



**HAL**  
open science

# Matériaux biosourcés multifonctionnels : durabilité des composites unidirectionnels à matrice recyclée renforcés par des fibres de lin

Lara Alam

► **To cite this version:**

Lara Alam. Matériaux biosourcés multifonctionnels : durabilité des composites unidirectionnels à matrice recyclée renforcés par des fibres de lin. Génie mécanique [physics.class-ph]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2022. Français. NNT : 2022UBFCK089 . tel-04095982

**HAL Id: tel-04095982**

**<https://theses.hal.science/tel-04095982>**

Submitted on 12 May 2023

**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.

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

Ecole doctorale n°37

SPIM : Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques

Doctorat de Mécanique et matériaux

Par

Mme. ALAM Lara

Matériaux biosourcés multifonctionnels : durabilité des composites unidirectionnels à matrice  
recyclée renforcée par des fibres de lin

Thèse présentée et soutenue à l'Université Gustave Eiffel - Champs-sur-Marne, le 6 décembre 2022.

Composition du Jury :

|                      |  |                        |
|----------------------|--|------------------------|
| PERRIN Didier        | Professeur – IMT Mines Alès                              | Président, Rapporteur  |
| POILANE Christophe   | Maître de conférences, HDR – Université Caen Normandie   | Rapporteur             |
| BOURMAUD Alain       | Ingénieur de Recherche, HDR – Université de Bretagne Sud | Examineur              |
| TAHLAITI Mahfoud     | Chargé de recherche – ICAM de Nantes                     | Examineur              |
| AIVAZZADEH Shahram   | Professeur des Universités – Université de Bourgogne     | Directeur de thèse     |
| SICOT Olivier        | Professeur des Universités – Université de Bourgogne     | Co-directeur de thèse  |
| VAN SCHOORS Laetitia | Directrice de Recherche – Université Gustave Eiffel      | Co-directrice de thèse |
| PIEZEL Benoît        | Maître de conférences – Université de Bourgogne          | Encadrant              |
| CATANIA Florian      | Chef de projet Développement & Recyclage – ADIVALOR      | Invité                 |



Cette thèse a été financée par :



Les travaux ont été réalisés au sein des laboratoires :

DRIVE à Nevers



CPDM à Champs-sur-Marne





# Remerciements

Je souhaite adresser mes sincères remerciements aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à l'évaluation de cette étude. Je remercie vivement Monsieur Didier PERRIN Professeur de l'IMT Mines Alès et Monsieur Christophe POILANE Maître de conférences à l'Université Caen Normandie pour le travail et le temps qu'ils ont consacré à la relecture du manuscrit et pour m'avoir transmis leurs remarques pertinentes en tant que rapporteurs. Je tiens à remercier également Monsieur Alain BOURMAUD Ingénieur de recherche à l'Université de Bretagne Sud et Monsieur Mahfoud TAHLAITI Chargé de recherche à l'ICAM de Nantes pour avoir examiné ce manuscrit. Je tiens également à remercier Monsieur Florian CATANIA pour l'ensemble de ses remarques en tant qu'invité.

Je voudrais ensuite remercier l'ensemble de mes encadrants pour les nombreux moments m'ayant été accordés tout au long de ce travail. Je tiens, tout d'abord, à remercier Monsieur Shahram AIVAZZADEH, directeur de cette thèse, pour son soutien exemplaire. Egalement, je remercie Monsieur Olivier SICOT, co-directeur de cette thèse, pour son implication et pour ses conseils donnés. Je tiens ensuite à remercier Madame Laetitia Van SCHOORS, co-directrice de cette thèse, pour ses conseils avisés ainsi que ses explications données sans relâche. Je tiens également à la remercier pour sa disponibilité et ses remarques m'ayant évitée bien des erreurs en termes d'interprétation et de rédaction. Enfin, je remercie Monsieur Benoît PIEZEL, encadrant de cette thèse, pour son implication et nos discussions constructives.

Je remercie toutes les équipes des deux laboratoires DRIVE et CPDM pour leurs contributions de près ou de loin à l'avancement de mes travaux de thèse. Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Régis DIDIER et Sandrine MOSCARDELLI. Je remercie profondément Martine Aimé pour sa bonne humeur et pour tous ses délicieux gâteaux.

Ne pouvant pas citer tous les doctorants et post-doctorants des deux laboratoires CPDM et DRIVE avec qui j'ai passé de nombreux bons moments, je vous adresse à tous un grand merci général pour la sympathie et la bonne humeur que vous avez su véhiculer tout au long de ces trois ans. Je remercie vivement Khouloud, Lucile, Marie, Janette, Agnès, Oussama, Heriberto et Anna Laura pour les bons moments partagés ensemble.

Je m'adresse enfin à ma petite famille en particulier mes trois sœurs Tonia-Maria, Christine et Maya, celles qui ont le plus cru en moi et qui m'ont donnée la force et le courage lorsque j'en avais besoin ainsi que mes parents qui m'ont soutenue jusqu'au dernier jour.



# Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction générale.....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre I Synthèse bibliographique.....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>Introduction .....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>1. Le mobilier urbain .....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>2. Les fibres de lin .....</b>  | <b>10</b> |
| 2.1 Structure et morphologie .....   | 11        |
| 2.2 Composition chimique.....  | 12        |
| 2.3 Propriétés mécaniques en traction de la fibre de lin.....                                    | 15        |
| <b>3. Le polypropylène.....</b>  | <b>17</b> |
| 3.1 Morphologie et Structure.....  | 17        |
| 3.2 Propriétés mécaniques du PP.....   | 19        |
| <b>4. Les composites PP/lin .....</b>  | <b>21</b> |
| 4.1 Procédé de mise en œuvre .....   | 21        |
| 4.2 Interface fibre/matrice .....  | 23        |
| 4.3 Comportement mécanique des composites PP /lin UD (unidirectionnels).....                     | 25        |
| <b>5. La durabilité des composites biosourcés .....</b>  | <b>27</b> |
| 5.1 Différents types de vieillissement.....  | 28        |
| 5.1.1 Vieillissement hydrolytique .....  | 28        |
| 5.1.2 Vieillissement photooxydatif .....   | 32        |
| 5.2 Conséquences de la photooxydation sur les propriétés multi-échelles des bio-composites ..... | 39        |
| 5.2.1 Conséquence à l'échelle moléculaire .....  | 39        |
| 5.2.2 Conséquence à l'échelle macromoléculaire .....   | 42        |
| 5.2.3 Conséquence à l'échelle microstructurale.....  | 43        |
| 5.2.4 Conséquence sur les propriétés mécaniques .....  | 45        |
| 5.2.5 Conséquence sur l'aspect visuel des composites .....                                       | 49        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Conclusion.....</b>   | <b>52</b> |
| <b>Chapitre II Matériaux et Méthodes de caractérisation .....</b>  | <b>55</b> |
| <b>1 Matériaux.....</b>  | <b>56</b> |
| 1.1 Fibres de lin .....  | 56        |
| 1.2 Matrice polypropylène vierge et recyclé .....  | 56        |
| 1.3 Elaboration des plaques de composite.....  | 58        |
| <b>2. Etudes de vieillissement .....</b>   | <b>61</b> |
| 2.1 Vieillissement naturel .....   | 61        |
| 2.2 Vieillissements accélérés .....  | 64        |
| <b>3. Méthodes de caractérisation multi-échelle.....</b>   | <b>69</b> |
| 3.2 Analyses physico-chimiques .....   | 69        |
| 3.2.1 Variation de la masse .....  | 69        |
| 3.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....   | 70        |
| 3.2.3 Chromatographie de Perméation sur Gel Haute Température (CPG-HT).....  | 71        |
| 3.2.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....  | 72        |
| 3.2.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....  | 74        |
| 3.2.6 Microscope numérique.....  | 74        |
| 3.2.7 Colorimétrie .....   | 74        |
| 3.3 Caractérisations mécaniques.....   | 75        |
| 3.3.1 Essais de traction.....  | 75        |
| 3.3.2 Essais de flexion trois points.....  | 77        |
| <b>Chapitre III Vieillissement photooxydatif accéléré des composites unidirectionnels en lin : Étude comparative entre une matrice en polypropylène recyclé et une matrice en polypropylène vierge .....</b> | <b>80</b> |
| <b>1 Variations des propriétés physico-chimiques des composites .....</b>  | <b>82</b> |
| 1.1 Evolution de la composition chimique des surfaces à l'échelle moléculaire .....  | 82        |
| 1.2 Evolution des caractéristiques à l'échelle macromoléculaire.....   | 87        |
| 1.3 Effet des vieillissements sur les évolutions microstructurales des composites .....  | 90        |
| 1.4 Effet sur la morphologie des surfaces.....   | 93        |
| <b>2 Effet des vieillissements sur les propriétés mécaniques en traction des composites .....</b>  | <b>96</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Conclusion.....</b>   | <b>101</b> |
| <b>Chapitre IV : Vieillissement accéléré de composites unidirectionnels à matrice recyclée et vierge : Comparaison entre le vieillissement photooxydatif sans et avec pulvérisation d'eau.....</b>                         | <b>104</b> |
| <b>1 Variations des propriétés physico-chimiques des composites .....</b>  | <b>105</b> |
| 1.1 Evolution de la composition chimique des surfaces à l'échelle moléculaire .....  | 105        |
| 1.2 Evolution des caractéristiques à l'échelle macromoléculaire .....  | 109        |
| 1.3 Effet des vieillissements sur les évolutions microstructurales des composites .....  | 112        |
| <b>2 Effet des vieillissements sur l'aspect des surfaces des composites .....</b>  | <b>114</b> |
| 2.1 Effet sur la morphologie des surfaces.....   | 114        |
| 2.2 Effet sur la variation de la couleur des surfaces .....  | 117        |
| <b>3 Effet des vieillissements sur les propriétés mécaniques des composites.....</b>   | <b>118</b> |
| 3.1 Variation des propriétés mécaniques en traction .....  | 118        |
| 3.2 Variation des propriétés mécaniques en flexion.....  | 125        |
| <b>4 Conclusion.....</b>   | <b>126</b> |
| <b>Chapitre V Vieillissement naturel de composites unidirectionnels de fibres de lin à matrice recyclée et vierge : Comparaison entre le vieillissement sous une partie ouverte, sous verre et sous verre opaque .....</b> | <b>130</b> |
| <b>1 Conditions météorologiques au cours du vieillissement naturel .....</b>   | <b>132</b> |
| <b>2 Conséquences du vieillissement naturel sur les propriétés physico-chimiques .....</b>   | <b>134</b> |
| 2.1 Conséquences sur la variation de la masse et de l'épaisseur des composites.....  | 134        |
| 2.2 Conséquences à l'échelle moléculaire : évolution de la composition chimique des surfaces exposées.....   | 137        |
| 2.3 Conséquences à l'échelle macromoléculaire : évolution de la masse moléculaire moyenne.....   | 142        |
| 2.4 Conséquences à l'échelle microstructurale : évolution de la cristallinité globale des composites .....   | 146        |
| 2.5 Conséquences sur la morphologie de la surface des composites.....  | 148        |
| <b>3 Conséquences du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques.....</b>   | <b>150</b> |
| 3.1 Conséquences sur les propriétés en traction .....  | 150        |
| 3.2 Conséquences sur les propriétés en flexion .....   | 160        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>4 Conclusion.....</b>  | <b>161</b> |
| <b>Chapitre VI : Corrélation entre le vieillissement accéléré et le vieillissement naturel ..</b> | <b>165</b> |
| <b>1 Introduction .....</b>   | <b>166</b> |
| <b>2 Méthode de corrélation .....</b>   | <b>166</b> |
| <b>3 Conclusion.....</b>  | <b>177</b> |
| <b>Conclusion générale et perspectives .....</b>  | <b>180</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>186</b> |
| <b>Liste des équations .....</b>  | <b>198</b> |
| <b>Liste des figures .....</b>  | <b>199</b> |
| <b>Liste des tableaux .....</b>   | <b>205</b> |



# Introduction générale

Le réchauffement climatique qui se fait de plus en plus sentir sur la planète et la prise de conscience environnementale croissante ont incité le développement et la recherche de nouveaux produits plus respectueux de l'environnement. Parmi ces produits figurent les matériaux composites bio-sourcés qui représentent aujourd'hui entre 10 et 15% du marché total européen [1]. Ces bio-composites constituent une alternative intéressante aux composites traditionnels à base de fibres synthétiques comme le carbone et le verre dans des divers secteurs tels que l'automobile, l'aéronautique, la construction et les loisirs [2]. Ces composites peuvent également constituer une solution innovante pour aménager les espaces urbains. Pour toutes ces applications, l'utilisation des fibres naturelles telles que le lin fait l'objet d'une attention particulière depuis plusieurs années. Outre leur caractère biodégradable et renouvelable, l'impact environnemental peut être optimisé en utilisant des fibres de lin produites localement en France, qui est le premier producteur mondial de fibres longues de lin [3].

L'utilisation de fibres naturelles pour renforcer le polypropylène (PP), l'un des thermoplastiques les plus utilisés, a été largement étudiée [4] [5] [6]. Cependant, l'utilisation intensive de polymères à base de pétrole pose un problème important d'accumulation de déchets dans la nature et dans les décharges. Sur les 8,3 milliards de tonnes de plastiques produites dans le monde entre 1950 et 2015, environ 6,3 milliards de tonnes sont devenues des déchets plastiques [7]. Afin de protéger l'environnement et d'augmenter la valeur des déchets, la consommation de plastiques vierges dans les matériaux composites peut être remplacée par des plastiques recyclés.

Les principaux défis dans le développement industriel de l'utilisation des composites renforcés de fibres naturelles sont le manque de connaissances sur leur durabilité et la limitation des études sur l'évolution de leurs propriétés mécaniques dans le temps. Sous l'effet combiné de différentes conditions environnementales telles que la température, l'humidité relative, l'oxygène et les rayonnements UV, les composites bio-sourcés sont susceptibles de se dégrader. L'une des voies de dégradation des structures composites renforcées de fibres naturelles à base d'une matrice de polypropylène est la photooxydation dans le cas des applications extérieures.

L'étude de la photooxydation des composites à fibres naturelles courtes a fait l'objet de nombreux travaux et recherches scientifiques [8] [9] [10]. Néanmoins, la production de pièces structurelles nécessite l'utilisation de fibres naturelles longues permettant un accroissement des propriétés mécaniques des composites. L'étude de la photooxydation des composites unidirectionnels (UD) renforcés par des fibres naturelles longues fait ainsi l'objet de ce travail.

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est d'étudier le vieillissement photooxydatif des composites unidirectionnels constitués d'une matrice de polypropylène vierge ou recyclé, renforcée par des fibres longues de lin. Ce travail consiste à apporter une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans la photooxydation qui peuvent être à l'origine de la variation des propriétés physico-chimiques et mécaniques de ces composites. L'étude du vieillissement s'appuie sur une caractérisation multi-échelle, de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique. De plus, cette thèse cherche à trouver si la substitution de la matrice vierge par une matrice recyclée permet d'avoir une résistance similaire au vieillissement photooxydatif.

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les composites aux fibres naturelles et leur vieillissement hygrothermique et photooxydatif. Ce chapitre présentera tout d'abord un bref historique du mobilier urbain, application envisagée dans le cadre de cette thèse. Ensuite, la structure et la composition chimique des fibres de lin ainsi que la structure et les propriétés mécaniques du polypropylène seront exposées. La section suivante décrit la technique de thermocompression pour la mise en œuvre des composites unidirectionnels à base de matrice polypropylène, en abordant l'avantage d'ajouter de l'anhydride maléique comme agent de couplage. Enfin, une dernière partie sera consacrée aux vieillissements hydrolytique et photooxydatif des composites à matrice polypropylène. Dans cette partie, l'accent sera mis sur les différents mécanismes du vieillissement, puis sur les répercussions de ces vieillissements de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique en passant par les échelles macromoléculaire et microstructurale. Cette partie traite en particulier le vieillissement photooxydatif des composites renforcés par des fibres courtes ou de la farine de bois, qui fait l'objet de la majorité des études déjà réalisées.
- Le deuxième chapitre est dédié à présenter les matériaux utilisés dans ce travail ainsi que la technique de thermocompression utilisée pour la fabrication des composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin. Les protocoles de vieillissements accélérés et du vieillissement naturel seront également décrits. Ensuite, les techniques expérimentales utilisées pour évaluer les conséquences du vieillissement photooxydatif aux différentes échelles seront présentées.

Les différents résultats obtenus dans le cadre de ce travail seront exposés en quatre chapitres. Les troisième, quatrième et cinquième chapitres ont pour but de présenter les conséquences des vieillissements accélérés et du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin pour mieux comprendre les phénomènes responsables des chutes des performances dans le

temps. De plus, pour évaluer les critères à prendre en compte lors du choix de PP recyclés, les variations de propriétés des composites à base de matrices recyclées sont comparées à celles des composites à matrice vierge.

- Les travaux rapportés dans le troisième chapitre ont pour but de comparer le vieillissement accéléré photooxydatif des composites unidirectionnels à matrice vierge et recyclé. L'influence de l'exposition continue aux rayons UV sur leurs propriétés mécaniques en traction et leurs propriétés physico-chimiques sera analysée selon une étude multi-échelle. Nous tenterons également de montrer l'impact de la variation de l'intensité d'irradiance sur la photooxydation des composites.
- Le quatrième chapitre permet d'examiner l'effet de l'ajout des cycles de pulvérisation d'eau sur le vieillissement photooxydatif accéléré des composites renforcés par des fibres de lin. Une étude multi-échelle sera menée pour comprendre le rôle joué par l'eau pendant le vieillissement photooxydatif et son influence sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques en traction et flexion des composites à matrice vierge et recyclée.
- Le cinquième chapitre s'attachera à étudier le vieillissement naturel des composites à matrice vierge et recyclé. L'objectif de ce chapitre est de suivre l'évolution des propriétés mécaniques et physico-chimiques des composites dans des conditions réelles d'exposition. Un découplage de facteurs climatiques tels que la température, l'humidité relative, l'eau de pluie et la lumière solaire sera réalisé pour mieux comprendre la contribution de chaque facteur dans le mécanisme du vieillissement photooxydatif.
- Enfin, le sixième chapitre sera consacré à la corrélation des deux types de vieillissement accéléré et naturel. Cette corrélation se basera sur le calcul de facteurs d'accélération en se basant sur la loi d'Arrhenius.



# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique**

### Introduction

Aujourd'hui plus que jamais, de nombreux secteurs de l'ingénierie se tournent vers les matériaux composites à base de fibres naturelles en raison des défis posés par les produits pétroliers et de la nécessité de trouver des solutions renouvelables. En 2016, le marché global des composites de fibres naturelles était évalué à 4,46 milliards USD [11]. Ce marché devrait enregistrer un taux de croissance annuel moyen de 11,8% de 2016 à 2024 [11]. Les biocomposites constituent une alternative intéressante aux composites traditionnels à base de fibres synthétiques comme le carbone, l'aramide et le verre dans des divers secteurs de l'ingénierie [12] (Figure I. 1).

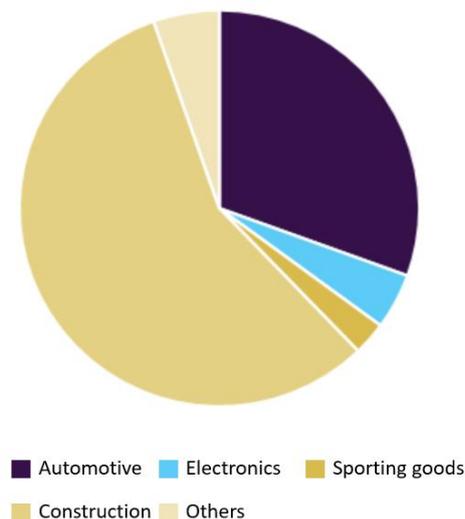


Figure I. 1 La répartition des revenus du marché mondial des biocomposites par application pour l'année 2016 [11]

L'utilisation des fibres végétales provenant de ressources renouvelables présentent plusieurs avantages du fait de leur biodégradabilité, de leur faible densité, de leur faible coût et de leur faible consommation d'énergie. En effet, leur production est six fois moins énergivore que la fabrication des fibres de verre [13] et douze fois moins que celle des fibres de carbone [14]. Les fibres naturelles souvent utilisées comme renfort pour les composites sont les fibres de jute, de coco, de sisal, de chanvre, de kénaf et de lin [15]. À la fin de 2018, la fibre de lin était après le coton la fibre naturelle la plus consommée dans le monde (Figure I. 2) [16]. Ces fibres sont principalement utilisées dans les applications textiles (83%). Leur deuxième utilisation la plus fréquente est celle des composites ; elle représente 6% [15].

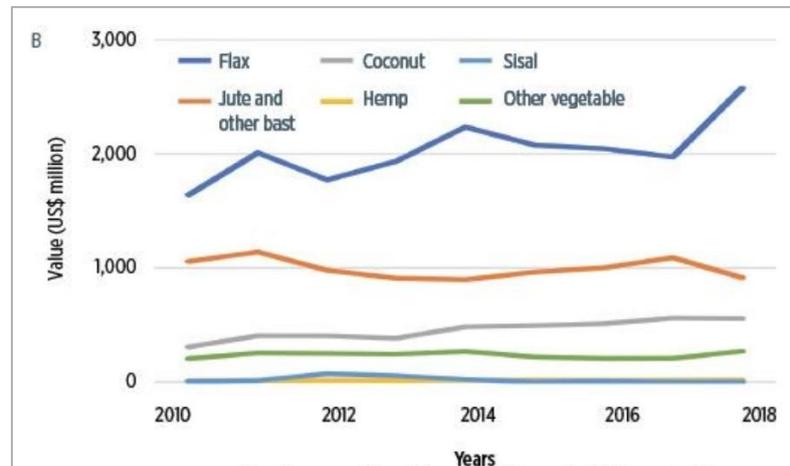


Figure I. 2 Consommation mondiale de fibres végétales (sans prendre en considération le coton) [16]

Généralement les fibres de lin possèdent une variabilité de propriétés mécaniques, chimiques et physiques beaucoup plus grande que les fibres synthétiques produites commercialement [17]. Cette dispersion des propriétés est la conséquence de nombreux facteurs, notamment l'environnement (qualité du sol, pluie, température, etc.), la maturité de la plante à la récolte, la méthode de rouissage et la composition chimique [18] [19]. De plus, leur nature hydrophile et le manque de réglementation spécifique associée à cette fibre empêchent leur utilisation dans certaines industries comme l'aérospatial.

Récemment, les fibres de lin ont été utilisées dans le mobilier urbain, une nouvelle application qui fait l'objet de cette étude. Cette utilisation de matériaux composites bio-sourcés présente une solution innovante pour aménager les espaces urbains dans le respect des principes de l'économie circulaire et du développement durable.

Ce chapitre bibliographique est divisé en cinq parties. Dans la première, un bref historique du mobilier urbain sera présenté. Ensuite, la deuxième partie portera sur les fibres de lin, leur structure, leur composition chimique et leurs propriétés mécaniques en traction. La troisième partie sera consacrée au polypropylène. Dans la quatrième partie, nous nous intéresserons aux propriétés mécaniques des composites à base de polypropylène et de fibres de lin unidirectionnelles. Enfin, la cinquième partie sera consacrée à la durabilité des composites renforcés de fibres naturelles. Dans cette dernière partie, les différents types de vieillissement ainsi que leur influence sur les propriétés multi-échelles des bio-composites seront présentés.

### 1. Le mobilier urbain

Au XIX<sup>e</sup> siècle, la révolution industrielle a profondément changé l'aménagement des villes françaises. Il est devenu essentiel de trouver un moyen d'organiser les espaces urbains. L'installation de mobiliers urbains simples dans la ville de Paris a commencé avec l'urbanisme haussmannien [20]. C'est au début des années 1960 que l'expression de « mobilier urbain » est apparue, traduisant une volonté d'harmoniser les objets trouvés dans l'espace public [20]. Ces meubles sont conçus pour assurer le confort, la sécurité et la sociabilité aux citoyens tout en améliorant la qualité de vie. Le mobilier urbain recouvre, à titre d'exemple, les édicules d'accès au métro, les aubettes (abris bus, abris vélos), les mobiliers de repos (tables, sièges, bancs...), les équipements d'éclairage, les panneaux de signalisation, les jeux pour enfants, les poubelles...



Figure I. 3 Mobiliers urbains : (a) Réverbère (b) Édicule d'accès au métro (c) Abri bus

Du fait de leur implantation à l'extérieur, le choix du matériau pour la construction de mobiliers urbains doit prendre en compte les contraintes climatiques (la lumière du soleil, l'humidité, la température, l'eau de pluie, le vent...) et leur usage plus ou moins intensif. De plus, les caractéristiques physiques et mécaniques du matériau ainsi que sa qualité d'aspect et sa pérennité doivent être prises en considération. Un matériau adapté peut prolonger la durée de vie du mobilier urbain et réduire le besoin de maintenance ou de remplacement coûteux. Les matériaux les plus utilisés sont l'acier et le bois ; d'autres possibilités sont la pierre, le béton, le plastique recyclé et divers autres matériaux. En fait, il n'y a pas de matériau préféré ; en effet, chaque matériau présente certains inconvénients. Le bois, par exemple, sèche plus lentement que le métal après la pluie. En plus, il nécessite un entretien et il peut être brûlé, cassé ou vandalisé plus que le métal [21]. Dans le même esprit, le béton et la pierre ne sèchent pas bien après la pluie et il est difficile de les nettoyer. Avec la chaleur, certains métaux se chauffent

rapidement, ils ne sont donc pas adaptés aux régions sujettes aux fortes températures. L'idéal est alors de trouver un compromis entre qualités techniques, le prix, le confort et l'esthétisme [21].

Pour relever les défis du changement climatique et de la protection de l'environnement, la ville durable est devenue un enjeu majeur. L'objectif ultime de cette ville est de parvenir à un développement optimal avec une consommation minimale de ressources, un faible impact environnemental, permettant également d'améliorer les conditions de vie des habitants. En particulier, le mobilier urbain doit s'adapter à l'évolution et aux exigences de cette ville durable. Le développement de structures urbaines en composites renforcés par des fibres végétales à base de matrice recyclée constitue une solution innovante pour aménager les espaces urbains.

Récemment, l'entreprise française Mecerle Composites a développé de nouveaux matériaux pour le marché du mobilier urbain. Elle a conçu les premiers toits à base de fibres de lin pour les 550 colonnes Morris installées par JCDecaux à Paris (Figure I. 4 (a)). Le dôme de ces colonnes est composé de 23 parties différentes, dont 14 en matériaux composites renforcés par un mat de fibres de lin [22]. Par ailleurs, des panneaux flexibles constitués de 70 à 90 % en masse de fibres de paille et 30 à 10% en masse d'un élastomère thermoplastique ont été utilisés pour la fabrication d'un meuble bio-composite exposé dans le foyer de la Faculté d'architecture de Stuttgart à Hanovre (Figure I. 4 (b)) [23]. En 2018, un pavillon BioMat a été construit sur le campus de l'Université de Stuttgart. Il s'agit d'un matériau bio-composite fabriqué à partir de fibres naturelles issues de la production agricole (Figure I. 4 (c)) [24].

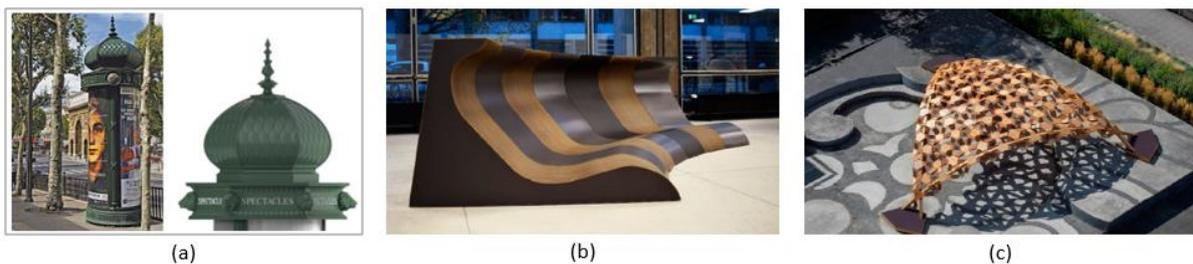


Figure I. 4 (a) Colonne Morris et son dôme en composites fibres de lin [22], (b) Meuble bio-composite exposé dans le foyer de la Faculté d'architecture de Stuttgart à Hanovre [23], (c) Pavillon BioMat construit sur le campus de l'Université de Stuttgart [24]

### 2. Les fibres de lin

Le lin est considéré comme le plus vieux textile du monde. Découverte en Géorgie il y a plus de 36 000 ans, sa culture s'est développée dans toute l'Asie et jusqu'en Egypte, puis en Europe. Actuellement, la production de fibres de lin représente 0,4% de la production mondiale totale de fibres naturelles (végétales et synthétiques) [25]. En effet, la capacité du marché mondial de ces fibres peut être évaluée à environ 400 000 tonnes par an [25]. Avec 100 000 hectares cultivés, la France est le premier producteur mondial de fibres de lin [26]. La Normandie assure à elle seule 50% de la production mondiale de fibres de lin de qualité [27].

Le lin (*Linum usitatissimum*) prend l'aspect d'une tige unique, sa fleur est de couleur bleue-violette et parfois blanche selon les variétés [3] (Figure I. 5). Généralement, il est cultivé dans des zones où la température quotidienne reste inférieure à 30 °C [28]. Le cycle de développement de lin est court, environ 100 jours ; il est planté de mars à avril pour une récolte de mi-juillet à août. Le processus d'extraction et de séparation des fibres de lin commence juste après sa récolte par l'étape de rouissage et se termine par le peignage [6]. L'utilisation des fibres de lin dans diverses applications telles que le bâtiment, l'automobile, l'aéronautique et les loisirs a été largement étudiée car elles sont disponibles à un niveau industriel. De plus, ces fibres associent faible coût, légèreté, résistance et rigidité spécifiques élevées, et faible impact environnemental.



Figure I. 5 Lin en fleur

La structure de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique, la composition chimique et les propriétés mécaniques seront détaillées dans la suite.

## 2.1 Structure et morphologie

Le lin peut être décrit comme une structure composite de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique (Figure I. 6). La longueur d'une tige de lin est d'environ 80 cm à 120 cm [29] [18] pour un diamètre de 1 à 3 mm [30]. Sa section transversale révèle des couches concentriques protégeant la plante des agressions extérieures. À une plus petite échelle, les faisceaux de fibres (Figure I. 6 (B)) ont pour rôle de conférer à la plante une bonne rigidité vis-à-vis des contraintes environnementales (vents, orages). Chaque tige renferme 30 à 40 faisceaux qui sont constitués de 10 à 40 fibres unitaires [18] [31] collées les unes aux autres par un ciment pectique qui est un mélange de différents polysaccharides amorphes ; la séparation partielle de ces faisceaux permet d'obtenir ce qu'on appelle des fibres techniques.

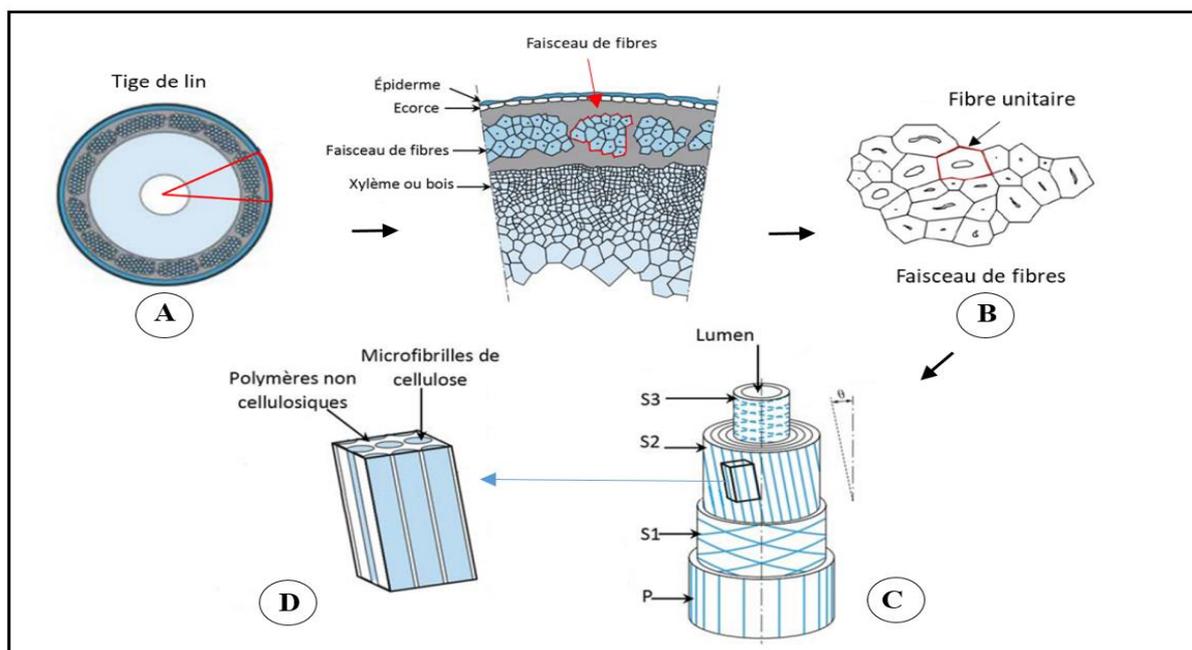


Figure I. 6 Structure multi-échelle d'une fibre unitaire : (A) tige, (B) Faisceau de fibres, (C) Fibre élémentaire, (D) Paroi S2 [30]

A l'échelle microscopique, une fibre de lin élémentaire a une longueur de 10-80 mm [29][32]. Sa section comportant une partie centrale creuse appelée le lumen a un diamètre qui varie entre 10 et 40 micromètre [19]. Le lumen représente 1,5% de la section transversale de la fibre [32] et aide à la diffusion de l'eau. Les fibres de lin peuvent être décrites comme l'association concentrique de deux types de parois cellulaires : la paroi cellulaire primaire et secondaire (Figure I. 6 (C)). La première est relativement mince d'environ 0,2  $\mu\text{m}$  [18] et se compose de pectines, de lignine, de cellulose, de cires et de graisses. Elle est suffisamment flexible pour permettre une expansion de la paroi pendant la croissance [33] et en plus, elle assure la cohésion intercellulaire dans un faisceau de fibres. La deuxième partie représente environ 80% de la section de la fibre et est composée de trois couches : S1 (épaisseur de 0,5–2  $\mu\text{m}$ ), S2 (épaisseur de 5–10  $\mu\text{m}$ ) et S3 (épaisseur de 0,5–1  $\mu\text{m}$ ) [33] qui assurent le renforcement de la structure de la plante. La couche S2 qui a une structure en hélice, conditionne les propriétés mécaniques de la fibre due à sa haute concentration de cellulose (70%). Dans chacune de ces couches, les microfibrilles de cellulose sont noyées dans une matrice de polysaccharide amorphe composée principalement de pectines et d'hémicellulose [34]. Au sein de la paroi primaire, les microfibrilles de cellulose sont orientées aléatoirement, alors qu'au niveau de la couche S2 elles forment un angle de  $10^\circ$  avec l'axe de la fibre [4] [35]. Souvent, les angles microfibrillaires influencent les propriétés mécaniques des fibres. Un angle petit augmente la résistance et la rigidité dans le sens de la fibre, tandis qu'un angle grand augmente leur ductilité [30] [13].

### 2.2 Composition chimique

Les principaux constituants des fibres de lin sont la cellulose, les hémicelluloses, les lignines et les pectines. La composition typique des fibres de lin rapportée par plusieurs auteurs est : 62-72 % de cellulose , 18,6-20,6 % d'hémicellulose, 2-5 % de lignine, 2,3% de pectine, 1,5% de cires et 8-12 % d'eau [18] [36] [37] [38]. Cependant, la variation des proportions de ces constituants est fortement influencée par la variété de la plante, par des spécificités agricoles telles que la qualité du sol, les conditions climatiques, le niveau de maturité de la plante et la qualité du processus de rouissage [18] [31]. Pour avoir une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation, il est nécessaire de comprendre le rôle de chaque constituant sur les propriétés de ces fibres (Figure I. 7).

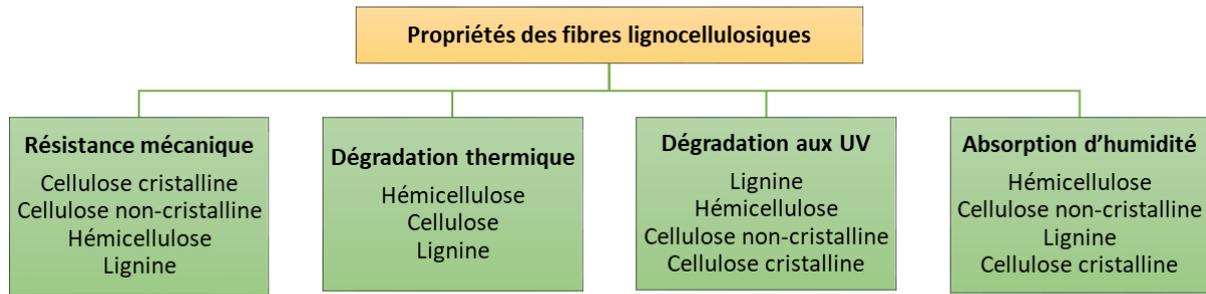


Figure I. 7 Constituants de la paroi cellulaire responsables des propriétés lignocellulosiques par ordre d'importance [8]

### 2.2.1 Cellulose

La cellulose est le constituant organique qui apporte une résistance mécanique à la fibre. Elle est définie comme un polymère linéaire qui se compose de monomères d'anhydroglucose unis par des liaisons  $\beta$ -1,4 glucosidiques [38]. La cellulose est un polysaccharide semi-cristallin  $(C_6H_{10}O_5)_n$  avec une grande quantité de groupes hydroxyles, conférant un caractère hydrophile à la fibre naturelle. La cellulose a un taux de cristallinité compris entre 60 et 80 % [39] [40]. Son module élastique est d'environ 137 GPa [41]. La cellulose résiste aux solutions fortement alcalines et aux agents oxydants mais elle est facilement hydrolysée par les solutions acides.

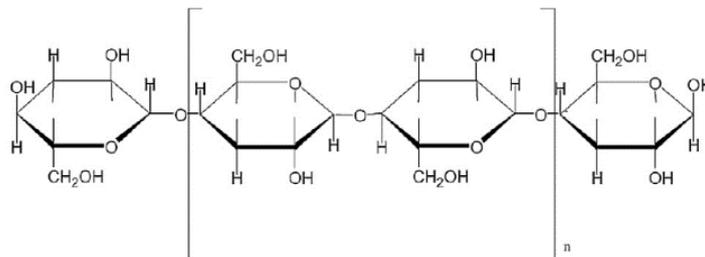


Figure I. 8 Structure chimique de la cellulose [38]

### 2.2.2 Hémicellulose

Les hémicelluloses sont des polysaccharides ramifiés, totalement amorphes et qui ont un poids moléculaire nettement inférieur à celui de la cellulose [38]. En raison de leur structure contenant de nombreux groupes hydroxyles, les hémicelluloses sont très hydrophiles et partiellement

solubles dans l'eau. Ils peuvent être facilement hydrolysés par des acides et des bases dilués. Ces hémicelluloses sont fortement liées aux fibrilles de cellulose par des liaisons d'hydrogène, constituant ainsi l'interphase entre la lamelle mitoyenne, principalement constituée de pectine, et les microfibrilles de cellulose. L'humidité relative affecte significativement le module d'élasticité des hémicelluloses. Dans une atmosphère sèche à une température de 105°C pendant une durée de 72 h, ce module est de 8 GPa et passe à 0,01 GPa en approchant de 100% HR [42].

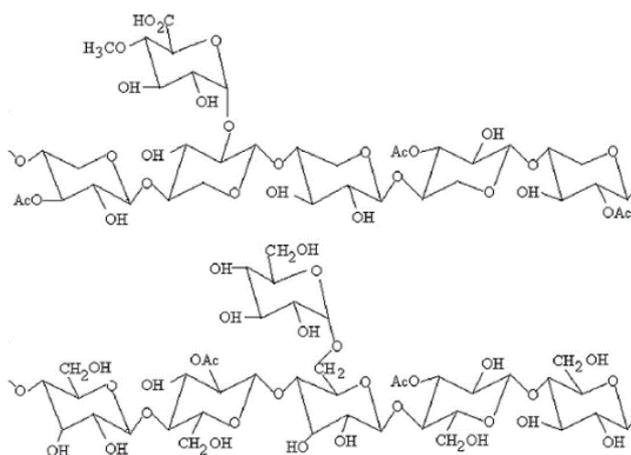


Figure I. 9 Structure chimique de l'hémicellulose [38]

### 2.2.3 Lignine

Les lignines sont des polyphénols tridimensionnels amorphes constitués de phénylpropane. Les unités primaires (les monolignols) constituant la lignine sont : l'alcool coniférylique (G), l'alcool sinapylique (S) et l'alcool para-coumarylique (H) [38]. Ces groupes phénoliques ont une structure chimique similaire aux antioxydants primaires les plus couramment utilisés pour les polymères produits par les industries chimiques. Une concentration élevée du rapport S/G indique que la lignine peut être utilisée comme antioxydant primaire [43]. Pour les fibres de lin, ce rapport S/G est de l'ordre 0,1, bien inférieur à celui des autres fibres libériennes (kenaf S/G = 5,4 et Jute S/G = 2,0) [44]. Les lignines ont un poids moléculaire élevé leur permettant d'apporter la rigidité à la plante avec un module d'élasticité de 2-4 GPa. De plus, les lignines sont hydrophobes et se photooxydent facilement sous rayonnement UV [13].

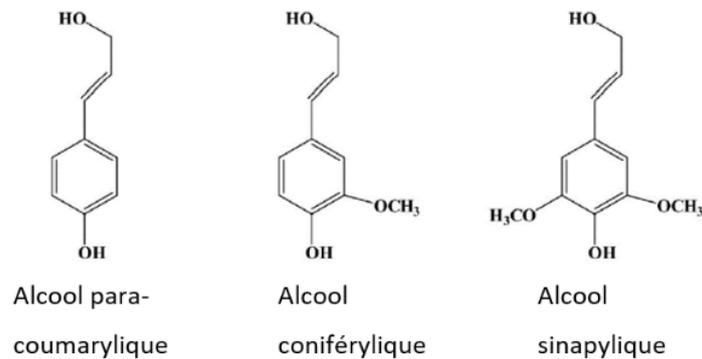


Figure I. 10 Structure chimique de la lignine [38]

### 2.2.4 Pectine

Les pectines sont des polymères de polysaccharides acides. Selon leur emplacement dans la fibre, les pectines ont deux rôles différents [30]. En paroi primaire, les larges macromolécules assurent la cohésion entre les cellules. Cependant, en paroi secondaire, elles représentent l'assemblage de sucres élémentaires qui collent les microfibrilles de cellulose à la matrice formée par les hémicelluloses, considérées comme un ciment intercellulaire. Les pectines commencent à se dégrader aux alentours de 180°C [33].

### 2.3 Propriétés mécaniques en traction de la fibre de lin

Une comparaison des propriétés physico-mécaniques du lin, du chanvre, du jute, du sisal et de la fibre de verre est donnée dans le [Tableau I. 1](#). Cette différence entre leurs propriétés mécaniques est expliquée par leur microstructure et leur composition chimique différentes [45]. Parmi ces fibres végétales, les fibres de lin possèdent des propriétés spécifiques élevées pouvant concurrencer le verre dans les composite à matrice organique.

Tableau I. 1 Propriétés mécaniques des fibres naturelles et la fibre de verre E

| Fibre   | Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) | Résistance à la traction (MPa) | Résistance spécifique à la traction ( $\sigma/\rho$ ) | Module d'élasticité (GPa) | Module spécifique d'élasticité (E/ $\rho$ ) | Déformation (%) | Référence |
|---------|--------------------------------------|--------------------------------|---|---------------------------|---|-----------------|-----------|
| Verre E | 2,5-2,6                              | 2000-3500                      | 800-1400  | 70-76                     | 29  | 1,8-4,8         | [9] [10]  |
| Lin     | 1,5                                  | 345-1830                       | 230-1220  | 27-80                     | 18-53                                       | 1,2-3,2         | [46]      |
| Chanvre | 1,5                                  | 550-1110                       | 370-740   | 58-70                     | 39-47                                       | 1,6             | [46]      |
| Jute    | 1,3-1,5                              | 393-800                        | 300-610   | 15-55                     | 7,1-39                                      | 1,5-1,8         | [46]      |
| Sisal   | 1,3-1,5                              | 507-855                        | 362-610   | 9,4-28                    | 6,7-20                                      | 2,0-2,5         | [46]      |

Dans la littérature sur les fibres de lin, la majorité des études s'intéresse au comportement en traction [19] [47] [27] en raison de la difficulté de mettre en place les autres essais (flexion, compression) [4]. Il est connu que la fibre de lin présente un comportement viscoélastique [45]. La courbe typique contrainte-déformation en traction de la fibre de lin est donnée à la Figure I. 11. Elle est formée par deux sections linéaires séparées par une partie non-linéaire.

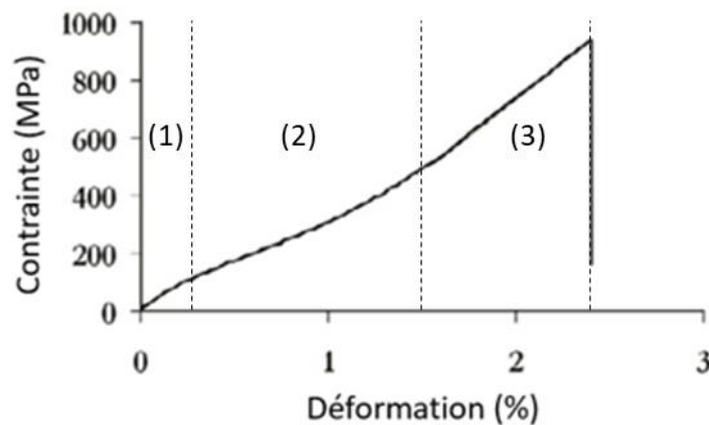


Figure I. 11 Courbe contrainte-déformation en traction d'une fibre de lin élémentaire [47]

Charlet *et al.* [47] ont distingué ces trois parties :

- (1) une première partie linéaire (contrainte de 0% à 0,3%) : la déformation est associée à une mise sous tension de l'ensemble des parois de la fibre.

