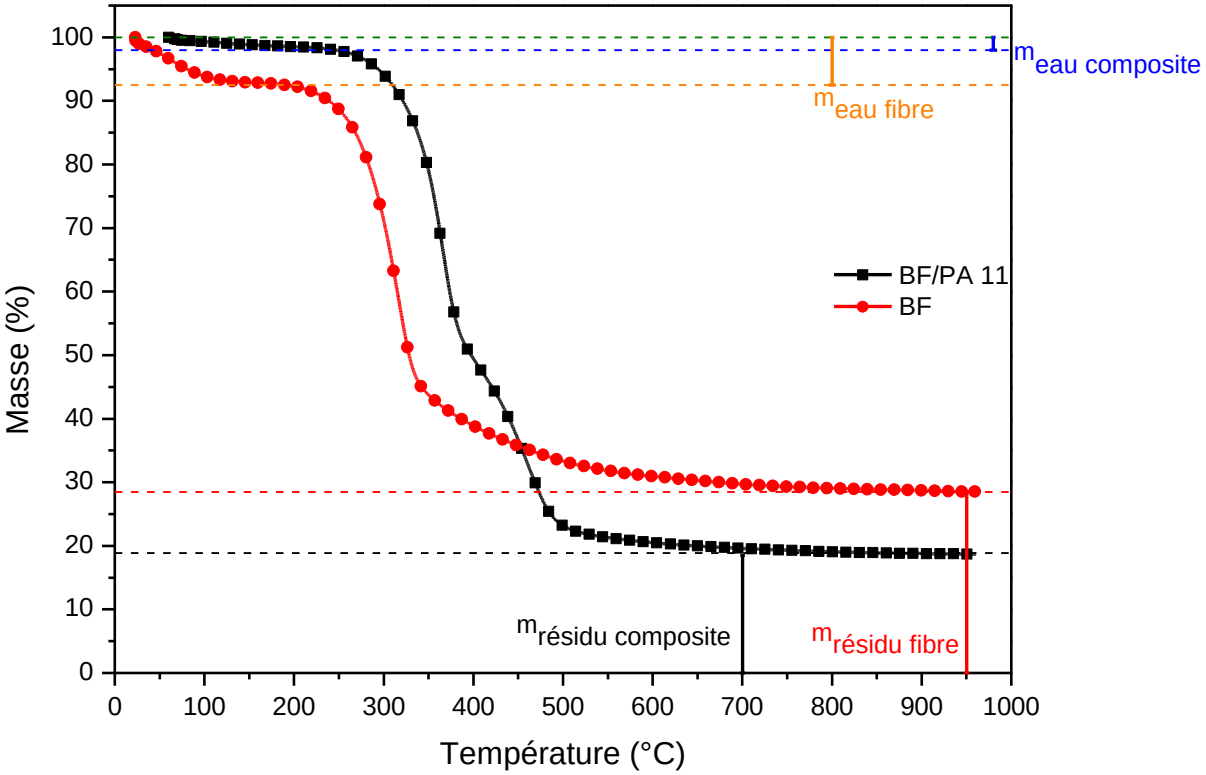

Figure 86 : Thermogramme ATG d'un composite BF/PA 11

Afin de déterminer le taux de charges, les composites sont étudiés en ATG sous azote. Ainsi, seule la fibre de bambou contribue au résidu final – sous réserve qu'il n'existe pas de synergie entre la matrice et le renfort. Sur la Figure 86, l'évolution de la masse est tracée en fonction de la température, pour les fibres de bambou et pour un composite BF/PA 11. Pour déterminer le taux de charges, la formule suivante est appliquée :

$$Taux\ de\ charges\ (\%m) = 100 * \frac{m_{résidu\ composite} * (100 - m_{eau\ fibre})}{(100 - m_{eau\ composite}) * m_{résidu\ fibre}}$$

Dans les cas des composites à matrice PA mXD 10, il est nécessaire de prendre en compte le résidu final de la matrice sous azote. Le taux de charges est déduit de la formule suivante :

$$Taux\ de\ charges\ (\%m) = 100 * \frac{\left(\frac{m_{résidu\ composite}}{100 - m_{eau\ composite}}\right) - \left(\frac{m_{résidu\ matrice}}{100 - m_{eau\ matrice}}\right)}{\left(\frac{m_{résidu\ fibre}}{100 - m_{eau\ fibre}}\right) - \left(\frac{m_{résidu\ matrice}}{100 - m_{eau\ matrice}}\right)}$$

Lorsque la matrice se dégrade totalement $m_{résidus\ matrice} = 0$, nous retombons sur la première formule.

➢ **Détermination de la masse volumique :**

La masse volumique des échantillons a été déterminée grâce à un pycnomètre à bouchon capillaire. La méthode consiste en quatre pesées successives. La masse volumique est ensuite déterminée selon l'Equation 14.

$$d = \frac{m_2 - m_1}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} * \frac{m_4 - m_1}{V_{pycnomètre}} \qquad \textit{Equation 14}$$

Chaque masse ainsi que sa signification sont reportées dans le Tableau 29. Le pycnomètre utilisé a un volume $V_{pycnomètre}$ de 5,05 ± 0,01 cm^3.

Tableau 29 : Masses et significations

Masse	Signification
m_1	masse du pycnomètre vide
m_2	masse du pycnomètre et de l'échantillon
m_3	masse du pycnomètre, de l'échantillon et du fluide
m_4	masse du pycnomètre et du fluide
$m_2 - m_1$	masse de l'échantillon
$m_4 - m_1$	masse du fluide
$m_3 - m_2$	masse du fluide remplacée par l'échantillon

TITRE : Structure et propriétés physiques de composites à matrice biosourcée/fibres continues naturelles pour applications aéronautiques

RESUME : L'objectif de ce travail est de proposer des composites totalement biosourcés à application potentielle pour l'aménagement cabine et conforme aux exigences REACh. L'utilisation de fibres végétales comme renforts de matrices polymères est une voie prometteuse qui permet de réduire l'impact environnemental, tout en diminuant la masse. Une nouvelle matrice polyamide biosourcée synthétisée par Arkema – Polyamide méta-xylylène diamine 10 – a été utilisée pour cette étude. Une étude préliminaire de composites Polyamide 11/poudre de bambou a montré que l'introduction du renfort ne perturbait pas la structure physique de la matrice. De plus, l'optimisation des propriétés mécaniques s'effectue en l'absence d'agent de couplage.
Les composites fibres continues de bambou/PA mXD 10 qui sont également mis en œuvre sans agent de couplage, ont des modules de cisaillement supérieurs à ceux des composites synthétiques de référence fibre de verre/matrice phénolique, avec un gain de masse de l'ordre de 50%.

TITLE: Structure and physical properties of bio-based matrix/continuous natural fibers composites for aeronautic applications

ABSTRACT: The aim of this work is to propose fully bio–based composites for a potential application in the cabin interior, and compliant with the REACh regulations. The use of vegetable fibers as reinforcement into polymeric matrices is an encouraging way to decrease the environmental impact, end the weight as well. A new bio-based polyamide matrix, synthetized by Arkema – Polyamide meta-xylylene diamine 10 – was used in this work. A preliminary study on Polyamide 11/bamboo powder showed the introduction of the fillers did not modified the physical structure of the matrix. Moreover, the optimization of the mechanical properties occurs with no coupling agent.
The continuous bamboo fibers/PA mXD 10 composites, which were also processed without coupling agent, present shear moduli superior than the one of the synthetic reference glass fibers/phenolic, with a gain of weight about 50%.