- (2) une deuxième partie non linéaire (0,3-1,5%) : le comportement non linéaire est associé à une déformation élasto-visco-plastique de la fibre, en particulier de la paroi cellulaire la plus épaisse (S2). Ce type de réponse de déformation est en partie lié à l'alignement des microfibrilles cellulosiques avec l'axe de traction ce qui conduit au réarrangement des parties amorphes de la paroi principalement constituées de pectine et d'hémicelluloses [31] [47] [48].
- (3) la dernière partie linéaire à partir de 1,5% de déformation et jusqu'à la rupture finale de la fibre est causée par son délaminage et l'apparition de fissures.

### 3. Le polypropylène

Les thermoplastiques sont largement utilisés comme matrice de matériaux composites. Ces polymères sont susceptibles d'être fondus par apport d'énergie thermique et solidifiés par refroidissement. Ils présentent donc la particularité d'être recyclables [46]. Le polypropylène (PP), qui constitue 25% de la part de marché des matrices thermoplastiques, est parmi les thermoplastiques les plus utilisés [37] [18].

De nos jours, plus de 6,3 milliards de tonnes de déchets plastiques ont été produites dans le monde, dont environ 9% ont été recyclées et environ 79% ont été accumulées dans la nature et les décharges [7]. Cette augmentation de production des déchets s'accompagne d'une prise de conscience environnementale croissante qui tente qui tente de trouver des stratégies d'élimination des déchets. Des analyses [49] ont montré que le recyclage mécanique des déchets est la méthode la plus durable sur le plan environnemental par rapport à l'incinération et à la mise en décharge. Par conséquent, il est nécessaire d'augmenter le taux de recyclage des polymères.

Dans ce qui suit, la morphologie, la structure et les propriétés mécaniques du polypropylène vierge et recyclé seront détaillées.

#### 3.1 Morphologie et Structure

Le polypropylène (PP) de formule chimique  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$  est un polymère linéaire qui appartient à la famille des polyoléfines. Il est préparé par polymérisation du propylène  $\text{C}_3\text{H}_6$  en présence d'un catalyseur sous une chaleur et une pression contrôlées. Le polypropylène isostatique iPP est la forme commerciale la plus courante et possède un degré élevé de cristallinité d'autour 70 et 80%.

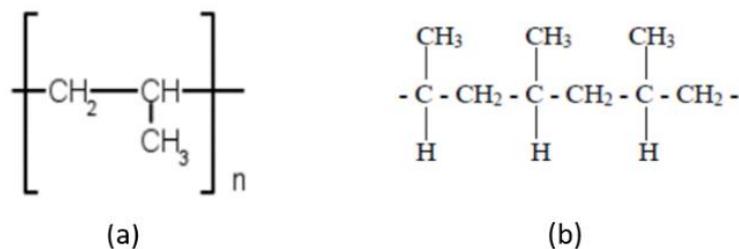


Figure I. 12 (a) Polymère de polypropylène (b) Structure chimique du polypropylène isotactique

### Structure cristalline

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin avec une phase cristalline ordonnée et une phase amorphe désordonnée. Sa microstructure est essentiellement composée de cristallites lamellaires noyées dans une matrice de macromolécules amorphes qui sont partiellement liées aux cristallites et agissent comme des molécules de liaison [50]. L'épaisseur des lamelles cristallines  $L_c$  des polypropylènes vierges est de 20 à 500 Å [51]. Cette épaisseur dépend de la température de cristallisation et de la vitesse de refroidissement. Entre ces lamelles s'intercale la phase amorphe d'épaisseur 100 à 300 Å (Figure I. 13). Ces lamelles cristallines et amorphes sont reliées entre elles par des molécules de liaison qui résultent d'irrégularités dans la chaîne polymère. Les lamelles croissent dans une direction radiale formant des sphérolites [51].

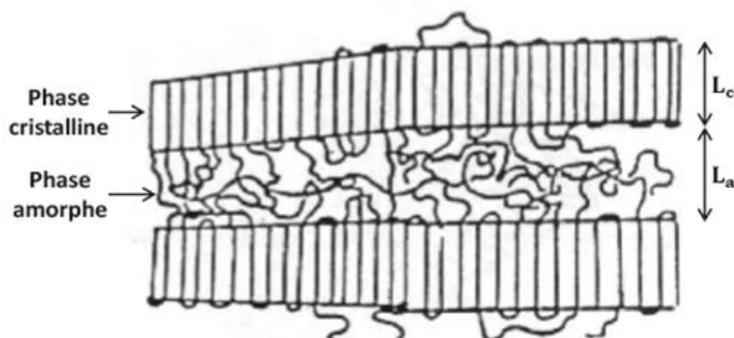


Figure I. 13 Structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin [52]

Pour le polypropylène recyclé, la microstructure est différente, car il peut avoir subi lors de sa première vie des dégradations notamment oxydatives. Lorsqu'il est recyclé et remis en forme, sa cristallinité dépend non seulement des conditions de refroidissement, mais également des changements moléculaires survenus lors sa première vie [53]. Les dégradations liées à la

thermoxydation ou la photooxydation peuvent entraîner des coupures de chaînes, et la formation de chaînes courtes mobiles. Ces chaînes peuvent cristalliser par recuit ou chimicristallisation, ce qui se traduit par une augmentation du taux de cristallinité.

Pour simuler les étapes de recyclage du polypropylène, les auteurs soumettent souvent le PP vierge à plusieurs cycles d'injection ou d'extrusion. En général, lors du recyclage, les macromolécules du PP sont soumises à des températures élevées et à un cisaillement intensif qui favorisent les mécanismes de dégradation thermique, mécanique, oxydative ou des combinaisons de ces mécanismes affectant ainsi les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PP. Aurrekoetxea *et al.* [54] ont étudié l'effet du recyclage sur un iPP injecté dix fois. Ils ont montré que lors du recyclage, il n'y avait pas de formation de produits d'oxydation. Ceci est probablement attribué à l'absence d'oxygène dans le polymère fondu. De plus, ces auteurs ont indiqué que le principal effet du recyclage était l'augmentation de la fluidité à l'état fondu [55]. En effet, pendant le processus d'extrusion, les contraintes de cisaillement élevées peuvent contribuer à une réduction de la longueur des chaînes macromoléculaires. Cette diminution des enchevêtrements et des interactions intermoléculaires augmente ainsi la mobilité des chaînes de polymère. Par conséquent, la fluidité du polymère recyclé augmente [56]. En plus, l'iPP recyclé présente une cinétique de cristallisation et une cristallinité plus élevées que celles mesurées pour l'iPP vierge, selon les auteurs. Cette cinétique de cristallisation a été déterminée par le temps nécessaire pour que le polypropylène atteigne 50% de sa cristallinité finale. Pour l'iPP recyclé, ce temps est de 40% inférieur par rapport à celui de l'iPP vierge. À mesure que la masse moléculaire diminue, la mobilité des chaînes augmente et la cristallisation se produit plus rapidement. Egalement, la capacité de réarrangement des chaînes augmente et entraîne une augmentation de la taille des cristaux donc de la température de fusion. Contrairement à Aurrekoetxea *et al.* [54], Gahri *et al.* [57] ont montré que la cristallinité du PP diminue de 24% après cinq cycles d'extrusion. Najafi *et al.* [58] ont également déterminé, pour le PP extrudé deux fois, une réduction du taux de cristallinité de 8%. Aucun produit carbonyle n'a été observé par spectroscopie IRTF pour le PP recyclé, ce qui prouve qu'il n'y a pas de réaction d'oxydation lors de l'extrusion. Par conséquent, pour ces auteurs, le processus de ré-extrusion n'a fait que réduire la masse moléculaire en raison des coupures de chaîne liées à des fortes contraintes exercées pendant l'extrusion.

### 3.2 Propriétés mécaniques du PP

Le comportement macroscopique en traction uniaxiale des polymères semi-cristallins est présenté à la [Figure I. 14](#). Ce comportement est lié à la microstructure de ces polymères. La courbe contrainte-déformation présente trois domaines de déformation avant rupture :

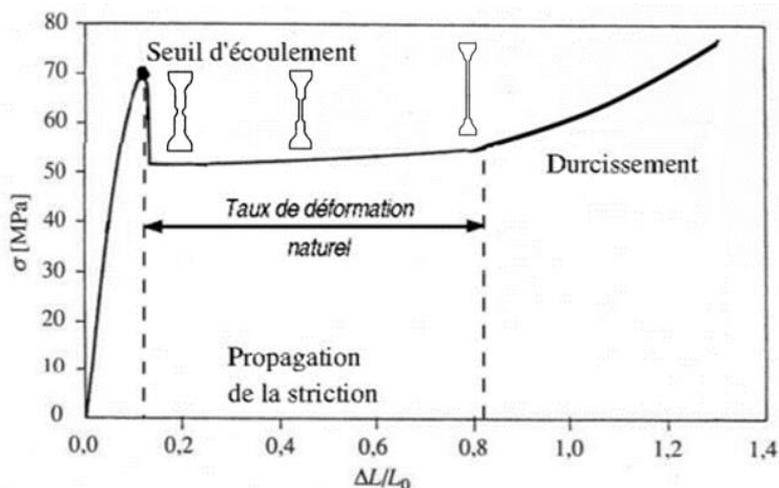


Figure I. 14 Courbe de traction typique d'un polymère semi-cristallin [59]

- La zone élastique linéaire. Dans cette zone, la déformation est réversible. Comme le module de la phase amorphe est inférieur à celui de la phase cristalline, la déformation se produit principalement dans la phase amorphe interlamellaire caoutchoutique, générant la séparation des lamelles et le cisaillement interlamellaire [60]. Par conséquent, le module élastique du polymère serait lié à la quantité relative de cette phase amorphe, donc au taux de cristallinité du matériau. Bédoui *et al.* [61] ont indiqué qu'une augmentation de ce taux contribue à l'augmentation du module macroscopique du PP.

- Plateau d'écoulement plastique : cette phase s'accompagne de l'apparition d'une striction qui se propage le long de l'éprouvette. La déformation plastique des cristaux se produit, comme le glissement cristallographique en plus de la fragmentation des lamelles [60].

- Durcissement : cette phase démarre lorsque la striction s'est propagée sur la totalité de l'éprouvette. Dans cette phase, la déformation redevient homogène et la morphologie est fibrillaire.

Les propriétés mécaniques en traction de PP sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau I. 2 Propriétés mécaniques du polypropylène (PP) [18]

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| <b>Résistance à la traction (MPa)</b> | 26-41,4   |
| <b>Module d'élasticité (GPa)</b>      | 0,95-1,77 |
| <b>Allongement à la rupture (%)</b>   | 15-700    |

Concernant le PP recyclé, plusieurs auteurs ont trouvé une diminution de la déformation à rupture [55] [54] et de la résistance aux chocs [57] [58] par rapport au PP vierge. Cette

diminution est liée à un taux de cristallinité plus élevé et à la réduction des masses molaires moyennes. De plus, la diminution serait plus importante avec l'augmentation du nombre de cycle de recyclage du PP vierge. Ghahri *et al.* [57] ont montré une diminution du module et de la résistance à la flexion du PP recyclé de 46% et 65% respectivement, suite à cinq cycles d'extrusions du PP vierge. Par contre, Najafi *et al.* [58] ont indiqué une augmentation du module de flexion de 43% après deux extrusions du PP vierge, liée à la diminution de la masse moléculaire du PP avec l'extrusion.

Après avoir présenté les propriétés et les caractéristiques des fibres de lin et la matrice polypropylène, la partie suivante aborde les composites PP/lin.

### **4. Les composites PP/lin**

Un matériau composite est défini comme un assemblage de deux matériaux ou plus non miscibles [30]. Il est essentiellement composé de deux phases : le renfort (les fibres) et la matrice. Les fibres confèrent la résistance et la rigidité au composite alors que la matrice leur transmet, à travers l'interface fibre/matrice, les charges auxquelles est soumis le matériau. De plus, cette matrice les protège des agressions extérieures [62].

Récemment, les composites bio-sourcés thermoplastiques à fibres longues ont suscité un intérêt car ils présentent de bonnes performances mécaniques et structurales [4] [63]. Ces composites peuvent être fabriqués sous forme de stratifié résultant de la superposition des plis de fibres naturelles et de matrice. La section suivante présentera la mise en œuvre et les propriétés mécaniques des composites stratifiés PP à base de fibres de lin unidirectionnelles.

#### **4.1 Procédé de mise en œuvre**

Les techniques de mise en œuvre des bio-composites sont celles couramment utilisées pour la fabrication des composites à renforts classiques telles que les fibres de verre, de carbone... [37]. Le comportement thermique des fibres végétales impose souvent le choix de la matrice et par conséquent la technique utilisée. Van de Velde et Baetens [64] ont montré par l'analyse thermogravimétrique que la dégradation des pectines de fibres de lin se fait à 180°C et celle de la cellulose et des hémicelluloses commence à partir de 230°C. Des valeurs proches ont été trouvées par Thuault *et al.* [65]. Pour limiter la dégradation de ces fibres, les thermoplastiques qui peuvent être utilisés doivent avoir une température de fusion qui ne dépasse pas 180-200°C.

C'est pourquoi le PP dont la température de fusion est autour de 160-165°C [51] fait partie des polymères thermoplastiques utilisés dans les bio-composites [18].

Une variété de techniques de fabrication a été utilisée pour produire les composites à matrice thermoplastique, telles que le moulage par compression, la pultrusion, le moulage par injection, l'extrusion...[18]. Pour obtenir une distribution aléatoire des fibres courtes au sein du composite, ces deux dernières techniques sont les plus souvent utilisées. De plus, lors du choix d'une technique, la géométrie des fibres doit être prise en compte. Dans la littérature, la plupart des études menées sur les composites PP/lin ont utilisé des fibres de lin courtes [66] [67] [68], tissées [69] ou bien non tissées [70] [6]. Cependant, peu des travaux ont traité les composites PP à fibres longues [71] [72] qui permettent d'avoir des matériaux présentant de bonnes résistances mécaniques pour des applications structurelles.

La thermocompression, procédé utilisé dans cette étude, est une technique très courante en raison de sa reproductibilité élevée et de son faible temps de cycle [73]. Ce mode de mise en œuvre permet la réalisation de stratifiés à fibres longues en intercalant la matrice et les fibres dans un moule soumis à une pression, une température et une durée de maintien données. Il est nécessaire d'optimiser ces paramètres de traitement afin de produire un composite PP/lin stratifié présentant de hautes performances mécaniques [73]. La température choisie doit assurer une viscosité suffisante de la matrice PP pour obtenir une bonne imprégnation des fibres de lin [74] tout en restant inférieure à leur température de dégradation comme déjà évoqué. En effet, les fibres végétales ne peuvent souvent pas supporter pour des périodes prolongées des températures de mise en œuvre supérieures à 180°C-200°C sans subir une diminution significative de leurs propriétés mécaniques [36]. Bos [75] a indiqué que l'exposition des fibres de lin à une température de 200°C pendant 5 minutes conduit à une baisse de la résistance à la traction d'environ 25%. Par contre, Destaing [76] affirme que, pour la même durée d'exposition c'est-à-dire 5 minutes, les fibres de lin peuvent supporter une température d'environ 220°C. De plus, cette auteure a montré que le maintien de ces fibres à une température supérieure à 160°C pendant 30 minutes risque de diminuer leur contrainte et leur déformation à la rupture (Figure I. 15).

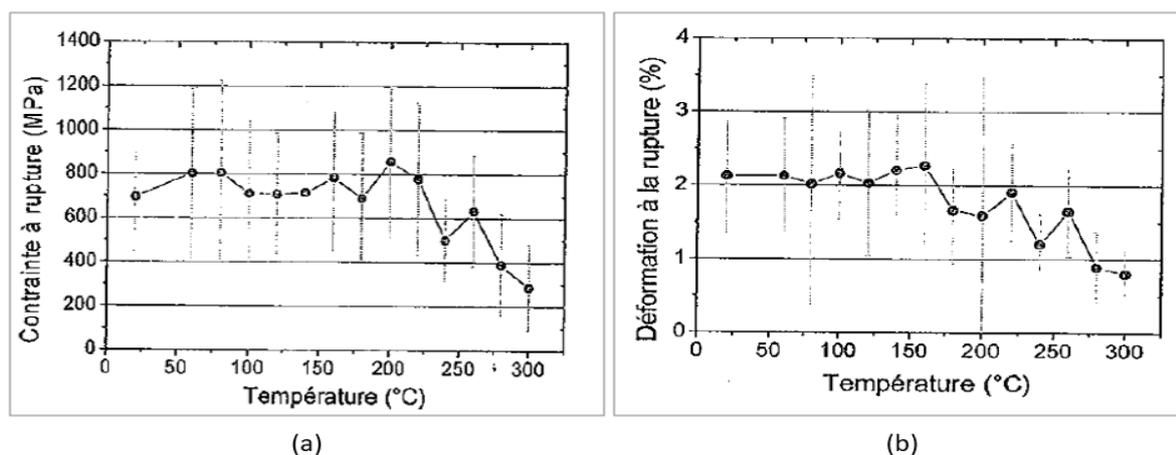


Figure I. 15 Variation de la contrainte et la déformation à la rupture des fibres de lin sous un traitement thermique d'une durée de 30 minutes [76]

Concernant la pression de mise en œuvre, il faut tenir compte du fait qu'une pression trop élevée peut endommager la structure des fibres creuses et par conséquent une diminution des propriétés mécaniques des composites peut être observée [77]. Selon les études bibliographiques, les composites PP/lin obtenus par thermocompression sont fabriqués à des températures, des temps de maintien et des pressions qui varient respectivement entre 180-200°C, 3-20 minutes et 5-40 bars [6] [71] [72] [75] [78] [79].

#### 4.2 Interface fibre/matrice

La qualité de l'interface entre fibre et matrice est un paramètre essentiel qui gouverne les propriétés mécaniques des composites. C'est à travers cette interface que se fait le transfert des contraintes de la matrice aux fibres. La quantification de la qualité de l'adhésion fibre/matrice peut être évaluée par différents tests mécaniques d'interface qui permettent de déterminer la contrainte apparente de cisaillement interfacial IFSS. Pour les composites verre/PP, la valeur de cette contrainte de cisaillement est de 3,6 MPa [80] et pour les composites PP/lin, Zafeiropoulos *et al.* [81] ont déterminé par essai de fragmentation une contrainte de cisaillement de 12,75 MPa. Garkhail *et al.* [82] ont rapporté une contrainte moins élevée de 9,8 MPa déterminée par le test pull-out.

Étant donné que la contrainte est transférée entre la matrice et les fibres à travers l'interface, une bonne liaison interfaciale est nécessaire. Cependant, il existe généralement une interaction

limitée entre les fibres de lin hydrophiles et la matrice du PP hydrophobe [83]. Le polypropylène greffé d'anhydride maléique (MAPP) est l'agent de couplage le plus couramment utilisé dans la littérature pour améliorer l'adhésion fibre/matrice PP et de ce fait les propriétés mécaniques du composites [46]. Le MAPP peut réagir avec les groupes hydroxyles existants sur les surfaces des fibres de lin conduisant ainsi à la formation de liaisons covalentes ou hydrogène. D'autre part, les enchevêtrements entre MAPP et les chaînes de PP peuvent être créés, agissant ainsi comme des réticulations physiques. La Figure I. 16 présente la différence entre les faciès de rupture en traction de composites PP/fibres courtes de lin (30% massique) traités et non traités par MAPP (5% massique) [84]. Pour les composites sans MAPP, le déchaussement des fibres marqué par la présence des trous et de vide à l'interface fibre/matrice confirme la mauvaise adhésion interfaciale entre les fibres de lin et le PP. Par contre, l'absence de vide et la présence de matrice adhérente au faisceau de fibres de lin indiquent une meilleure adhésion fibre/matrice par l'incorporation de MAPP.

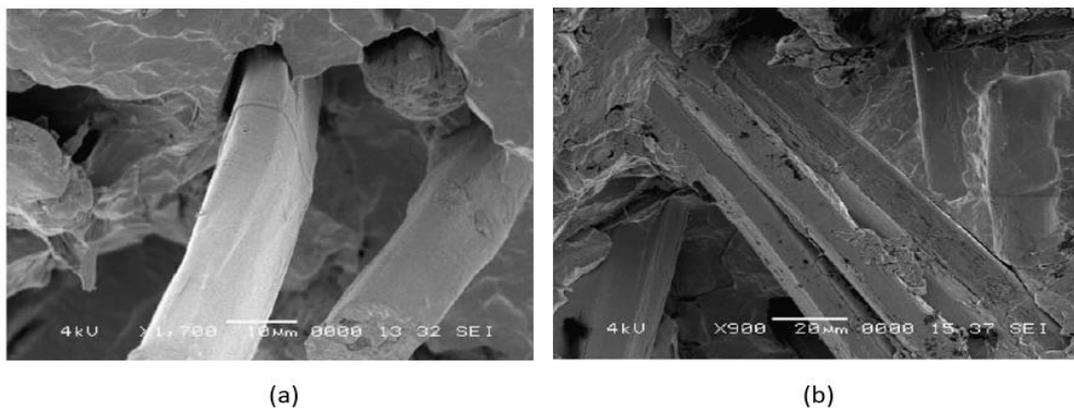


Figure I. 16 Micrographies MEB de composites PP (a) non traité et (b) traité avec MAPP (5 % massique) et contenant des fibres courtes de lin (30 % massique) [84]

L'ajout de cet agent de couplage contribue à augmenter la contrainte interfaciale. Van den Oever et Bos [85] ont déterminé une augmentation de 115% de l'IFSS pour les composites PP/lin traités avec 1% massique de MAPP. Awal *et al.* [86] ont trouvé une augmentation de 200% par l'ajout de 2% de MAPP. Cependant, il existe une quantité optimale de MAPP permettant une augmentation de la contrainte de cisaillement et donc une amélioration du comportement mécanique en traction, en flexion et à l'impact des composites de fibres de lin / PP. Arbelaiz *et al.* [66] ont trouvé une quantité massique optimale de 5 % par rapport à la masse des fibres de lin. Pour ce même type d'agent de couplage, Retegi *et al.* [87] ont déterminé une quantité massique optimale de 2-7 %. Ces mêmes auteurs ont rapporté une réduction de la résistance des composites PP/lin pour des teneurs élevées en MAPP de l'ordre de 20% massique

liées au fait que cet agent de couplage provoquerait un auto-enchevêtrement entre les chaînes de compatibilisant plutôt qu'avec la matrice polymère.

### 4.3 Comportement mécanique des composites PP /lin UD (unidirectionnels)

Les composites renforcés de fibres unidirectionnelles (UD) ont des propriétés mécaniques anisotropes avec une rigidité et une résistance élevée dans le sens des fibres et un mauvais comportement mécanique dans le sens transversal.

Le comportement longitudinal en traction des composites PP/lin unidirectionnels n'est pas linéaire (Figure I. 17) [88] [89]. La courbe contrainte – déformation de ces composites comporte généralement deux parties distinctes. Selon plusieurs auteurs [88] [90], un tel comportement est lié à la déformation non linéaire des fibres de lin en traction. A cause de leur microstructure, les micro-fibrilles de ces fibres, sous une charge de traction, se réorientent en s'alignant avec l'axe de la fibre et peuvent également glisser. Lorsque les fibres sont en faisceaux, un glissement entre les fibres est également possible [88].

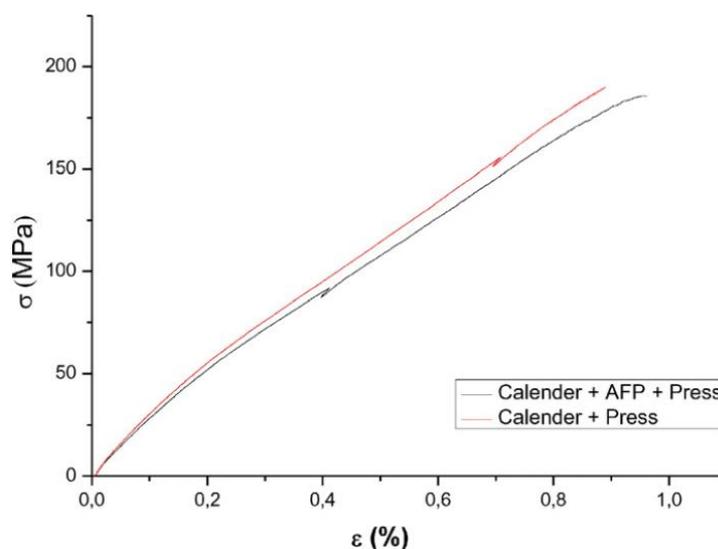


Figure I. 17 Courbe contrainte-déformation des composites UD PP/lin soumis à la traction longitudinale [81]

L'utilisation de fibres de lin comme renfort dans un composite met en évidence un mélange de faisceaux et de fibres élémentaires. Il est alors important de mentionner que ces dernières ont les propriétés mécaniques les plus élevées [91]. Charlet et Beakou [92] ont montré que la

résistance en cisaillement de l'interface fibre/fibre au sein d'un faisceau est d'environ 2.9 MPa  $\pm$  2.4 MPa largement inférieure, au moins d'un facteur de deux, à celle des fibres de lin et de la matrice PP indiquée ci-dessus (section 0). Par conséquent, la présence de faisceaux plutôt que de fibres unitaires affecte les propriétés des composites, en particulier la résistance à la traction [91] [93]. D'après Coroller *et al.* [91], une meilleure séparation des faisceaux de fibres en fibres élémentaires assure une amélioration du comportement en traction à rupture du composite en raison des propriétés mécaniques supérieures des fibres élémentaires par rapport aux faisceaux. Rask *et al.* [93] ont également suggéré que la séparation des faisceaux de fibres permet d'améliorer les propriétés de traction à rupture en raison de la réduction du développement des fissures d'interface au niveau des faisceaux. Merotte *et al.* [94] ont émis des conclusions similaires en indiquant que cette séparation garantit un meilleur transfert de contrainte via la matrice entre les fibres élémentaires. De plus, ils ont indiqué que l'ajout de MAPP contribue à améliorer l'adhésion et par suite les propriétés mécaniques du composite [83].

Le tableau ci-dessous présente les propriétés mécaniques longitudinales et transversales des composites PP/lin unidirectionnels trouvées dans la littérature.

Tableau I. 3 Propriétés mécaniques longitudinales et transversales des composites unidirectionnels PP/lin avec et sans MAPP

| Composite UD                     | Teneur en volume de fibres (Vf %) | $\sigma$ (MPa)   | E (GPa)         | $\epsilon$ (%)  | Réf. |
|----------------------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|------|
| <b>Propriétés longitudinales</b> |                                   |                  |                 |                 |      |
| PP/lin                           | 39                                | 193 $\pm$ 15     | 30,8 $\pm$ 3,2  | 0,92 $\pm$ 0,05 | [88] |
| PP/lin                           | 46                                | 271,2 $\pm$ 11,9 | 27,8 $\pm$ 1,6  | –               | [95] |
| PP/lin                           | 55                                | 320,7 $\pm$ 16,1 | 28,2 $\pm$ 1,4  | –               | [95] |
| PP/lin/MAPP                      | 49                                | 266 $\pm$ 13     | 32,9 $\pm$ 1,4  | 1,18 $\pm$ 0,04 | [96] |
| <b>Propriétés transversales</b>  |                                   |                  |                 |                 |      |
| PP/lin                           | 39                                | 5,10 $\pm$ 0,30  | 1,60 $\pm$ 0,30 | 1,40 $\pm$ 0,20 | [88] |
| PP/lin                           | 41                                | 6,50 $\pm$ 0,31  | 1,54 $\pm$ 0,01 | –               | [95] |
| PP/lin                           | 55                                | 3,37 $\pm$ 0,16  | 0,83 $\pm$ 0,09 | –               | [95] |
| PP/lin                           | 35                                | 7,6              | –               | –               | [5]  |
| PP/lin /MAPP                     | 30                                | 12,6             | –               | –               | [5]  |

Généralement, la comparaison des résultats publiés sur les propriétés mécaniques des composites de fibres de lin est délicate à cause de la dispersion des propriétés mécaniques de ces fibres et la présence d'autres facteurs comme le taux volumique de fibres dans les composites et l'adhésion fibres/matrice [88] [6]. L'augmentation de la teneur des fibres

implique une amélioration des propriétés mécaniques en traction [95]. En ce qui concerne l'ajout de MAPP, l'utilisation de cet agent conduit à une amélioration du transfert de contraintes entre les fibres et la matrice et donc à une augmentation des propriétés mécaniques des composites [5]. Bledzki *et al.* [5] ont réalisé des essais de flexion sur des composites UD PP/lin (35%). Ils ont mesuré une résistance à la flexion de 77 MPa pour les composites non traités et une augmentation de la résistance de 40% en traitant les fibres avec 1% massique de MAPP. Van de Velde et Kiekens [97] ont également montré que l'ajout de 0,6% massique de MAPP aux composites UD PP/lin entraîne une augmentation de la résistance mécanique en flexion de  $89,9 \pm 25,3$  MPa à  $164,1 \pm 56,2$  MPa et un accroissement du module de flexion de  $11,16 \pm 5,07$  GPa à  $14,32 \pm 6,14$  GPa. Pour les propriétés de traction transversale, les valeurs apportées sont faibles, en particulier pour le module. D'après Baley *et al.* [88] cela est lié à l'anisotropie des fibres de lin dont le module transversal est estimé à 8 GPa [98].

L'impact de l'utilisation de PP recyclé sur les performances mécaniques de composites renforcés par des matériaux bio-sourcés a, à notre connaissance, été peu étudié. L'utilisation de plastique recyclé pour la fabrication des bio-composites a été principalement limitée aux composites à base de bois. Najafi *et al.* [99] ont montré que l'utilisation du PP recyclé comme matrice dans les composites renforcés par 50 % massique de sciure de bois présente, par rapport aux mêmes composites de matrice PP vierge, une diminution de module et de la résistance à la flexion respectivement de 7 et 9%. Ghahri *et al.* [57] pour des composites PP recyclé/farine de bois (50 % massique) ont mis en évidence une même diminution de la résistance à la flexion mais une augmentation significative du module de flexion pour les composites dont la matrice PP recyclé est extrudée 2 fois par rapport aux composites PP vierges. Cette augmentation a été attribuée à la faible viscosité du PP recyclé qui assure une bonne imprégnation de la farine par la matrice. Contrairement aux propriétés de flexion, la majorité des résultats des recherches ont montré des résistances aux chocs plus faibles dans les composites fabriqués à partir de plastiques recyclés par rapport aux composites fabriqués à partir de plastiques vierges [57]. Cette diminution est expliquée par la faible résistance aux chocs du PP recyclé par rapport au PP vierge en raison de son degré de cristallisation plus élevé.

### **5. La durabilité des composites biosourcés**

Fayolle et Verdu définissent le vieillissement comme tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes [100]. Le manque de connaissances sur la durabilité

est l'un des principaux obstacles au développement de l'utilisation de renforts à base de fibres naturelles pour les applications composites. Ces matériaux utilisés dans de nombreuses applications industrielles telles que la construction, la marine, l'automobile et l'aérospatial sont souvent exposés à l'humidité, aux rayons ultraviolets (UV), à la température ... Ces expositions peuvent conduire à une diminution de leurs propriétés globales. Selon Mortaigne [101] le vieillissement peut agir sur chacun des constituants de manière individuelle ou combinée, mais également à l'interface entre les fibres et la matrice qui est très souvent un lieu privilégié de dégradation.

### **5.1 Différents types de vieillissement**

#### **5.1.1 Vieillissement hydrolytique**

L'utilisation des matériaux bio-composites pour des applications extérieures et dans un environnement humide nécessite des études spécifiques. Dans la littérature, une grande partie des travaux portent sur l'effet d'un vieillissement en immersion sur les performances mécaniques de composites PP/lin. Peu d'études ont été menées sur l'absorption d'eau sous forme de vapeur. L'immersion est un environnement sévère qui pourrait ne pas être représentatif des conditions réelles d'utilisation des bio-composites. Par conséquent, dans cette section on s'intéresse spécifiquement au vieillissement hygrothermique sous différents taux d'humidité relative qui semble être plus représentatif des milieux auxquels sont exposés les composites PP/lin utilisés pour des applications extérieures comme le mobilier urbain qui peut être exposé aux intempéries et aux variations d'humidité atmosphériques sans toutefois être immergé dans l'eau. Compte tenu des spécificités chimiques des fibres et de la matrice, l'affinité de l'eau devrait être très faible avec le PP hydrophobe non polaire. De ce fait, le comportement des composites PP/lin soumis à un environnement humide est principalement lié aux fibres de lin hautement hydrophiles.

Les interactions entre les groupes hydroxyles de fibres naturelles et l'eau ont été largement étudiées. De nombreux auteurs se sont notamment intéressés à l'effet de l'eau sur les variations dimensionnelles des fibres et sur leurs propriétés mécaniques [102] [103]. L'eau diffuse dans les régions amorphes de la cellulose et de l'hémicellulose des fibres [12]. Elle rompt les liaisons d'hydrogène intermoléculaires, entraînant une perte des interactions entre les microfibrilles de celluloses cristallines et la matrice de pectines [104], ce qui provoque un gonflement des fibres [105]. Le Duigou *et al.* [102] ont montré que la déformation radiale due au gonflement de la fibre de lin est d'environ 21% dans un environnement humide de 98% HR à température ambiante, alors qu'à l'échelle d'un composite stratifié unidirectionnel constitué d'une matrice PP contenant 60% en volume de fibres de lin, le gonflement transversal et le gonflement dans

l'épaisseur du composite atteignent respectivement 2,75% et 6,26% pour 90% HR [106]. Cette différence du gonflement hygroscopique entre une fibre libre et une fibre dans une matrice PP est causée par la différence du comportement hygro-mécanique entre les fibres et la matrice PP [71] [107]. Cette dernière applique une compression sur les fibres ce qui réduit leur expansion et par conséquent leur capacité d'absorption d'humidité. De plus, la contrainte géométrique des fibres voisines le long de la direction transversale du composite est responsable de leur faible déformation transversale [106].

La plupart des études publiées [71] [107] ont montré que le modèle d'absorption d'eau des composites PP/lin stratifiés dans un environnement humide à une température ambiante suit un comportement fickien où le processus d'absorption d'eau est linéaire au début, puis s'approche de la saturation après un temps prolongé. Ce même comportement a également été observé par plusieurs auteurs [70] [108] [109] pour les fibres de lin seules soumises à un vieillissement en humidité relative variant de 10% à 95% HR. Cette diffusion fickienne se caractérise par deux paramètres principaux : un coefficient de diffusion  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) et une teneur massique en eau maximale absorbée à l'équilibre  $M_m$  (%). L'équation ci-dessous présente une simplification de l'équation de la loi de Fick pour des valeurs de  $M_t/M_m$  inférieures à 0,5 et qui permet de calculer la diffusion  $D$  :

$$\frac{M_t}{M_m} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

avec  $M_t$  (%) la teneur massique en eau à un instant  $t$ ,  $t$ (s) la durée de vieillissement et  $h$  (cm) l'épaisseur de l'échantillon.

L'évolution de la teneur massique d'eau à saturation, par les composites UD PP/lin stratifiés avec l'augmentation de l'humidité relative, montre une isotherme de sorption de forme sigmoïdale qui est identique en forme à celle observée avec les fibres de lin seules [71] [106] (Figure I. 18). Cela montre clairement la contribution apportée par les fibres au sein du bio-composite. De plus, ces composites présentent une boucle d'hystérésis plus importante que celle des fibres de lin seules en raison de l'évolution du volume libre à l'intérieur du composite microporeux et de la porosité interfaciale créée par les variations dimensionnelles des fibres où l'eau peut être piégée.

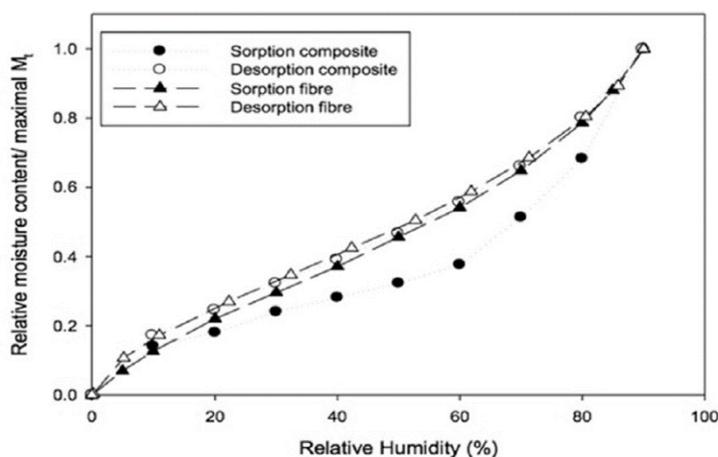


Figure I. 18 Variation de la teneur massique en eau maximale relative pendant le comportement de sorption et de désorption pour les bio-composites MAPP-PP / lin et les fibres de lin [106]

La faible adhérence entre les fibres de lin et la matrice de polypropylène crée des vides au niveau de leur interface, ce qui facilite l'absorption d'eau. L'affaiblissement de cette interface PP/lin est l'un des principaux facteurs des mécanismes d'endommagement induits par l'absorption d'eau. L'amélioration de l'adhérence de la matrice aux fibres permet de réduire significativement l'absorption d'eau [66]. El Hachem *et al.* [71] ont montré que l'ajout d'anhydride maléique MAPP (4%) aux composites stratifiés unidirectionnels PP/lin (40%) diminue remarquablement leur teneur en masse à saturation  $M_s$ . Pour les composites sans MAPP,  $M_s$  est de 3,55% pour 75% HR et de 9,15% pour 95% HR. Suite à l'ajout de MAPP (4%), cette masse à saturation  $M_s$  diminue respectivement de 12,7% et 17,8%. De plus, cette addition d'anhydride maléique augmente le temps pour atteindre la saturation. Sans l'ajout de MAPP, ce temps est de 172 jours pour 75% d'HR et de 56 jours pour 95% d'HR, alors qu'avec l'ajout de MAPP, ce temps devient 280 jours pour 75% d'HR et de 233 jours pour 95% d'HR. Ces différences liées à l'absorption d'eau sont attribuées à la réduction de l'accumulation d'eau dans les vides interfaciaux [67] et à la diminution du caractère hydrophile des fibres dont les groupements hydroxyles ne sont plus disponibles du fait de l'agent de couplage qui réagit chimiquement avec eux [66].

Les propriétés mécaniques des bio-composites sont impactées par les molécules d'eau qui modifient la structure et les propriétés des fibres et de l'interface fibre/matrice. Pour un composite UD PP/lin (60%) traité par MAPP, Peron *et al.* [107] ont observé que les modules de traction longitudinale  $E_L$  et transversale  $E_T$  diminuent avec l'augmentation de l'humidité relative de 0% à 90%. Ces modules  $E_L$  et  $E_T$  passent respectivement de 41,5 GPa à 16 GPa et

de 3,5 GPa à 1GPa. Cette forte diminution de  $E_L$  est due principalement à la plastification des fibres de lin [90] [110]. Les résultats rapportés dans la littérature permettent de quantifier l'effet de l'humidité sur leur module d'Young. Davies et Bruce [111] ont observé une diminution du module d'Young des fibres de lin d'environ 36% lorsque l'humidité relative varie de 30 à 90%. De la même manière, Symington *et al.* [112] ont observé une diminution d'environ 45% lorsque l'humidité relative varie de 65 à 90%. Cependant, la réduction de  $E_T$  est causée par l'affaiblissement de la force de liaison interfaciale lin/PP induit par l'absorption d'eau. De plus, pour les mêmes composites PP/lin, Le Duigou *et al.* [106] ont montré que les échantillons placés à 90% HR puis soumis à un séchage ont récupéré presque complètement leurs propriétés élastiques. Ces auteurs ont émis l'hypothèse de la présence d'un mécanisme de plastification qui est un phénomène réversible.

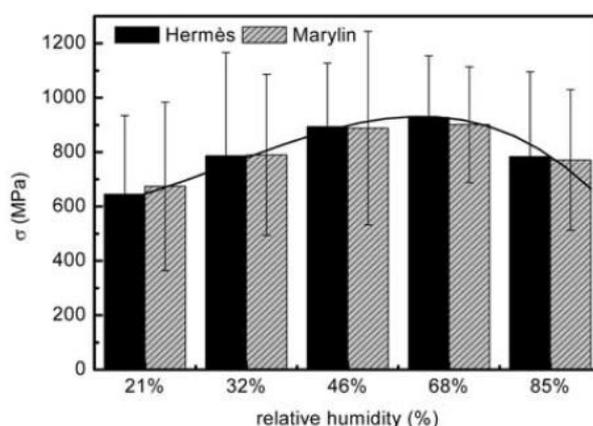


Figure I. 19 Effet de l'humidité relative sur la résistance à la traction des fibres de lin de variété Hermès et Marylin à 25°C [65]

Concernant la contrainte à rupture en traction des composites unidirectionnels, son évolution est non monotone avec la variation de l'humidité relative. L'étude réalisée par Réquillé *et al.* [113] sur des composites unidirectionnels d'époxy renforcés par des fibres de chanvre (55%) montre que cette contrainte augmente de 40% entre 9% HR et 75% HR, puis au-delà de cette valeur elle diminue. De même, l'étude réalisée par Gager *et al.* [114] sur les composites PP renforcés par du mat de lin (34%) montre que cette contrainte augmente initialement avec l'augmentation de l'humidité relative et atteint un maximum à environ 65%HR puis tend à se stabiliser au-delà de cette valeur. D'après ces auteurs, le gonflement des fibres est réduit par la matrice, ce qui crée des contraintes de compression à l'interface fibre / matrice et de ce fait une augmentation de la résistance au cisaillement [102]. Les études menées par Thuault *et al.* [65] et Stamboulis *et al.* [70] sur les fibres de lin seules ont montré que leur résistance à la traction culmine pour une humidité relative d'environ 68% puis diminue (Figure I. 19). Ils ont indiqué que l'eau s'infiltrerait dans la fibre et se lie chimiquement à la cellulose contribuant à la plastification de la fibre. Les molécules de cellulose peuvent ainsi se déplacer plus librement.

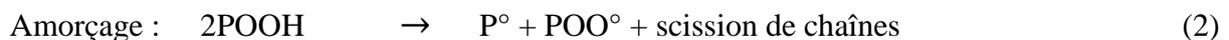
En revanche, une forte teneur en eau détruit le réseau cellulosique et par conséquent la contrainte maximale que la fibre peut supporter est réduite.

Après avoir présenté le comportement des composites UD PP/lin face à une atmosphère humide, la section suivante abordera le mécanisme de la photooxydation des bio-composites à matrice PP.

### 5.1.2 Vieillessement photooxydatif

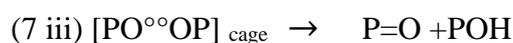
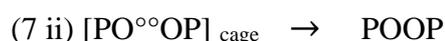
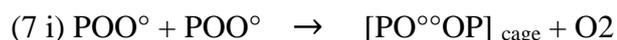
La photooxydation survient lorsque les photons solaires ultraviolets et l'oxygène atmosphérique sont absorbés par le composite à matrice PP, entraînant une décoloration et une perte de ses propriétés mécaniques résultant de la scission des liaisons chimiques pendant le temps d'exposition.

Le polypropylène utilisé comme matrice dans les bio-composites est très sensible à la photooxydation. Son mécanisme de dégradation a été largement étudié dans la littérature [115] [116] [117]. Il est composé d'étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison qui sont résumées ci-dessous :



L'origine des espèces de radicaux libres responsables de la dégradation des polyoléfinés a été étudiée par plusieurs auteurs. Cependant elle reste encore controversée. Des résidus de catalyseur, des groupes hydroperoxydes et des groupes carbonyles peuvent en être à l'origine [13] [116]. Les hydroperoxydes sont les principaux initiateurs de la photooxydation des polyoléfinés en raison de leur faible énergie de dissociation PO-OH ( $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [118] [119] par comparaison à celle de P-H qui est de l'ordre  $390 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les POOH sont des entités instables qui se décomposent spontanément sous l'effet des intensités lumineuses en radicaux actifs ( $\text{PO}^\circ$ ,  $\text{HO}^\circ$ ) et se transforment rapidement en radicaux  $\text{P}^\circ$ . Une décomposition unimoléculaire (1) et bimoléculaire (2) des hydroperoxydes est possible avec la prédominance de la première dans le cas de la photooxydation [117]. L'étape de propagation inclut deux étapes (3) et (4). Elle conduit à la formation des hydroperoxydes majoritairement tertiaires

[117] [118] en raison de la réactivité élevée du carbone tertiaire du PH par rapport aux carbones secondaires et primaires [115] [116]. La réaction (4) montre que la photooxydation génère son propre amorceur (POOH) qui est le produit principal de l'oxydation. La dernière étape, la terminaison, se traduit par la recombinaison des radicaux actifs pour donner des produits stables à l'oxydation. A noter que la réaction (7) constitue la majorité du processus de terminaison en excès d'oxygène. La plupart des radicaux libres formés de la décomposition de l'hydroperoxyde sont recombinaisonnés à l'intérieur de la cage. Environ 90% des produits finaux sont formés dans les processus en cage [120].

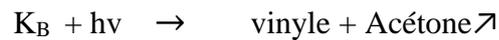
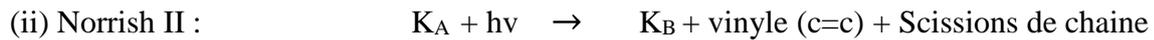
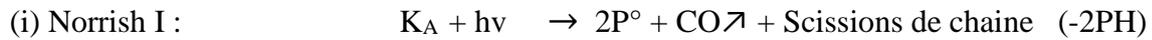


Les  $\text{POO}^\circ$  réagissent en fait par un processus bimoléculaire, pour générer deux radicaux alcoxy, qui sont considérés prisonniers d'une cage, et une molécule d'oxygène (7i). La probabilité qu'ils réagissent quasi instantanément ensemble est élevée. La paire de radicaux en « cage » peut évoluer selon trois voies différentes :

- Couplage (7 ii) pour former un peroxyde (seulement 10% des radicaux alcoxy en cage produisent des peroxydes) [121].
- Réaction de dismutation (7 iii), autrement appelée réaction de Russel pour former des carbonyles et des alcools [122].
- Diffusion hors de la cage (7 iv) conduisant à deux radicaux alkyles capables de réamorcer des chaînes d'oxydation.

La photooxydation des polypropylènes conduit à la formation de plusieurs produits d'oxydation secondaires. La majorité de ces produits est le résultat de la décomposition de l'hydroperoxyde [120]. Parmi les produits secondaires formés, il y a l'alcool P-OH, les doubles liaisons, les produits carbonylés, les peroxydes POOP ... Ces derniers sont photosensibles ; leur photolyse génère deux radicaux alcoxy ( $\text{PO}^\circ$ ) [117]. La cétone se forme principalement par la scission des radicaux alcoxy ( $\text{PO}^\circ$ ) provenant de la décomposition des hydroperoxydes. Une voie alternative pour la formation de cétones est le mécanisme de Russel pour la réaction bimoléculaire des radicaux peroxy secondaires. Cependant, la cétone ne peut pas s'accumuler de façon persistante et se décompose davantage par photolyse suivant les réactions de Norrish I (i) et Norrish II (ii) [117] [121] [123] car elles absorbent la lumière UV au-dessus de 290 nm, contrairement à d'autres produits carbonylés [117]. Cette décomposition entraîne une scission

en chaîne [124] et la formation des produits stables finaux tels que des esters, des acides carboxyliques, des vinyles et d'autres produits volatils [123] [125].



( $K_A$ : cétone et  $K_B$ : méthyl cétone)

De plus, la photooxydation du polypropylène conduit à la formation de quantités importantes de produits de faible poids moléculaire qui peuvent migrer de la matrice polymère et être extraits. Ces composés sont le CO, le CO<sub>2</sub>, l'acide acétique et l'acétone qui est un produit de la réaction Norrish II [118].

L'accélération de la photooxydation du PP peut être obtenue par une augmentation de l'intensité d'irradiance, mais il a été constaté que cette technique d'accélération peut également conduire à une dégradation chimique non représentative du vieillissement solaire naturel si le niveau d'intensité est trop élevé. Yang et Ding [126] ont réalisé sur des filaments de polypropylène des vieillissements naturels à l'extérieur pendant 12 mois (Shanghai), ainsi que des vieillissements accélérés avec des lampes fluorescentes UVA-351 à une température comprise entre 25 et 30°C et un cycle de 8 heures d'exposition continue à la lumière, suivi de 2 heures de pulvérisation d'eau. Afin d'étudier les effets de l'intensité des UV tout en ayant les mêmes quantités d'irradiation UV cumulées que le vieillissement naturel, ils ont choisi 2, 4 et 8 lampes correspondant à l'intensité de 81, 162 et 325 W/m<sup>2</sup> associées respectivement à des temps de 280h, 140h et 70h. Pour vérifier si un même mécanisme de dégradation a lieu pour les vieillissements réalisés, ils ont comparé les bandes carbonyles entre 1700-1750 cm<sup>-1</sup> obtenues par spectroscopie IRTF.

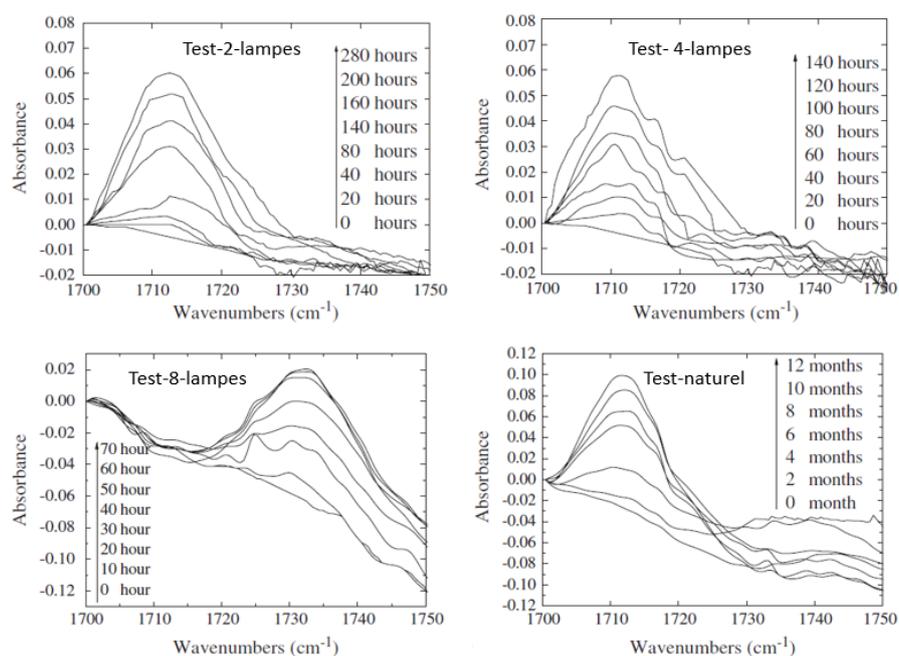


Figure I. 20 Résultats ARTF des filaments de PP (bande entre 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$ ) [126]

La Figure I. 20 montre que pour les échantillons vieillis sous 2, 4 lampes et en extérieur, l'amplitude maximale du pic est située à  $1712 \text{ cm}^{-1}$ , pic attribué au groupement carbonyle des acides carboxyliques. En revanche pour les échantillons vieillis sous 8 lampes, l'amplitude maximale du pic est décalée à  $1733 \text{ cm}^{-1}$ , nombre d'onde caractéristique des fonctions carbonyles des esters. Ces auteurs ont conclu que les mécanismes de dégradation induits par les vieillissements sous 2, 4 lampes et en extérieur étaient les mêmes, ce qui n'était pas le cas pour les vieillissements sous 8 lampes.

Concernant les fibres naturelles, elles peuvent également subir une photooxydation lorsqu'elles sont exposées aux rayons UV. Parmi leurs composants chimiques, la lignine est la plus sensible aux UV [127]. Elle se dégrade en raison de sa capacité à absorber la lumière (295nm – 400nm). La lignine absorbe 80 à 95% de la quantité totale de lumière absorbée par les fibres [13]. Les groupes fonctionnels chromophores présents dans la lignine interagissent avec les rayonnements UV pour former des groupes chromophores, tels que les acides carboxyliques, les quinones et les hydroperoxydes. Des réactions supplémentaires entraînent la formation de carbonyles. Par conséquent, une série de réactions de coupures de chaînes est initiée.

Pour bien comprendre la contribution des fibres naturelles et de la matrice PP dans le mécanisme de la photooxydation des composites, Azwa *et al.* [13] ont présenté un diagramme

schématique de la dégradation du composite fibre naturelle / polymère due à l'exposition aux UV (Figure I. 21).

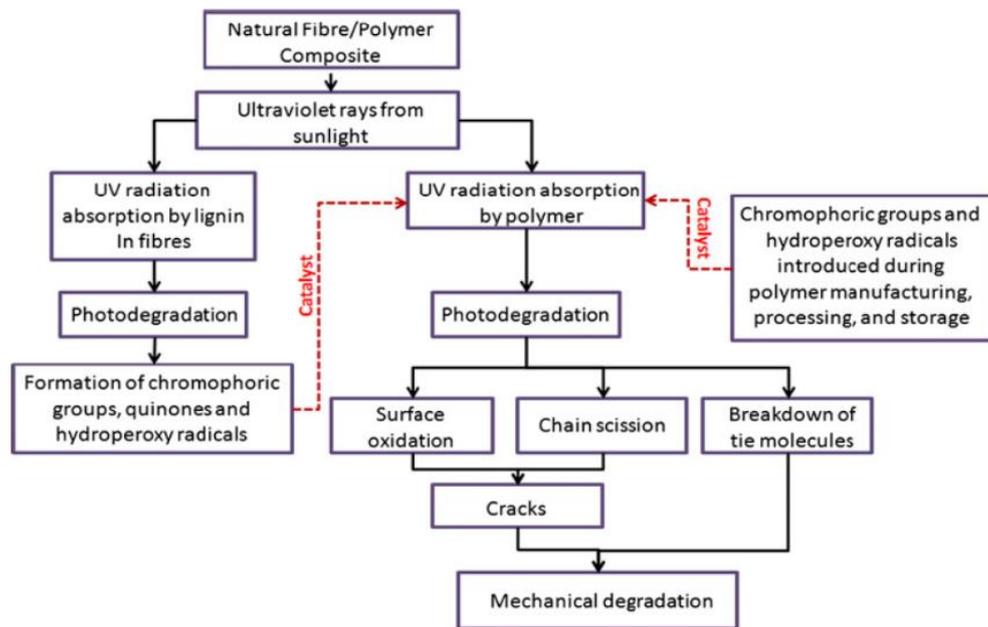


Figure I. 21 Photooxydation des bio-composites [13]

Afin d'inhiber, limiter et retarder la dégradation oxydative des composites à base de polypropylène lors du procédé de mise en œuvre et également pendant leur utilisation, de nombreux additifs ont été développés et ajoutés à la matrice PP. Ces additifs fonctionnent suivant plusieurs mécanismes : désactivation du chromophore excité, absorption UV, décomposition des hydroperoxydes... [124]. De plus, lors de la sélection de ces antioxydants, le facteur de température doit être pris en compte car chaque famille d'antioxydant a une plage de température efficace [128] (Figure I. 22). Souvent, ces antioxydants peuvent être classés en quatre familles chimiques (les phénols encombrés, les phosphites, les sulfures et les amines encombrées HALS). Les phénols encombrés sont les antioxydants les plus utilisés dans le polypropylène [51]. Hsuan et Koerner [129] indiquent que les phosphites sont utilisés comme des stabilisants de process en raison de leur plage de température effective qui est supérieure à 150 ° C. Les sulfures ainsi que les amines encombrées sont généralement utilisés comme antioxydants pour augmenter la durée de vie des composites.

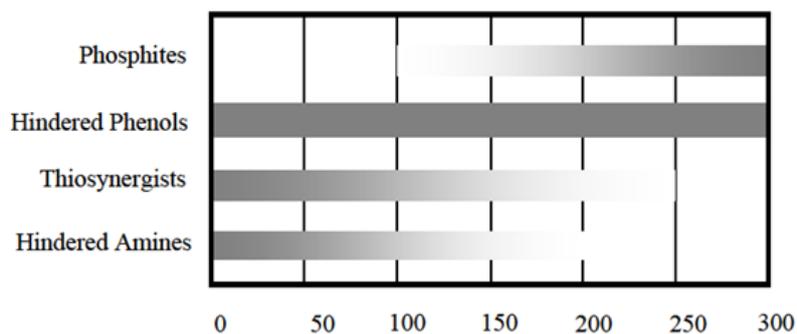


Figure I. 22 Plage de température efficace de quatre familles d'antioxydants [128]

Les composites dans un environnement climatique peuvent être exposés simultanément aux rayons UV et à des températures élevées. Lors d'une exposition en conditions réelles estivales, la température de surface de ces composites pourrait atteindre des valeurs supérieures à 50°C. Par conséquent, le mécanisme le plus réaliste de l'oxydation de la matrice PP réunit la photooxydation et la thermo-oxydation (la photo-thermo-oxydation). Dans ce cas, la photolyse et la thermolyse des hydroperoxydes contribuent à l'initiation de la photo-thermo-oxydation. En outre, il faut considérer les réactions propres à la photooxydation : la photolyse des peroxydes et la photolyse des cétones (Norrish I et II).

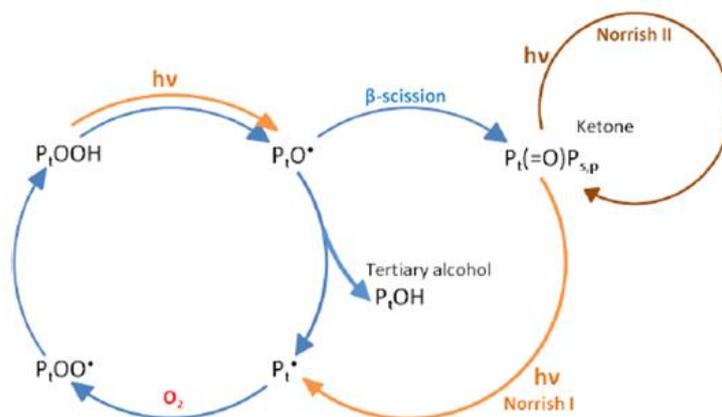


Figure I. 23 Schéma simplifié "boucle fermée" de l'oxydation photo-thermique du polypropylène [117]

Audouin *et al.* [130] ont étudié l'effet de la thermo-photooxydation des films non stabilisés de polypropylène d'épaisseur 100 µm. Ces films ont été irradiés dans l'air dans un réacteur photochimique équipé de lampes fluorescentes à 40, 50 et 70°C. En parallèle, des films ont été

soumis à un vieillissement thermo-oxydatif en étuve ventilée à 50, 60 et 70°C. L'évolution de la concentration des carbonyles et des hydroxyles a été déterminé par spectroscopie IRTF au cours du temps d'exposition. Ces auteurs ont trouvé, à une même température, que la période d'induction est plus courte lorsque le matériau est soumis à une oxydation photo-thermique par rapport à l'oxydation thermique pure [117]. De plus, pour le cas de la thermo-oxydation pure, ils ont indiqué que le temps d'induction et la vitesse d'oxydation obéissent à la loi d'Arrhenius ce qui n'est pas le cas pour la thermo-photo-oxydation où l'énergie d'activation est une fonction croissante de la température. Néanmoins, ils ont montré que la scission des radicaux alcoxylys  $PO^\circ$  pourrait être plus fréquente en photo-thermo-oxydation qu'en thermo-oxydation seule. Les mêmes résultats ont été confirmés par François-Heude *et al.* [117]. Ces derniers ont trouvé, pour la photo-thermo-oxydation, un rapport de concentration entre les scissions de chaîne et les réticulations de valeur 10,6. Par comparaison à la valeur de 9,6 trouvée dans le cas de l'oxydation thermique pure, ils ont évalué la contribution des scissions de chaîne supplémentaires apportées par l'exposition aux rayons UV.

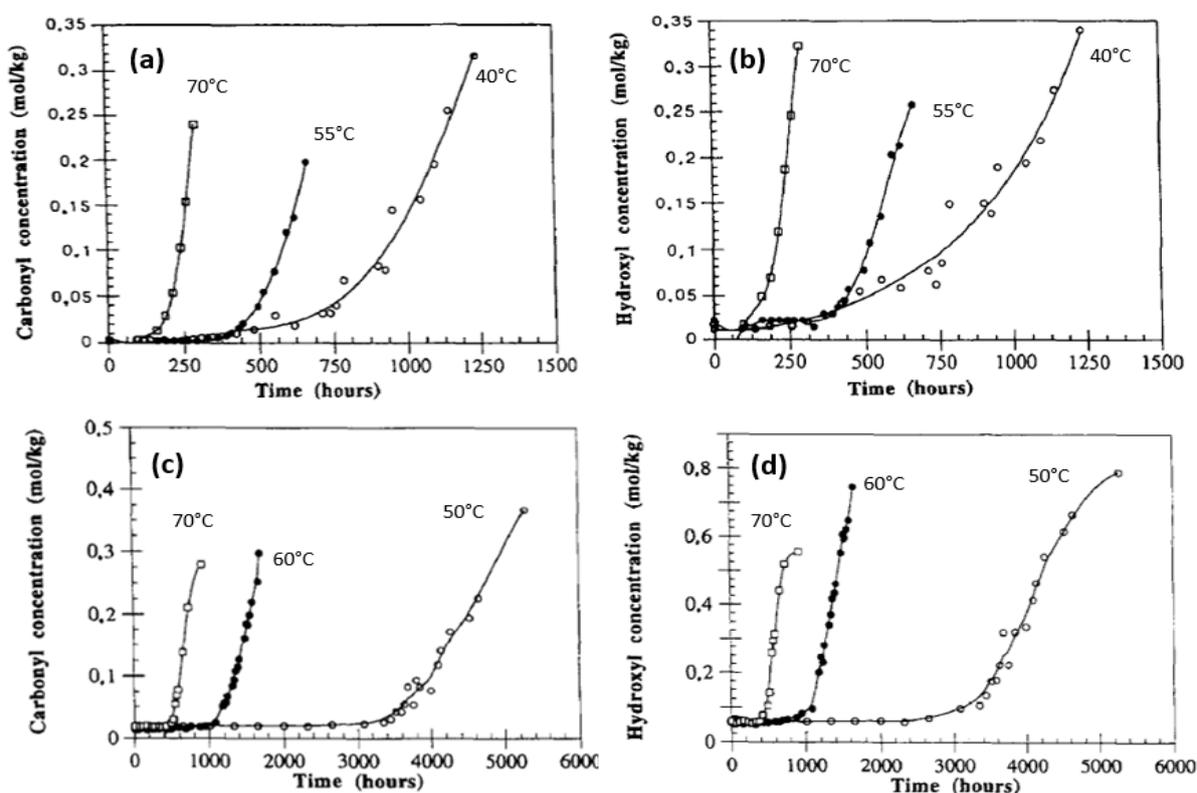


Figure I. 24 Concentration des carbonyles (a) et des hydroxyles (b) en fonction du temps de la photo-thermo-oxydation des films PP à 70 °C(□), 55 °C (•) et 40 °C (○) et la concentration des carbonyles (c) et des hydroxyles (d) en fonction du temps de la thermo-oxydation des films PP à 70 °C(□), 60 °C (•) et 50 °C (○) [130]

## **5.2 Conséquences de la photooxydation sur les propriétés multi-échelles des bio-composites**

La plupart des travaux sur la photooxydation se concentrent sur les composites PP renforcés par le bois et peu traitent du renforcement par d'autres types de fibres naturelles. Cependant, l'introduction sur le marché des composites à base de fibres naturelles (lin, chanvre...) nécessite d'étudier leur comportement et leur durabilité vis-à-vis des intempéries et des conditions environnementales. Les supports d'exposition à l'extérieur (vieillissement naturel), en étuves et en enceintes (vieillissement accéléré) sont les deux principales méthodes pour évaluer la durabilité des composites [131]. Ces deux types de vieillissement sont différents. En effet, plusieurs facteurs sont pris en considération lors d'un vieillissement naturel : le rayonnement solaire, la température, la pluie, les micro-organismes... De plus, ces vieillissements sont souvent lents et rendent difficile l'estimation de la durabilité d'un matériau [101] [132] [133] mais fournissent des résultats réalistes [43]. Les vieillissements accélérés par l'augmentation de l'intensité du rayonnements, de l'humidité et de la température permettent d'estimer la durabilité dans des temps plus courts et de mieux contrôler l'effet des différentes contraintes environnementales pour apporter une meilleure compréhension des mécanismes induits par ces vieillissements [101].

Dans ce qui suit, les conséquences du vieillissement photooxydatif naturel et accéléré sur les propriétés multi-échelles des composites de polypropylène renforcés par du bois et des fibres naturelles courtes seront présentées.

### **5.2.1 Conséquence à l'échelle moléculaire**

La spectroscopie infrarouge IRTF a été largement utilisée pour l'étude des mécanismes et des cinétiques de vieillissement photooxydative des composites. Elle permet de suivre la variation des bandes d'absorption au cours du vieillissement. Les nombres d'onde caractéristiques des principales fonctions des fibres naturelles et du polypropylène sont présentés dans le [Tableau I. 4](#).

Tableau I. 4 Principales bandes caractéristiques des spectres infrarouges des fibres naturelles et de PP

| Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Désignation  | Référence   |
|-----------------------------------|--|-------------|
| <b>Fibres naturelles</b>          |  |             |
| 3600-3100                         | Caractéristique de la vibration d'étirement des liaisons O-H de l'hémicellulose et de la cellulose | [134]       |
| 1740                              | Vibration d'étirement C = O de hémicellulose et de lignine   | [135]       |
| 1610–1595                         | Étirement du cycle aromatique (lignine)  | [127]       |
| 1510                              | Vibration du squelette aromatique de lignine   | [127] [136] |
| 1370                              | Étirement des liaisons C-H de cellulose cristalline  | [135] [136] |
| 1150-1000                         | Étirement des liaisons éthers C-O-C de la cellulose et hémicellulose                               | [134][136]  |
| <b>PP</b>                         |  |             |
| 2952                              | Vibration d'élongation asymétrique -CH <sub>3</sub>  | [137] [138] |
| 2917                              | Élongation asymétrique -CH <sub>2</sub> -  | [137] [138] |
| 2838                              | Élongation symétrique -CH <sub>2</sub> -   | [137] [138] |
| 1455                              | Déformation symétrique -CH <sub>2</sub> -  | [137] [138] |
| 1375                              | Vibration de déformation symétrique -CH <sub>3</sub>   | [137] [138] |
| 972, 997 et 1165                  | Déformation de C-H hors plan   | [137] [138] |
| 840                               | Vibration d'élongation C-CH <sub>3</sub>   | [137] [138] |

Au cours du vieillissement photooxydatif des composites à base de fibres naturelles, certaines bandes apparaissent ou disparaissent, tandis que l'intensité d'autres augmente ou diminue progressivement. Le vieillissement photooxydatif des composites PP renforcés de fibres végétales telles que les fibres de bois entraîne principalement la formation de fonctions hydroxyles O-H /hydroperoxyde -OOH entre 3200-3600 cm<sup>-1</sup> [43] et de fonctions carbonyles C=O entre 1680-1800 cm<sup>-1</sup> [139] [140]. Le domaine des carbonyles contient plusieurs pics liés aux acides carboxyliques (1715 cm<sup>-1</sup>) [141], cétones (1720 cm<sup>-1</sup>), esters (1735-1740cm<sup>-1</sup>) [142] [137] et  $\gamma$ -lactones (1780 cm<sup>-1</sup>) [143], provenant de la photooxydation du PP [123] [125] [144] [145] (Figure I. 25). Le spectre de la photooxydation de bois et des fibres naturelles telles que le jute et le sisal montre également l'apparition d'un pic à 1732-1740 cm<sup>-1</sup> attribué aux vibrations des fonctions carbonyles, acides acétyliques ou carboxyliques [127] [135] [136]. De plus, pour les composites PP renforcés par des fibres naturelles, des bandes à 1630-1650 cm<sup>-1</sup> [139] attribuées aux groupes vinyliques (C=C) provenant de la photooxydation du PP [146] et des lignines des fibres naturelles [147] [146] peuvent apparaître. En effet, Azzadfallah *et al.*[148] ont mis en évidence par spectroscopie IRTF la photooxydation des lignines suite à une irradiation UV. Les résultats montrent qu'après 120 heures d'exposition sous une énergie UV totale de 155J/cm<sup>2</sup> à une température de 30°C, l'intensité des bandes liées aux noyaux phénoliques de lignine, Syringyles (1505 cm<sup>-1</sup>) et Gaïacyles (1595 cm<sup>-1</sup>) diminue de 37% et 55% respectivement [135]. Cette oxydation de lignines conduit à la formation de groupes

chromophores supplémentaires tels que les acides carboxyliques, les carbonyles, les quinones et les radicaux hydroperoxydes [140].

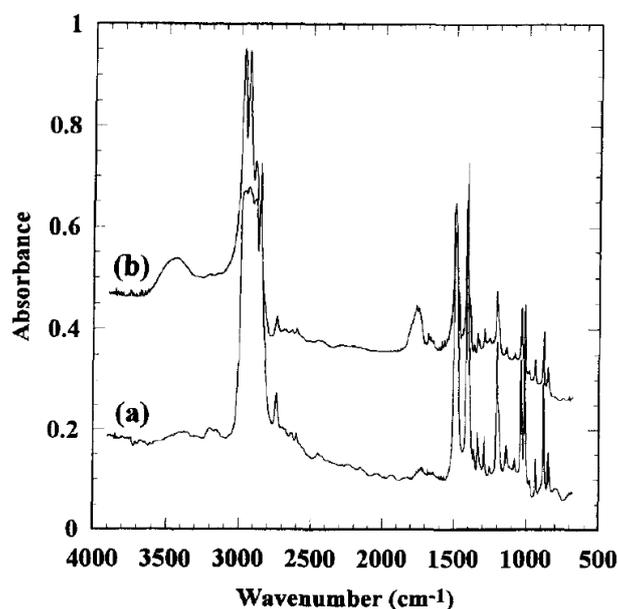


Figure I. 25 : Spectre infrarouge typique du polypropylène (a) non vieilli (b) après neuf semaines d'exposition aux rayons UV [145]

Pour bien visualiser l'effet du vieillissement sur l'évolution de ces bandes et ainsi l'étendue de la dégradation, plusieurs auteurs [43] [142] ont déterminé la variation de la concentration et des produits induits par la photooxydation avec le temps d'exposition. Gadioli *et al.* [43] ont calculé l'indice carbonyle qui est le rapport des absorbances à 1720 et 1166  $\text{cm}^{-1}$ . Cet indice a été déterminé pour des échantillons de PP vierge et de PP renforcé par des fibres cellulosiques (30%) sans lignines (PP30B) et avec 1,5 % massique et 2,4 % massique de lignines (respectivement pour PP30SB1 et PP30SB2) en fonction du temps de vieillissement naturel et accéléré dans une enceinte UV avec pulvérisation d'eau (Figure I. 26). Au cours du vieillissement accéléré, cet indice a augmenté pour tous les échantillons [142] montrant que les surfaces des échantillons exposés ont été dégradées [146]. Ces auteurs ont également observé un indice carbonyle plus faible pour les composites avec les fibres contenant de la lignine par rapport à ceux qui n'en contiennent pas, ce qui souligne le rôle stabilisant des lignines. Contrairement au vieillissement accéléré, l'exposition de ces mêmes composites au vieillissement naturel a montré que l'indice carbonyle augmente jusqu'à 120 jours d'exposition naturelle, puis diminue jusqu'à 300 jours d'exposition. Selon ces auteurs, cette diminution ne signifie pas que les réactions de photooxydation ont cessé mais plutôt que les groupes cétones à l'état excité forment d'autres produits d'oxydation à 1650  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des vinyliques. D'autres auteurs ont observé ces mêmes évolutions [139]. En effet,

Peng *et al.* [147] ont mentionné que la formation de groupes chromophores à base de carbonyle provenant de la photooxydation de lignines provoque également l'augmentation de groupements vinyles qui peuvent être corrélés avec la décoloration des composites [146].

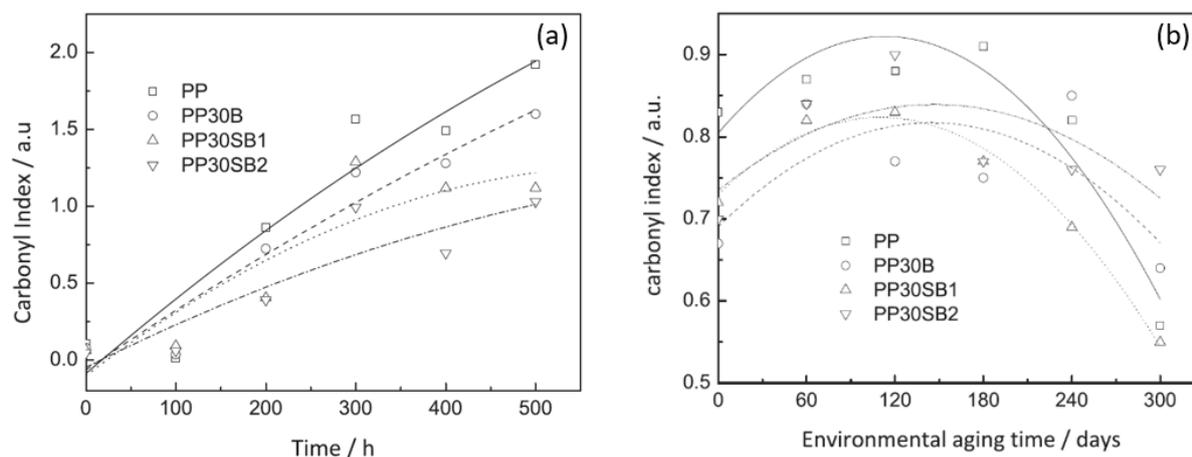


Figure I. 26 : Variation de l'indice carbonyle en fonction du temps de vieillissement accéléré et naturel pour les échantillons de PP et les composites avec des fibres cellululosiques blanchies (PP30B) et non blanchies (PP30SB1, PP30SB2) [43]

### 5.2.2 Conséquence à l'échelle macromoléculaire

La photooxydation des polymères implique deux processus : la coupure de chaîne et/ou la réticulation qui modifient la masse molaire moyenne en masse  $M_w$  et en nombre  $M_n$  ainsi que l'indice de polydispersité ( $IP = M_w / M_n$ ) des polymères [121]. Dans le cas du polypropylène, la scission de la chaîne est le phénomène majoritaire qui prédomine en raison d'une attaque oxydative préférentielle au niveau de l'hydrogène tertiaire [121], ce qui implique alors une diminution de  $M_w$  et  $M_n$ . Selon François-Heude *et al.* [117], la photolyse des hydroperoxydes POOH par scission de la liaison O-O, la photolyse analogue des ponts peroxydes et la scission homolytique (en  $\alpha$ -position) des cétones (également la réaction Norrish I et la réaction Norrish II) sont les principales sources de coupures des chaînes.

Fabiyi et McDonald [149] ont étudié par la méthode de chromatographie par perméation de gel les variations de  $M_w$  et  $M_n$  de PP vierge et de composites PP/farine de bois (60%) au cours d'un vieillissement naturel à Moscou pendant 4 mois (août-novembre) et d'un vieillissement accéléré de durée 1200 h effectué dans une enceinte à arc au xénon sous une irradiance de  $0,7W/m^2$  à 340nm et à une température de  $70^\circ C$  avec pulvérisation d'eau. La

Figure I. 27 montre que tous les échantillons ont subi des dégradations avec le temps d'exposition. Ce vieillissement se traduit par une diminution de  $M_w$  avec le temps. Cette diminution de  $M_w$  et  $M_n$  mise en évidence dans différentes études [143] [141] [146] indique un processus prédominant de coupures de chaînes. De plus, elle s'accompagne d'une augmentation de l'IP des composites vieillis. D'après Soccalingame *et al.* [141] cette augmentation de l'IP avec le temps d'exposition prolongé est due à un phénomène de scission qui prédomine aux extrémités des chaînes macromoléculaires.

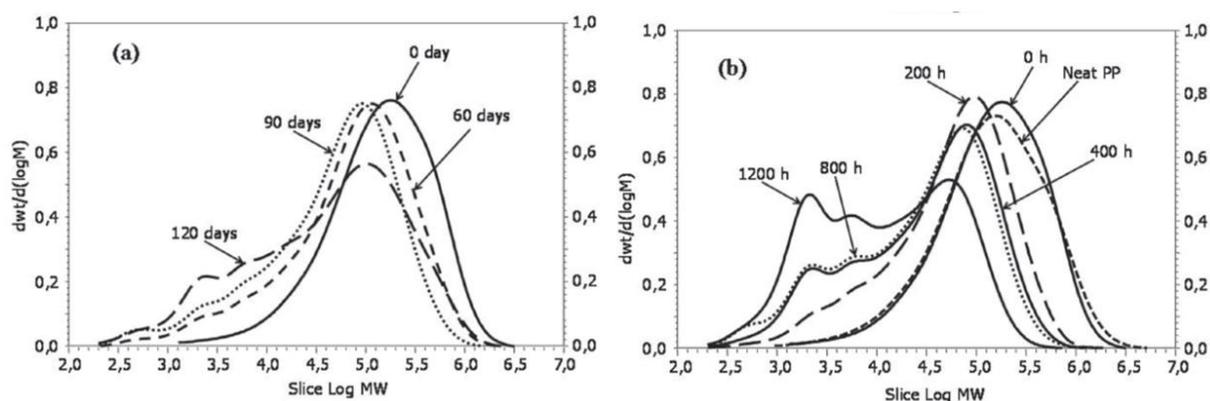


Figure I. 27 La chromatographie par perméation de gel (GPC) de PP pur, PP extrait : des composites (PP / farine de bois) non vieillis (0h), (a) des composites vieillis naturellement et (b) des composites vieillis artificiellement [149]

Pour les polymères semi-cristallins photooxydés, la scission de chaîne est la cause principale de leur fragilisation. Cette fragilisation peut être décrite comme une transition d'un comportement ductile à un comportement fragile et elle se produit à un faible taux de conversion du processus d'oxydation du PP, même avant la détection des fonctions carbonyles par IRTF. Fayolle *et al.* [150] ont indiqué que cette transition ductile-fragile, pour une photooxydation du PP, correspond à une masse molaire moyenne en masse critique de l'ordre de  $200\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 5.2.3 Conséquence à l'échelle microstructurale

La photooxydation provoque des modifications importantes de la microstructure des composites [139]. Selon Rabello et White [151], la photooxydation du PP entraîne des coupures de chaîne qui se produisent préférentiellement dans la région amorphe en raison de sa perméabilité à l'oxygène. Ces chaînes ainsi formées sont plus courtes et ont une mobilité plus élevée que les macromolécules initiales, ce qui leur permet de se réarranger. Elles peuvent soit former de nouveaux cristaux dans la partie amorphe, soit croître à la surface des cristaux

préexistants. Ce dernier mécanisme est souvent favorisé en raison de l'auto-nucléation connue du polypropylène. Ce processus s'appelle la chimicristallisation (Figure I. 28). La conséquence la plus importante de cette chimicristallisation est la formation spontanée des microfissures à la surface qui sont l'une des principales raisons de la fragilisation du polymère. En effet, la densification de la surface due à l'augmentation de sa cristallinité crée des contraintes internes. Lorsque ces contraintes deviennent trop importantes, des microfissures de surface se forment [123].

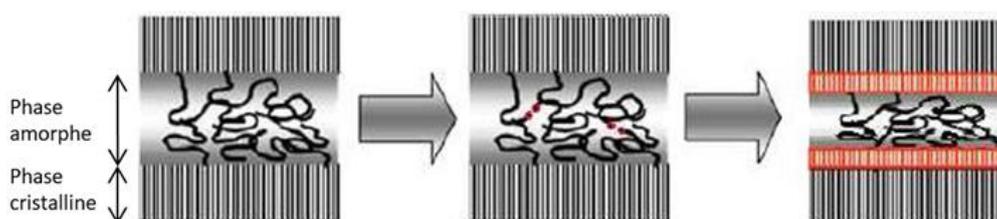


Figure I. 28 Le processus de chimicristallisation [152]

Au cours du vieillissement, la cristallinité des composites peut donc varier. Badji *et al.* [142] ont déterminé dans le cas de composites PP/fibres courtes de chanvre (30 % massique) que lors des deux premiers mois de vieillissement naturel dans le Sud-Ouest de la France, le taux de cristallinité augmente de 3%, puis diminue d'environ 23% entre 2 et 12 mois . De même, Beg et Pickering [8] ont indiqué, après 1000 heures de vieillissement, une diminution de 7% du taux de cristallinité du PP des composites PP/ fibres de pin Kraft (40 % massique) de longueur 2 à 4mm photooxydés à une température de 50°C et sous une irradiance UV de 0,68W/m<sup>2</sup> à 340nm pour 1 heure, suivie d'une minute de pulvérisation et de 2 heures de condensation. Rabello et White [151] ont quant à eux montré que la cristallinité du PP vierge, exposé aux rayons UV d'irradiance 2,2 W.m<sup>-2</sup> entre 290-320 nm et à une température de 30°C, augmente de 6-7% les 18 premières semaines d'exposition puis se stabilise jusqu'à 48 semaines ( Figure I. 29 (a)). Durant toute cette période, les masses moléculaires diminuent ( Figure I. 29 (b)). Ils ont indiqué que la cristallisation est favorisée pour des expositions de courte durée. Pour des durées plus longues, la cristallisation devient limitée en raison de la formation de produits d'oxydation tels que les hydroperoxydes et les carbonyles. En effet, d'après ces auteurs, les chaînes moléculaires, avec des groupes chimiques de grande taille et distribués de façon aléatoire, ne peuvent plus s'insérer dans le réseau cristallin. Par conséquent, le processus de chimicristallisation cesse [53].

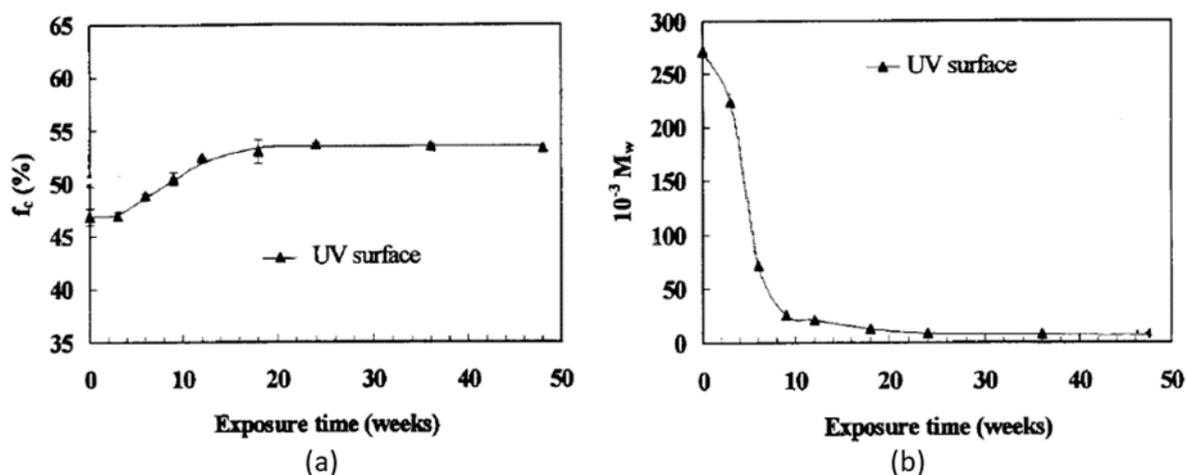


Figure I. 29 Variation (a) de la cristallinité  $f_c$  et (b) de la masse moléculaire  $M_w$  avec le temps d'exposition sous les rayons UV [151]

#### 5.2.4 Conséquence sur les propriétés mécaniques

Lors de la photooxydation, les propriétés mécaniques des composites varient du fait de l'évolution de la cristallinité de la matrice, de l'oxydation du composite et de la dégradation interfaciale causée par l'absorption d'humidité lorsque cette photooxydation est accompagnée par une pulvérisation d'eau. La plupart des travaux de recherche ont étudié l'influence de la photooxydation sur la variation des propriétés mécaniques des composites à base de fibres naturelles courtes ou de farine de bois [8] [131] [146]. Ainsi, dans cette section, la variation des propriétés mécaniques de ces composites sera présentée. En fonction des conditions de vieillissement, cette variation est plus ou moins importante.

Beg et Pickering [8] ont déterminé les propriétés mécaniques des composites à matrice PP contenant des fibres de pin Kraft (40 % massique) de longueur 2 à 4 mm avant et après un vieillissement accéléré d'une durée 1000 heures. Le vieillissement réalisé consiste des cycles à 50°C sous une irradiance UV de 0,68 W/m<sup>2</sup> à 340 nm pendant 1 heure, suivie d'une minute de pulvérisation et de 2 heures de condensation. A la fin du vieillissement, la résistance à la traction et le module d'Young des composites ont diminué respectivement d'environ 15% et 7%. Ces auteurs ont attribué cette diminution des caractéristiques mécaniques des composites à la dégradation de l'adhésion interfaciale fibre/matrice mise en évidence par un déchaussement des fibres observé sur les faciès de rupture des composites vieillis. De plus, ils ont indiqué que la fragilisation de la matrice PP peut être responsable de l'affaiblissement de la résistance des composites. Selon Soccalingame *et al.* [146], cette fragilisation est marquée par une chute de 50% de la déformation à la rupture des composites PP/ farine de bois (30% massique) après un

vieillissement accéléré cyclique de 102 minutes d'exposition aux UV d'intensité  $60\text{W}/\text{m}^2$  à 300-400 nm à  $60\text{ }^\circ\text{C}$  et 65% HR suivie d'une pulvérisation d'eau de 18 minutes pendant une durée totale de 14 jours. Ils ont attribué cette diminution à un phénomène intense de coupure de chaîne.

Ces résultats corroborent ceux observés par Fajardo Cabrera de Lima *et al.* [153] qui ont mis en évidence la diminution des propriétés mécaniques en traction des composites PP renforcés par la farine de bambou (30% massique) soumis à un vieillissement naturel d'une année à Porto Alegre-Brésil. Le module d'Young et la résistance à la traction des composites vieillis un an ont diminué respectivement de 39% et 37% (Figure I. 30).

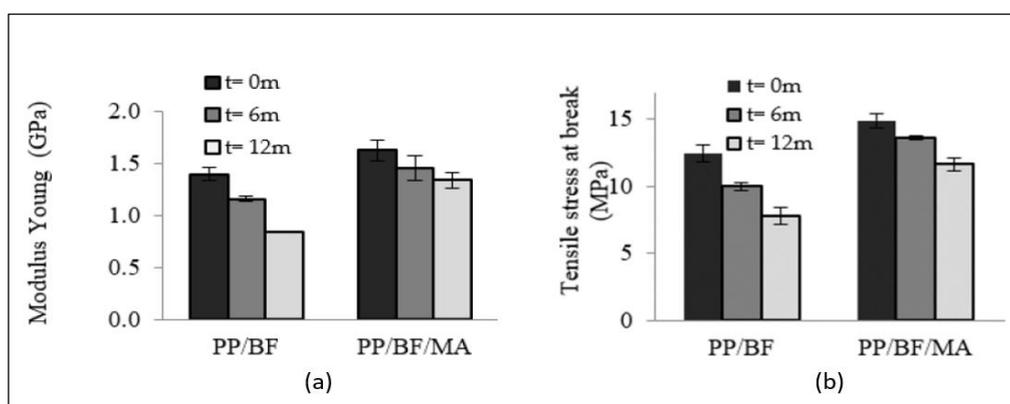


Figure I. 30 a) Module d'Young et (b) Contrainte de traction à la rupture des composites PP/BF(farine de bambou) et PP/BF/MA(anhydride maléique) à l'état initial (0m), après 6 mois (6m) et 12 mois (12m) du vieillissement naturel à Porto Alegre-Brésil [153]

De plus, ces auteurs ont montré que l'ajout d'anhydride maléique MA (3% massique) aux composites PP/farine de bambou limite les chutes de propriétés mécaniques lors du vieillissement naturel. Après 12 mois, les composites avec MA ont présenté une perte de module d'Young de 17% et de la résistance à la traction de 21% (Figure I. 30). Après un vieillissement naturel, une diminution du taux de cristallinité de 14,6% a été observée pour les composites sans MA, alors que ce taux augmente de 20,3% pour les composites avec MA, ce qui peut expliquer les chutes de performances mécaniques plus importantes pour le composite sans MA. Ces auteurs indiquent que l'augmentation du taux de cristallinité de la matrice PP dans les composites avec MA est due aux coupures de chaînes qui favorisent la formation de phases cristallines, alors que la diminution de ce taux n'a pas été expliquée. De plus, les observations microscopiques, avant et après vieillissement naturel, montrent l'apparition des fissures sur la surface des composites avec et sans MA dans les six premiers mois d'exposition (Figure I. 31). Avec l'avancement du vieillissement, les fissures deviennent de plus en plus

intenses et profondes. Cependant, les composites avec l'anhydride maléique présentent une surface moins endommagée en raison d'un meilleur recouvrement et d'une meilleure adhésion de la matrice polymère avec la fibre végétale, la protégeant ainsi des conditions climatiques.

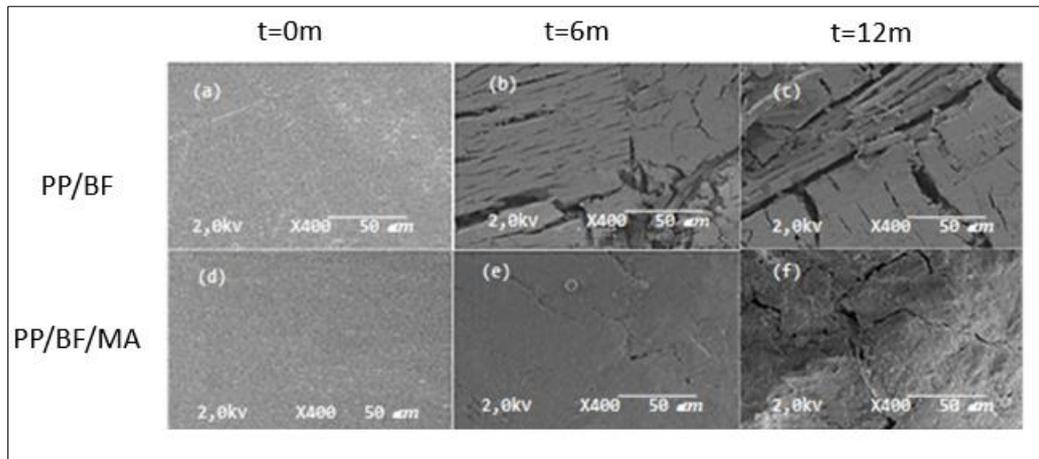


Figure I. 31 Observations microscopiques des composites (a) PP/BF t = 0 m; (b) PP/BF t = 6 m; (c) PP/BF t = 12 m; (d) PP/BF/MA t = 0 m; (e) PP/BF/MA t=6m ; (f) PP/BF/MA t=12m [153]

### **Comparaison entre le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré**

Certaines études ont comparé l'influence du vieillissement naturel et accéléré sur les propriétés mécaniques des composites renforcés de fibres naturelles [143] [9].

Dans ce contexte, Badji *et al.* [9] ont mené sur des composites PP/fibres courtes de chanvre (30% massique) de longueur 2-6 mm des vieillissements naturels dans le Sud-Ouest de la France et accélérés pendant 1000 heures. Concernant ces derniers, ils ont consisté en des cycles de 8 heures d'exposition à 50°C aux rayons UV secs d'irradiance 0,76 W/m<sup>2</sup> à 340 nm, suivie de 3,75 h d'exposition à la condensation à 50 ° C sans irradiation et de 0,25 h de pulvérisation. Ils ont comparé le module de flexion suite à ces deux vieillissements. Ces modules ont diminué respectivement pour les composites et le PP vierge de 20% et 8% après 12 mois en extérieur et de 30% et 41% après 1000 h de vieillissement accéléré. Les auteurs expliquent ces résultats soit par des différences de mécanismes de dégradation pendant les deux types de vieillissement, soit par un vieillissement accéléré correspondant à une durée de plus d'un an d'exposition naturelle. L'analyse statistique des données par la méthode d'analyse en composantes principales qui permet d'extraire facilement des informations de grands ensembles de données et de visualiser des corrélations entre les variables a été utilisée pour trouver une relation entre les deux types de vieillissement. Cette analyse a démontré la validité de la deuxième hypothèse où

respectivement 750h et 250h de vieillissement accéléré des composites et de PP vierge correspondent à une année de vieillissement naturel dans les conditions de l'étude. De plus, cette étude montre dans le cas du vieillissement accéléré que la diminution du module d'Young est plus importante pour le PP vierge que pour les composites PP/chanvre. D'autres auteurs ont observé ces mêmes tendances. Soccalingame *et al.* [141] ont mis en évidence des pertes de résistance à la traction de PP pur de 60% après un an d'exposition à l'extérieur au sud de la France alors que celle de composites PP avec 10 % massique et 30 % massique de charge de farine de bois sont respectivement de 18% et de 14%. Ces auteurs attribuent ces faibles chutes de performances pour les composites par rapport aux PP pur par le rôle antioxydant de la lignine présente dans le bois. Cet effet de stabilisation est probablement dû à un mécanisme similaire aux stabilisateurs primaires de phénol. Peng *et al.* [147] ont également confirmé cette activité stabilisante de la lignine en teneur élevée et ils ont observé, en plus, que sa présence induit un nombre inférieur de microfissures à la surface des composites. De leur côté, Gadioli *et al.* [43] ont observé un état de dégradation de surface plus élevé pour le PP vierge que pour les composites. Ils l'ont expliquée par le fait que la présence des fibres dans les composites limite la chute des propriétés mécaniques des composites en réduisant la propagation des fissures.

### **Effet de l'eau sur le vieillissement photochimique**

Les pulvérisations d'eau lors des vieillissements photochimiques des composites ne sont pas sans conséquence sur les pertes de propriétés mécaniques des composites renforcés de fibres naturelles. Scida *et al.* [10] ont comparé l'effet de vieillissements accélérés sous rayonnement UV avec et sans pulvérisation d'eau sur les caractéristiques mécaniques de composites PP stabilisés avec du noir de carbone et renforcés avec 50 % massique de fibre de lin de longueur 8-10 mm. Il en ressorte qu'après 265 heures d'exposition sous une irradiance UV de  $0,48 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$  à 70 °C, le module d'Young des composites augmente de 22% alors que la résistance à la traction augmente légèrement d'environ 4%. Concernant le vieillissement photochimique avec pulvérisation d'eau pendant 8 heures d'exposition à la même irradiance d'UV suivie par 4 heures de condensation sans UV à 50°C, le module et la résistance à la traction des composites ont diminué respectivement d'environ 57 % et 12% après 4 semaines d'exposition. Les mêmes résultats ont été trouvés par Stark et Matuana [154] pour des composites HDPE renforcés avec de la farine de bois (50% massique). A 3000 heures d'exposition à une énergie UV de  $163 \text{ J/m}^2$ , le module de flexion montre une diminution de 33% et une augmentation de 25% avec et sans pulvérisation d'eau, respectivement. Cette augmentation du module a été attribuée à une augmentation de la cristallinité de la surface riche en polymère. Au cours des premières étapes d'exposition, des scissions de chaînes dans la matrice se produisent. Il en résulte une augmentation de la cristallinité et donc l'augmentation

du module. En ce qui concernant la contrainte maximale de flexion, elle montre une diminution de 27% et 2% avec et sans pulvérisation d'eau, respectivement. La faible augmentation de la résistance peut être interprétée comme une amélioration de l'adhérence interfaciale due à la formation des groupes polaires de carbonyles dans la matrice PP qui sont plus compatibles avec les fibres lignocellulosiques [13]. D'autre part, la perte de résistance et de module est le résultat des effets de l'humidité. Les variations dimensionnelles des fibres dues à la sorption d'humidité sont le responsable principal de la perte de ces propriétés mécaniques. Ce comportement conduit alors à la dégradation de l'interface bois/matrice [142], ce qui entraîne une faible efficacité de transfert des contraintes de la matrice à la fibre [8]. De plus, la pulvérisation de l'eau cause le lessivage de la surface et le développement des microfissures, ce qui facilite la pénétration de l'humidité et des rayons UV [8] [155] et par suite une accélération de la photooxydation [142].

Après avoir décrit les différentes conséquences du vieillissement photooxydatif sur les propriétés mécaniques des composites à fibres naturelles, il est également intéressant de présenter ses conséquences sur leur aspect visuel.

### 5.2.5 Conséquence sur l'aspect visuel des composites

Les rayons UV entraînent également des changements de couleur des composites lignocellulosiques lors d'un vieillissement photooxydatif [156]. Ces changements peuvent donner des informations sur les dégradations chimiques en surface [13]. Cette partie est dédiée à présenter les travaux qui ont traité l'évolution de la couleur et l'aspect de surface des bio-composites les plus étudiés dans la littérature qui sont à base de farine de bois.

Dans ce contexte, Soccalingame *et al.* [141] ont évalué la décoloration des composites PP avec 10 et 30% de farine de bois et de PP vierge après un vieillissement naturel à Alès pendant un an (Figure I. 32). Ces auteurs ont observé que ce vieillissement entraîne un blanchissement de la surface des composites qui est principalement dû aux groupes chromophores phénoliques présents dans la structure moléculaire des lignines du bois. La lignine est caractérisée par une forte aromaticité qui la rend très sensible aux rayons UV. Cette photodégradation s'explique par deux réactions : la première est l'oxydation de la lignine qui conduit à la formation de structures chromophores de paraquinone responsables du jaunissement de la surface, et la seconde implique la réduction de ces structures en hydroquinones, ce qui conduit à un photo-blanchiment [137] [147]. De plus, ces auteurs ont observé certaines particules noires qui sont visibles sous forme d'agrégats accumulés dans les fissures. Ces agrégats noirs ont été attribués à des polluants atmosphériques tels que les résidus de combustion provenant d'activités

industrielles ou domestiques ou les émissions du transport routier dans la zone environnante du site de vieillissement naturel.

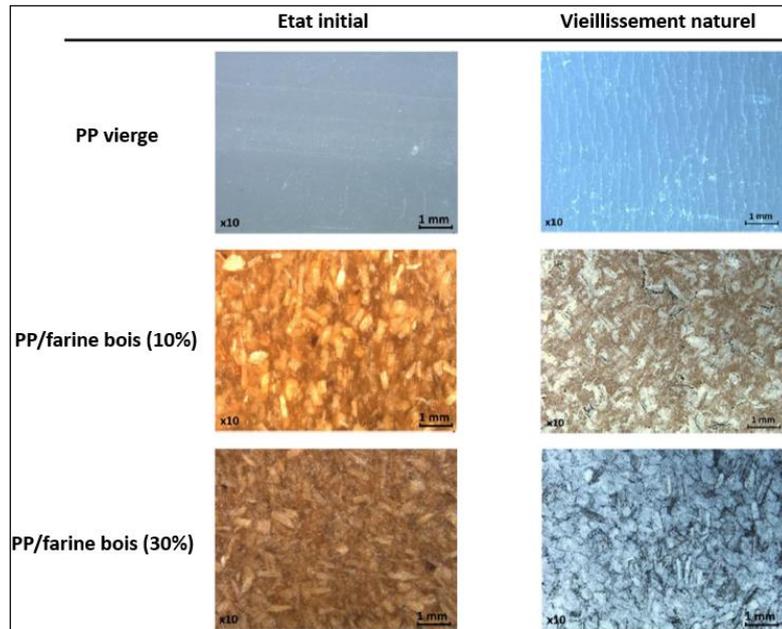


Figure I. 32 Les micrographes des échantillons de PP vierge et les composites PP/farine de bois (10% et 30%) avant et après un vieillissement naturel pour un an [141]

Plusieurs auteurs ont montré des résultats similaires à ces derniers. Butylina *et al.* [137] ont montré qu'une teneur de sciure de bois plus élevée conduit à des changements de couleur plus importants. De plus, ils ont mis en évidence que l'addition de pigments foncés marrons et gris lors de la formulation des composites permet de diminuer considérablement le changement de couleur des composites lors des vieillissements. Peng *et al.* [147] ont étudié l'effet d'un vieillissement sur le blanchiment des composites PP avec différents teneurs en farine de bois, lignine et cellulose. Ces composites ont été soumis à un vieillissement accéléré de 960 heures avec des cycles de 8 heures d'exposition aux UV d'intensité  $0,89 \text{ W/m}^2$  à  $340 \text{ nm}$  à  $60^\circ\text{C}$  suivies par 4 heures de condensation à  $50^\circ\text{C}$ . Ces auteurs ont observé qu'une augmentation de 10 à 20% massique de lignine dans les composites accélère leur cinétique de blanchiment. Cependant, à 30% massique de lignine, la décoloration est plus lente. Ils ont attribué ce phénomène aux effets antioxydants et stabilisateurs de la structure phénolique de la lignine.

Stark [157] a montré que l'augmentation du blanchissement et la décoloration des bio-composites sont plus importantes lorsque ceux-ci sont exposés à la lumière UV et la pulvérisation d'eau que ceux soumis uniquement aux rayons UV. L'exposition aux rayons UV

dégrade la lignine en composés hydrosolubles qui sont lessivés par la pulvérisation d'eau, laissant alors de nouvelles lignines plus accessibles à l'oxygène. Il en résulte un lessivage cyclique de la surface et par suite une décoloration des composites.

En plus du changement de couleur des surfaces, les composites vieillis présentent une surface avec de nombreuses fissures. Fabiyi *et al.* [139] ont observé le changement de l'aspect visuel des composites PP renforcés par de bois de pin (58,9%) lors d'un vieillissement accéléré à l'arc au xénon sous une irradiance de 0,70 W/m<sup>2</sup> à 340 nm et à une température de 70°C avec pulvérisation d'eau. Ils en ressortent qu'après 400 heures de vieillissement, des fissures de surface se sont produites et leur fréquence et leur taille augmentent continûment jusqu'à la fin du vieillissement d'une durée de 2000 heures (Figure I. 33). Ces fissures sont le résultat des coupures de chaîne du PP qui entraînent une augmentation de la cristallinité et par conséquent la densification des couches superficielles. De plus, à la fin du vieillissement, les résultats montrent que la teneur en bois à la surface des composites diminue de 60 à 21% indiquant la photodégradation du bois. Cependant, Chaochanchaikul *et al.* [158] ont attribué cette diminution de la teneur en bois de surface des composites HDPE/farine de bois après 720 heures de vieillissement sous des cycles de 8 heures d'exposition aux rayons UV à 60°C suivies de 4 heures de condensation à 50°C au lessivage du bois par condensation pendant le vieillissement.

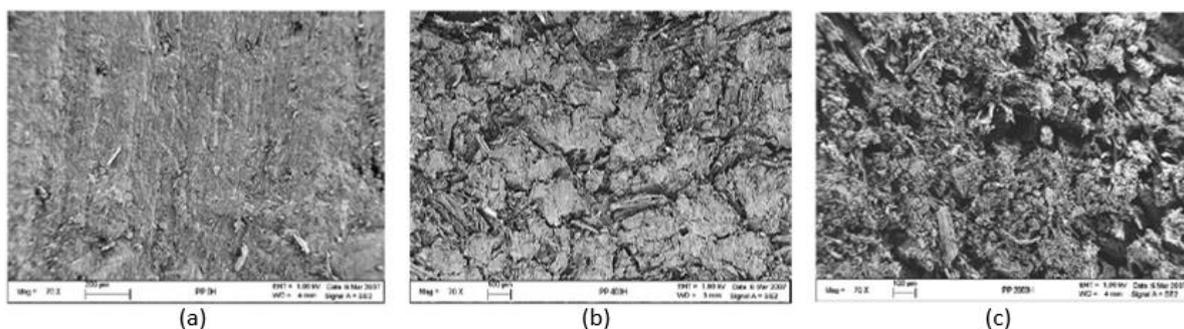


Figure I. 33 Observations microscopiques de la surface des composites à base de PP / bois de pin (a) non vieillis (b) après 400 heures de vieillissement et (c) après 2000 heures de vieillissement à l'arc au xénon [139]

Pour ce même type de thermoplastique, Lv *et al.* [123] ont mis en évidence pour un iPP soumis à un vieillissement accéléré de 30 jours avec 102 minutes d'exposition aux UV à 0,55 W/m<sup>2</sup>/nm à 340 nm suivies par 18 minutes de pulvérisation d'eau, la formation spontanée des fissures perpendiculaires à la direction d'injection après 12 jours d'exposition (Figure I. 34). Ces auteurs ont également observé à cette même échéance de temps le passage d'un comportement ductile à un comportement fragile des échantillons iPP. De plus, avec le temps le nombre et la largeur des fissures augmentent. A quinze jours d'exposition, des fissures longitudinales reliant les

fissures transversales commencent à émerger et aboutissent finalement à un réseau de fissures après 30 jours de vieillissement.

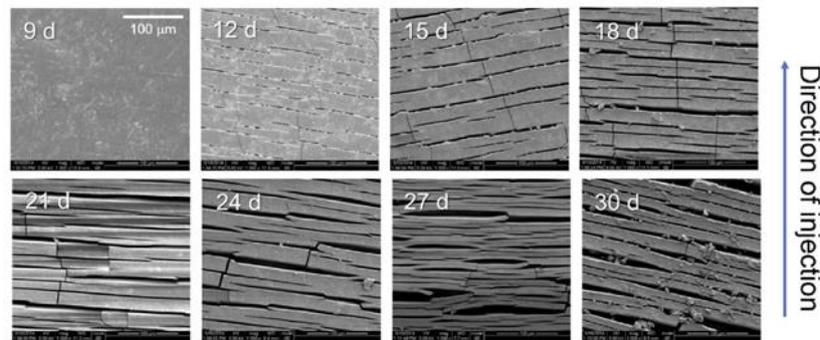


Figure I. 34 Les morphologies de la surface des échantillons iPP lors d'un vieillissement accéléré [123]

### Conclusion

Après avoir présenté une brève description du mobilier urbain et de sa nécessité de s'adapter aux exigences de la ville durable, les caractéristiques structurales, chimiques et mécaniques des fibres de lin ont été décrites. Ces fibres ont des propriétés mécaniques spécifiques comparables à celles des fibres de verre, une faible densité et elles sont peu coûteuses grâce à leur grande disponibilité en Europe. Ensuite, les propriétés mécaniques en traction du polypropylène, qui est l'un des thermoplastiques les plus utilisés, ont été présentées. Nous avons également décrit la mise en œuvre des composites renforcés de fibres naturelles à base d'une matrice PP par la technique de thermocompression. L'ajout d'un agent de couplage tel que l'anhydride maléique a montré une amélioration de la qualité de l'interface entre les fibres naturelles et la matrice PP et donc des propriétés mécaniques. De plus, les études ont montré que les propriétés mécaniques des composites de fibres naturelles à base de polypropylènes recyclés ne sont pas très différentes de celles des composites de polypropylènes vierges, et pourraient donc être utilisées pour diverses applications.

L'un des principaux obstacles au développement de l'utilisation des composites renforcés par des fibres naturelles dans des applications extérieures est le manque de connaissances sur leur durabilité. Compte tenu de l'exposition extérieure et des deux composants des biocomposites, les principales contraintes auxquelles ces matériaux sont sensibles sont l'humidité et l'oxygène qui conduisent à une diminution de leurs propriétés globales. Dans la dernière partie de la revue bibliographique, nous avons étudié les conséquences de la photooxydation des composites de

fibres naturelles à différentes échelles structurales. A l'échelle moléculaire, la formation de nombreux produits de dégradation a été détectée en raison de la photooxydation de la matrice PP et des fibres naturelles. A l'échelle macromoléculaire, une diminution de la masse molaire moyenne a été trouvée lors de la photooxydation du PP. Cette diminution est liée à une prédominance du phénomène de coupures de chaînes dans le cas de la matrice PP. Une valeur critique de 200 000 g/mol de la masse molaire moyenne en masse a été établie. Une masse molaire inférieure à cette valeur caractérise une fragilisation de la matrice PP. A l'échelle microstructurale, une augmentation de la cristallinité a été constatée pendant la photooxydation, liée aux processus de chimicristallisation. Au cours de la photooxydation, la formation de microfissures en surface des composites a été observée. Ceci est lié à sa densification. Enfin, à l'échelle macroscopique, des variations des propriétés mécaniques plus ou moins importantes ont été trouvées selon les conditions de vieillissement. Ces variations ont été liées aux effets de la photooxydation et de l'absorption d'eau notamment par les fibres naturelles de caractère hydrophile.

Nous avons constaté d'après cette étude bibliographique que presque toutes les études de recherche menées sur la photooxydation des composites à base de fibres naturelles se sont concentrées sur l'utilisation de fibres courtes ou de la farine de bois. Néanmoins, la production de pièces structurales nécessite l'utilisation de fibres naturelles longues permettant une forte augmentation des propriétés mécaniques des composites. Ainsi, nous allons tenter dans la suite de ce manuscrit d'apporter une compréhension du vieillissement photooxydatif des composites unidirectionnels renforcés par des fibres longues de lin. En outre, étant donné le peu de données bibliographiques sur l'utilisation de matrices recyclées, ce travail cherchera à étudier si la substitution de la matrice vierge par une matrice recyclée offre une résistance similaire au vieillissement photooxydatif. Pour répondre à ces objectifs, des vieillissements accélérés et un vieillissement naturel ont été réalisés afin de comprendre les mécanismes de vieillissement de ces composites et de prédire le comportement à long terme de ces composites lors de leurs mises en service.



# **Chapitre II**

## **Matériaux et Méthodes de caractérisation**

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux de l'étude, la mise en forme des plaques de composite ainsi que les conditions de vieillissement accéléré et naturel auxquelles ces matériaux ont été soumis. Les différentes techniques utilisées pour caractériser l'évolution des propriétés mécaniques et physico-chimiques des composites au cours des vieillissements seront également décrites.

### 1 Matériaux

#### 1.1 Fibres de lin



Figure II. 1 Rouleau de FLAXTAPE 110

Le renfort choisi pour cette étude est des fibres de lin fournies par l'entreprise LINEO. Il s'agit d'utiliser le FLAXTAPE 110 un voile unidirectionnel (UD) de fibres longues de lin dont la masse surfacique est de 110 g/m<sup>2</sup> et qui permet d'exploiter au maximum les performances mécaniques de la fibre. Pour maintenir la cohésion des fibres parallèles, aucun fil de trame n'a été utilisé. Le procédé adopté pour assurer l'alignement des fibres est basé sur la réactivation du ciment pectique par la pulvérisation d'une brume d'eau sur la surface des faisceaux de fibres. Cette technique permet de surmonter le problème de l'utilisation de fils de couture qui peuvent réduire les propriétés mécaniques des composites en raison d'un affaiblissement de l'imprégnation des fibres de lin par la matrice. Afin de réduire la dispersion de leurs propriétés, les fibres de lin utilisées dans ce travail proviennent des mêmes lots commandés en année 2019.

#### 1.2 Matrice polypropylène vierge et recyclé

Pour cette étude, trois types de polypropylène ont été utilisés : un vierge et deux recyclés qui permettent une nouvelle valorisation des gisements de déchets de polypropylène. Le polypropylène vierge PP7064L1 (PPv) est fourni par la société ExxonMobil. C'est un

copolymère d'impact produit par polymérisation de propylène et d'éthylène en utilisant des catalyseurs Ziegler Natta. Sa fiche technique indique la présence de talc. Ce polypropylène convient aux applications de moulage telles que les applications d'emballage rigide. Concernant la matrice recyclée, le premier type est le polypropylène recyclé (**PPr**) de couleur gris foncé issu des déchets de l'agriculture et fourni par la société Adivalor. Ce polypropylène n'a pas de fiche technique et ses propriétés sont donc déterminées par ce travail. Le deuxième type de polypropylène recyclé est le polypropylène copolymère Moplen QCP300P. Il est de couleur gris clair et contient au moins 95 % de matières provenant de déchets d'emballages plastiques collectés par l'entreprise Suez. Il sera désigné sous le nom de **PPr1** pour la suite de ce travail. Le PPr1 est choisi car il présente des propriétés bien contrôlées industriellement et proches de celles du polypropylène vierge PPv telles que la résistance à la traction et l'indice de fluidité (MFI). Pour ces trois types de polymère, un agent de couplage est ajouté pour améliorer l'adhésion de la matrice avec les fibres de lin lors de la fabrication des composites. Il s'agit du Polybond 3200 fourni par Addivant. C'est un polypropylène greffé d'anhydride maléique (PPMA) de densité  $0,91 \text{ g/cm}^3$  et d'un taux d'anhydride maléique de 0,8-1,2%. Son MFI est de 115g/10min à  $190^\circ\text{C}$ .

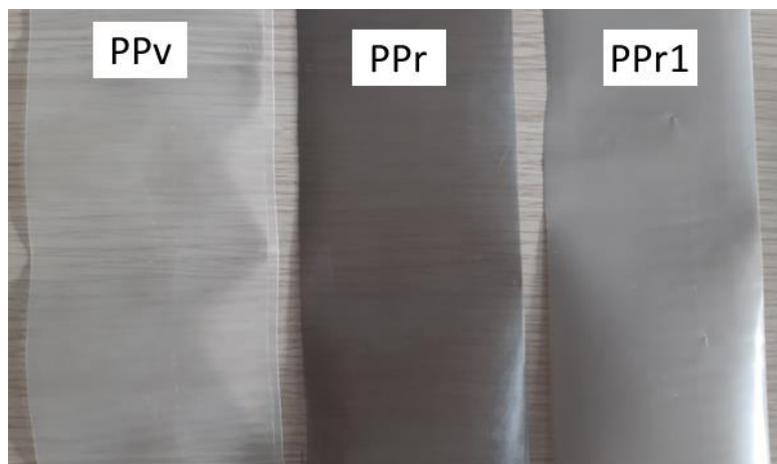


Figure II. 2 Films de polypropylène PPv, PPr et PPr1

Pour ces trois types de polymères PPv, PPr et PPr1, la matrice est obtenue par l'extrusion-calendrage sous forme de films ayant 5% en masse de PPMA et une épaisseur d'environ  $110 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$  (Figure II. 2). Les indices de fluidité initiales des trois types de polypropylènes sont présentés dans le [Tableau II. 1](#) :

Tableau II. 1 Indices de fluidité des films de polypropylène.

| Films de polypropylène                      | PPv        | PPr       | PPr1       |
|---|------------|-----------|------------|
| Indice de fluidité (230°C-2,16kg) (g/10min) | 19,6 ± 0,5 | 6,0 ± 0,4 | 17,7 ± 0,3 |

### 1.3 Elaboration des plaques de composite

Les composites unidirectionnels de ce travail ont été fabriqués au laboratoire DRIVE tout en utilisant une presse de thermocompression de type Fontijne Grotnes TPC 321 (Figure II. 3 (a)). Cette presse dispose de deux plateaux chauffants et d'un système de refroidissement interne. Le moule en acier utilisé a pour dimension 350 mm x 350 mm. Pour faciliter le démoulage des composites après la fabrication, le moule a été recouvert par des feuilles de téflon.

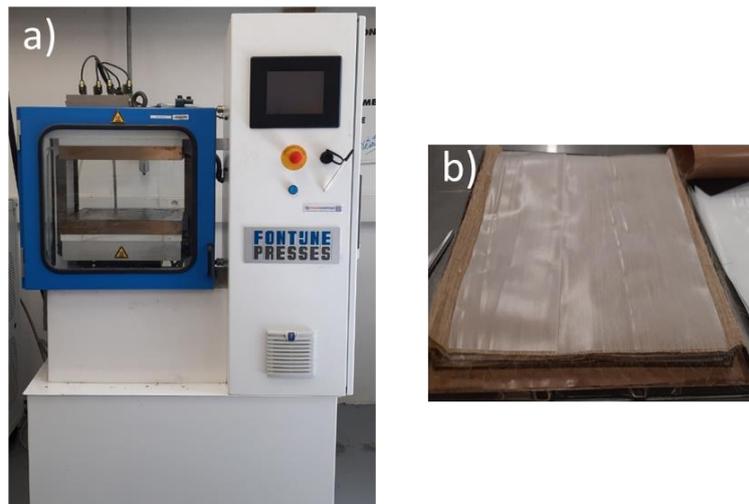


Figure II. 3 a) Presse de thermocompression de type Fontijne Grotnes TPC 321, b) moule avec les plis de fibres de lin UD et de PP

Avant la mise en œuvre des plaques, les plis de fibres de lin ont été conditionnées dans une enceinte climatique à  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  et  $50 \pm 1\%$  d'humidité relative pendant 7 jours. Ces fibres sont ensuite placées dans le moule pour former un composite UD stratifié constitué d'un empilement de 12 plis de fibres de lin et 13 plis de films de PP (Figure II. 3 (b)). Le tout est placé dans la presse et pour chaque type de composite un cycle de thermocompression optimisé est appliqué.

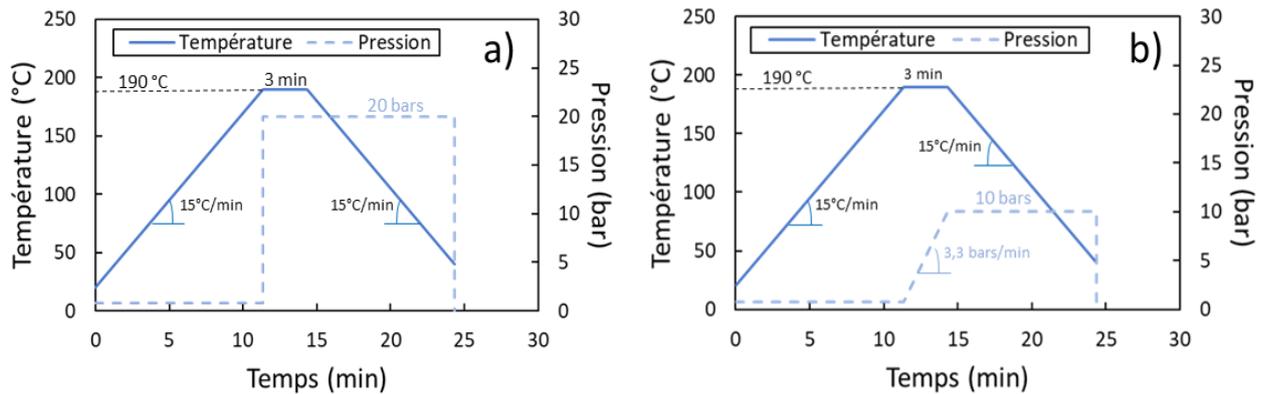


Figure II. 4 Cycles de fabrication des composites a) à matrice vierge et b) à matrice recyclée

Dans le cadre de sa thèse, Agnès Mattlet, doctorante au laboratoire DRIVE, a optimisé les paramètres de fabrication des composites telles que la température, la pression, le temps de maintien et la vitesse de refroidissement afin d'obtenir la meilleure performance mécanique en traction des composites. La Figure IV. 4 illustre les deux cycles utilisés. Pour les composites à matrice vierge, le moule a été chauffé jusqu'à 190°C à 15°C/min, puis maintenu à cette température pendant 3 min avec une application d'une pression de 20 bars. Le composite est ensuite refroidi à 15°C/min en maintenant la même pression jusqu'à la fin du cycle (Figure IV. 4 (a)). Le même cycle a été utilisé pour la fabrication des composites à matrice recyclée mais la consolidation se fait cette fois en appliquant une rampe de pression de 3,3 bar/min pour atteindre 10 bar (Figure IV. 4 (b)). Cette rampe assure une meilleure dispersion des fibres de lin dans la matrice recyclée.

Les plaques de composite obtenues sont présentées à la Figure II. 5. Ces plaques sont ensuite découpées à l'aide d'une machine de découpe laser en éprouvettes rectangulaires de différentes tailles en fonction de l'essai à réaliser.

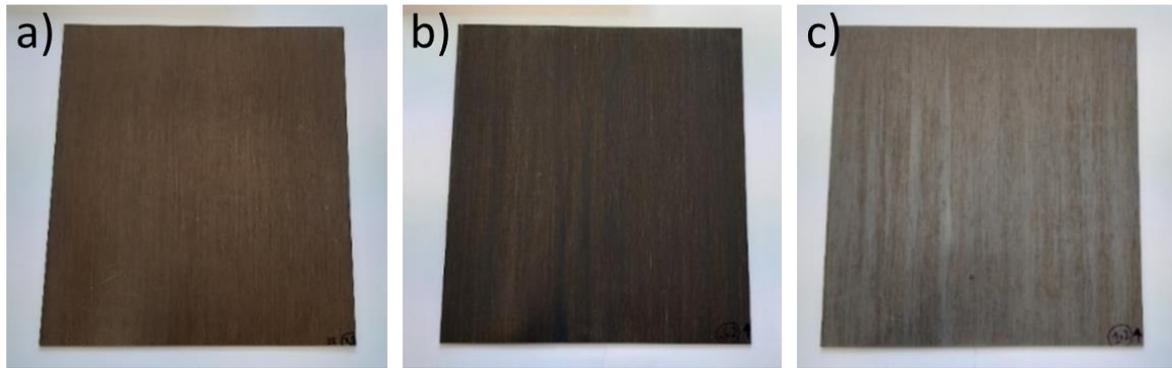


Figure II. 5 Plaques en composite a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin

Les taux volumiques de fibres ( $V_f$ ), de la matrice ( $V_m$ ) et de la porosité ( $V_p$ ) au sein du composite ont été déterminés selon la norme ASTM D3171-99. Des éprouvettes de 250 mm x 15 mm ont été pesées à l'aide d'une balance de précision de 0,005 g. La longueur et la largeur ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse de précision de 0,01 mm et l'épaisseur avec un micromètre numérique de précision de 0,005 mm. Les équations suivantes ont été utilisées pour calculer les taux volumiques des composites :

$$m_f = M_s \times L \times l \times n \quad \text{Equation II. 1}$$

$$V_f = \frac{m_f}{\rho_f \times v_c} \times 100 \quad \text{Equation II. 2}$$

$$V_m = \frac{m_c - m_f}{\rho_m \times v_c} \times 100 \quad \text{Equation II. 3}$$

$$V_p = 100 - V_m - V_f \quad \text{Equation II. 4}$$

avec  $m_f$  (g) est la masse de fibres de lin;  $M_s$  (g/cm<sup>2</sup>) est la masse surfacique d'un pli de fibres de lin (0,011 g/cm<sup>2</sup>); L (cm) est la longueur de l'échantillon; l (cm) est la largeur de l'échantillon; n est le nombre de plis de fibres;  $v_c$  (cm<sup>3</sup>) est le volume de l'échantillon composite;  $\rho_f$  (g/cm<sup>3</sup>) est la masse volumique des fibres de lin (1,5 g/cm<sup>3</sup>) et  $\rho_m$  (g/cm<sup>3</sup>) celle de la matrice de polypropylène (0,9 g/cm<sup>3</sup>);  $m_c$  (g) est la masse de l'échantillon composite.

Le [Tableau II. 2](#) résume les formulations des composites étudiés :

Tableau II. 2 Caractérisation des composites unidirectionnels

| Désignation | Épaisseur (mm) | Taux volumique de fibres (%) | Taux volumique de porosité (%) |
|-------------|----------------|------------------------------|--------------------------------|
| PPv/lin     | 2,46 ± 0,05    | 35,4 ± 0,8                   | 2,3 ± 0,8                      |
| PPr/lin     | 2,31 ± 0,07    | 37,6 ± 1,1                   | 3,9 ± 1,6                      |
| PPr1/lin    | 2,43 ± 0,08    | 35,8 ± 0,2                   | 3,6 ± 0,9                      |

Après avoir présenté la méthode de fabrication des composites, nous poursuivrons ce chapitre par une présentation des études de vieillissement menées sur ces matériaux. Dans un premier temps, le vieillissement naturel réalisé au laboratoire DRIVE sera présenté. Ensuite, les vieillissements accélérés artificiels réalisés au laboratoire CPDM seront décrits.

## 2. Etudes de vieillissement

### 2.1 Vieillissement naturel



Figure II. 6 Carte géographique de la France et situation de la ville Nevers

Le vieillissement climatique naturel est réalisé au laboratoire DRIVE à Nevers (Figure II. 6). C'est une ville située au centre de la France et qui est caractérisée par un climat de type océanique dégradé. Cette ville présente une pluviométrie importante et des températures intermédiaires mais avec des contrastes de températures importants. Sur l'année, les valeurs moyennes des précipitations et de la température sont respectivement de 700 mm et de 11°C.

Le but de ce vieillissement est d'étudier les mécanismes de la photooxydation des composites renforcés de fibres de lin dans des conditions environnementales réelles similaires à celles de leur vie en service. Il s'agit de comprendre l'évolution de leurs propriétés physico-chimiques et

mécaniques au cours du temps de vieillissement. Ce vieillissement est appliqué selon la norme EN ISO 877 pour une durée d'un an d'avril 2021 à avril 2022. Au cours de cette thèse, deux supports identiques ont été fabriqués comme préconisé par la norme citée et sont présentés par la [Figure II. 7](#).

Chaque support a un angle d'inclinaison de 45° avec le sol et il est orienté vers le sud. Les échantillons vieillis sont les composites à matrice vierge (PPv/lin) et à matrice recyclée (PPr/lin et PPr1/lin) ainsi que les polypropylènes seuls non renforcés de fibres de lin (PPv, PPr et PPr1). Ces composites sont accrochés sur un grillage galvanisé à l'aide de colliers de serrage en plastique. De plus, une de leurs surfaces est exposée comme le montre la [Figure II. 7](#). Selon cette figure, chaque support est décomposé en trois parties bien séparées. La première partie est ouverte des deux côtés. Les échantillons de cette partie sont exposés à tous les paramètres climatiques (précipitations, rayonnements solaires, température...). La deuxième partie est recouverte d'une vitre transparente pour empêcher la pénétration de l'eau de pluie et la troisième partie est fermée par une vitre opaque pour protéger les éprouvettes des rayons UV et de l'eau de pluie. Un tel choix de répartition du support vise à réaliser un découplage des facteurs climatiques. Cela facilitera la compréhension de la contribution de chaque facteur environnemental dans le mécanisme de vieillissement photooxydatif.



Figure II. 7 Supports d'exposition des matériaux soumis au vieillissement naturel à Nevers

Afin d'enregistrer la température et l'humidité au cours du vieillissement, sur chaque partie du support un thermo-hygromètre autonome a été placé. Le thermo-hygromètre a été monté dans une boîte en mousse ouverte sur un côté pour assurer sa protection contre la pluie et le rayonnement solaire. Les quantités de précipitations sont déterminées à l'aide d'un pluviomètre radio-piloté sans fil de type TFA-Dostmann 47.3004.01 placé à côté de deux supports. En ce qui concerne les données de radiation solaire et les heures d'ensoleillement, elles sont

récupérées du site internet <https://www.infoclimat.fr/>. Ce site récupère ces données de la station météorologique de Nevers-Marzy.

Les éprouvettes ont été prélevées à 1, 3, 6, 10 et 12 mois de vieillissement pour les composites PPv/lin et PPr1/lin et à 1, 6 et 12 mois pour les composites PPr/lin. Le [Tableau II. 3](#) résume le programme de prélèvement des matériaux au cours du vieillissement naturel.

**Tableau II. 3 Récapitulatif des différents matériaux vieillis et des différents temps de prélèvement des échantillons**

| <b>Matériaux vieillis</b>  | <b>Temps de prélèvement</b> |
|----------------------------|-----------------------------|
| <b>PPv/lin et PPr1/lin</b> | 1, 3, 6, 10 et 12 mois      |
| <b>PPr/lin</b>             | 1, 6 et 12 mois             |

### **2.2 Vieillissements accélérés**

Le vieillissement naturel est un essai lent pour prédire le comportement dans le temps des matériaux composites. Le vieillissement artificiel est souvent utilisé pour accélérer le vieillissement des matériaux sur une période de temps plus courte.

Pour notre étude, trois types d'essais de vieillissement accéléré ont été réalisés : un essai effectué avec des cycles d'exposition aux rayons UV avec pulvérisation d'eau et deux essais sous une exposition continue aux rayons UV sans pulvérisation d'eau. Ces vieillissements accélérés permettent de mieux contrôler le vieillissement photooxydatif des composites et de mieux identifier les mécanismes mis en jeu. De plus, ils permettent de comprendre le rôle joué par les facteurs d'accélération de vieillissement : la pulvérisation d'eau et l'intensité d'irradiance.



Figure II. 8 Enceinte Weather-Ometer CI3000 d'ATLAS

L'enceinte climatique utilisée pour réaliser ces vieillissements accélérés est de type Weather-Ometer CI3000 d'ATLAS (Figure II. 8). L'enceinte est équipée au centre d'une lampe à arc au xénon installée à l'intérieur de deux filtres. Les filtres intérieurs et extérieurs utilisés sont en borosilicate de type S afin de reproduire une similarité maximale avec la lumière du soleil tout en réduisant les longueurs d'onde courtes. Les échantillons sont fixés sur un rack rotatif où une seule face sera exposée aux rayons UV et à la pulvérisation d'eau. L'enceinte permet de régler la température du panneau noir, la température de l'enceinte, l'intensité de l'irradiance de la lampe, l'humidité relative et la durée des cycles de pulvérisation d'eau. Ces paramètres sont indiqués dans le Tableau II. 4 pour chaque essai effectué. Avant le vieillissement, tous les matériaux ont été conditionnés pendant 7 jours dans une enceinte climatique CTS® CP+10/600 à  $50 \pm 1\%$  d'humidité relative et à  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Le Tableau II. 4 présente les cycles d'exposition appliqués pour les essais de vieillissement accéléré.

Tableau II. 4 Essais de vieillissement accéléré

|            | Période d'exposition         | Bande étroite (340 nm)<br>Irradiance :<br>w/(m <sup>2</sup> .nm) | Température du panneau noir (°C) | Température de l'enceinte (°C) | HR (%) | Durée du vieillissement (heure) |
|------------|------------------------------|--|----------------------------------|--------------------------------|--------|---------------------------------|
| <b>VA1</b> | 102 min à sec<br>+           | I1 = 0,51 ± 0,02   | 63 ± 3                           | 38 ± 3                         | 65 ± 3 | 1200                            |
|            | 18 min de vaporisation d'eau | I1 = 0,51 ± 0,02   | —                                | —                              | —      |                                 |
| <b>VA2</b> | Sec en continu               | I1 = 0,51 ± 0,02   | 63 ± 3                           | 38 ± 3                         | 65 ± 3 | 504                             |
| <b>VA3</b> | Sec en continu               | I2 = 0,70 ± 0,02   | 63 ± 3                           | 38 ± 3                         | 65 ± 3 | 504                             |

- Le premier vieillissement accéléré VA1 est appliqué selon le cycle n°4 de la norme EN ISO 4892-2. Ce cycle correspond à une exposition de 102 min à la lampe à arc au xénon suivie de 18 min de pulvérisation d'eau. Durant l'exposition, la température de l'enceinte est de 38 ± 2°C, la température du panneau noir est de 63 ± 5°C et l'humidité relative est de 65 ± 5 % HR. L'irradiance de la lampe est fixée à I1 = 0,51 W/m<sup>2</sup> à 340 nm. Ce cycle est appliqué 600 fois pour une durée totale de vieillissement de 1200 heures (50 jours). Cette durée correspond théoriquement à une année d'exposition extérieure à Nevers sur la base de l'équivalence d'énergie solaire (visible + UV). Cette durée est calculée comme suit :
  - L'énergie solaire (visible + UV) extérieure annuelle moyenne  $E_m$  à Nevers est d'environ 2400 MJ/m<sup>2</sup>. Cette valeur est calculée en prenant les données des cinq dernières années qui sont affichées sur le site internet <https://www.infoclimat.fr/>.  $E_m$  (MJ/m<sup>2</sup>) est calculée selon l'Equation II. 5 :

$$E_m = \frac{\sum_{a=1}^5 \sum_{j=1}^{365} (t_j v_j)}{5} 10^{-6}$$

avec  $a$  l'indice qui correspond à l'année,  $j$  l'indice qui correspond au jour,  $t_j$  (sec) la durée de l'ensoleillement et  $v_j$  (W/m<sup>2</sup>) la valeur des radiations.

- Le temps nécessaire  $T_e$  (h) pour que l'exposition accélérée atteigne 2400 MJ/m<sup>2</sup> est calculé selon l'Equation II. 6 :

$$T_e = \frac{E_m}{E_c} \times d$$
$$T_e = \frac{2400 \text{ MJ/m}^2}{3,84 \text{ MJ/m}^2} \times 2 \text{ heures} = 1250 \text{ heures}$$

avec  $E_c$  (MJ/m<sup>2</sup>) est l'énergie radiative apportée à un cycle accéléré et  $d$  est la durée d'un cycle.

Au cours du vieillissement, les échantillons ont été prélevés de l'enceinte après 96, 240, 504 et 1200 h pour être caractérisés par des analyses physico-chimiques et mécaniques.

Ce vieillissement doit permettre d'apporter une bonne compréhension de l'évolution des caractéristiques des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin dans le temps. De plus, il aide à déterminer les paramètres physico-chimiques qui gouvernent les propriétés mécaniques fonctionnelles de ces composites. Cet essai normalisé sera comparé au vieillissement naturel des éprouvettes placées dans la partie ouverte du support installé à l'extérieur. Cette comparaison contribue à examiner la validité de ce vieillissement accéléré en identifiant les mécanismes photooxydatifs et de vérifier sa représentativité du vieillissement en conditions réelles.

- VA2 et VA3 sont deux vieillissements à sec qui se font sous une exposition continue aux rayons UV. Ces deux vieillissements permettent d'étudier l'effet de la photooxydation des composites en fonction de l'intensité d'irradiance. Le vieillissement VA2 est similaire au quatrième cycle de la norme EN ISO 4892-2, avec une irradiance  $I_1=0,51 \text{ W/m}^2$  mais sans pulvérisation d'eau. L'irradiance  $I_2 = 0,70 \text{ W/m}^2$  à 340 nm a été choisie pour le troisième vieillissement VA3 pour accélérer la photooxydation. Pour les deux essais, l'exposition a été réalisée à  $65 \pm 5\% \text{ HR}$ ,  $38 \pm 2^\circ\text{C}$  pour la température de l'enceinte et  $63 \pm 5^\circ\text{C}$  pour la température du panneau noir. La période d'exposition totale de chaque essai est de 504 heures, ce qui correspond à 5 mois de vieillissement naturel à Nevers. Au cours du vieillissement, les échantillons ont été prélevés de l'enceinte après 96, 240, 408 et 504 h pour être caractérisés par des tests physico-chimiques et mécaniques.

Les deux vieillissements VA2 et VA3 seront comparés pour étudier l'influence de l'intensité de l'irradiation sur le vieillissement photooxydatif des composites. Cette étude fera l'objet du chapitre III. Les deux vieillissements VA1 et VA2 seront également comparés pour montrer le rôle joué par l'eau dans le vieillissement photooxydatif. Cette étude fera l'objet du chapitre IV.

Pour le premier vieillissement VA1, des éprouvettes de traction et de flexion des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin ont été vieillis, tandis que pour les vieillissements VA2 et VA3, seules les éprouvettes de traction de composites PPv/lin et PPr/lin ont été exposées aux rayons UV (Figure II. 9).

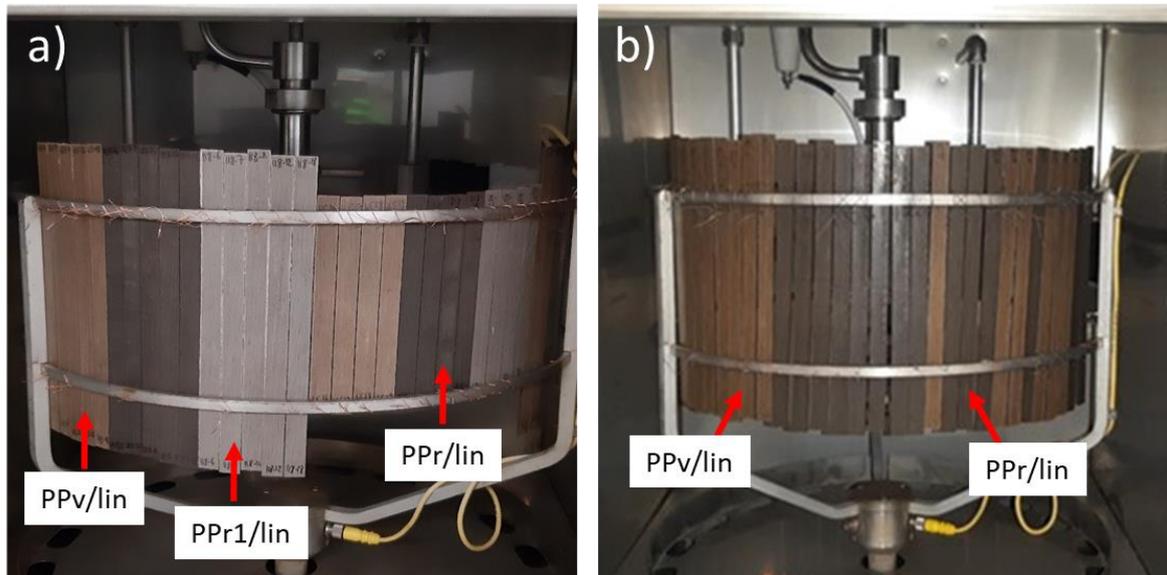


Figure II. 9 La chambre de l'enceinte avec le vieillissement a) VA1 et b) VA2

Le [Tableau II. 5](#) présente un récapitulatif des matériaux vieillis dans l'enceinte Weather-Ometer et les échéances de prélèvement des éprouvettes.

[Tableau II. 5](#) Récapitulatif des différents matériaux vieillis et des différents temps de prélèvement des échantillons

|     | Matériaux vieillis           | Temps de prélèvement  |
|-----|------------------------------|-----------------------|
| VA1 | PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin | 96, 240, 504 et 1200h |
| VA2 | PPv/lin et PPr/lin           | 96, 240, 408 et 504h  |
| VA3 | PPv/lin et PPr/lin           | 96, 240, 408 et 504h  |

Après avoir présenté les trois vieillissements accélérés réalisés au laboratoire CPDM et le vieillissement naturel réalisé à l'extérieur au laboratoire DRIVE, la partie suivante décrit les techniques de caractérisation multi-échelle appliquées afin de suivre l'évolution des

caractéristiques physico-chimiques et des propriétés mécaniques des matériaux avant et au cours des vieillissements.

### 3. Méthodes de caractérisation multi-échelle

Lors des vieillissements accélérés et du vieillissement naturel, les composites renforcés de fibres de lin ont subi une caractérisation multi-échelle. La Figure II. 10 illustre le schéma des différentes parties analysées du composite. La surface de l'échantillon constituée des fibres et de la matrice a été enlevée à l'aide d'un scalpel en vérifiant que l'épaisseur prélevée soit la plus constante possible proche de 80 µm. Pour chaque technique réalisée, les différentes parties du composite caractérisées seront indiquées dans les sections suivantes.

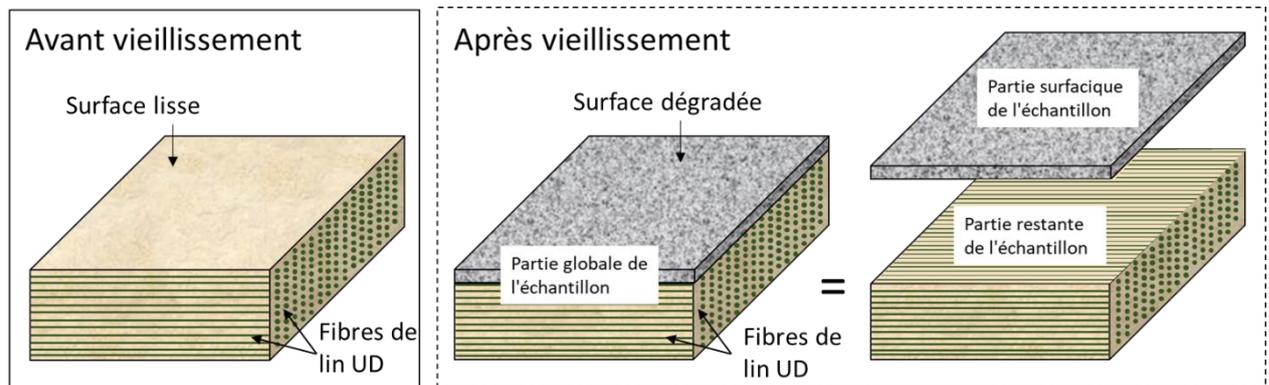


Figure II. 10 Schéma des différentes parties caractérisées du composite

## 3.2 Analyses physico-chimiques

### 3.2.1 Variation de la masse

La variation de la masse des échantillons de dimensions 250 mm x 15 mm est suivie au cours du temps de vieillissement à l'aide d'une balance électronique METTLER. Cette variation de masse en pourcentage à un instant t  $M_t(\%)$  est déterminée par l'équation suivante :

$$M_t = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \quad \text{Equation II. 7}$$

où  $m_0$  est la masse du composite initiale après une semaine de conditionnement dans une enceinte climatique à une température de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  et une humidité relative de  $50 \pm 1\%$  ;  $m_t$  est la masse du composite au temps t du vieillissement. La masse  $m_t$  est prise une fois que les

composites sont prélevés de l'extérieur pour le vieillissement naturel ou sont sortis de l'enceinte WeatherOmeter pour le vieillissement accéléré.

### 3.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La caractérisation à l'échelle moléculaire se fait par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode de réflectance totale atténuée (ATR). Cette technique très répandue permet de déterminer la composition chimique initiale de la surface des composites et de suivre son évolution au cours du vieillissement. Pour l'ensemble des vieillissements réalisés lors de ce travail, les deux surfaces des composites ont été analysées, celle exposée aux rayons UV de la lampe à arc au xénon ou celle exposée aux différents paramètres environnementaux ainsi que celle qui est non exposée. Les surfaces des matériaux étudiés ont été analysées à l'aide du spectromètre FTIR Nicolet™ iS20 en mode de réflectance totale atténuée associé à un cristal de diamant (Figure II. 11) . Cette technique permet une caractérisation jusqu'à une profondeur d'environ 10 µm. Les spectres obtenus étaient la moyenne de 32 scans dans une gamme de nombres d'ondes qui s'étendent entre 400-4000 cm<sup>-1</sup> et avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>. Pour chaque échantillon, au moins trois mesures ont été effectuées. Les spectres ont été normalisés par rapport au pic de 2916 cm<sup>-1</sup> qui est attribué à l'étirement C-H du groupe méthyle CH<sub>3</sub>. Ce pic est supposé ne pas changer au cours du vieillissement [141].

L'évolution du pic 1719 cm<sup>-1</sup> représentant les groupes carbonyles (C=O) a été suivie en calculant l'indice carbonyle (IC) déterminé par l'équation ci-dessous :

$$IC = \frac{\text{Intensité de pic 1719}}{\text{Intensité de pic 2916}} \quad \text{Equation II. 8}$$



Figure II. 11 Spectromètre FTIR Nicolet™ iS20

### 3.2.3 Chromatographie de Perméation sur Gel Haute Température (CPG-HT)

La chromatographie en phase liquide est une technique chromatographique basée sur la séparation des molécules en fonction de leur forme et de leur taille. La colonne de la phase stationnaire est composée des granules de gel poreux. Les grosses molécules possédant un diamètre supérieur à celui des pores sont exclues et sont alors éluées en premier, au niveau du volume mort ( $V_{\text{mort}}$ ). Cependant, les moyennes et petites molécules s'incluent dans les pores et sont donc éluées plus tardivement. Leur migration est freinée. Les solutés sont donc élués par ordre décroissant des masses moléculaires. La [Figure II. 12](#) présente le principe de cette technique chromatographique.

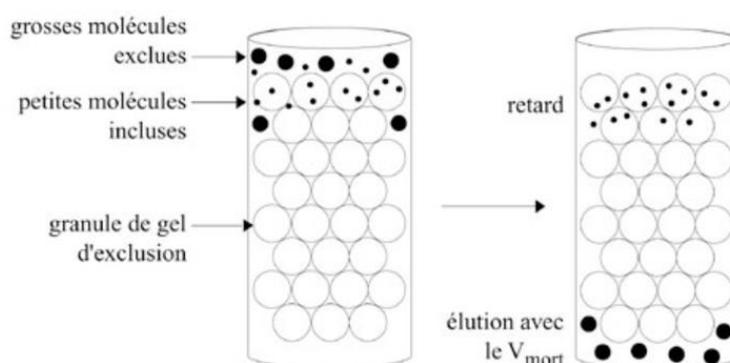


Figure II. 12 Principe de la chromatographie d'exclusion stérique

En utilisant les courbes d'étalonnage universelles des étalons de polystyrène, la masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$  et la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  ainsi que l'indice de polydispersité  $I_p$  des échantillons peuvent être déterminés. Le principe de calcul de ces trois paramètres est présenté dans le [Tableau II. 6](#).

Tableau II. 6 Calcul de la masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$ , en nombre  $M_n$  et de l'indice de polydispersité  $I_p$ .

| $M_w$   | $M_n$                                     | $I_p$                   |
|---|---|-------------------------|
| $M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$ | $M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$ | $I_p = \frac{M_w}{M_n}$ |

Avec  $n_i$  le nombre de macromolécules ayant un degré de polymérisation  $i$  ( $i$  est le nombre de monomères dans la macromolécule) et  $M_i$  leur masse molaire.

Un chromatogramme Agilent PL-GPC 220 a été utilisé pour effectuer ces analyses. Ce système est équipé de deux colonnes en série de marque PLGel Olexis et d'un système de triple détection (indice de viscosimètre, réfraction et diffusion de lumière). Les échantillons de composites de masse autour de 60-68 mg ont été dissous dans une solution du 1,2,4 – Trichlorobenzène (TCB) à 1mg/mL. La solution a été stabilisée par 0,025% en masse de 2,6-di-ter-butyl-4-méthylphénol (BHT). Elle est ensuite agitée à 140°C pendant 1 heure puis filtrée à l'aide d'une membrane en fibre de verre avec une taille de pores de 1  $\mu$ m. Les valeurs de  $M_w$  et IP sont calculées à partir des chromatogrammes obtenus par le logiciel GPC Cirrus. Ces valeurs ont été déterminées pour la surface et la globalité de l'échantillon (Figure II. 10).

### 3.2.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique qui mesure le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon à analyser à la même température que celle de l'échantillon de référence. Dans nos essais, des masses d'environ 7 mg correspondant à la masse de polypropylène dans les différents composites sont placées dans des creusets en aluminium hermétiquement scellés. La référence est présentée par une capsule vide fermée.

Une DSC 250-TA Instruments a été utilisée pour déterminer la température de fusion et le degré de cristallinité des différents échantillons au cours du vieillissement (Figure II. 13). Le protocole consiste en une rampe de température de -50°C à 280 °C à une vitesse constante de 10°C/min et sous atmosphère inerte d'azote avec un débit de 50 mL/min. Au moins deux essais ont été effectués pour chaque échantillon. Ce protocole permet de déterminer le taux de cristallinité calculé à partir de l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad \text{Equation II. 9}$$

Avec  $\Delta H_f$  l'enthalpie de fusion de l'échantillon (J/g) et  $\Delta H_f^\circ$  l'enthalpie de fusion du polymère PP à 100% cristallin, qui est de 207 J/g [141].

Pour le vieillissement naturel, la cristallinité de surface et la cristallinité de la globalité du composite ont été déterminées. Pour le vieillissement accéléré avec pulvérisation d'eau, la cristallinité globale a été déterminée tandis que pour les deux vieillissements accélérés VA2 et VA3, la cristallinité de surface, la cristallinité globale et la cristallinité de la partie restante de l'échantillon ont été déterminées (Figure II. 10).

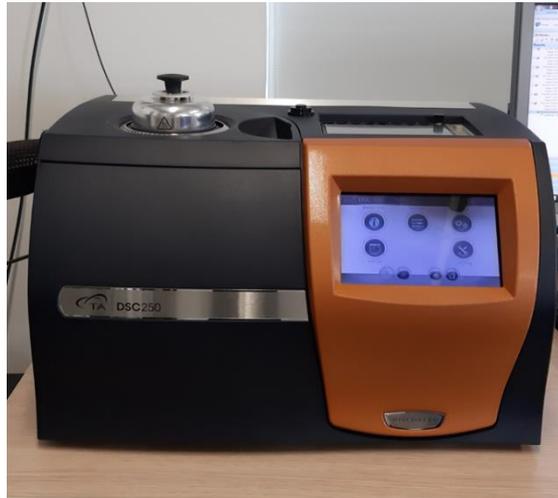


Figure II. 13 DSC 250-TA Instruments

Outre le degré de cristallinité, la DSC a aussi été utilisée pour déterminer la stabilité thermique des échantillons étudiés en mesurant le temps d'induction d'oxydation (OIT) à 190°C. La valeur OIT est le temps à partir duquel le PP des composites se dégrade sous une atmosphère d'oxygène pur et dans une condition isotherme. Cette mesure permet d'étudier les pertes chimiques et physiques en antioxydants contenus dans le polypropylène.

Une DSC de type Q100-TA Instruments a été utilisé pour effectuer ces mesures. Des masses d'environ 11 mg correspondant à la masse de PP dans les différents composites sont placées dans des capsules ouvertes en aluminium. Ces capsules sont ensuite soumises à une montée en température de 40°C à 190°C à 10°C/min sous azote N<sub>2</sub>. Après une isotherme de 5 min, un basculement de l'azote à l'oxygène de débit 50 ml/ min est appliqué pour la durée nécessaire à l'oxydation de l'échantillon. La méthodologie de détermination de la valeur de l'OIT ainsi que le dispositif DSC utilisé sont déterminés par la [Figure II. 14](#).

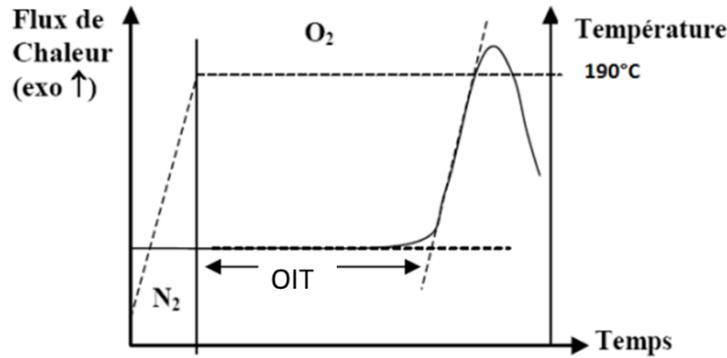


Figure II. 14 Détermination graphique de l'OIT à 190°C [159]

### 3.2.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les observations des surfaces et des profils de sections transversales des composites vieillis et non vieillis ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de modèle FEI Quanta 400. Pour l'observation des coupes transversales des composites, les échantillons ont d'abord été enrobés dans une résine époxy (EpoFix©). Ils sont ensuite découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse (Struers Accutom-50). Le polissage a été effectué à l'aide d'une polisseuse (Struers© LaboForce-100) en 7 étapes. Les images ont été prises sous une tension d'accélération de 10 KV et avec une distance de travail de 10 mm.

### 3.2.6 Microscope numérique

Les observations des faciès de rupture des composites vieillis et non vieillis ont été effectuées à l'aide d'un microscope numérique de haute précision 4K de modèle KEYENCE Série VHX-7000.

### 3.2.7 Colorimétrie

La colorimétrie est la méthode utilisée pour quantifier la couleur des surfaces des différents composites au cours du vieillissement. Pour effectuer ces mesures, un spectrophotomètre Ci4200 a été utilisé selon le système de couleur CIE L\*a\*b\* développé par la Commission

Internationale de l'Eclairage (CIE) (Figure II. 15). Une couleur est définie par trois coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  :

- $L^*$  présente la clarté et varie entre 0 (noir) et 100 (blanc),
- $a^*$  présente la position chromatique sur l'axe allant du vert au rouge,
- $b^*$  présente la position chromatique sur l'axe allant du bleu au jaune.

Pour chaque échantillon, les trois coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  ont été mesurées à cinq positions différentes. L'analyse par colorimétrie permet aussi de déterminer la variation totale de couleur  $\Delta E$  calculée par la distance euclidienne dans l'espace couleur selon l'équation suivante :

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2} \quad \text{Equation II. 10}$$

Où, dans nos cas, 1 désigne les valeurs des échantillons non vieillis et 2 désigne les valeurs des échantillons vieillis.

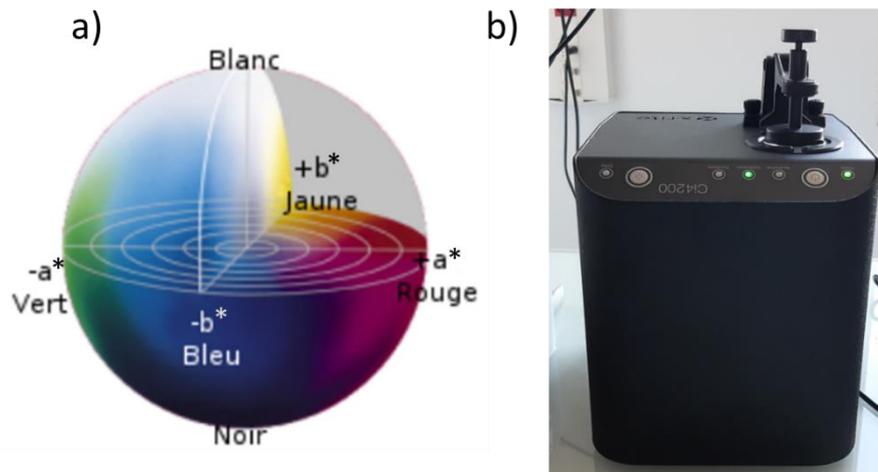


Figure II. 15 a) Espace de couleur CIELab, b) spectrophotomètre Ci4200

### 3.3 Caractérisations mécaniques

#### 3.3.1 Essais de traction

Les caractérisations mécaniques en traction des composites unidirectionnels ont été réalisées à l'aide d'une machine de traction MTS Criterion C45 munie d'une cellule de charge de 100 kN. Un extensomètre avec contact MTS 634.31F-24 d'une longueur de jauge de 50 mm a été utilisé

pour mesurer la déformation. La vitesse de la traverse a été fixée à 2 mm/min. Ces essais sont réalisés à température ambiante selon la norme ISO 527-5. Pour ces essais, les éprouvettes préparés ont une forme rectangulaire de 250 mm de longueur et 15 mm de largeur sur lesquelles sont collés des talons composites à l'aide de Loctite 401. Pour chaque échéance de vieillissement accéléré et naturel, les résultats correspondent respectivement à une moyenne de 4 et 5 essais.

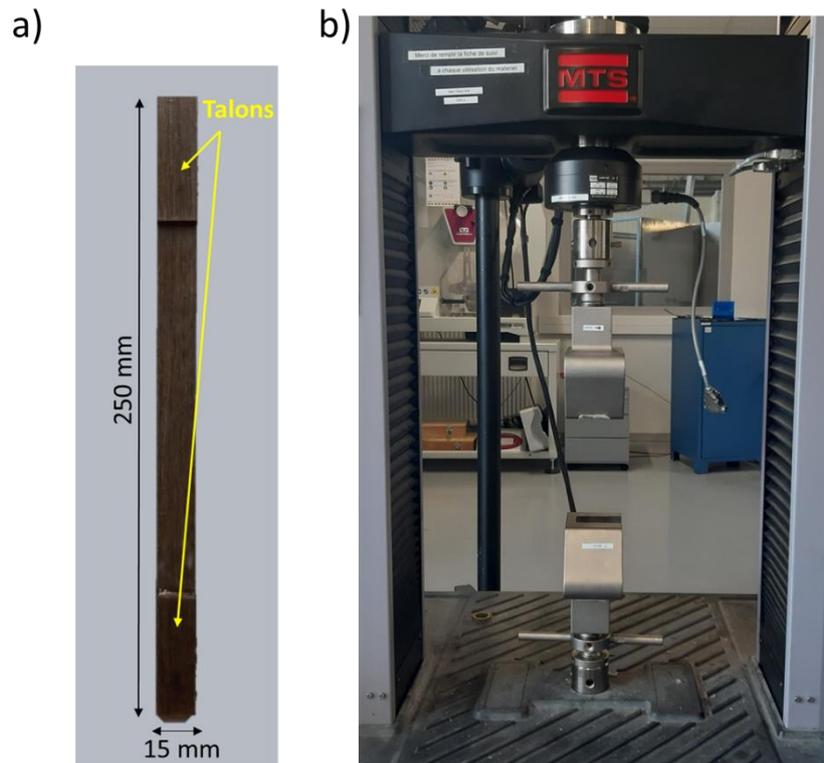


Figure II. 16 a) Éprouvette de composite unidirectionnel PP/lin non vieilli b) Machine de traction MTS Criterion C45

Selon la norme NF EN ISO 527-5 valable pour les composites ayant un comportement linéaire, le module d'Young doit être calculé entre 0,05% et 0,25% de déformation selon une régression linéaire à partir de la courbe contrainte-déformation. Cependant, les composites unidirectionnels renforcés de fibres de lin présentent un comportement non linéaire qui peut être assimilé à un comportement bilinéaire comme il a été rapporté dans la littérature [110] [63]. Un tel comportement met en évidence une transition de pente qui se situe autour de 0,2% de déformation correspondant à un point d'inflexion et par la suite deux modules de traction E1 et E2 peuvent être déterminés (Figure II. 17). Le premier module d'élasticité E1 est calculé sur la première partie linéaire entre les valeurs de déformation 0,015% et 0,1% (zone I). Le deuxième module E2 est calculé sur la seconde partie linéaire sur une plage de déformation de 0,3% à

0,6% (zone II). La détermination de la résistance et de la déformation à la rupture se fait directement à l'aide des courbes de contrainte-déformation.

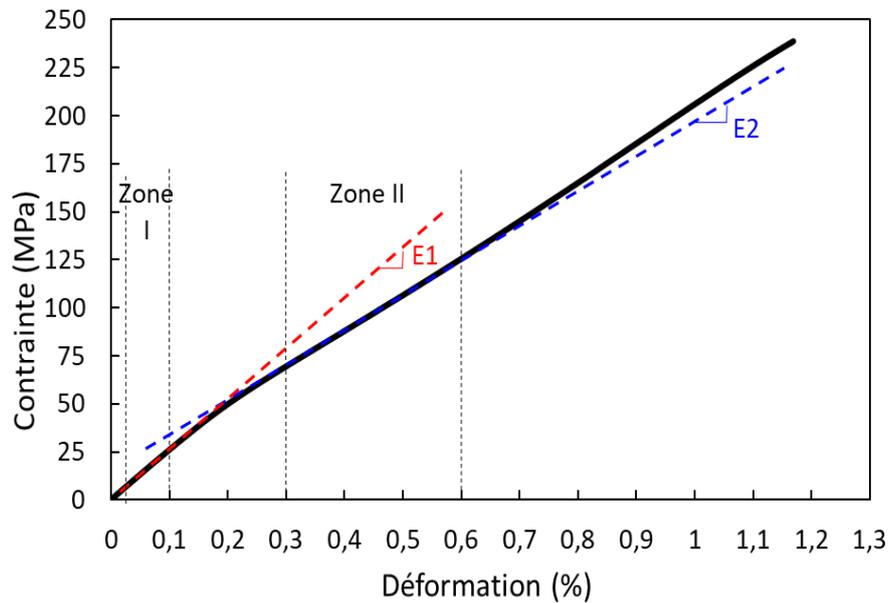


Figure II. 17 Courbe traction-déformation du composite unidirectionnel PP/lin non-vieilli

### 3.3.2 Essais de flexion trois points

Les essais de flexion à trois points ont été réalisés à température ambiante et conformément à la norme NF EN ISO 14125 sur une machine Shimadzu Autograph-AGS-10kNX équipée d'un capteur de force de 10kN. Les éprouvettes rectangulaires ont des dimensions de 170 mm x 15 mm avec un rapport portée/épaisseur de 60 pour éliminer les effets du cisaillement comme le recommande la norme. La vitesse de la traverse est de 5 mm/min. Les éprouvettes vieillis sont sollicitées en traction sur la face dégradée qui est exposée à la lampe à arc au xénon dans le cas du vieillissement accéléré et est soumise aux facteurs climatiques externes dans le cas du vieillissement naturel.

Ces essais permettent de déterminer le module de flexion  $E_f$  (GPa) et la contrainte de flexion à la rupture  $\sigma_f$  (MPa) donnés par les équations suivantes :

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2le^3} \quad \text{Equation II. 11}$$

Avec F (N) est la force de flexion appliquée, L (mm) est la portée (distance entre appuis), l (mm) est la largeur de l'éprouvette et e (mm) est son épaisseur.

$$E_f = \frac{L^3 (F'' - F')}{4le^3 (s'' - s')} \quad \text{Equation II. 12}$$

Avec  $(F'' - F')$  est la variation de force sur le domaine linéaire de la courbe force-flèche et  $(s'' - s')$  est la variation de flèche où  $s''$  (mm) et  $s'$  (mm) correspondent aux valeurs de déformation  $\varepsilon' = 0,05 \%$  et  $\varepsilon'' = 0,25 \%$  :

$$s' = \frac{\varepsilon' L^2}{6e} \quad \text{et} \quad s'' = \frac{\varepsilon'' L^2}{6e} \quad \text{Equation II. 13}$$



Figure II. 18 Essai de flexion à trois points

Après avoir présenté les matériaux de l'étude, la technique de fabrication des composites, les vieillissements accélérés et le vieillissement naturel ainsi que les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées, nous présenterons dans le chapitre suivant les résultats de deux vieillissements accélérés VA2 et VA3 qui sont réalisés sous exposition continue aux rayons UV. Dans ce chapitre, une comparaison sera faite entre le vieillissement photooxydatif des composites à matrice vierge PPv/lin et à matrice recyclée PPr/lin, tout en étudiant l'influence de l'augmentation de l'intensité d'irradiance sur la variation de leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques avec le temps d'exposition.



**Chapitre III Vieillissement photooxydatif  
accéléré des composites unidirectionnels en lin :  
Étude comparative entre une matrice en  
polypropylène recyclé et une matrice en  
polypropylène vierge**

Peu de recherches ont été réalisées sur l'influence de la photooxydation sur les évolutions des propriétés mécaniques et chimiques des composites à matrice recyclée renforcée par des fibres naturelles [155] [137]. Toutefois, l'étude de la photooxydation des composites à fibres naturelles courtes a fait l'objet de nombreux projets et recherches scientifiques [8] [146] [140]. La production de pièces structurales nécessite l'utilisation de fibres naturelles longues permettant une amélioration des propriétés mécaniques des composites. Le but de ce chapitre est donc d'étudier l'impact du vieillissement accéléré sous une exposition continue aux rayons UV sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques en traction des composites unidirectionnels à matrice recyclée PPr/lin et vierge PPv/lin. Pour ce faire, une analyse multi-échelle a été réalisée, de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique en passant par les échelles macromoléculaire et microstructurale. Une étude comparative a été également réalisée afin de vérifier si la substitution de la matrice vierge par une matrice recyclée permet d'avoir une résistance similaire au vieillissement photooxydatif.

L'influence de l'intensité d'irradiance sur la photooxydation de ces composites a été également étudiée. Deux vieillissements accélérés à sec ont été appliqués. Le premier vieillissement noté VA2 comme indiqué au chapitre II correspond à une exposition continue à la lampe à arc au xénon sous une irradiance  $I_1 = 0,51 \text{ W/m}^2$  à 340 nm. Durant l'exposition, la température de l'enceinte est de  $38 \pm 2^\circ\text{C}$ , la température du panneau noir est de  $63 \pm 5^\circ\text{C}$  et l'humidité relative est de  $65 \pm 5\%$ . Afin d'accélérer la photooxydation, un second vieillissement noté VA3 identique au vieillissement qui vient d'être décrit a également été effectué mais avec une intensité d'irradiation plus élevée de valeur  $I_2 = 0,70 \text{ W/m}^2$ . La durée totale de chaque vieillissement est de 504 heures.

Dans un premier temps, les variations des propriétés physico-chimiques sont présentées, puis celles des propriétés mécaniques en traction seront discutées.

## 1 Variations des propriétés physico-chimiques des composites

### 1.1 Evolution de la composition chimique des surfaces à l'échelle moléculaire

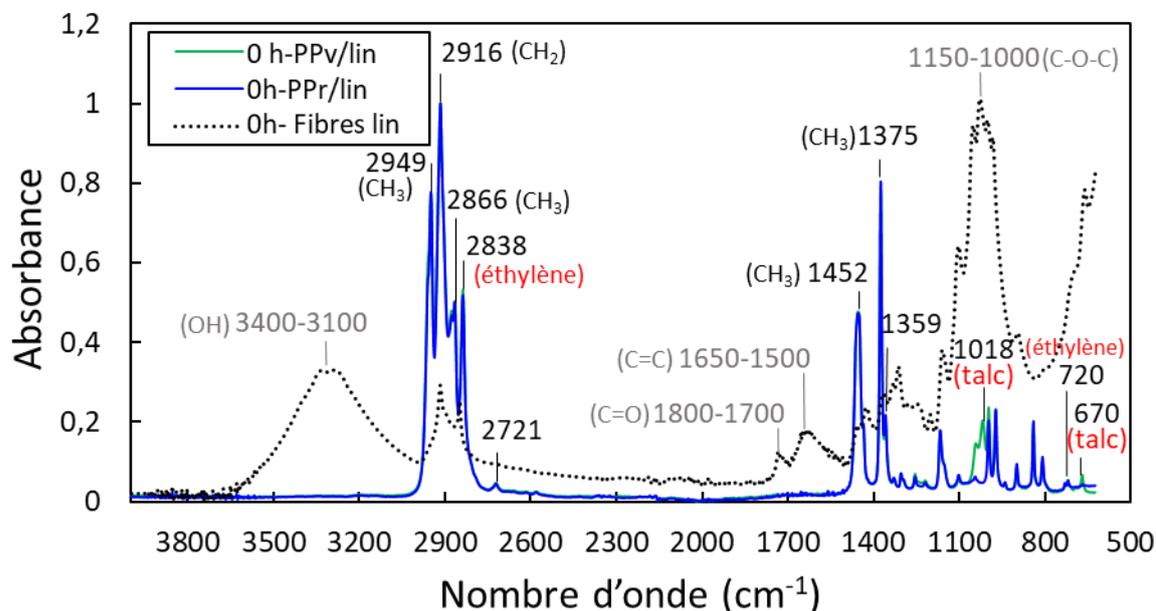


Figure III. 1 Spectres IRTF de la surface des composites PPv/lin et PPr/lin et des fibres de lin avant vieillissement

La spectroscopie infrarouge utilisée en mode de réflectance totale atténuée permet de déterminer à l'échelle moléculaire les variations des groupes chimiques fonctionnels à la surface des matériaux étudiés au cours du vieillissement. Avant de présenter les spectres IRTF des matériaux vieillis, la [Figure III. 1](#) présente les spectres de la surface des composites PPv/lin et PPr/lin non vieillis, ainsi que le spectre des fibres de lin. D'après cette figure, il n'y a pas d'apparition des pics caractéristiques des fibres de lin à la surface des composites. Cela indique un bon recouvrement des fibres de lin par la matrice de polypropylène. En plus des pics caractéristiques du polypropylène  $1375\text{ cm}^{-1}$ ,  $1452\text{ cm}^{-1}$ ,  $2866\text{ cm}^{-1}$ ,  $2916\text{ cm}^{-1}$  et  $2949\text{ cm}^{-1}$  [137], les spectres des composites montrent des pics  $720\text{ cm}^{-1}$  et  $2838\text{ cm}^{-1}$  liés à l'éthylène [160]. La présence d'éthylène dans la matrice PPr peut faire référence au polyéthylène PE provenant des déchets eux-mêmes, tandis que sa présence dans la matrice du copolymère choc PPv peut être attribuée au caoutchouc monomère éthylène-propylène ou éthylène-propylène-diène monomère ajouté pour améliorer sa résistance aux chocs [161]. Le spectre PPv/lin met également en évidence la présence de talc dans la composition de la matrice PPv par l'apparition des deux pics  $670\text{ cm}^{-1}$  et  $1018\text{ cm}^{-1}$  [162]. De plus, aucun pic caractéristique des produits d'oxydation du PP n'est trouvé entre  $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  et  $3400\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  qui sont liées respectivement aux groupes carbonyle-vinyle et hydroxyle [146]. Par conséquent, il semble

qu'aucune réaction thermooxydative n'ait eu lieu pendant l'extrusion du polypropylène, le recyclage mécanique du PPr ainsi que pendant la fabrication des composites. De plus, cela indique également qu'avant son recyclage, PPr n'a pas été soumis à une thermo- ou photoxydation au cours de sa première vie.

La [Figure III. 2](#) (a) et (b) présentent les spectres IRTF des deux faces des composites avant et après le vieillissement. Pour les surfaces des composites non exposées aux radiations de l'arc xénon, il n'y a pas de différence entre les spectres IRTF avant et après 504h de vieillissement ([Figure III. 2](#) (a)). Comme ces faces n'ont pas été exposées aux rayons UV, elles n'ont pas subi de photooxydation, mais il semble qu'elles n'aient pas non plus subi de thermooxydation. Il semble donc que le vieillissement des composites à des températures comprises entre la température de la chambre 40°C et la température du panneau noir 63°C n'a pas provoqué de thermooxydation de la matrice polypropylène. Concernant l'autre face des composites exposée aux rayons UV ([Figure III. 2](#) (b)), les spectres IRTF à la fin des deux vieillissements montrent l'apparition de pics dans les bandes 1800-1500  $\text{cm}^{-1}$  et 3400-3100  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à ceux de l'état initial. On peut donc en déduire que cette surface ne semble subir que de la photooxydation.

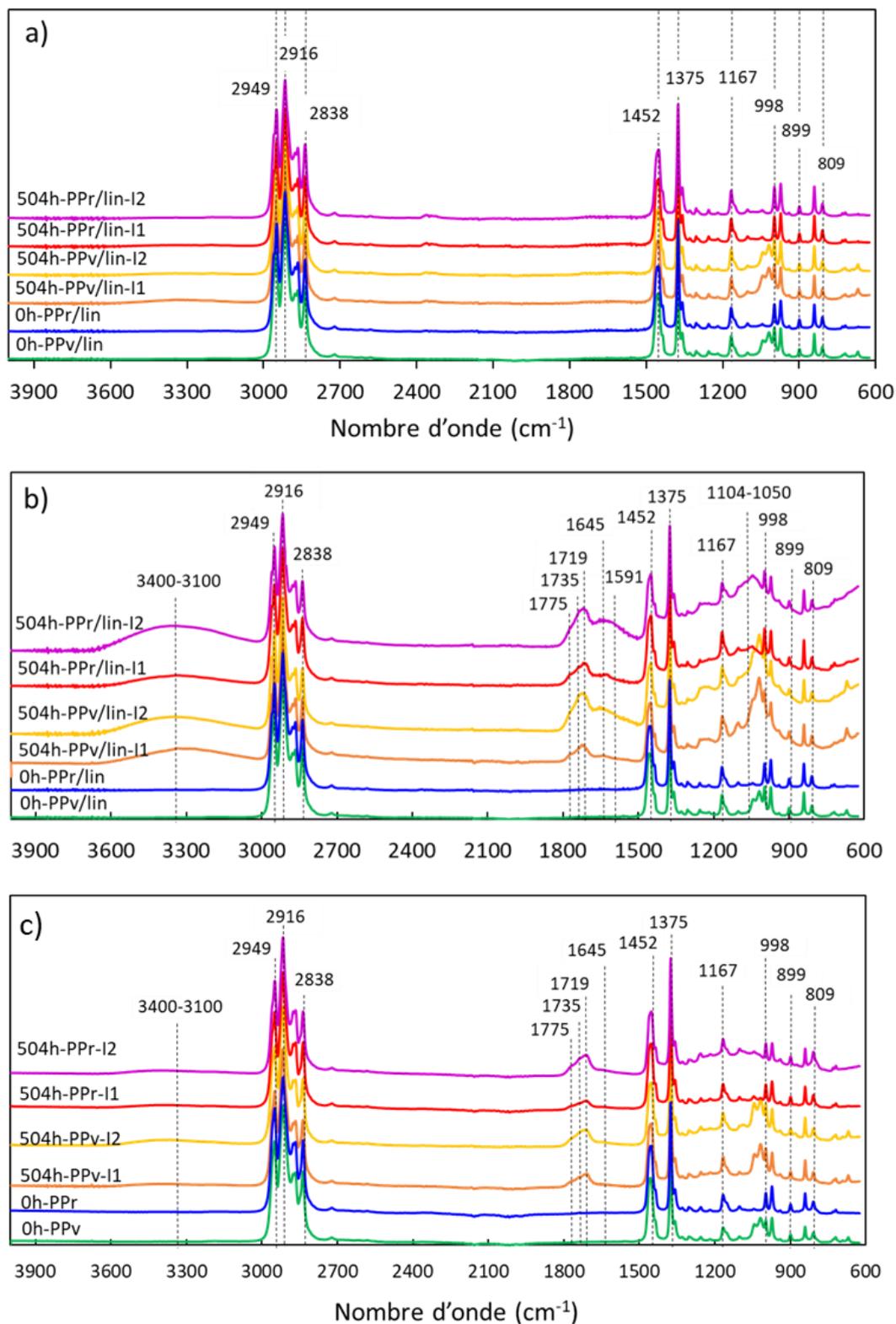


Figure III. 2 Spectres infrarouges normalisés de (a) surfaces non exposées des composites, (b) surfaces exposées des composites, et (c) surfaces exposées des polypropylènes seuls aux rayons UV avec les deux irradiances  $I_1 = 0,51 \text{ W/m}^2$  et  $I_2 = 0,70 \text{ W/m}^2$  avant et après le vieillissement

Dans ce qui suit, on tente de mieux comprendre si ces pics sont attribués uniquement à la photooxydation de la matrice de polypropylène ou également à celle des fibres de lin. Pour cela, les spectres IRTF de la surface des polymères PPv et PPr sans fibre sont déterminés avant et après vieillissement et présentés dans la [Figure III. 2 \(c\)](#). D'après cette figure, on peut noter l'apparition de pics liés à la photooxydation du polypropylène. La large bande des groupes hydroxyles  $3100-3400\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux différents produits tels que les alcools et les hydroperoxydes. Le pic  $1775\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux  $\gamma$ -lactones en raison de la réaction intramoléculaire avec les groupes hydroperoxydes adjacents [123]. Le pic des groupes cétones  $1719\text{ cm}^{-1}$  appartient à la décomposition des hydroperoxydes et à la scission de chaîne  $\beta$  du radical alcoyle, tandis que la réaction des cétones en milieu de chaîne avec les radicaux alcoyle est responsable de l'apparition des groupes esters  $1735\text{ cm}^{-1}$  [163] ([Figure III. 3](#)). L'apparition du pic des groupes vinyles  $1645\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la photolyse des cétones selon la réaction de Norrish II [123] ([Figure III. 3](#)).

En comparant les spectres IRTF des composites ([Figure III. 2 \(b\)](#)) et des polypropylènes seuls ([Figure III. 2 \(c\)](#)), ces pics montrent une plus grande amplitude avec les surfaces exposées des composites. Ainsi, il apparaît que les pics carbonyles, hydroxyles et vinyles de la surface exposée des composites correspondent à une superposition de pics attribués à la photooxydation de la matrice polypropylène et à l'apparition de fibres de lin en surface. En effet, d'après la [Figure III. 2 \(b\)](#), on peut remarquer vers la fin du vieillissement l'apparition du pic  $1591\text{ cm}^{-1}$  qui correspond notamment à l'étirement du cycle aromatique de la lignine [127]. De plus, l'augmentation du pic dans la bande  $1050-1104\text{ cm}^{-1}$  peut être liée à la vibration et à l'étirement de l'éther (C-O-C) dans la cellulose et l'hémicellulose [146]. Cela révèle donc une apparition significative des fibres de lin à la surface. Par conséquent, la large bande des groupes hydroxyles peut également être attribuée à l'étirement O-H de la cellulose et de l'hémicellulose dans les fibres de lin [164]. Le pic ester ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) peut également être lié à l'étirement C=O de l'acide carboxylique dans l'hémicellulose [127]. Le pic  $1645\text{ cm}^{-1}$  peut également être attribué à la vibration d'étirement du carbonyle C=O dans la cellulose [164]. De plus, la photodégradation du composant chimique lignine peut contribuer à la formation de groupes carbonyles conjugués et de quinones dans la bande  $1650-1630\text{ cm}^{-1}$  ainsi que de groupes carbonyles dans la bande  $1700-1750\text{ cm}^{-1}$  [165].

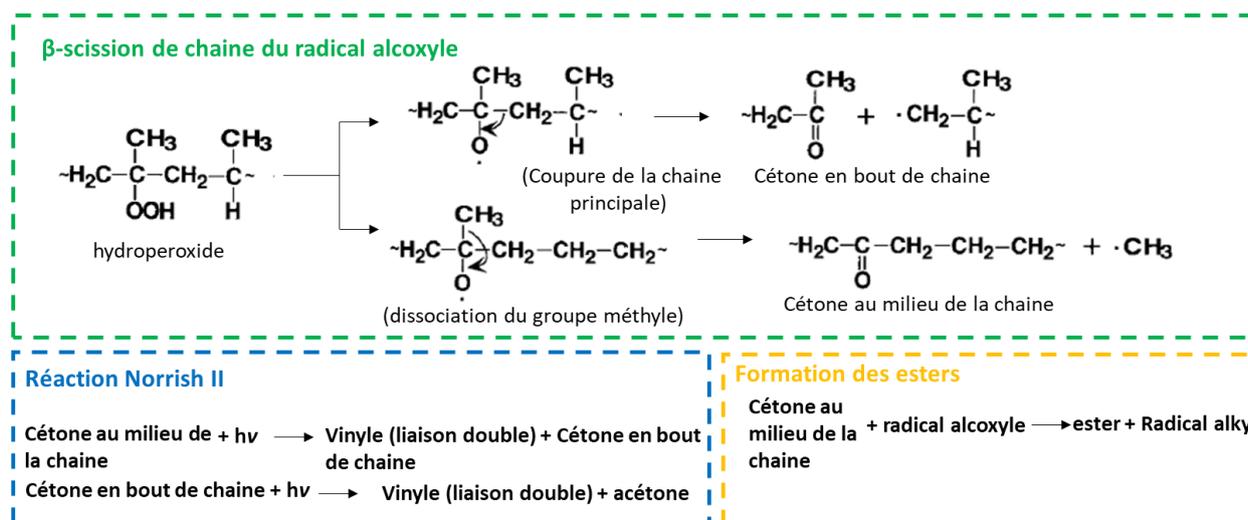


Figure III. 3 Mécanisme de formation des cétones par β-scission des radicaux alcoyles, formation des vinyles par réaction de Norrish II et formation des esters

Ainsi, il a été montré que la photooxydation de la matrice PP et des fibres de lin, ainsi que l'apparition de ces dernières en surface, semblent être responsables de l'évolution de la composition chimique des surfaces exposées des composites. L'analyse se concentre maintenant sur l'évolution de l'indice carbonyle IC de ces surfaces afin d'identifier l'effet de l'intensité d'irradiance sur leur photooxydation.

La Figure III. 4 montre l'évolution de cet indice pour les composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux irradiances.

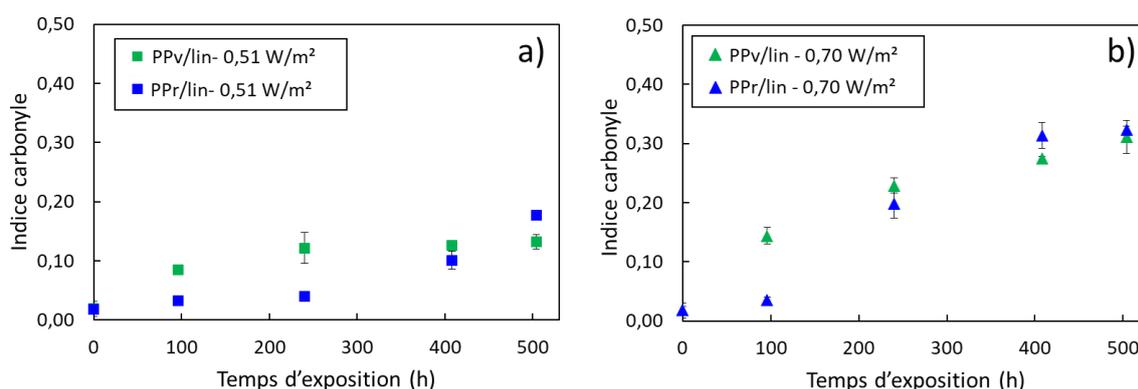


Figure III. 4 Variation de l'indice carbonyle (IC) des surfaces exposées des composites PPv/lin et PPr/lin avec a) 0,51 W/m<sup>2</sup> et b) 0,70 W/m<sup>2</sup>

Pour l'irradiance 0,51 W/m<sup>2</sup>, les deux composites montrent une augmentation de leur indice carbonyle confirmant ainsi la photooxydation de la surface, comme indiqué précédemment

(Figure III. 4 (a)). Cependant, on peut noter que les composites PPr/lin semblent avoir une période d'induction comprise entre 240 et 408 h plus longue que celle des composites PPv/lin. Pour comprendre cette différence, le temps d'induction à l'oxydation OIT a été déterminé à 190 °C pour les deux composites. Les résultats obtenus montrent que les deux composites ont un OIT presque égal à l'état initial avant leur vieillissement. La valeur d'OIT trouvée est respectivement  $8 \pm 1$  min et  $10 \pm 1$  min pour PPv/lin et PPr/lin. Cela indique donc la présence d'antioxydant dans la matrice PP. Ces valeurs initiales d'OIT sont proches et ne permettent donc pas d'expliquer cette variation de la période d'induction entre les deux composites. Néanmoins, une augmentation de l'irradiance de  $0,51 \text{ W/m}^2$  à  $0,70 \text{ W/m}^2$  accélère la vitesse de photooxydation de la matrice et des fibres de lin tout en augmentant la quantité de produits carbonylés ainsi qu'en réduisant la période d'induction (Figure III. 4 (b)). Cette dernière devient plus courte et est comprise entre 96 et 240 h.

Après avoir mis en évidence la photooxydation de la surface des deux composites exposés aux rayonnement UV, ses conséquences à l'échelle macromoléculaire sur la surface et la masse des composites seront discutées dans la suite.

## 1.2 Evolution des caractéristiques à l'échelle macromoléculaire

La Figure III. 5 présente la masse molaire moyenne en masse ( $M_w$ ) déterminée pour la globalité de l'échantillon pour les deux composites avant et après 504 heures de vieillissement avec les deux irradiances.

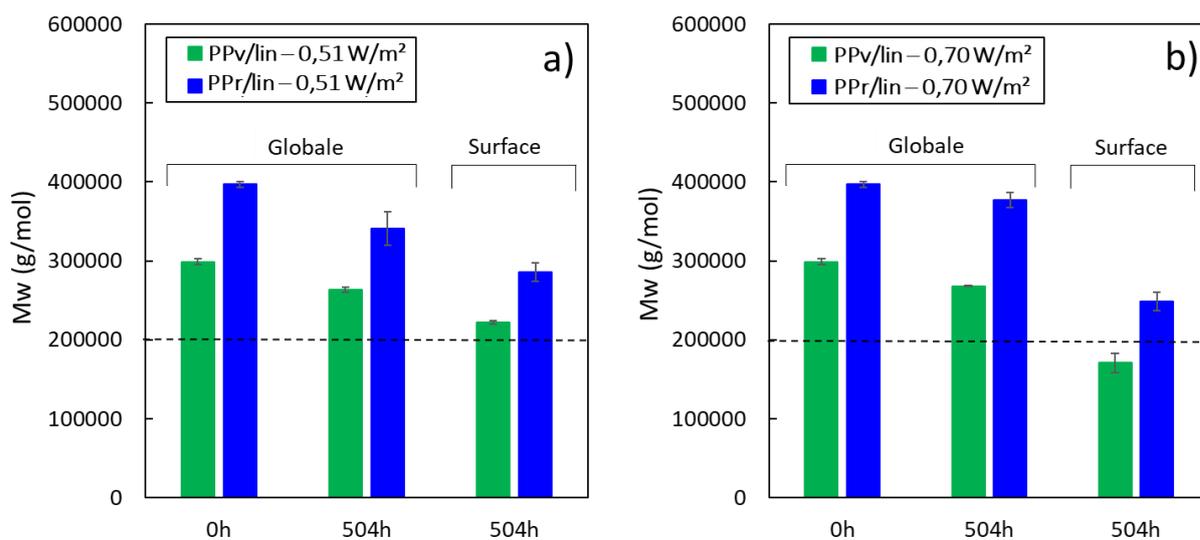


Figure III. 5 Masse molaire moyenne en surface et globale des composites avant et après 504 heures de vieillissement avec a)  $0,51 \text{ W/m}^2$  et b)  $0,70 \text{ W/m}^2$

Tout d'abord, une comparaison des deux composites non vieillis montre que  $M_w$  globale de la matrice PPr est plus élevée que celle de la matrice PPv. Cela peut être expliqué par le fait que PPr a un indice de fluidité plus faible que celui de PPv.

A la fin des deux vieillissements,  $M_w$  globale des deux composites montre une légère diminution. Cela indique qu'un processus de coupures des chaînes domine par rapport aux réactions de réticulation pendant la photooxydation des composites [143]. Afin de mieux comprendre cette diminution,  $M_w$  en surface a été déterminée pour les deux composites et avec les deux irradiances. Les résultats obtenus après 504 h de vieillissement sont présentés dans la même [Figure III. 5](#). En comparant les deux  $M_w$  déterminées en surface et en masse pour tous les composites et avec les deux vieillissements, il semble que la diminution de  $M_w$  globale est beaucoup moins importante que celle de  $M_w$  en surface qui présente une chute importante. Par conséquent, la légère diminution de  $M_w$  globale trouvée semble être liée à la surface dégradée des composites où la plupart des scissions de chaînes se sont produites. De plus, cette faible diminution de  $M_w$  globale semble indiquer que les coupures de chaînes sont limitées à une fine couche de surface. Cette prédominance de coupures de chaînes est également confirmée visuellement par l'absence d'un gel insoluble, faisant référence au phénomène de réticulation, après dissolution de la matrice PP avec le TCB [123].

Après 504 h de vieillissement avec l'irradiance  $0,51 \text{ W/m}^2$ , les deux matrices présentent presque la même variation de  $M_w$  en surface ([Figure III. 5 \(a\)](#)).  $M_w$  en surface des matrices PPv et PPr diminue respectivement de  $25 \pm 1\%$  et  $28 \pm 2\%$ . Une augmentation de l'irradiance à  $0,70 \text{ W/m}^2$  rend cette diminution plus importante ([Figure III. 5 \(b\)](#)). Pour cette irradiance,  $M_w$  en surface des matrices PPv et PPr diminue respectivement de  $42 \pm 4\%$  et  $37 \pm 3\%$ . Il semble donc qu'une augmentation de l'intensité d'irradiance augmente la quantité de coupures de chaînes et contribue ainsi à une diminution supplémentaire de  $M_w$  en surface. Ceci est en accord avec les résultats de la spectroscopie IRTF qui, avec l'augmentation de l'irradiance, montrent une formation plus importante de produits photooxydatifs issus des réactions de coupures de chaînes.

Il est important de noter qu'à la fin du vieillissement à  $0,51 \text{ W/m}^2$ ,  $M_w$  en surface des composites à matrice vierge atteint une valeur de  $220\,000 \pm 2068 \text{ g/mol}$ , proche de la valeur critique  $M_{wc}$  caractéristique de la transition de comportement ductile-fragile du polypropylène qui est d'environ  $200\,000 \text{ g/mol}$  [150]. Pour cette même irradiance,  $M_w$  en surface de la matrice PPr atteint une valeur de  $280\,000 \pm 8800 \text{ g/mol}$ . En augmentant l'irradiance à  $0,70 \text{ W/m}^2$ , la matrice PPv présente une valeur de  $170\,000 \pm 10400 \text{ g/mol}$  inférieure à  $M_{wc}$ , ce qui implique la fragilisation de la matrice en surface. Cependant, la matrice PPr présente une valeur de  $250\,000 \pm 9500 \text{ g/mol}$  qui reste supérieure à la valeur critique. Ce comportement différent entre les matrices PPv et PPr peut être attribué à l'indice de fluidité initial de la matrice recyclée qui est inférieur à celui du PPv.

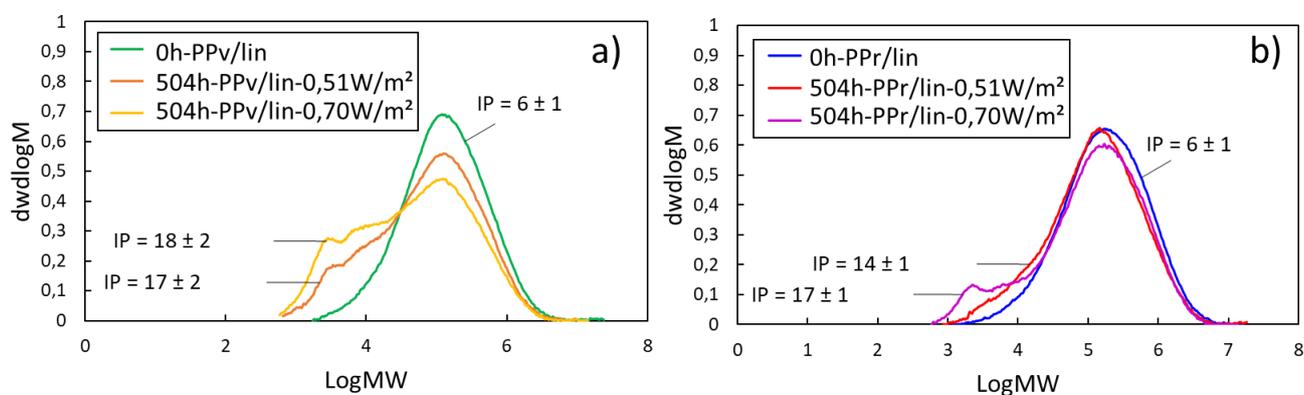


Figure III. 6 Courbes de distribution des masses molaires moyennes en surface des matrices a) PPv et b) PPr avant et après 504 heures de vieillissement avec  $0,51 \text{ W/m}^2$  et  $0,70 \text{ W/m}^2$

En ce qui concerne les courbes de distribution des masses molaires moyennes en surface présentées dans la Figure III. 6, elles montrent une augmentation de leur largeur vers la fin du vieillissement. Cette augmentation montre une dispersion de masse plus hétérogène confirmée par l'augmentation de l'indice de polydispersité (IP). Cela peut indiquer que les coupures de chaînes sont prédominantes aux extrémités de la chaîne [141]. Ceci peut donc expliquer la distribution multimodale observée qui montre une augmentation de la proportion de chaînes courtes. La fraction de ces chaînes courtes est plus importante pour les matrices vierges. De plus, cette proportion s'accroît avec l'augmentation de l'irradiance, ce qui favorise davantage le phénomène de coupures des chaînes.

Dans la suite, nous nous intéresserons à la conséquence de cette prédominance des scissions de chaînes sur l'évolution de la cristallinité à l'échelle microstructurale.

### 1.3 Effet des vieillissements sur les évolutions microstructurales des composites

Les conséquences des deux vieillissements à l'échelle microstructurale ont été suivies en évaluant la variation de la cristallinité des trois parties du composite telle que présentée dans le schéma du chapitre II (Figure II, 10) et illustrée dans la [Figure III. 7](#). Cette figure montre l'évolution de la cristallinité en surface ( $X_c$ ), de la cristallinité globale ( $X_c'$ ) et de la cristallinité de la partie restante ( $X_c''$ ) avec le temps d'exposition pour les deux composites et avec les deux vieillissements accélérés.

Tout d'abord, il semble que la cristallinité de la partie restante ( $X_c''$ ) des deux composites vieillis avec les deux irradiances montre une légère augmentation avec le temps bien qu'elle n'ait pas subi de thermooxydation ou de photooxydation. Ainsi, la température de vieillissement qui varie entre 40°C, la température de l'enceinte WeatherOmeter, et 63°C celle du panneau noir semble conduire à un phénomène de recuit qui pourrait être responsable de cette légère augmentation de la cristallinité.

En ce qui concerne la variation de la cristallinité globale ( $X_c'$ ) des composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux vieillissements, elle montre la même évolution que la cristallinité de la partie restante mais légèrement supérieure à celle-ci. Pour mieux comprendre à quoi est due cette augmentation, la cristallinité en surface ( $X_c$ ) des composites a été déterminée. D'après la [Figure III. 7](#), la cristallinité en surface montre une augmentation significative après 96 heures de vieillissement par rapport à la cristallinité globale pour tous les composites quelle que soit l'intensité du rayonnement. En effet, les coupures de chaînes en surface, mises en évidence par chromatographie d'exclusion stérique, favorisent la formation de chaînes courtes qui ont une plus grande mobilité que les macromolécules initiales [152]. Elles peuvent ainsi migrer vers la surface des cristallites et participer à l'augmentation de leur cristallinité par des phénomènes de chimicristallisation [151]. Il semble que le phénomène de chimicristallisation soit limité à une fine couche en surface sans affecter fortement la cristallinité globale du matériau ( $X_c'$ ). Par conséquent, la cristallinité globale ( $X_c'$ ), qui se situe entre les deux cristallinités  $X_c$  et  $X_c''$ , semble être affectée par le phénomène de recuit et par la chimicristallisation qui semble être limitée en surface.

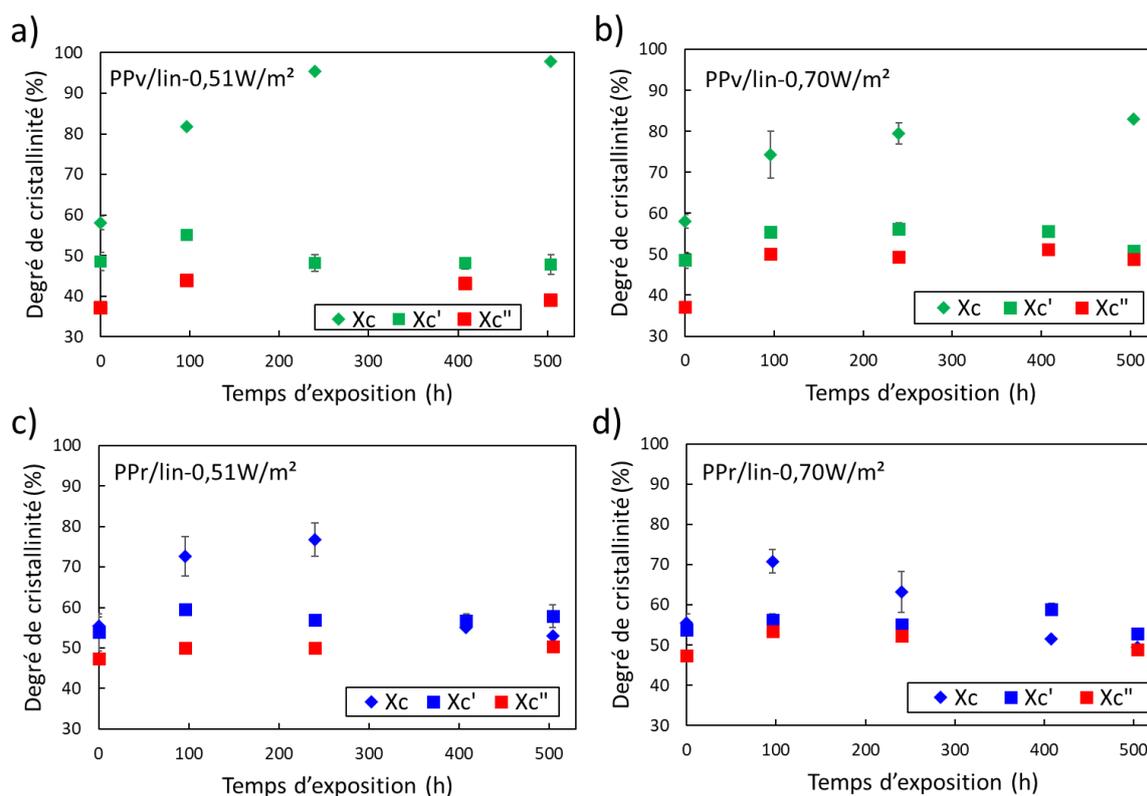


Figure III. 7 Variation de la cristallinité en surface  $X_c$ , de la cristallinité globale  $X_c'$  et de la cristallinité de la partie restante de l'échantillon  $X_c''$  pendant les deux vieillissements pour les composites PPv/lin (a, b) et PPr/lin (c, d)

Nous nous intéressons maintenant à la tendance de l'évolution de la cristallinité en surface ( $X_c$ ) plus qu'aux valeurs obtenues, qui peuvent manquer de précision en raison de la méthode de prélèvement des échantillons et de l'estimation du pourcentage massique de la matrice PP utilisée pour calculer le degré de cristallinité.

En comparant les deux composites, l'évolution de leur cristallinité en surface ( $X_c$ ) présente une tendance différente. La matrice PPv vieillie sous l'irradiance  $0,51\text{W/m}^2$  montre une augmentation de sa cristallinité en surface tout au long du temps d'exposition (Figure III. 7 (a)). Cependant, pour la même irradiance, les composites à matrice recyclée révèlent d'abord une augmentation, puis une diminution (Figure III. 7 (b)). La tendance d'augmentation observée est la conséquence d'un phénomène de chimicristallisation qui s'est produit pendant la photooxydation. Pour étudier la diminution de la cristallinité en surface constatée pour les composites PPr/lin, les thermogrammes DSC en surface sont présentés dans la Figure III. 8. Pour les composites vieillis pendant 408 heures et 504 heures avec  $0,51\text{W/m}^2$ , il semble que la température de fin de fusion se déplace légèrement vers les basses températures (Figure III. 8 (a)). Ce déplacement peut indiquer une diminution de la taille des cristallites, c'est-à-dire une

érosion potentielle des lamelles cristallines les plus épaisses ; d'où une diminution de  $X_c$ . En augmentant l'irradiance à  $0,70 \text{ W/m}^2$ , cette baisse se produit plus tôt vers 96 heures de vieillissement (Figure III. 8 (b)). Il semble donc qu'une augmentation de l'intensité d'irradiance puisse accélérer l'érosion des lamelles cristallines.

Dans la section suivante, l'effet de la variation de la cristallinité en surface sur la morphologie de surface des composites sera présenté.

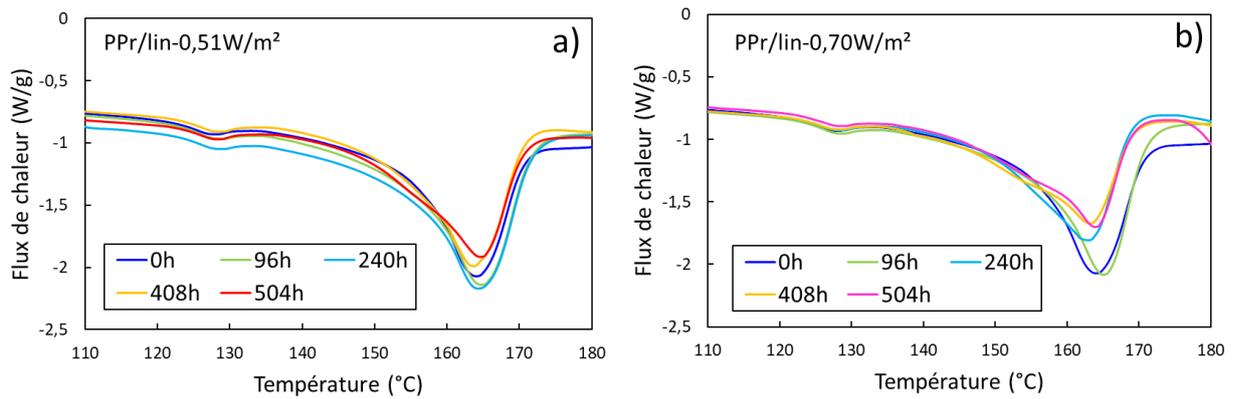


Figure III. 8 Courbes de fusion déterminées en surface des composites PPr/lin avant et pendant le vieillissement avec a)  $0,51 \text{ W/m}^2$  et b)  $0,70 \text{ W/m}^2$

### 1.4 Effet sur la morphologie des surfaces

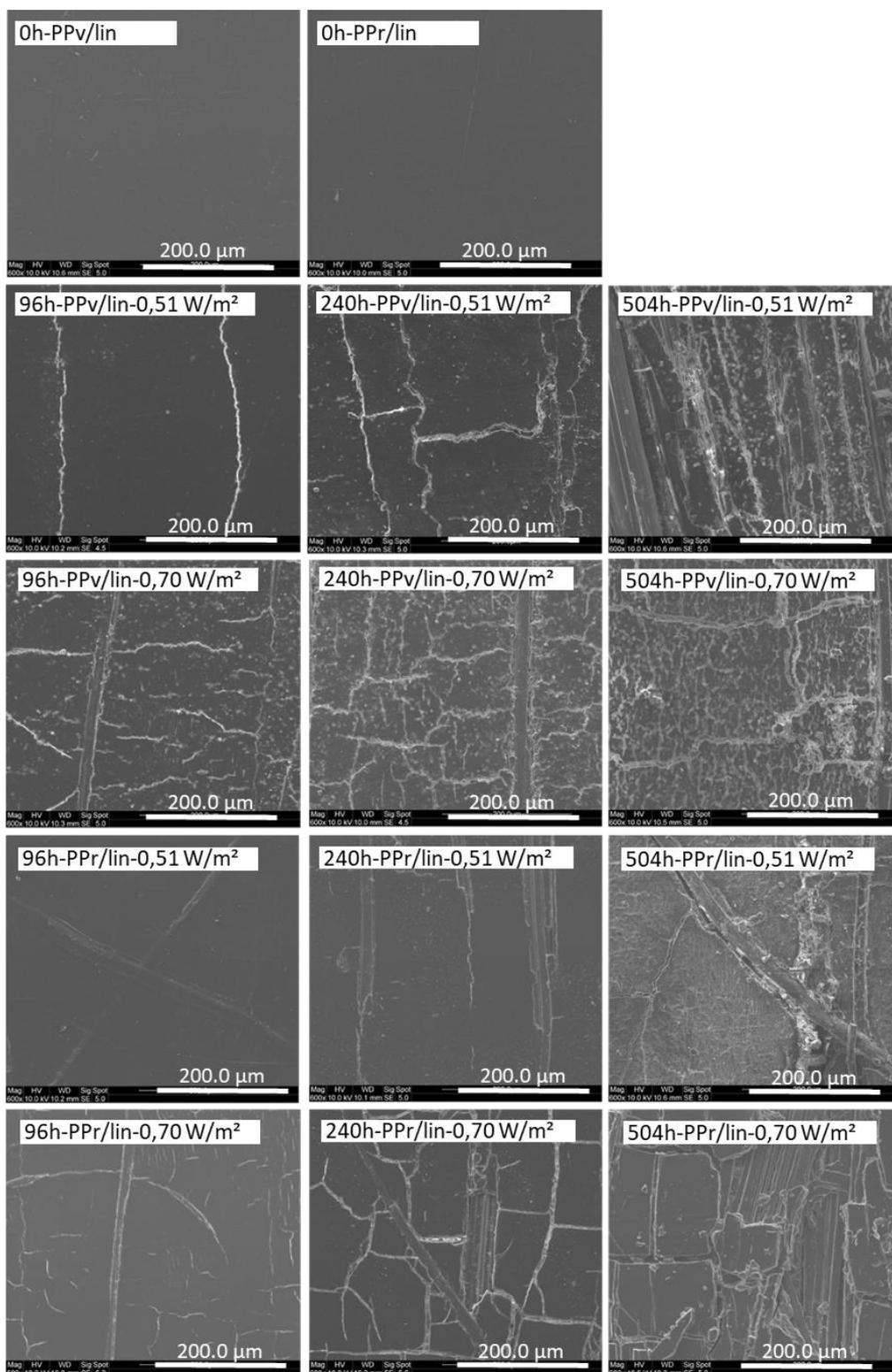


Figure III. 9 Images MEB des surfaces non vieilles et vieilles des composites pendant 96, 240 et 504 h avec 0,51 W/m<sup>2</sup> et 0,70 W/m<sup>2</sup>

La **Figure III. 9** présente la morphologie des surfaces des composites PPv/lin et PPr/lin avant et pendant les vieillissements accélérés sous exposition continue aux rayons UV pour les deux irradiances étudiées. D'après cette figure, les composites non vieillis présentent un aspect de surface similaire. Avant le vieillissement, les surfaces sont lisses et sans aspérités. De plus, elles montrent un bon recouvrement des fibres de lin par la matrice polymère. Cela est en accord avec l'absence de pics caractéristiques des fibres de lin en surface des composites non vieillis, comme indiqué par la spectroscopie IRTF.

Après 96 heures de vieillissement à  $0,51\text{W/m}^2$ , les surfaces des deux composites montrent l'apparition des premières microfissures longitudinales c'est-à-dire dans la même direction que les fibres de lin. Pour cette même période, ces premières microfissures sont accompagnées d'une augmentation de la cristallinité en surface, due à la chimicristallisation observée à l'échelle microstructurale. La couche surfacique, devenue plus dense, pourrait générer des contraintes internes responsables de la formation de ces premières microfissures [14]. Avec l'augmentation du temps de vieillissement, des microfissures transversales reliant les fissures longitudinales commencent à apparaître et finissent par former un réseau de fissures. Vers la fin du vieillissement, des fibres de lin apparaissent à la surface des deux composites dû à l'élargissement des fissures et de la probable perte de matrice PP en surface due à sa dégradation. Cela peut expliquer l'apparition à la fin de l'exposition de pics caractéristiques des fibres de lin dans les spectres IRTF des composites, comme indiqué à l'échelle moléculaire. Après 504 heures de vieillissement, la matrice vierge semble présenter une surface presque complètement fissurée. De nombreuses microfissures semblent couvrir toute la surface de la matrice vierge ce qui n'est pas le cas pour la matrice recyclée. Cela pourrait s'expliquer par la fragilisation de la matrice PPv, comme indiqué à l'échelle macromoléculaire.

Une augmentation de l'irradiance à  $0,70\text{ W/m}^2$  accélère l'apparition de microfissures en raison d'une accélération de la photooxydation, comme observé à d'autres échelles. Pour un même temps d'exposition, les surfaces vieilles avec cette irradiance semblent présenter une plus grande proportion de microfissures que celles vieilles à  $0,51\text{ W/m}^2$ . Par conséquent, l'état de dégradation de la matrice en surface semble être plus prononcé avec l'irradiance la plus élevée. De même, les surfaces des composites vieillis à  $0,70\text{W/m}^2$  montrent l'apparition des fibres de lin au fur et à mesure de la progression de la photooxydation. Cette apparition des fibres qui est principalement responsable de la décoloration des surfaces des composites, comme rapporté dans la littérature, sera décrite dans la suite.

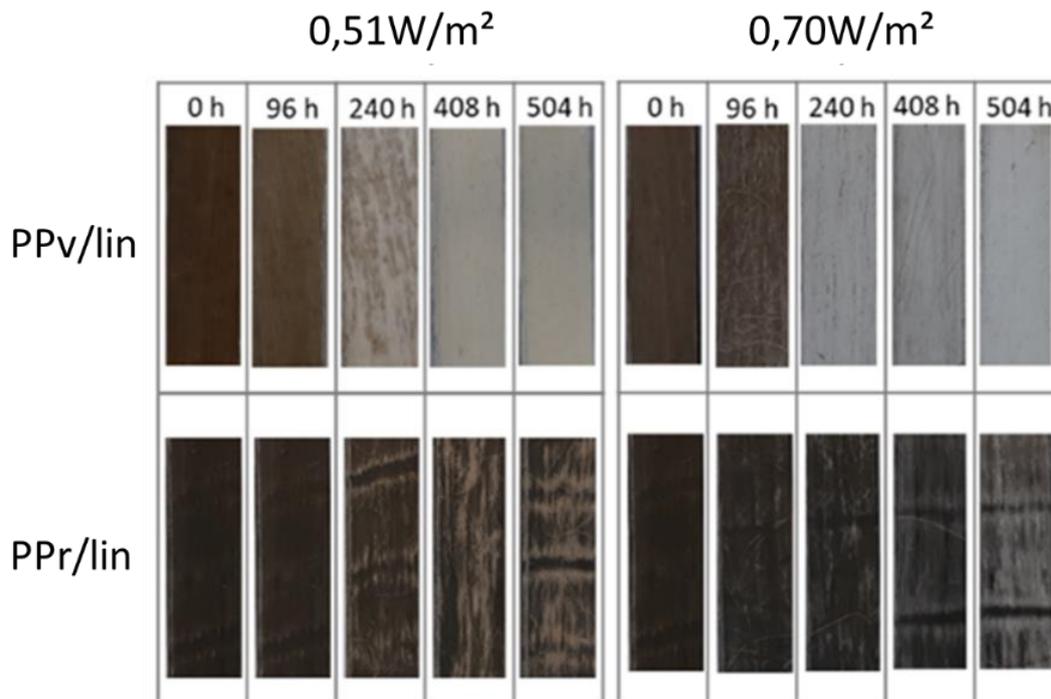


Figure III. 10 Aspects visuels des surfaces non vieilles et vieilles des composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux irradiances à différents temps d'exposition

La Figure III. 10 présente la variation de l'aspect visuel et de couleur des surfaces des composites PPv/lin et PPr/lin à différents temps de vieillissement 96, 240, 408 et 504 heures avec les deux irradiances. A l'état initial, les composites à matrice en polypropylène recyclé sont plus sombre que les composites à matrice vierge. Cela peut être attribué à la différence de couleur entre les deux matrices. La matrice PPr utilisée dans cette étude a une couleur proche du noir alors que le polypropylène vierge a une couleur blanche translucide.

Avec le temps d'exposition, une décoloration des surfaces composites est clairement observée avec les deux irradiances. Cependant, il semble que les composites PPr/lin présentent une plus grande stabilité de couleur que les composites PPv/lin en raison de leur couleur plus foncée [137]. Comme indiqué ci-dessus avec les résultats du MEB, les fibres de lin, plus précisément la lignine, sont responsables de ce changement de couleur. Parmi les composants chimiques des fibres naturelles, la lignine est la plus sensible à la lumière UV [136]. Sous les rayons UV, la lignine forme des radicaux libres et des groupes chromophores, ce qui entraîne des changements de couleur [137]. Avec une irradiance de 0,51W/m², les surfaces des composites semblent apparaître de couleur jaune, ce qui peut être dû à la formation de paraquinones provenant de la photodégradation de la lignine [141]. Une augmentation de l'irradiance à 0,70W/m² semble favoriser la réduction de ces dernières en hydroquinones, ce qui peut expliquer le

photoblanchiment de la fibre de lin et donc de la surface du composite [141]. Le blanchiment de la surface peut également être produit par les fissures formées sur celle-ci qui peuvent diffuser la lumière visible. C'est ce qu'on appelle le mécanisme de blanchiment par rayure des polyoléfines thermoplastiques [166].

Après avoir constaté que les conséquences de la photooxydation sur les propriétés physico-chimiques sont limitées à la surface des composites, dans la partie suivante, l'étude se poursuit pour déterminer si cette photooxydation de surface affecte ou non les propriétés mécaniques en traction des composites.

## 2 Effet des vieillissements sur les propriétés mécaniques en traction des composites

Dans cette partie, les propriétés mécaniques des composites UD PPv/lin et PPr/lin vieillis avec les deux intensités d'irradiance sont analysées par des essais de traction uniaxiale. La [Figure III. 11](#) montre les courbes de contrainte-déformation des composites UD PPv/lin et PPr/lin avant et après 504 heures de vieillissement avec les deux irradiances.

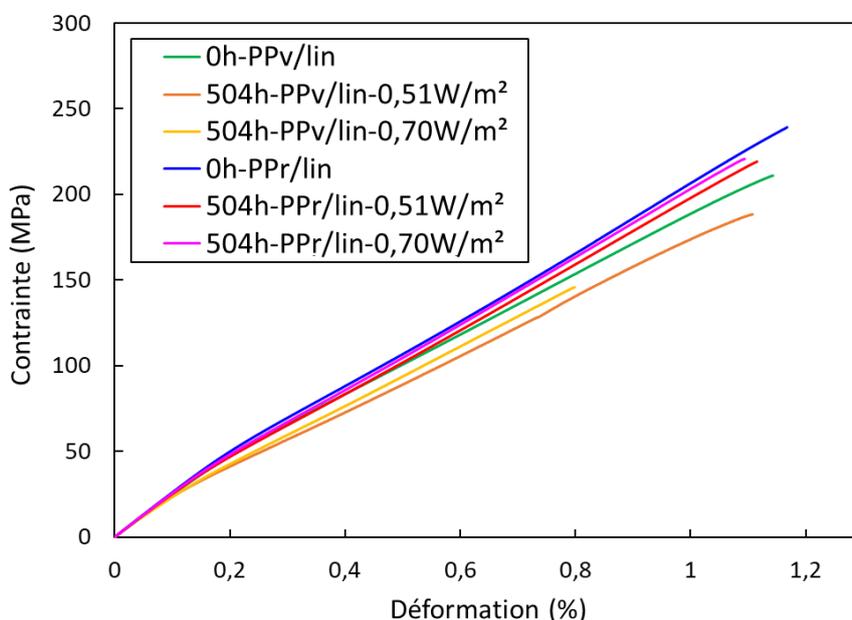


Figure III. 11 Courbes en traction contrainte-déformation des composites PPv/lin et PPr/lin non vieillis et vieillis avec les deux irradiances

À l'état initial, les composites unidirectionnels renforcés de fibres de lin présentent un comportement non linéaire qui peut être considéré comme bilinéaire [110]. Ce comportement est principalement dû au réarrangement interne de la fibre pendant l'essai de traction [167]. Ce comportement bilinéaire met en évidence la présence d'une limite d'élasticité centrée à 0,2% de la déformation et située entre deux parties linéaires. Le choix de l'intervalle de chaque partie linéaire est soutenu par la littérature pour les composites UD avec des fibres naturelles [63]. La première partie linéaire avant la limite d'élasticité définit le module d'élasticité primaire E1 calculé entre les valeurs de déformation 0,015% et 0,1%. Une deuxième partie linéaire au-dessus de la limite d'élasticité se réfère au deuxième module E2 qui est calculé entre les valeurs de déformation 0,3% et 0,6%.

Tableau III. 1 Propriétés en traction des composites non vieillis

|                | <b>Module de traction<br/>E1 (GPa)</b> | <b>Module de traction<br/>E2 (GPa)</b> | <b>Contrainte à<br/>rupture <math>\sigma_r</math><br/>(MPa)</b> | <b>Déformation à<br/>rupture <math>\varepsilon_r</math> (%)</b> |
|----------------|--|--|---|---|
| <b>PPv/lin</b> | 25,7 ± 1,2                             | 18,7 ± 1,1                             | 230,2 ± 12,3  | 1,15 ± 0,1  |
| <b>PPr/lin</b> | 26,4 ± 1,5                             | 19,5 ± 1,0                             | 247,9 ± 16,8  | 1,17 ± 0,1  |

Le [Tableau III. 1](#) présente les propriétés en traction des composites non vieillis. Nous pouvons noter qu'il n'y a pas de différence significative entre les propriétés mécaniques initiales en traction des composites unidirectionnels PPv/lin et PPr/lin. Cela met en évidence la possibilité de substituer une matrice vierge par une matrice recyclée tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques des composites. Dans ce qui suit, l'effet des deux vieillissements accélérés aux rayons UV sur les propriétés en traction des composites est discuté.

- Impact sur les modules de traction E1 et E2 des composites

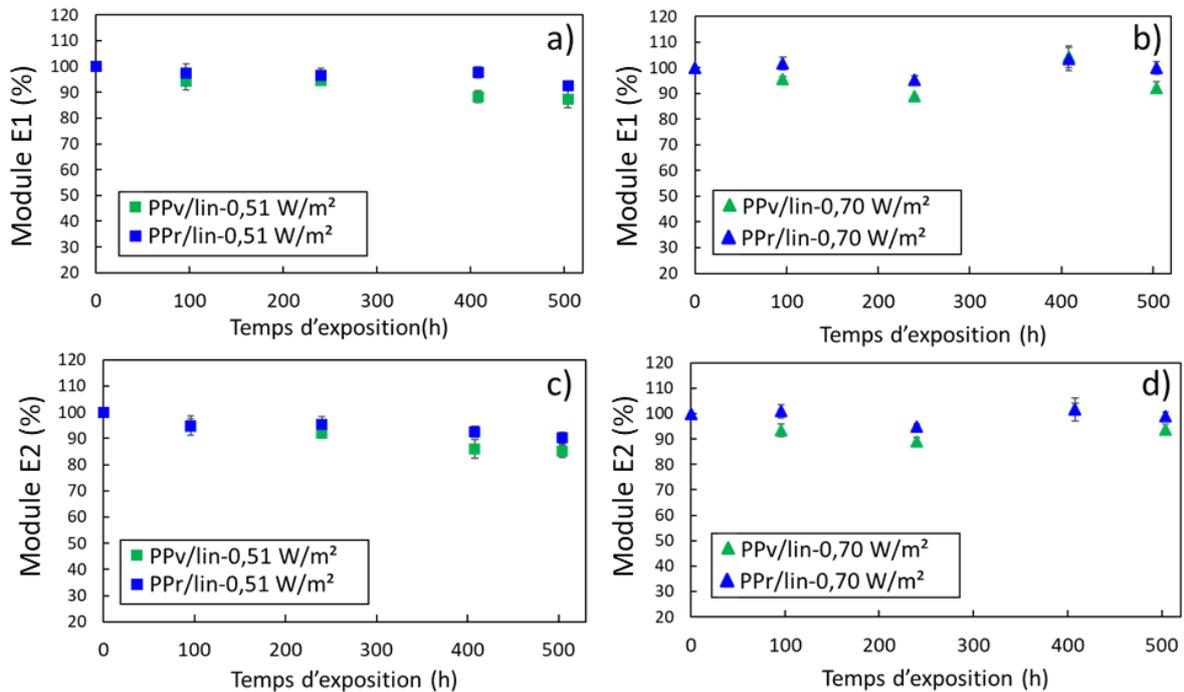


Figure III. 12 Variation de deux modules de traction E1 et E2 pour les composites PPv/lin et PPr/lin pendant les deux vieillissements avec 0,51W/m<sup>2</sup> (a et c) et 0,70W/m<sup>2</sup> (b et d)

La Figure III. 12 montre l'évolution des modules de traction E1 et E2 en fonction du temps d'exposition pour les composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux irradiances.

En ce qui concerne le vieillissement avec 0,51W/m<sup>2</sup>, les deux modules de traction E1 et E2 montrent presque la même variation avec le temps d'exposition (Figure III. 12 (a et c)). Après 504 heures, les modules de traction de PPv/lin et PPr/lin diminuent légèrement d'environ  $12 \pm 3\%$  et  $8 \pm 2\%$ , respectivement. Cependant, une augmentation de l'irradiance à 0,70 W/m<sup>2</sup> ne semble pas accentuer cette diminution (Figure III. 12 (b et d)). Ces faibles variations des modules de traction observées avec les deux vieillissements s'opposent aux résultats obtenus avec les composites aux fibres courtes. Pour ces derniers, le module de traction montre une augmentation significative après exposition à la lumière UV seule [10]. D'après le travail mené par Scida *et al.* [10], les composites à base de fibres de lin (38 %) de 8-10 mm de longueur ont montré une augmentation de 22% du module d'Young après 265 heures d'exposition continue à la lumière UV à 70°C. Ils ont attribué cette amélioration de la rigidité à une augmentation de la cristallinité de la matrice polymère. Il apparaît donc que la légère variation de la cristallinité globale ainsi que la variation de la cristallinité en surface des composites étudiés, comme indiqué à l'échelle microstructurale, n'ont pas affecté leur rigidité. En effet, le module de traction

des composites UD est principalement dominé par les propriétés des fibres de lin [102]. Il semble donc que ces fibres ne soient pas affectées par l'exposition continue aux rayons UV.

- Impact sur la contrainte à rupture et la déformation à rupture des composites

D'après la [Figure III. 13 \(a\)](#), la contrainte à rupture diminue pour tous les composites vieillissant avec  $0,51\text{W/m}^2$ . Cette diminution est d'environ  $13 \pm 2\%$  pour les composites PPr/lin et est plus importante pour les composites PPv/lin avec une réduction de  $23 \pm 3\%$ . Une augmentation de l'irradiance à  $0,70\text{W/m}^2$ , ne semble pas changer ces variations ([Figure III. 13 \(b\)](#)). En ce qui concerne la déformation à rupture, elle semble peu varier avec une irradiance de  $0,51\text{W/m}^2$ , quelle que soit la matrice polypropylène utilisée dans les composites ([Figure III. 13 \(c\)](#)). L'augmentation de l'irradiance à  $0,70\text{W/m}^2$  ne semble affecter que la déformation à rupture des composites à matrice vierge qui montrent une diminution significative de  $33 \pm 2\%$  ([Figure III. 13 \(d\)](#)). Ces résultats montrent que, quelle que soit l'irradiance, il semble que la contrainte et la déformation à rupture des composites à matrice recyclée PPr/lin restent relativement peu affectées par le vieillissement. Ce résultat est conforme aux variations physico-chimiques constatées dans les sections précédentes, la principale différence entre les deux composites PPv/lin et PPr/lin étant la masse molaire moyenne en surface atteinte après 504 heures de vieillissement. Pour les deux irradiances, la matrice recyclée en surface n'a pas subi de fragilisation contrairement à la matrice vierge. Ainsi, la surface semble jouer son rôle de transmission de charges externes ce qui peut expliquer leur bonne résistance mécanique aux deux vieillissements.

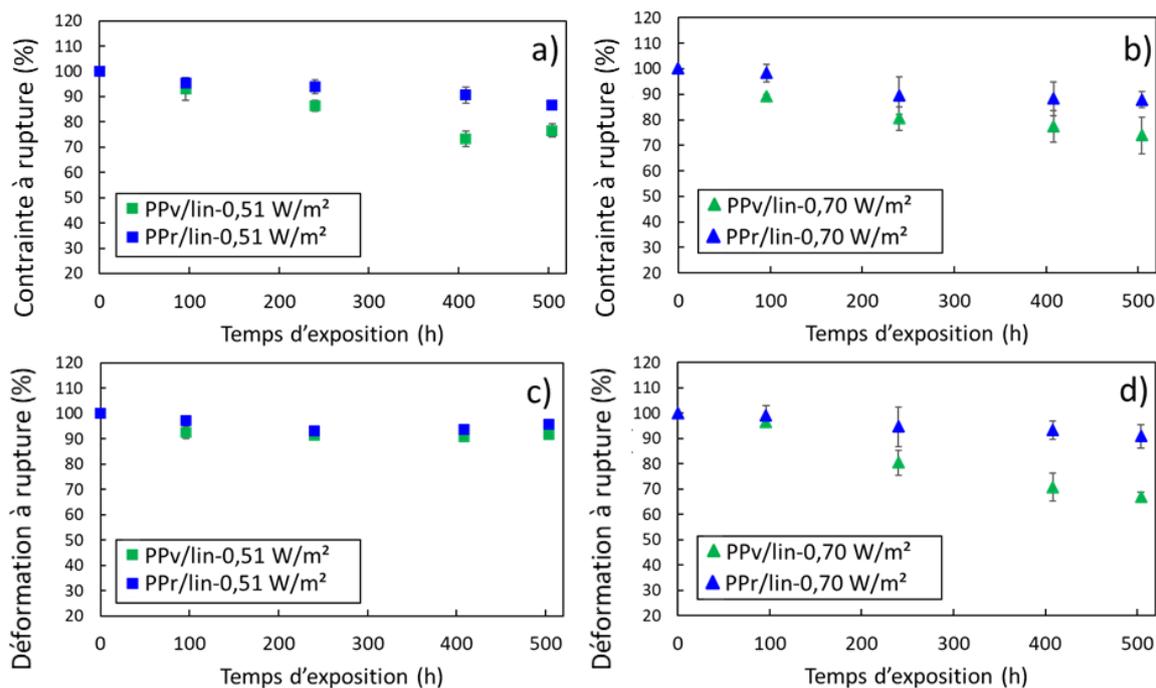


Figure III. 13 Variation de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture pour les composites PPv/lin et PPr/lin pendant les deux vieillissements avec 0,51 W/m<sup>2</sup> (a et c) et 0,70 W/m<sup>2</sup> (b et d)

La diminution de la contrainte à rupture constatée aux deux irradiances pour les composites PPv/lin peut être interprétée par la fragilisation de leur surface, comme indiqué précédemment. L'augmentation de la cristallinité en surface de ces composites conduit à une surface très fissurée où les fibres de lin sont entourées d'une matrice fragile. Cette dernière peut conduire à une perte d'adhésion interfaciale fibre/matrice et peut favoriser la rupture par déchaussement des fibres. Par conséquent, la contrainte à rupture diminue parce que la surface fragile semble moins capable de transmettre la contrainte externe à l'intérieur des composites [140]. Cette fragilisation de la matrice PPv en surface était plus importante avec l'irradiance la plus élevée.  $M_w$  en surface chute à une valeur inférieure à la masse molaire critique  $M_{wc}$ . De plus, la matrice vierge présente une forte proportion de chaînes courtes qui peut conduire à une baisse de l'enchevêtrement. Ceci peut expliquer la diminution significative de la déformation à rupture avec cette irradiance.

### Conclusion

Dans ce chapitre, les conséquences multi-échelles des deux vieillissements accélérés sous exposition continue aux rayons UV sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des composites PPv/lin et PPr/lin ont été étudiées.

Tout d'abord, à l'échelle moléculaire, les résultats ont montré que les surfaces des deux composites exposées à la lampe à arc xénon ont subi une photooxydation. Avec le temps d'exposition, de nouveaux produits sont apparus à la surface des composites dû à la photooxydation de la matrice PP et des fibres de lin ainsi qu'à l'apparition de ces dernières à la surface. De plus, une augmentation de l'irradiance a montré une amplification de la photooxydation de surface des composites et à l'accélération de la formation des produits photooxydatifs tels que les carbonyles. A l'échelle macromoléculaire, la prédominance de coupures de chaînes en surface des deux composites a été mise en évidence par une diminution significative de  $M_w$  en surface. Cette diminution est devenue plus importante avec l'augmentation d'irradiance. Pour les composites PPv/lin,  $M_w$  en surface a montré après 504 h d'exposition à  $0,51 \text{ W/m}^2$  une valeur autour de la valeur critique  $M_{wc}$  et avec  $0,70 \text{ W/m}^2$  une valeur inférieure à  $M_{wc}$  indiquant ainsi la fragilisation de la matrice PPv en surface. Cependant, avec les deux irradiances, la surface des composites à matrice recyclée n'a pas subi de fragilisation détectable. A l'échelle microstructurale, l'augmentation de la cristallinité globale des deux composites et avec les deux vieillissements a été attribuée à un phénomène de recuit et à l'augmentation de la cristallinité en surface liée à des phénomènes de chimicristallisation. L'augmentation de la cristallinité surfacique semblait être responsable de l'apparition des premières microfissures en surface. Les observations microscopiques au MEB ont montré la formation d'un réseau de fissures en surfaces des composites PPv/lin et PPr/lin en fin des deux vieillissements. De plus, la décoloration de la surface des deux composites pendant l'exposition a été liée à l'apparition des fibres de lin en surface à travers les fissures et au mécanisme de blanchiment par rayure des polyoléfines thermoplastiques.

Ensuite, concernant les propriétés mécaniques en traction, les composites à matrice recyclée PPr/lin ont montré des faibles variations avec les deux vieillissements. Malgré le fait que la surface de ces composites ait subi une photooxydation, il semble que cette photodégradation soit limitée en surface. Cependant, les composites PPv/lin présentant une fragilisation de leur surface à la fin du vieillissement ont montré une diminution significative de la contrainte à rupture. Il semblait que cette surface fissurée et fragile soit responsable de la réduction de transmission des contraintes externes à l'intérieur des composites, entraînant ainsi une réduction significative de la contrainte à rupture. L'augmentation de l'intensité d'irradiance a principalement affecté la déformation à rupture des composites à matrice vierge.

Enfin, le résultat global souligne l'intérêt d'utiliser le polypropylène recyclé à faible indice de fluidité comme matrice dans les composites à fibres naturelles en raison de leurs propriétés mécaniques initiales en traction comparables à celles des composites à matrice PP vierge et en raison de leur bonne résistance mécanique à une exposition continue au rayonnement UV.

Après avoir étudié dans ce chapitre le vieillissement photooxydatif sous exposition continue aux rayons UV des composites unidirectionnels, nous nous intéresserons dans le chapitre suivant à étudier l'effet de l'ajout des cycles de pulvérisation d'eau sur leur vieillissement photooxydatif.



**Chapitre IV : Vieillissement accéléré de composites unidirectionnels à matrice recyclée et vierge : Comparaison entre le vieillissement photooxydatif sans et avec pulvérisation d'eau**

Ce chapitre a pour but d'examiner et mieux comprendre l'effet du cycle de pulvérisation d'eau pendant le vieillissement photooxydatif accéléré des composites UD renforcés par des fibres de lin. Les composites à matrice vierge PPv/lin et à matrice recyclée issue de déchets agricoles PPr/lin ont subi un vieillissement accéléré selon la norme ISO 4892-2. D'après le chapitre II, ce vieillissement noté VA1 correspond à une exposition de 102 min aux rayons UV suivie de 18 min de pulvérisation d'eau. Durant l'exposition, la température de l'enceinte est de  $38 \pm 2^\circ\text{C}$ , la température du panneau noir est de  $63 \pm 5^\circ\text{C}$  et l'humidité relative est de  $65 \pm 5\%$  HR. L'irradiance de la lampe à arc au xénon est fixée à  $0,51 \text{ W/m}^2$  à 340 nm. Ce cycle de durée 120 min a été appliqué pour une durée totale de vieillissement de 1200 heures. L'impact de ce vieillissement sur les propriétés mécaniques en traction et en flexion des composites sera étudié. De plus, des analyses multi-échelles seront associées à ces propriétés mécaniques afin d'identifier les phénomènes physico-chimiques responsables de leur évolution.

Une comparaison sera faite entre le vieillissement normalisé VA1 qui vient d'être décrit et le vieillissement VA2 qui correspond à une exposition continue aux rayons UV dans les mêmes conditions de vieillissement que VA1 mais sans pulvérisation d'eau. Cette comparaison réalisée pour les 504 premières heures a pour but de comprendre l'effet de l'ajout de cycles de pulvérisation d'eau sur le vieillissement photooxydatif des deux composites. De plus, cet effet de l'ajout d'eau sera étudié pour une durée plus longue de 1200 heures d'exposition.

Dans un premier temps, les variations des propriétés physico-chimiques seront présentées, puis celles des propriétés mécaniques en traction et en flexion seront discutées.

## **1 Variations des propriétés physico-chimiques des composites**

### **1.1 Evolution de la composition chimique des surfaces à l'échelle moléculaire**

Afin d'évaluer l'effet de ces deux types de vieillissement, les évolutions chimiques des surfaces des deux composites ont été déterminées par spectroscopie IRTF (Figure IV. 1). En fin de période de vieillissement, c'est-à-dire après 504 h, les spectres des deux composites montrent l'apparition de produits de photooxydation dans la région des hydroxyles ( $3100\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ ), des carbonyles ( $1700\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ ) et des doubles liaisons C=C ( $1500\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ ) [142] [123] [146]. Comme montré au chapitre III, l'apparition de ces pics est attribuée à la fois à la photooxydation de la matrice de polypropylène et des fibres de lin en surface ainsi qu'à l'apparition de ces dernières en surface.

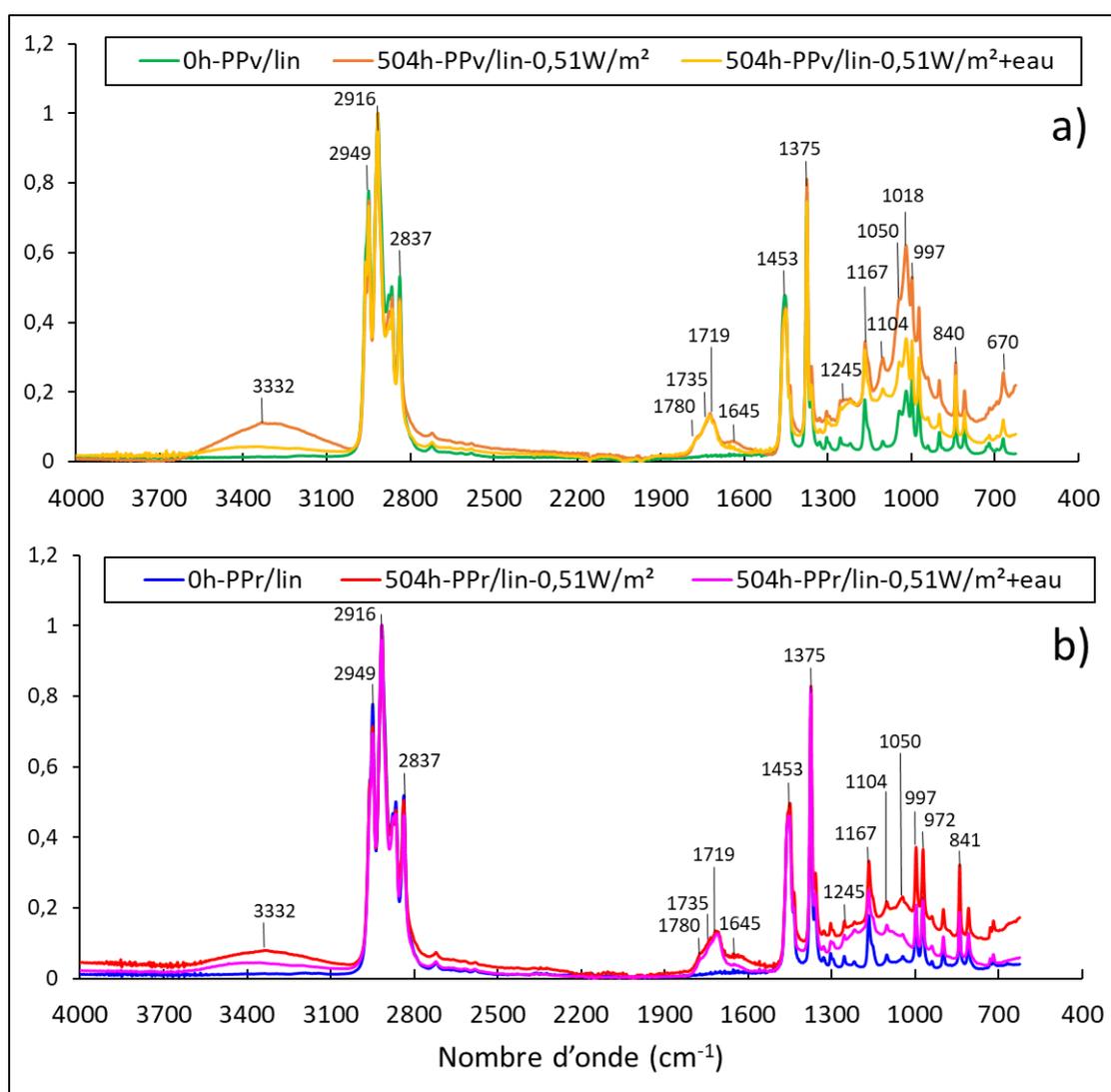


Figure IV. 1 Spectres IRTF normalisés des composites (a) PPv/lin et (b) PPr/lin avant et après 504 h de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau

Pour un composite donné, les résultats présentés en Figure IV. 1 montrent que les spectres obtenus après 504 heures avec les deux vieillissements présentent des pics carbonyles C=O similaires tels que les groupes  $\gamma$ -lactones (1780 cm<sup>-1</sup>), les esters (1735 cm<sup>-1</sup>) et les cétones (1719 cm<sup>-1</sup>). Cependant, le vieillissement avec de l'eau semble générer moins de liaison C-O (1245 cm<sup>-1</sup>) qui peut être attribuée à la fonction acétyle des hémicelluloses ou des pectines [168], ainsi que moins de groupes éthers C-O (1050-1104 cm<sup>-1</sup>) qui peuvent être liés aux hémicelluloses et celluloses [146]. Le vieillissement avec pulvérisation d'eau semble également générer moins de doubles liaisons carbonées C=C (1500-1650 cm<sup>-1</sup>) qui peuvent être liées aux groupes vinyloxy provenant de la photolyse des cétones [123] et aux groupes lignines des fibres de lin [127]. De même, le vieillissement avec de l'eau semble générer moins de groupes hydroxyles -OH (3100-

3400  $\text{cm}^{-1}$ ). Comme les spectres des composites ont été déterminés après leur conditionnement à la température et à l'humidité relative ambiantes, les groupes hydroxyles ne semblent pas être attribués à la présence d'eau mais plutôt aux groupes hémicelluloses et celluloses des fibres de lin [6] et aux groupes hydroperoxydes et alcools provenant de la photo-oxydation de la matrice de polypropylène [2].

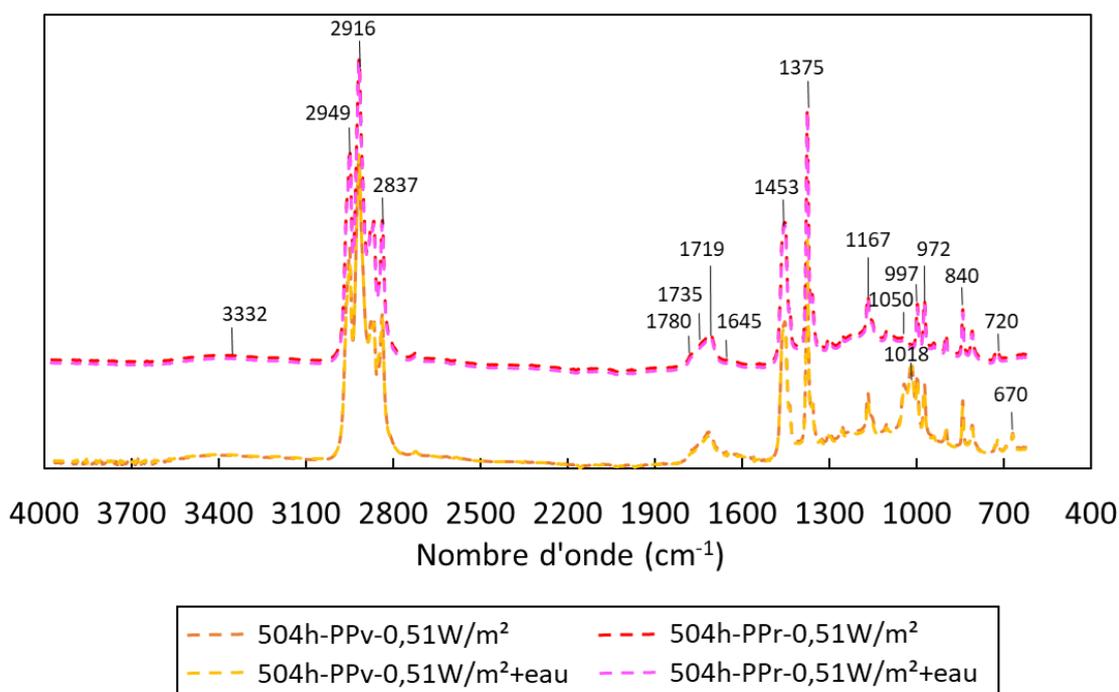


Figure IV. 2 Spectres IRTF des polypropylènes PPv et PPr non chargés après 504h de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau

Afin d'identifier si la matrice ou les fibres du composites sont responsables de cette différence, les polymères PPv et PPr seuls sans fibres ont été vieillis 504 heures avec les deux vieillissements. Les spectres normalisés des deux polymères obtenus après 504 h d'exposition avec les deux vieillissements sont présentés par la Figure IV. 2. D'après cette figure, il apparaît que les spectres du même polymère non chargé sont identiques quel que soit le vieillissement. Ainsi, la légère diminution des pics caractéristiques des composites vieillis avec pulvérisation d'eau trouvée peut être liée aux fibres de lin. Il semble donc que l'eau contribue à une perte de certains composants chimiques de ces fibres en surface par lixiviation. En effet, la diminution des groupes hydroxyles semble être attribuée à une perte des hémicelluloses et celle des doubles liaisons semble être due à une élimination des lignines [134]. La diminution des pics C-O est attribué à une perte de pectines et hémicelluloses [110]. La perte de certaines des espèces amorphes hydrophiles telles que les hémicelluloses et les pectines des fibres de lin en surface

peut impliquer une perte de la cohésion fibre/fibre puisque ces constituants agissent principalement comme agents de liaison entre les fibres d'un faisceau [34].

L'évolution de la composition chimique de la surface des composites PPv/lin et PPr/lin se poursuit jusqu'à la fin du vieillissement avec cycles d'eau, c'est-à-dire jusqu'à 1200 h d'exposition. Cette évolution est suivie par le calcul de l'indice carbonyle correspondant aux groupes carbonyles formés pendant le vieillissement et qui est présenté par la [Figure IV. 3](#).

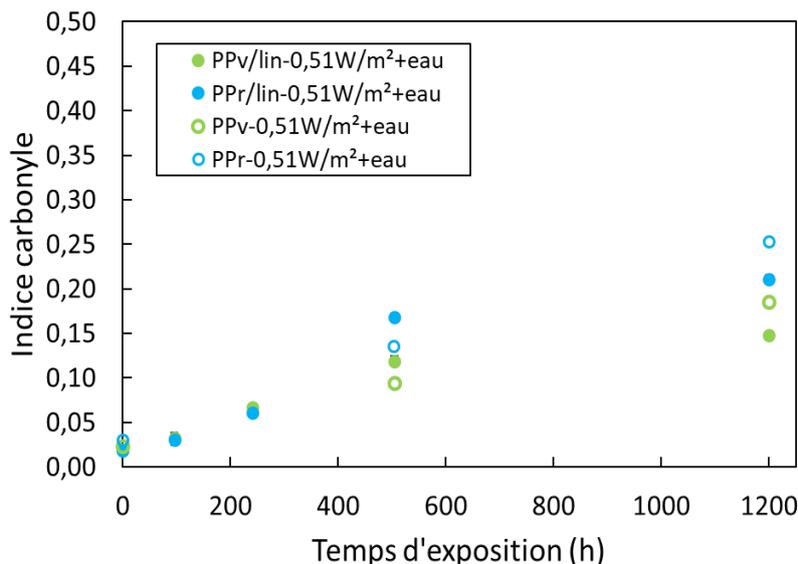


Figure IV. 3 Variation de l'indice carbonyle des composites (PPv/lin et PPr/lin) et de polymères seuls (PPv et PPr) au cours du temps de vieillissement avec pulvérisation d'eau

Au fil du temps, l'indice carbonyle de deux composites augmente progressivement jusqu'à 504 h du vieillissement, puis semble ralentir vers la fin du temps d'exposition. Pour comprendre ce ralentissement, l'indice carbonyle des polymères seuls a été déterminé et présenté dans la même [Figure IV. 3](#). L'indice carbonyle des polymères seuls montre une augmentation continue avec le temps d'exposition et devient plus élevé que celui des composites vers la fin du vieillissement. Cette augmentation de la formation de groupes carbonyles indique une photooxydation continue de la surface des polymères non chargés [142]. Par conséquent, il semble que l'augmentation de l'indice carbonyle des composites ralentie entre 504 h et 1200 h ne soit pas due à un ralentissement de la photooxydation. Dans la suite, on va tenter d'expliquer cette formation moins rapide des groupes carbonyles.

Après avoir présenté l'effet des vieillissements sur la composition chimique des surfaces des composites, nous présenterons dans ce qui suit leurs conséquences sur la structure macromoléculaire de la matrice PP en masse et en surface.

## 1.2 Evolution des caractéristiques à l'échelle macromoléculaire

Pour comprendre l'impact des vieillissements sur les caractéristiques macromoléculaires des matrices PP des composites, les variations de masses molaires moyennes globales et en surface avant et après 504 h de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau et après 1200 h de vieillissement avec pulvérisation ont été déterminées et présentées dans la [Figure IV. 4](#).

Tout d'abord, il apparaît qu'après 504 h de vieillissement sans et avec pulvérisation d'eau,  $M_w$  globales des composites montrent une légère diminution ([Figure IV. 4 \(a\)](#)). Pour les composites PPv/lin, cette diminution est de  $12 \pm 1\%$  quel que soit le vieillissement. Celle des composites PPr/lin est de  $12 \pm 1\%$  pour le vieillissement sans pulvérisation d'eau et de  $14 \pm 2\%$  pour le vieillissement avec eau. Nous avons montré au chapitre III que cette diminution est notamment liée à la surface où se produit principalement le phénomène de coupure de chaîne. Par conséquent, les faibles variations de  $M_w$  globale trouvées peuvent être expliquées par une limitation du processus de coupure de chaîne en surface. Cependant, pour une période de vieillissement avec pulvérisation d'eau plus longue de 1200 h,  $M_w$  globale des composites PPv/lin et PPr/lin montre respectivement une diminution significative qui est de  $31 \pm 2\%$  et  $23 \pm 3\%$ . Cela peut donc impliquer que l'épaisseur de la surface qui a subi des coupures de chaînes est assez importante pour affecter  $M_w$  globale du matériau.

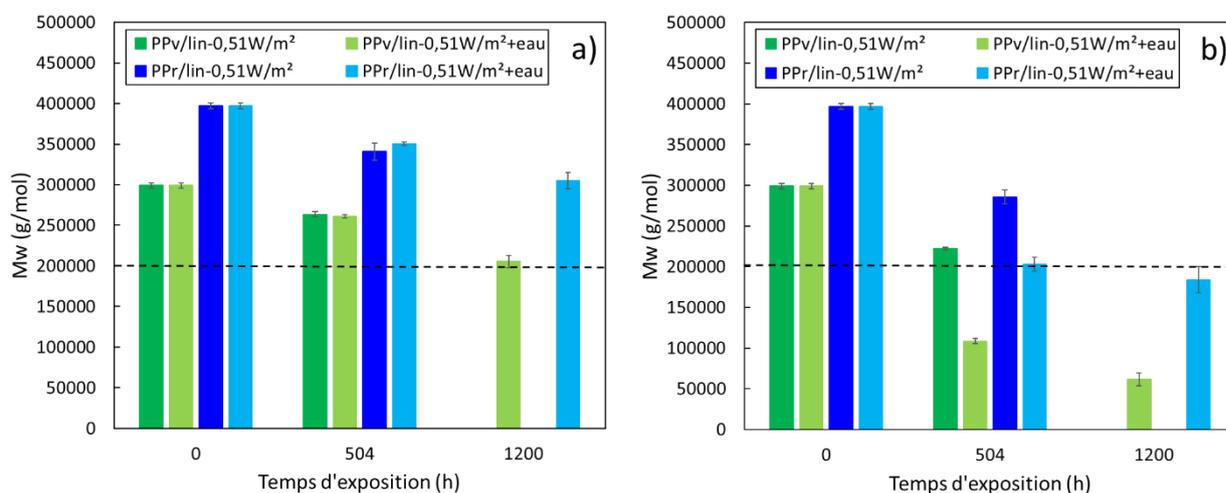


Figure IV. 4 Masses molaires moyennes  $M_w$  a) globales et b) en surface des composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux vieillissements avec et sans pulvérisation d'eau

Afin de mieux comprendre ces résultats, la masse molaire moyenne des deux composites a également été déterminée en surface. Il apparaît comme présenté dans la [Figure IV. 4 \(b\)](#) que pour les deux composites vieillis de 504 h, il y a une chute de  $M_w$  en surface plus importante pour le vieillissement avec pulvérisation d'eau que sans eau. Pour une exposition continue aux

rayons UV sans eau,  $M_w$  en surface des composites PPv/lin et PPr/lin diminue respectivement de  $25 \pm 1\%$  et  $28 \pm 2\%$ . Cependant, avec les cycles de pulvérisation d'eau, cette diminution est plus importante et atteint respectivement  $63 \pm 1\%$  et  $48 \pm 2\%$  pour les composites PPv/lin et PPr/lin. La cinétique de coupure de chaîne trouvée avec l'ajout du cycle de pulvérisation d'eau est donc plus rapide que celle de l'exposition continue aux UV seule. Par conséquent, la diminution supplémentaire de  $M_w$  en surface constatée avec l'eau semble être due non seulement aux coupures de chaînes de la photooxydation, mais aussi à un autre phénomène qui peut être lié à l'eau. Une explication peut être attribuée aux réactions d'hydrolyse des produits polaires de la photooxydation. Ces réactions peuvent conduire à la formation de chaînes plus courtes qui s'ajoutent à celles due à la photooxydation [169]. Par conséquent, la surface photooxydée en présence d'eau présente une concentration plus élevée de chaînes courtes, mais cela semble avoir peu d'impact sur  $M_w$  globale des composites.

En comparant  $M_w$  en surface des composites avec les deux vieillissements pour une durée de 504 h, nous pouvons constater que l'ajout des cycles de pulvérisation d'eau semble accélérer la fragilisation de la surface des composites. En effet, d'après le chapitre III, nous avons trouvé qu'après 504 h d'exposition aux UV sans eau, la valeur de  $M_w$  en surface atteinte par les composites PPv/lin et PPr/lin est respectivement  $220\,000 \pm 2068$  g/mol et  $280\,000 \pm 8812$  g/mol supérieure à la valeur critique  $M_{wc} = 200\,000$  g/mol. Cependant, avec l'ajout de cycle de pulvérisation d'eau, les composites PPv/lin montrent une fragilisation de leur surface après 504h de vieillissement avec une valeur  $M_w$  en surface égale à  $108\,622 \pm 3480$  g/mol tandis que les composites PPr/lin présentent une valeur de  $203\,219 \pm 8736$  g/mol, autour de  $M_{wc}$ .

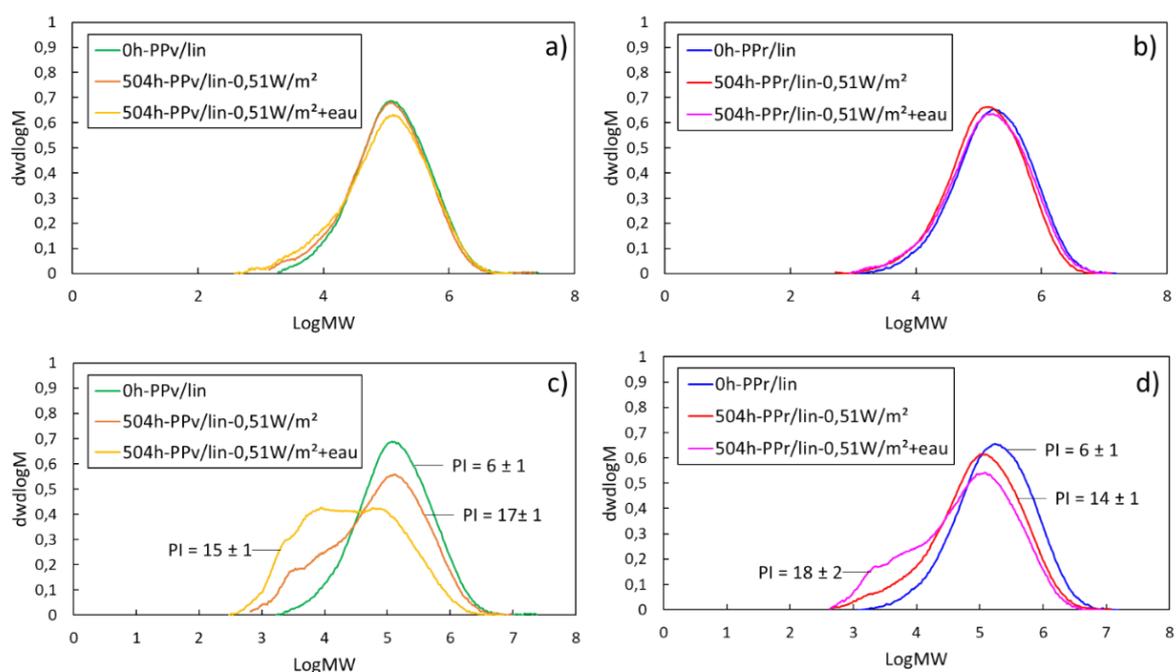


Figure IV. 5 Courbes de distribution des masses molaires moyennes globales (a,b) et en surface (c,d) des deux composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux vieillissements sans et avec eau

Les chromatogrammes des échantillons en masse (Figure IV. 5 (a et b)) et en surface (Figure IV. 5 (c et d)) des deux composites avant et après 504 h de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau confirment les résultats obtenus ci-dessus. En masse, les courbes des deux composites présentent une faible variation quel que soit le vieillissement, alors qu'en surface elles montrent une distribution multimodale avec une augmentation évidente de la proportion de chaînes courtes pour le vieillissement avec le cycle d'eau. Cette proportion est plus importante pour les composites PPv/lin dont la surface était plus fragilisée. De plus, l'augmentation de l'indice de polydispersité et des chaînes courtes de faible masse molaire peut indiquer des coupures de chaîne qui se produisent en bout de la chaîne macromoléculaire [141].

A la fin du vieillissement avec pulvérisation d'eau de durée 1200 h, Mw en surface des composites PPv/lin et PPr/lin montre respectivement une chute plus importante qui est de  $79 \pm 3 \%$  et  $54 \pm 4 \%$  (Figure IV. 4 (b)). En effet, avec l'augmentation du temps d'exposition, la prédominance de coupures de chaînes en surface se poursuit et conduit à la formation des produits photooxydatifs comme le montrent les résultats obtenus à la fin du vieillissement par spectroscopie IRTF. Cependant, ces fortes diminutions de Mw en surface peuvent indiquer une profondeur de photooxydation plus importante qui semble affecter Mw globale des composites comme indiqué ci-dessus. De plus, après 1200 h d'exposition, la surface de deux composites est

fragilisée. La valeur de  $M_w$  en surface des composites PPv/lin et PPr/lin est respectivement  $61\,871 \pm 7948$  g/mol et  $183\,982 \pm 16\,016$  g/mol, en dessous de la valeur critique  $M_{wc}$ .

Les essais en HT-GPC ont mis en évidence, pour les deux composites, des coupures de chaînes en surface plus importantes avec l'ajout du cycle de pulvérisation d'eau et qui deviennent plus importantes avec la prolongation du temps de vieillissement. Dans la suite, nous nous intéressons à l'étude de l'impact de ces coupures de chaîne sur la cristallinité globale des matériaux vieilliss.

### 1.3 Effet des vieillissements sur les évolutions microstructurales des composites

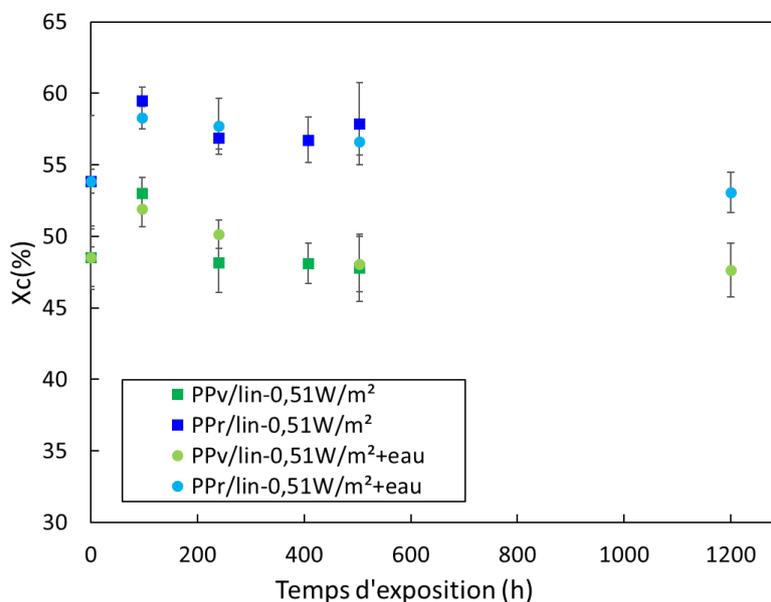


Figure IV. 6 Évolution du taux de cristallinité globale des deux composites PPv/lin et PPr/lin au cours des deux vieillissements

L'influence des deux vieillissements avec et sans pulvérisation d'eau sur la microstructure des matrices polypropylènes a été étudiée en suivant la variation de la cristallinité globale des deux composites PPv/lin et PPr/lin qui est présentée par la Figure IV. 6.

Ces résultats mettent en évidence, pour un composite donné, les mêmes variations du taux de cristallinité globale avec les deux processus de vieillissement pour les 504 h d'exposition. Jusqu'à 96 h, les deux composites PPv/lin et PPr/lin montrent une augmentation de la cristallinité globale du même ordre d'environ  $9 \pm 2\%$  quel que soit le vieillissement. Ce gain de cristallinité en masse est attribué à la fois au phénomène de chimicristallisation qui a lieu à la surface en raison de la formation de chaînes plus courtes et au phénomène de recuit de

l'ensemble de l'échantillon, comme évoqué précédemment dans le chapitre III pour le vieillissement UV sans eau. Il semble donc que l'ajout du cycle de pulvérisation d'eau n'a pas affecté cette cristallinité globale. En effet, selon la littérature, une augmentation de la concentration en coupure de chaîne implique une relation proportionnelle au taux de cristallinité [149]. Dans notre cas, bien qu'avec la pulvérisation d'eau, les chaînes courtes en surface semblent être plus importantes, les variations de la cristallinité globale sont presque identiques à celles obtenues avec le vieillissement sans eau. Cela peut s'expliquer par le fait que, pour 96 h d'exposition, le processus de coupure de chaîne est limité à une fine couche de surface dont sa cristallinité est principalement affectée, laissant ainsi un faible impact sur la cristallinité globale du matériau.

Malgré le fait que les coupures des chaînes en surface se poursuivent jusqu'à la fin des deux vieillissements, comme le montrent les résultats obtenus par chromatographie d'exclusion stérique, la cristallinité globale des deux matrices semble diminuer après 96 h d'exposition. Pour le vieillissement avec pulvérisation d'eau, cette diminution continue même jusqu'à 1200 h. En fait, on s'attend à avoir une augmentation de la cristallinité globale à 1200 h d'exposition, comme nous l'avons vu pour  $M_w$  globale qui a montré une diminution significative à la fin du vieillissement avec pulvérisation d'eau. Cependant, la cristallinité globale revient à sa valeur initiale après 1200 h d'exposition. Il semble donc qu'un autre phénomène puisse être à l'origine de cette chute. On peut se demander si une telle diminution de la cristallinité globale est liée à une érosion des cristaux en surface due à la photooxydation.

Dans ce qui suit, les conséquences des deux vieillissements avec et sans pulvérisation d'eau sur la morphologie de surface des composites à matrice vierge et recyclée seront présentées.

## 2 Effet des vieillissements sur l'aspect des surfaces des composites

### 2.1 Effet sur la morphologie des surfaces

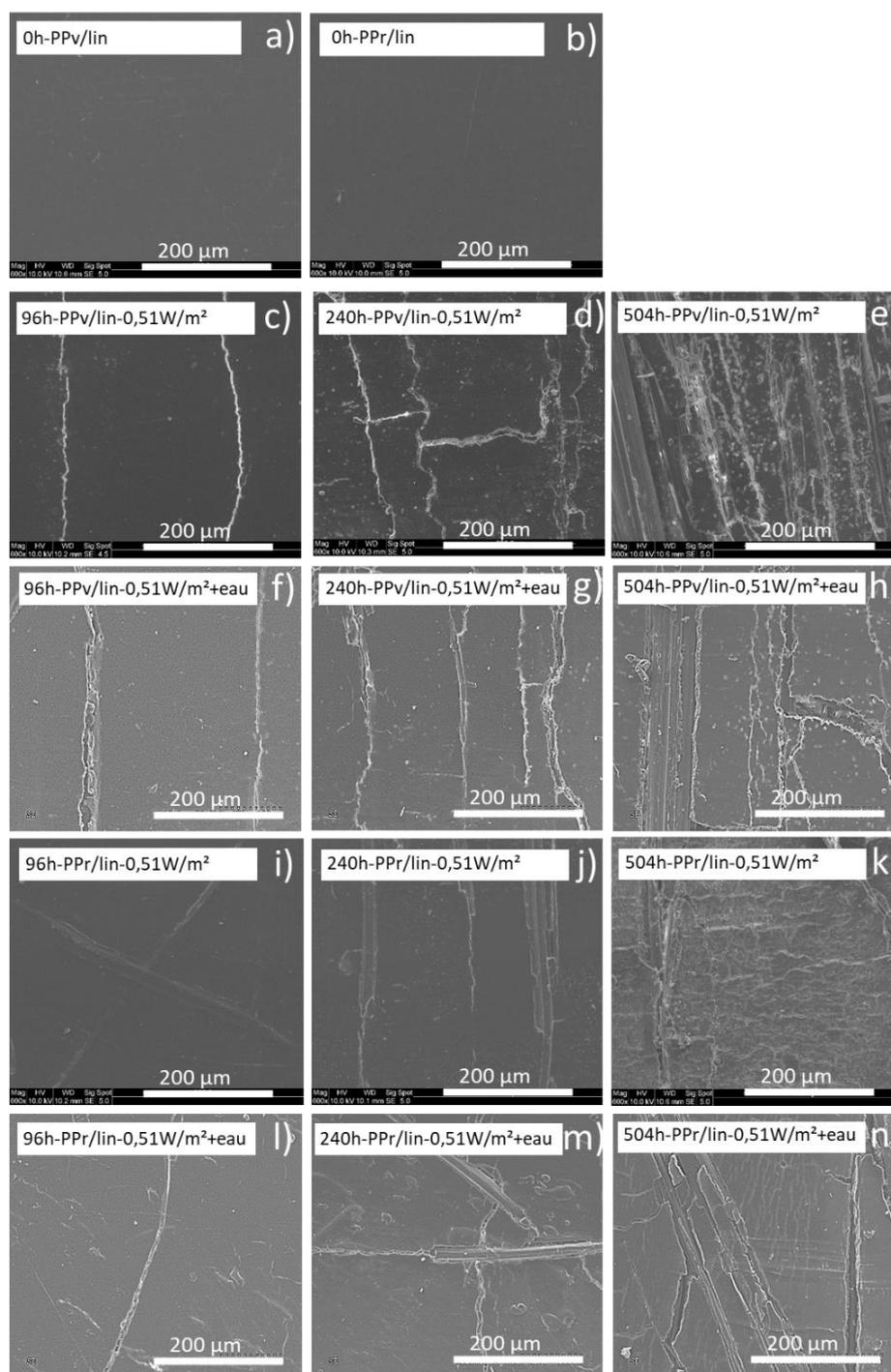
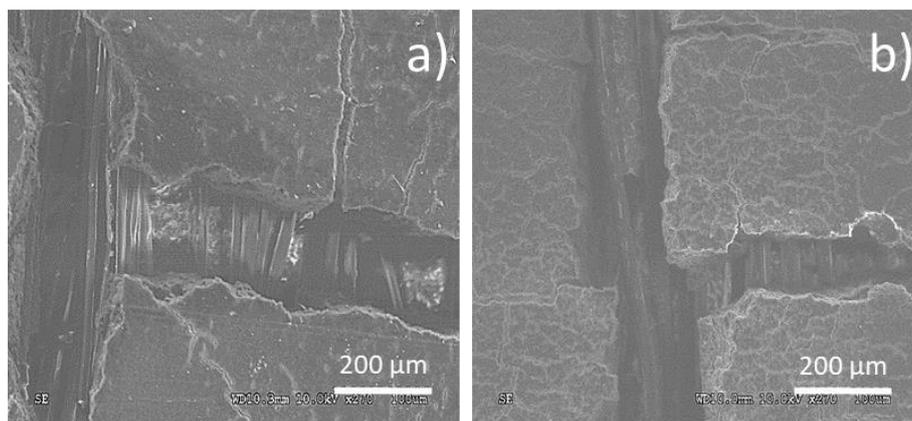


Figure IV. 7 Évolution de la morphologie superficielle des composites PPv/lin (a,c,d,e,i,j,k) et PPr/lin (b,f,g,h,l,m,n) au cours de deux vieillissements sans et avec pulvérisation d'eau

Les résultats MEB de la surface des composites à matrice vierge et recyclée obtenus après 96 h, 240 h et 504 h avec les deux vieillissements sont présentés par la [Figure IV. 7](#).

Pour les deux vieillissements, la densité des microfissures en surface des deux composites PPv/lin et PPr/lin augmente avec l'augmentation du temps d'exposition. Comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre III, ces microfissures sont les conséquences d'une augmentation de la cristallinité de la matrice PP de la surface du composite. Cette densification de la matrice en surface révèle des contraintes internes qui provoquent la formation des microfissures [170]. Pour un composite donné, la comparaison de la morphologie de ses surfaces vieilles sans eau à celles vieilles avec des cycles d'eau semble montrer le même état de surface dégradé. Ainsi, ces images MEB ne permettent pas de voir l'impact des cycles de l'eau sur le vieillissement photooxydatif.



[Figure IV. 8](#) Morphologie surfacique des composites a) PPv/lin et b) PPr/lin après 1200 h de vieillissement avec pulvérisation d'eau

L'évolution de la morphologie des surfaces des deux composites a été suivie jusqu'à la fin du vieillissement avec pulvérisation d'eau. Les images MEB obtenues après 1200 h d'exposition sont présentées par la [Figure IV. 8](#). Les surfaces des composites PPv/lin et PPr/lin montrent une perte importante de matière polypropylène en surface. Cela peut donc expliquer le ralentissement du taux de formation des carbonyles à la surface vers la fin du vieillissement trouvé par spectroscopie IRTF (chapitre IV. 1.1). Cette perte de matrice en surface a également été mise en évidence par le suivi de la variation de la masse globales des composites présenté par [Figure IV. 9](#).

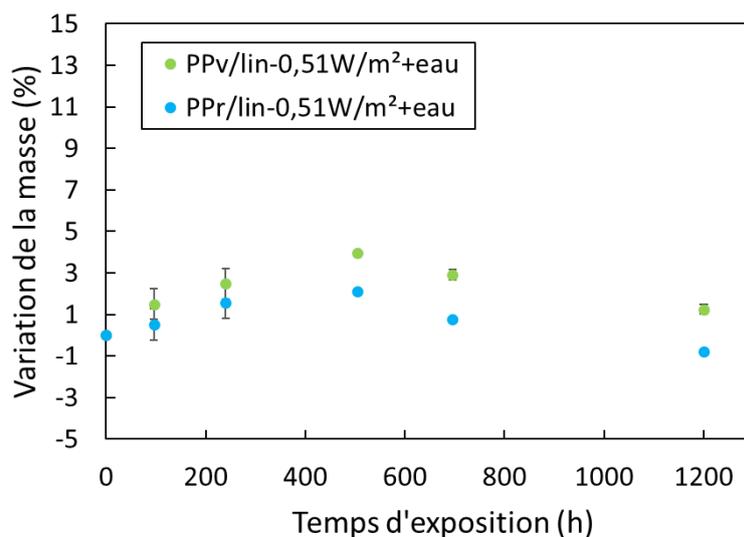


Figure IV. 9 Variation de la masse globale des composites PPv/lin et PPr/lin au cours du vieillissement accéléré avec pulvérisation d'eau

La masse des composites PPv/lin et PPr/lin augmente respectivement de  $4,0 \pm 0,1$  % et  $2,1 \pm 0,1$  % après 504 h de vieillissement avec cycles d'eau, puis diminue. Ainsi, il apparaît que pendant l'augmentation, la quantité d'eau absorbée par les composites domine alors qu'après 504 heures, la perte de masse devient plus importante. La diminution de la variation de masse constatée entre 504 h et 1200 h peut être associée à une perte significative de la matrice PP en surface, comme montré sur les images MEB. Comme observé par d'autres auteurs, cette diminution peut également être liée, dans une moindre mesure, à la lixiviation de matériaux amorphes hydrophiles telles que les hémicelluloses et les pectines des fibres de lin [168].

De plus, d'après les images MEB, les surfaces des composites PPv/lin et PPr/lin montrent des fissures plus larges et plus profondes à travers lesquelles les fibres de lin sont clairement visibles (Figure IV. 8). On peut donc se demander si l'eau n'a pas généré un gonflement de fibres de lin responsable de contraintes internes en surface [171] pouvant ainsi favoriser la propagation des fissures et l'arrache de matrice en surface. De ce fait, avec une exposition aux cycles d'eau, les prises d'eau pour les deux composites peuvent être supérieures aux valeurs déterminées car les prises de masse peuvent être contrebalancées par les pertes de matrice en surface. De plus, comme les matrices PPv et PPr en surface des composites ont subi une fragilisation après 504 h d'exposition, la propagation des microfissures en surface peut être facilitée jusqu'à la fin du vieillissement.

Après avoir présenté les conséquences du vieillissement sur la morphologie des surfaces des composites, la photooxydation peut également être détectée par la variation de couleur des surfaces des composites qui sera discutée dans la section suivante.

## 2.2 Effet sur la variation de la couleur des surfaces

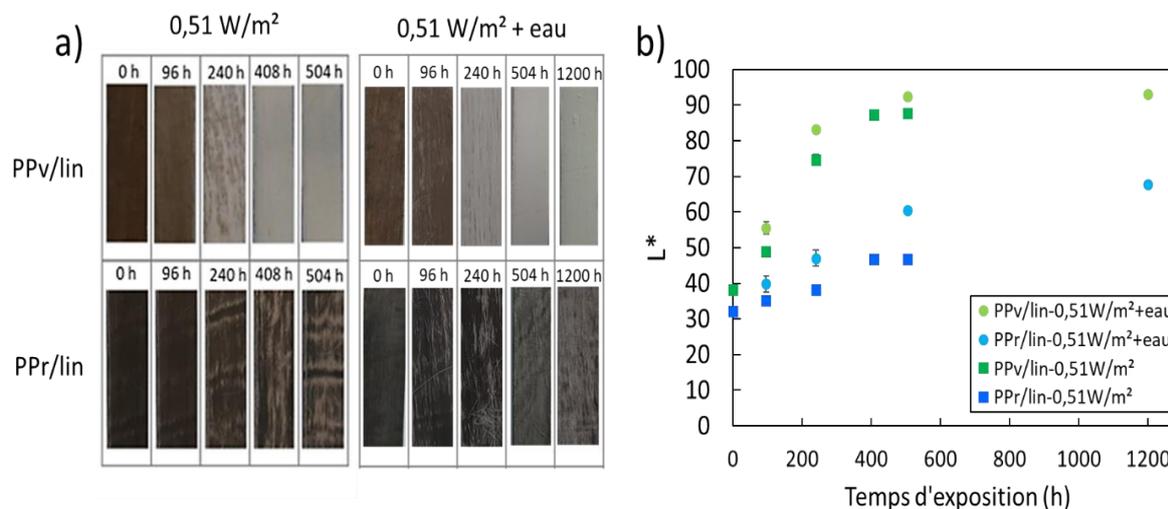


Figure IV. 10 Variation a) de l'aspect visuel et b) de la coordonnée  $L^*$  de la surface des deux composites PPv/lin et PPr/lin au cours des deux vieillissements avec et sans pulvérisation d'eau

L'exposition des composites à la lumière UV peut entraîner des changements dans la couleur de leur surface [147]. La Figure IV. 10 (a) qui montre l'aspect visuel des surfaces exposées des composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux vieillissements sans et avec les cycles d'eau confirme ce changement de couleur. Une telle variation de couleur confirme la photodégradation de la surface des composites sous l'exposition aux rayons UV [142] [172]. Pour quantifier cette variation, la colorimétrie a été utilisée. La Figure IV. 10 (b) illustre la variation de la clarté, présentée par le paramètre  $L^*$ , de la surface des composites PPv/lin et PPr/lin au cours des deux vieillissements.

A l'état initial, les composites à matrice vierge présente un paramètre  $L^*$  supérieur à celui des composites à matrice recyclée. Cette différence est attribuée à la couleur plus claire de la matrice de PP vierge par rapport à la matrice noire recyclée. Pour les deux vieillissements,  $L^*$  augmente progressivement avec le temps d'exposition tout en restant plus élevé pour les composites à matrice vierge. Pour ces composites,  $L^*$  atteint un maximum de blanchiment à environ 93 unités après 504 h d'exposition avec des cycles de pulvérisation d'eau. Cela correspond à une augmentation de  $143 \pm 2\%$ . Pour le vieillissement sans eau,  $L^*$  de ces composites montrent une augmentation de  $130 \pm 1\%$ . Cependant, les composites PPr/lin présentent une augmentation beaucoup plus faible, indiquant une meilleure stabilité de la couleur en raison de la présence de noir de carbone dans la composition de leur matrice [172]. Le paramètre  $L^*$  de ces composites augmente respectivement de  $45 \pm 3\%$  et  $88 \pm 2\%$  avec le

vieillessement sans et avec eau après 504 h d'exposition. La cinétique de blanchiment de la surface est donc plus rapide lorsque les composites sont exposés à la lumière UV et à la pulvérisation d'eau, par rapport à l'exposition à la lumière UV seule. En raison des effets combinés de la lumière UV et des cycles de pulvérisation d'eau, la vitesse de décoloration des fibres de lin peut être accélérée par des mécanismes physiques liés à l'eau. En effet, la lignine qui se dégrade progressivement en surface sous l'exposition aux rayons UV, peut être lessivée par l'eau avec les autres composés extractibles naturelles des fibres de lin qui contrôlent leur rougeur [157] [171] [173]. De plus, le lavage par l'eau peut accélérer l'érosion de la surface et expose de nouvelles surfaces des fibres à une dégradation supplémentaire, accentuant ainsi la décoloration [157]. D'un autre côté, l'origine de ce blanchiment peut également être attribuée aux fissures de surface. Ces fissures entraînent une modification de la réflexion de la lumière et contribuent ainsi à une augmentation considérable du paramètre de luminosité  $L^*$  [166]. Pour un temps d'exposition plus long de 1200 h, cette variation de couleur se poursuit à une vitesse plus lente pour les composites PPv/lin et PPr/lin vieillis sous les rayons UV et avec des cycles de pulvérisation d'eau.

Après avoir étudié l'impact des deux vieillissements accélérés sur les propriétés physico-chimiques des composites, l'étude se poursuit pour déterminer leur influence sur leurs propriétés mécaniques en traction et en flexion.

### **3 Effet des vieillissements sur les propriétés mécaniques des composites**

#### **3.1 Variation des propriétés mécaniques en traction**

Dans cette partie, les propriétés mécaniques des composites UD PPv/lin et PPr/lin vieillis avec et sans pulvérisation d'eau sont analysées par des essais de traction uniaxiale. Pour illustrer l'effet de l'ajout d'une pulvérisation d'eau sur les propriétés en traction des composites, nous nous sommes intéressés à la variation de la contrainte à rupture ( $\sigma_r$ ) et la déformation à rupture ( $\epsilon_r$ ) ainsi que la variation des deux modules de traction ( $E_1$ ,  $E_2$ ) au cours du temps d'exposition.

Tout d'abord, il convient de noter que les éprouvettes de deux types de vieillissement n'ont pas été testées directement après avoir été sorties de l'enceinte WeatherOmeter. Elles ont subi un conditionnement similaire à température ambiante et à humidité relative ambiante pendant environ une semaine avant les essais de traction. Ainsi, les résultats présentés dans la suite sont obtenus après conditionnement des éprouvettes.

Les courbes contrainte-déformation obtenues par les essais de traction sur les éprouvettes de deux composites avant et après 504 h de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau ainsi qu'après 1200 h de vieillissement avec de l'eau sont présentées par la [Figure IV. 11](#).

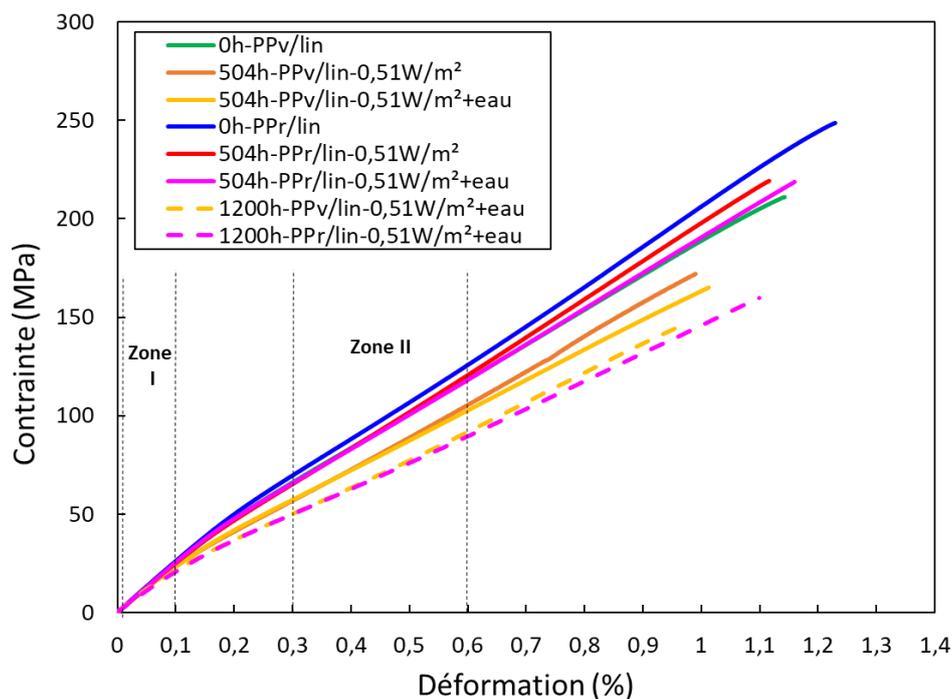


Figure IV. 11 Courbes contrainte-déformation des composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux vieillissements

Le comportement bilinéaire associé aux composites non vieillis a été discuté au chapitre III. Pour un même composite vieilli, le comportement en traction après 504 h du vieillissement avec pulvérisation d'eau est similaire à celui obtenu après vieillissement sous une exposition continue aux rayons UV sans aspersion d'eau. De plus, ces deux courbes présentent les mêmes coordonnées du point d'inflexion qui ne semble pas être décalé pour le vieillissement avec pulvérisation d'eau. D'après les travaux réalisés par Matthias Rouch [174] sur les composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin enrobées dans une matrice polyester, un décalage de ce point d'inflexion vers des valeurs plus basses de déformation et de contrainte à la rupture avec le temps d'immersion indique une plastification des composites principalement liée au comportement hydrique des fibres de lin [90]. Ainsi, il semble qu'au moment de l'essai de traction, l'effet de la plastification est identique pour les éprouvettes vieilles avec et sans pulvérisation d'eau, du fait d'un conditionnement similaire avant d'être testées. Pour une meilleure compréhension de l'effet de l'ajout des cycles d'eau, l'évolution des propriétés mécaniques à rupture ainsi que l'évolution de la rigidité seront présentées pour les deux types de vieillissement pendant 504 h d'exposition et pour une durée plus longue de 1200 h pour le vieillissement avec pulvérisation d'eau.

Dans un premier temps, l'évolution de la contrainte à rupture  $\sigma_r$  et de la déformation à rupture  $\epsilon_r$  sera présentée.

- Propriétés à rupture

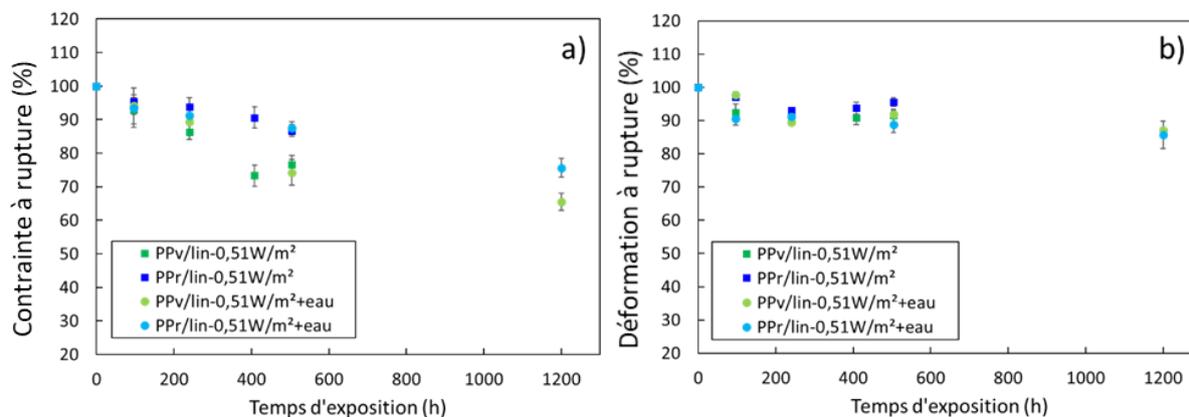


Figure IV. 12 Evolution a) de la contrainte à rupture et b) de la déformation à rupture des composites PPv/lin et PPr/lin en fonction du temps de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau

Les conséquences des deux vieillissements sur les propriétés à rupture, déformation et contrainte, des composites à matrice vierge et recyclée sont présentées par la Figure IV. 12.

Pour un composite donné, la variation de la contrainte à la rupture est la même quel que soit le vieillissement pour une durée de 504 h d'exposition (Figure IV. 12 (a)). Pour les composites PPv/lin,  $\sigma_r$  diminue de  $23 \pm 3$  % après 504h d'exposition avec et sans eau. Cependant, pour les composites PPr/lin cette diminution est de  $13 \pm 2$ %. Comme il n'y a pas de différence de contrainte à rupture pendant 504 h de vieillissement avec ou sans pulvérisation, la quantité d'eau absorbée pendant les cycles d'eau ne semble pas suffisante pour provoquer un vieillissement supplémentaire du composite par rapport à la photooxydation. En effet, bien que la prise d'eau soit significative et supérieure à  $4,0 \pm 0,1$  % comme indiqué précédemment, cette quantité ne semble pas affecter les interfaces fibre/matrice et fibre/fibre du composite. Par conséquent, ces résultats obtenus après conditionnement des éprouvettes peuvent indiquer que l'eau n'a pas généré d'effets irréversibles au moins jusqu'à 504 h d'exposition.

En ce qui concerne la déformation à rupture, les deux composites présentent une faible diminution de cette déformation pendant 504 h pour les deux vieillissements. Les composites PPv/lin montrent une diminution de  $9 \pm 1$  % après 504h d'exposition avec et sans eau. Cependant, les composites PPr/lin présentent respectivement une diminution de  $4 \pm 1$  % et  $11 \pm 3$  % sans et avec pulvérisation d'eau. Cette faible diminution de  $\epsilon_r$  avec l'ajout d'eau témoigne d'un effet de plastification identique pour les deux types de vieillissement dû au conditionnement des éprouvettes avant les essais de traction. En effet, même en cas de plastification pendant les vieillissements, après conditionnement, son effet semble être réversible.

Ainsi, il apparaît que jusqu'à 504 h de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau, les faibles variations des propriétés mécaniques à la rupture sont liées à la photooxydation comme évoqué précédemment dans le chapitre III. La diminution de la contrainte à la rupture qui est plus importante pour les composites PPv/lin est donc due à l'exposition aux rayons UV qui contribuent à une fragilisation et à une fissuration de la matrice polypropylène en surface qui ne semble pas jouer son rôle de transmission des charges externes. Les observations au microscope numérique des faciès de rupture des deux composites après 504 h de vieillissement avec pulvérisation d'eau confortent les résultats indiqués ci-dessus. La Figure IV. 13 présente les images obtenues.

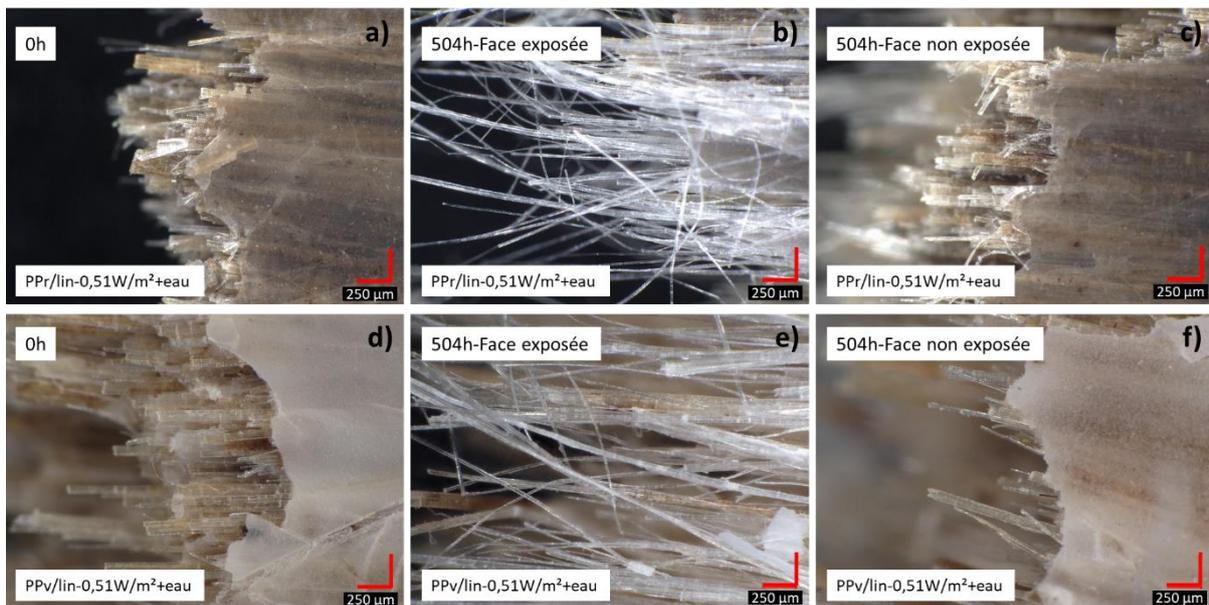


Figure IV. 13 Faciès de rupture des composite PPv/lin (d,e et f) et PPr/lin (c,d) avant et après 504h de vieillissement avec pulvérisation d'eau

- Au niveau de la face supérieure exposée aux rayons UV et à la pulvérisation d'eau : par comparaison à l'état initial (Figure IV. 13 (a, d)), le faciès de rupture des deux composites présente de longues fibres de lin déchaussées et des fibres élémentaires confirmant ainsi la fragilisation de la matrice en surface et la dégradation complète de l'adhérence fibre/matrice et fibre/fibre (Figure IV. 13 (b et e)).
- Au niveau de la face inférieure non exposée aux rayons UV : les deux composites montrent une rupture de fibres de lin avec une bonne adhérence interfaciale fibre/matrice et fibre/fibre (Figure IV. 13 (c, f)). On peut voir le pli de polypropylène surfacique qui n'est pas dégradé. Cela indique que les conséquences de la photooxydation ainsi que du cycle de pulvérisation d'eau sont limitées à la surface exposée des composites.

Pour le vieillissement avec pulvérisation d'eau, le suivi de la variation des propriétés mécaniques à rupture a été effectué pour une plus longue durée de 1200 h. Les résultats présentés par la [Figure IV. 12](#) montrent une diminution continue de  $\sigma_r$  et  $\varepsilon_r$  après 504 h d'exposition jusqu'à la fin du vieillissement. Après 1200 h, la contrainte à la rupture des composites PPv/lin et PPr/lin diminue respectivement de  $35 \pm 2\%$  et  $25 \pm 3\%$ . Concernant la déformation à la rupture, elle montre une diminution de  $13 \pm 1\%$  et  $15 \pm 3\%$  respectivement pour les composites PPv/lin et PPr/lin à la fin du vieillissement. Ces diminutions supplémentaires des propriétés en traction à rupture observées à la fin du vieillissement peuvent être attribuées en partie à la photooxydation. En effet, après 1200 h d'exposition, la surface des deux composites à matrice vierge et recyclée a subi une fragilisation comme le montrent les résultats obtenus par chromatographie d'exclusion stérique (chapitre IV 1.2). De plus, d'après les observations MEB (chapitre IV 2.1), la surface de deux composites a montré des fissures profondes et larges avec une perte importante de la matrice PP. Par conséquent, il semble que la surface dégradée n'arrive pas à bien transférer les charges externes.

Afin de vérifier si l'eau a également pu contribuer à la diminution de ces deux propriétés, des observations MEB ont été réalisées, après conditionnement, sur des sections transversales de deux composites non vieillis et vieillis de 1200 heures. Les images MEB obtenues du cœur des deux composites sont présentées par la [Figure IV. 14](#).

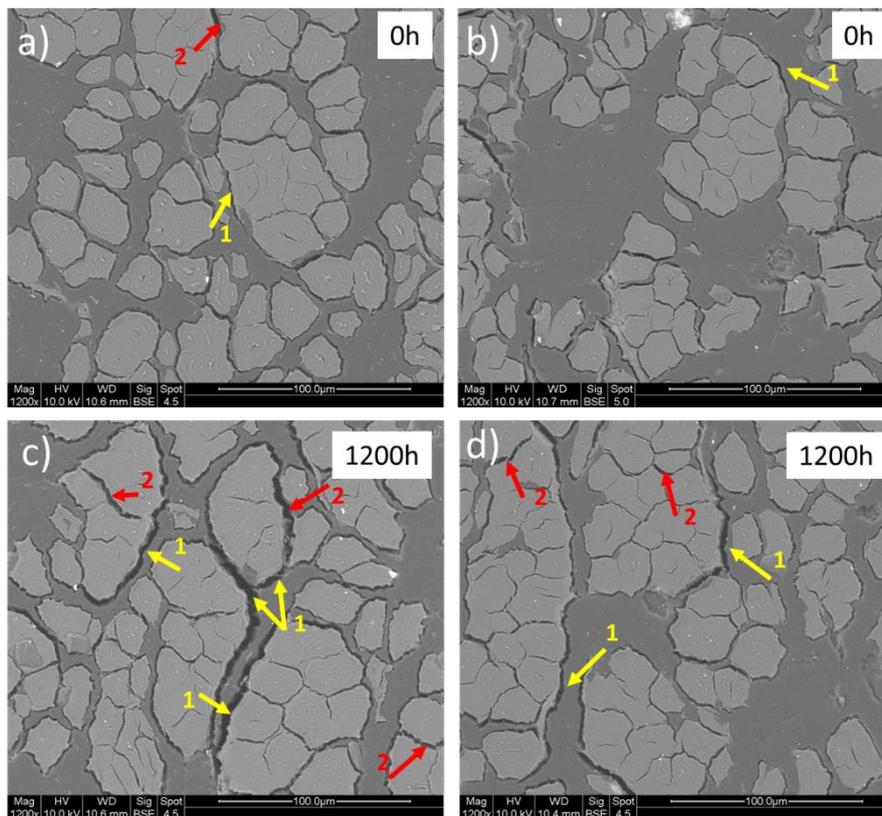


Figure IV. 14 Observations MEB de sections transversales des composites PPv/lin (a,c) et PPr/lin (b,d) à l'état initial et après 1200 heures de vieillissement avec pulvérisation d'eau. Les flèches numérotées 1 indiquent la décohésion fibre/matrice et celles numérotées 2 indiquent décohésion fibre/fibre

D'après cette figure, nous pouvons remarquer des décohésions fibre/matrice et fibre/fibre visibles qui semblent être légèrement plus importantes pour les composites vieillis de 1200 h (Figure IV. 14 (c et d)). Au cours du vieillissement, ces dégradations peuvent s'expliquer par un gonflement et rétrécissement des fibres de lin dus au cycle de pulvérisation d'eau et à l'exposition sèche aux rayons UV, ce qui conduit à la création de vides à l'interface fibre/matrice [109] [90]. De plus, la perte de masse des composites observée en fin de vieillissement (Chapitre IV 2.1) peut être due partiellement à une perte de produits amorphes hydrosolubles. En effet, l'eau qui se diffuse dans le composite peut lixivier les substances constituant la matrice d'un faisceau telles que les hémicelluloses et les pectines [168]. Cela peut donc conduire à un détachement définitif de la fibre élémentaire du faisceau de fibres. Cette lixiviation peut également causer un affaiblissement de l'interface fibre/matrice [35]. En considérant ces résultats, après le conditionnement des éprouvettes, il semble que l'eau ait pu créer des endommagements irréversibles supplémentaires au niveau des interfaces. La diminution des propriétés mécaniques à rupture liée à l'absorption d'eau ne peut donc pas être complètement

exclue. Ainsi, les dégradations fibre/matrice et fibre/fibre trouvées au sein des deux composites peuvent potentiellement participer à la diminution de  $\sigma_r$  et  $\varepsilon_r$  à la fin de l'exposition [168] [35]. Par conséquent, la diminution de la déformation et de la contrainte à la rupture constatée après 1200 h du vieillissement semble être due à la photooxydation et dans une moindre mesure aux cycles de pulvérisation d'eau. Pour confirmer cette interprétation, un vieillissement de 1200 h sans pulvérisation d'eau aurait été nécessaire.

De plus, il semble que ce vieillissement ait légèrement affecté la déformation à la rupture des deux composites et que les composites à matrice vierge semblent avoir une diminution de la contrainte à la rupture légèrement supérieure à celle des composites à matrice recyclée.

Dans ce qui suit, l'évolution de deux modules de traction E1 et E2 sera présentée :

- Modules longitudinaux E1 et E2 :

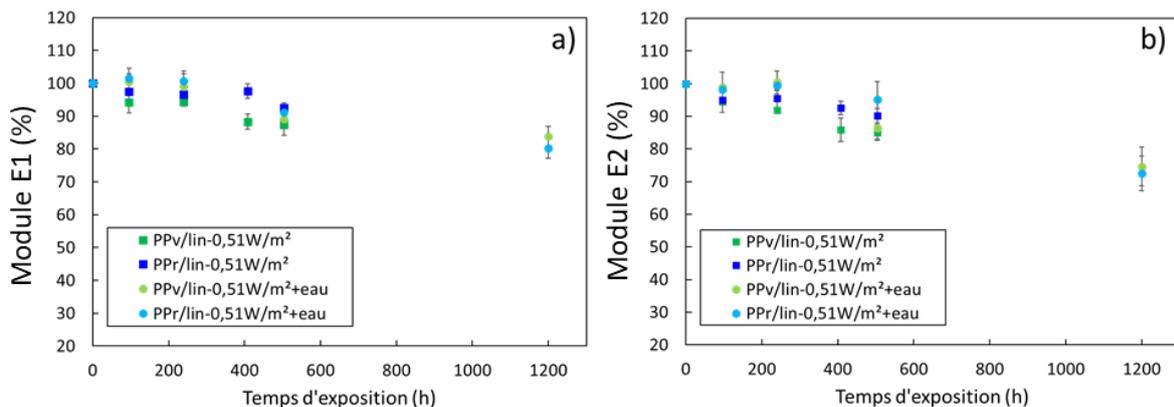


Figure IV. 15 Variation des deux modules de traction a) E1 et b) E2 des deux composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux vieillissements sans et avec pulvérisation d'eau

Les variations des deux modules E1 et E2 associées aux composites PPv/lin et PPr/lin au cours de deux vieillissements sont représentées par la Figure IV. 15. Il apparaît d'abord que, pour un même vieillissement, les modules E1 et E2 suivent une même variation. Après 504h d'exposition continue aux rayons UV, le module E1 des composites PPv/lin et PPr/lin diminue légèrement de  $12 \pm 3 \%$  et  $8 \pm 2\%$ , respectivement (Figure IV. 15 (a)). Pour ce même vieillissement, le module E2 présente également les mêmes variations (Figure IV. 15 (b)). L'ajout de pulvérisation d'eau semblerait ne pas affecter la rigidité des deux composites pour le même temps d'exposition de 504 h puisque les mêmes variations de E1 et E2 ont été retrouvées. Comme évoqué précédemment au chapitre III, la variation des deux modules de traction des composites UD est surtout dominée par les fibres longues de lin [102]. Ainsi, il apparaît que lors des essais de traction effectués après le conditionnement des éprouvettes, les

fibres des composites de deux types de vieillissement semblent présenter un effet de plastification identique.

Considérant maintenant la variation de deux modules de traction  $E_1$  et  $E_2$  obtenue après 1200 h de vieillissement avec la pulvérisation d'eau (Figure IV. 15). A la fin de vieillissement, la variation de  $E_1$  et  $E_2$  devient plus significative. Après 1200 heures,  $E_1$  des composites PPv/lin et PPr/lin diminue respectivement de  $17 \pm 3 \%$  et  $20 \pm 2 \%$ . Le module  $E_2$  de PPv/lin et PPr/lin montre une diminution de  $26 \pm 5 \%$  et  $28 \pm 5 \%$ , respectivement. Ces deux composites présentent donc presque la même variation de rigidité. La décohésion qui apparaît entre les fibres de lin au sein de certains faisceaux en fin de vieillissement et qui est observée par les images MEB de la section transversale semble être responsable de ces diminutions de  $E_1$  et  $E_2$  [168] (Figure IV. 14 (c et d)). En effet, l'eau diffusant à l'intérieur du composite peut provoquer la lixiviation de produits tels que les pectines et les hémicelluloses qui jouent le rôle de matrice dans un faisceau de fibres, comme mentionné précédemment. Cette perte en matériaux peut donc contribuer à une décohésion fibre/fibre et induire des microfissures [175]. Par conséquent, le transfert de charge au sein d'un faisceau peut être altéré, ce qui peut contribuer à une diminution de sa rigidité et donc de celle du composite [175]. Ainsi, la diminution significative des modules de traction  $E_1$  et  $E_2$  ne semble pas être due qu'à un vieillissement en surface. Cela peut donc indiquer un effet de vieillissement plus profond qui pourrait être lié à la diffusion de l'eau dans l'épaisseur du composite.

En plus du suivi de la variation des propriétés mécaniques en traction, la variation des propriétés mécaniques en flexion des composites PPv/lin et PPr/lin vieillis avec pulvérisation d'eau a également été suivie et sera présentée dans la section suivante.

### 3.2 Variation des propriétés mécaniques en flexion

Il convient de rappeler que pendant les essais de flexion, la surface exposée aux rayons UV et à la pulvérisation d'eau a été mise en tension. La Figure IV. 16 montre la variation du module de flexion  $E_f$  et de la contrainte maximale de flexion en fonction du temps d'exposition. Concernant  $E_f$  (Figure IV. 16 (a)), sa variation devient plus significative après 504 heures de vieillissement, comme cela a été constaté pour le module  $E_1$  de traction. A la fin du vieillissement, le module de flexion des composites PPv/lin et PPr/lin diminue respectivement de  $37 \pm 2 \%$  et  $30 \pm 3 \%$ . En ce qui concerne la contrainte maximale, elle diminue respectivement de  $42 \pm 2 \%$  et  $24 \pm 2 \%$  pour les composites PPv/lin et PPr/lin. D'après ces résultats, il apparaît que les composites PPr/lin à matrice recyclée ont une meilleure résistance à la flexion sous vieillissement accéléré avec pulvérisation d'eau que les composites à matrice vierge PPv/lin.

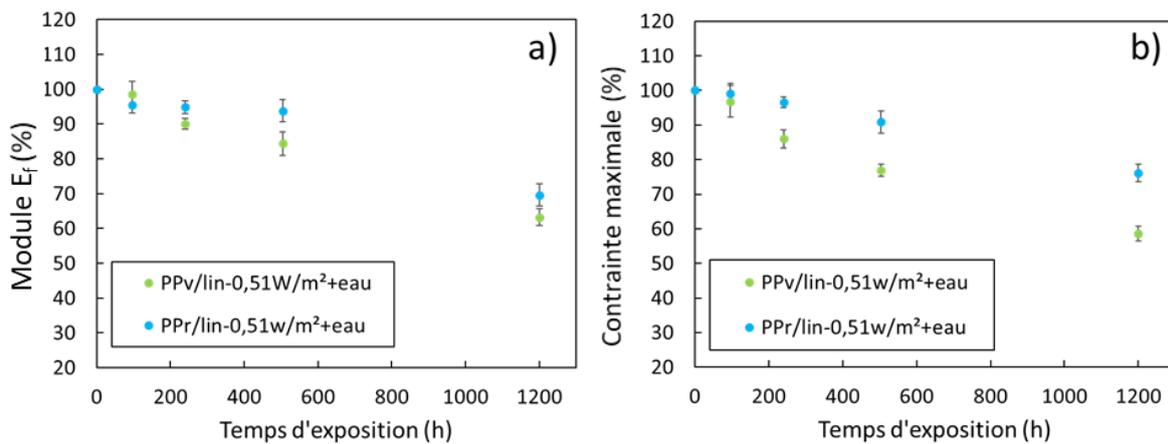


Figure IV. 16 Variation a) du module de flexion  $E_f$  et b) de la contrainte de flexion maximale au cours du vieillissement avec pulvérisation d'eau

En comparant les résultats obtenus avec ceux de l'essai de traction, le module de flexion montre une plus grande diminution que le module de traction  $E_1$  pour les deux composites. De même, la contrainte maximale de flexion des composites à matrice vierge présente une diminution plus importante que la contrainte à rupture de traction. Cela peut s'expliquer par une différence dans les modes de sollicitation. Lors de l'essai de flexion, la surface fragilisée et fissurée par la photooxydation est plus sollicitée en tension que dans l'essai de traction. Comme l'endommagement dans l'essai de flexion s'amorce dans la face de traction qui, dans notre cas, est photodégradée, cela peut expliquer les variations en flexion qui sont plus importantes qu'en traction. De plus, pour l'essai de flexion, les interfaces fibre/fibre et fibre/matrice peuvent être plus sollicitées qu'en traction puisque des contraintes de cisaillement peuvent se développer à l'interface pendant l'essai.

#### 4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de mieux comprendre l'influence du vieillissement photooxydatif avec pulvérisation d'eau sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques en traction et flexion des composites UD PPv/lin et PPr/lin.

Une étude multi-échelle a été menée pour comprendre le rôle joué par l'eau pendant le vieillissement photooxydatif. Dans un premier temps, les résultats obtenus par spectroscopie IRTF en surface des deux composites vieillis par pulvérisation d'eau ont indiqué la lixiviation et la dissolution des composants hémicelluloses et pectines qui constituent la matrice au sein d'un faisceau. La perte de ces composants a été responsable de la décohésion des fibres de lin en surface, mise en évidence par l'observation des faciès de rupture. De plus, les résultats ont

montré un ralentissement de la formation des produits carbonyles en surface après 504 h et jusqu'à 1200 h d'exposition, ce qui a été attribué à une perte de la matrice PP photodégradée. Ensuite, les résultats obtenus par chromatographie d'exclusion stérique ont montré que la pulvérisation d'eau a accéléré la dégradation surfacique des composites, ce qui a été mis en évidence par une baisse plus importante de Mw en surface par rapport au vieillissement sans cycles d'eau pour 504 h d'exposition. Cette chute de Mw en surface pourrait être liée à l'hydrolyse de la matrice photooxydée. Ces résultats ont également montré qu'après 504 h de vieillissement, la surface des composites à matrice vierge et recyclée a subi une fragilisation. De plus, le vieillissement avec les cycles de pulvérisation d'eau a montré une augmentation de la cristallinité globale des deux composites après 96 h d'exposition, liée à la densification de la surface. Cependant, cette cristallinité a diminué jusqu'à la fin du processus de vieillissement, bien que les coupures de chaîne se sont poursuivies sur la surface. Cela pourrait s'expliquer par une érosion des cristallites en surface due à la photooxydation. Le suivi par MEB de la morphologie des surfaces des deux composites a montré une augmentation de la densité des microfissures en surface avec l'augmentation du temps d'exposition. Jusqu'à 504 h d'exposition, les images MEB obtenues par les deux types de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau n'ont pas permis de révéler l'impact des cycles d'eau sur la morphologie de la surface. Après 1200 heures d'exposition, les surfaces des deux composites vieillis avec pulvérisation d'eau ont présenté un réseau de fissures plus larges et plus profondes qui pourrait être attribué à un gonflement différentiel entre les fibres de lin et la matrice.

En ce qui concerne la variation des propriétés mécaniques en traction des deux composites, les deux types de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau ont montré des variations similaires jusqu'à 504 h d'exposition. Ainsi, il apparaît qu'après conditionnement des éprouvettes, l'effet de l'eau semblait être réversible. Par conséquent, les variations des propriétés mécaniques en traction semblaient être due uniquement à l'effet de la photooxydation au moins jusqu'à 504 h d'exposition. Pour une durée plus longue de 1200 heures d'exposition avec des cycles d'eau, la diminution significative des propriétés mécaniques en traction semblait être due à la photooxydation en raison de surfaces fortement photodégradées et fragiles et, dans une moindre mesure, aux cycles de pulvérisation d'eau. Les effets irréversibles de l'absorption d'eau tels que la décohésion fibre/fibre et fibre/matrice, mis en évidence par les images MEB, semblaient contribuer partiellement à la diminution de la rigidité et des propriétés à rupture des composites. De plus, la diminution significative des modules de traction à 1200 h d'exposition semblait indiquer un effet de vieillissement qui n'est pas limité pas à la surface. Cela pourrait montrer un processus de vieillissement plus profond lié à la diffusion de l'eau dans l'épaisseur du composite. Concernant, les propriétés mécaniques en flexion des deux composites, leur variation semblait être plutôt liée à la surface fragilisée et fissurée par la photooxydation qui est plus sollicitée en tension lors de l'essai de flexion.

Enfin, une comparaison des deux composites a montré que les composites à matrice recyclée semblaient présenter une meilleure résistance à la flexion lors du vieillissement accéléré avec pulvérisation d'eau que les composites à matrice vierge. Cependant, en traction, les deux composites ont montré presque la même variation de rigidité tandis que les composites à matrice vierge ont semblé avoir une diminution légèrement plus importante de la contrainte à la rupture que les composites à matrice recyclée. Ces résultats montrent que le polypropylène recyclé choisi pour cette étude peut être utilisé comme matrice dans des composites à base de fibres naturelles soumis à des conditions de vieillissement photooxydatif, même en présence d'eau.

Ce chapitre s'est concentré sur le vieillissement accéléré des composites UD, dans le chapitre suivant nous nous intéresserons au vieillissement naturel de ces composites et à l'évolution de leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques dans des conditions réelles de vieillissement.



**Chapitre V Vieillessement naturel de composites  
unidirectionnels de fibres de lin à matrice  
recyclée et vierge : Comparaison entre le  
vieillessement sous une partie ouverte, sous  
verre et sous verre opaque**

L'utilisation des composites en fibres naturelles dans un domaine d'application en extérieur tel que le mobilier urbain nécessite de s'intéresser à leur vieillissement dans des conditions climatiques réelles et sous divers facteurs environnementaux.

Le vieillissement naturel des matériaux est le type de vieillissement le plus fiable pour représenter les conditions d'exposition réelles. Cependant, il nécessite un temps d'exposition plus long qu'un vieillissement accéléré réalisé en laboratoire pour détecter une dégradation significative des matériaux. C'est pourquoi seule une poignée d'articles sont disponibles dans la littérature [132]. Ces études se sont concentrées principalement sur les WPC (Wood Plastic Composites), qui sont largement utilisés dans des applications extérieures telles que les terrasses. L'intérêt du présent travail est donc d'étudier le vieillissement naturel des composites renforcés par des fibres naturelles telles que les fibres de lin.

Les composites unidirectionnels étudiés sont ceux utilisés pour le vieillissement accéléré, c'est-à-dire les composites à matrice vierge PPv/lin et recyclée PPr/lin, ainsi que les composites à matrice recyclée provenant de déchets industriels PPr1/lin. Ces composites sont vieillis à Nevers-France pendant une période d'un an qui s'étend du 1er avril 2021 à la fin mars 2022. Comme décrit dans le chapitre II, un support fabriqué au cours de cette étude a été utilisé pour réaliser ce vieillissement naturel. Le support est divisé en trois parties. La première partie est désignée dans ce chapitre par "partie ouverte". Les composites vieillis dans cette partie sont soumis à toutes les conditions météorologiques telles que la température, l'humidité, les précipitations, le rayonnement solaire... La deuxième partie, désignée par "partie verre", empêche la pénétration de l'eau de pluie et la troisième partie, désignée par "partie verre opaque", empêche la pénétration de l'eau de pluie et de la lumière du soleil. Une telle division permet de découpler les facteurs climatiques pour mieux comprendre la contribution de chaque facteur dans le mécanisme du vieillissement.

Le présent chapitre est donc consacré au suivi de l'impact du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des composites UD PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin. Les résultats obtenus vont permettre d'identifier les mécanismes de la photooxydation propres à ce vieillissement. De plus, ils permettent de bien comprendre la contribution de chaque facteur climatique dans le mécanisme de la dégradation des composites vierges et recyclés.

## 1 Conditions météorologiques au cours du vieillissement naturel

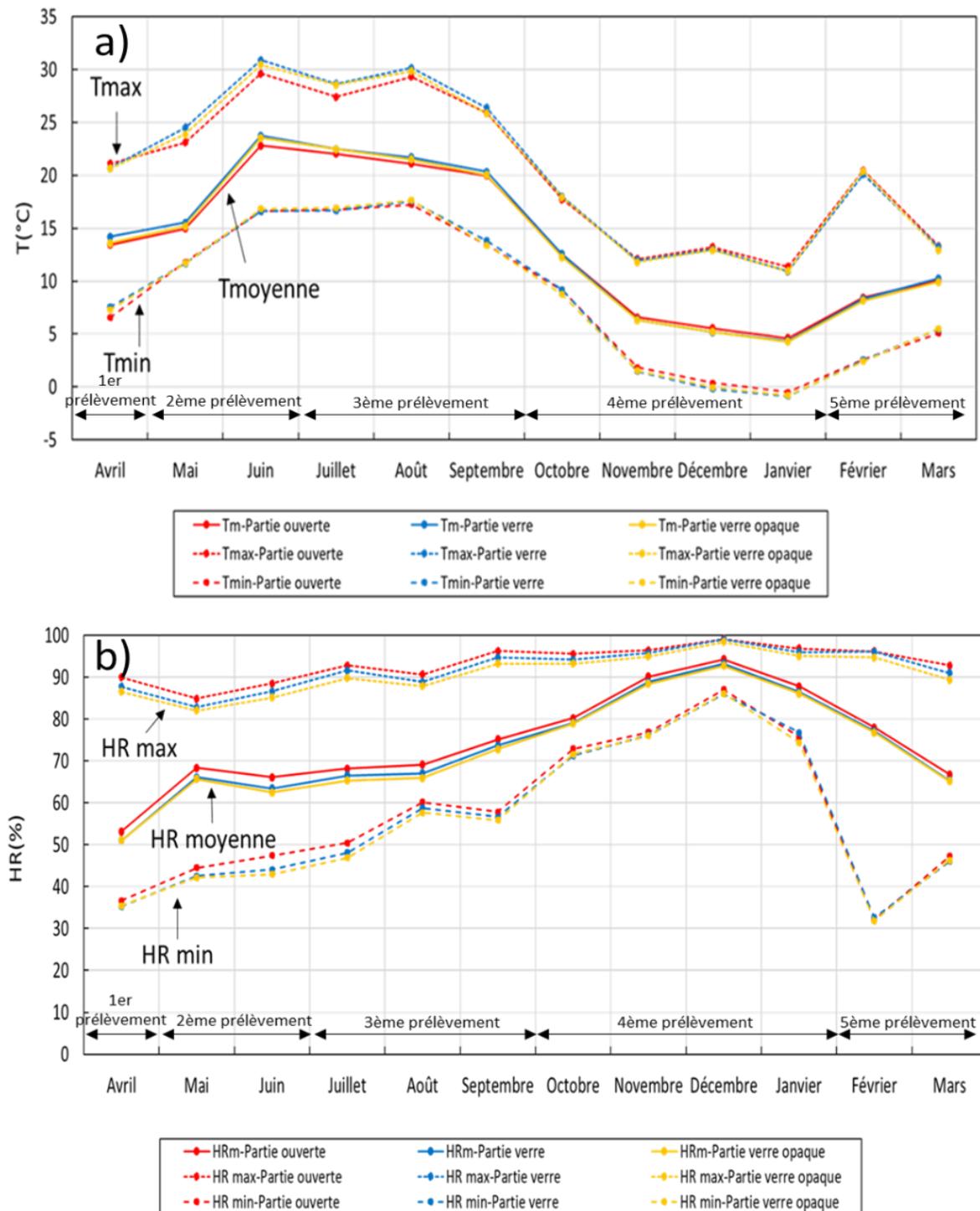


Figure V. 1 Variation de a) la température et b) l'humidité relative moyenne, minimale et maximale de trois parties du support au cours du vieillissement naturel

Tout au long du vieillissement naturel, les conditions météorologiques ont été enregistrées. La Figure V. 1 montre la variation mensuelle maximale, moyenne et minimale de la température et

l'humidité relative pendant la période d'exposition qui va du premier avril 2021 jusqu'à la fin du mois de mars 2022. Ces données ont été recueillies à l'aide d'un thermo-hygromètre placé dans chaque partie du support. L'énergie solaire mensuelle totale et cumulée obtenues du site internet infoclimat.fr sont présentées par la Figure V. 2 (a), alors que les précipitations totales mensuelles sont présentées par la Figure V. 2 (b).

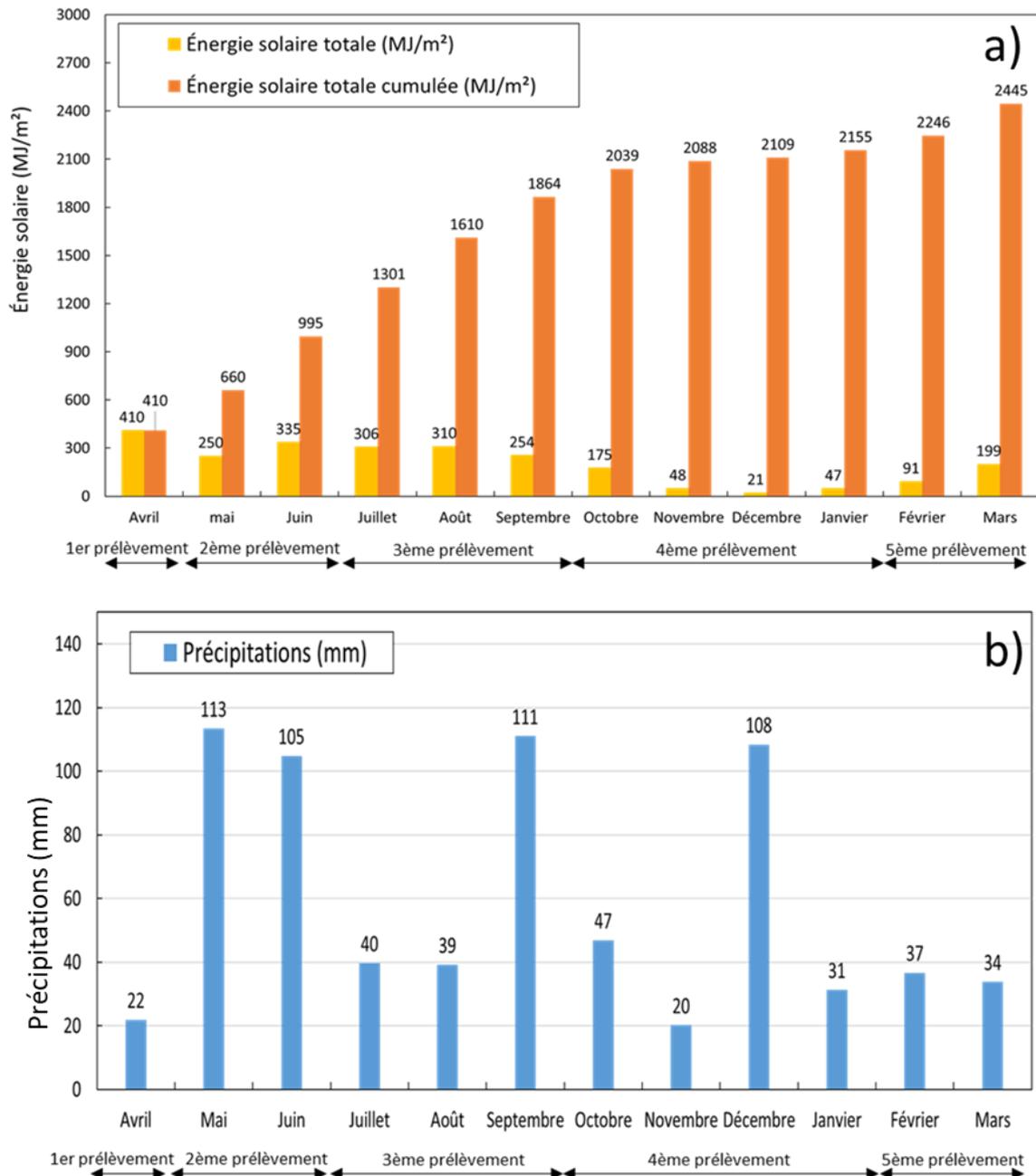


Figure V. 2 Variation de a) l'énergie solaire mensuelle totale et cumulée et b) des précipitations totales mensuelles

Au cours du vieillissement, la température moyenne, maximale et minimale sont presque les mêmes pour les trois parties du support. Il en va de même pour l'humidité relative maximale, minimale et moyenne. Cela s'explique par le fait que la face inférieure des parties en verre et en verre opaque du support a été fermée par un grillage à mailles carrées assurant ainsi une ventilation adéquate.

Pendant les trois premiers mois de vieillissement, la température moyenne augmente progressivement pour atteindre un maximum en juin. Pour ce mois, la température maximale enregistrée est de 30°C. Ensuite, la température moyenne montre une diminution jusqu'en janvier avec une température minimale autour de 0°C. Pour les deux derniers mois de vieillissement, février et mars, la température moyenne remonte jusqu'à 10°C. En ce qui concerne l'humidité relative moyenne, elle augmente progressivement au cours de l'exposition de 50% au mois d'avril pour atteindre 95% au mois de décembre. Cette augmentation d'humidité relative est accompagnée par des précipitations importantes, surtout pendant les mois de mai, juin, septembre et décembre avec une valeur totale de 600 mm. De plus, durant cette période d'avril à décembre, l'énergie solaire mensuelle totale montre une variation inverse à l'HR. Cette énergie passe du début du vieillissement de 410 MJ/m<sup>2</sup> à 20 MJ/m<sup>2</sup> pour le mois de décembre. Les deux derniers mois de vieillissement février et mars, montrent une diminution de l'HR moyenne jusqu'à 65% avec une faible pluviométrie et une réaugmentation de l'énergie solaire. Ainsi, ces deux derniers mois de l'exposition semblent simuler un climat sec.

Dans la suite de ce chapitre, le recours à la variation de ces facteurs climatiques au cours de la période d'exposition permettra de mieux interpréter et comprendre l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux vieillis à l'extérieur et ainsi d'évaluer l'effet des spécificités des matrices recyclées sur le vieillissement des composites. La section suivante présentera la variation des propriétés physico-chimiques où l'évolution de la masse et de l'épaisseur des trois composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin pour les trois parties du support : ouvert, verre et verre opaque sera abordée en premier.

## **2 Conséquences du vieillissement naturel sur les propriétés physico-chimiques**

### **2.1 Conséquences sur la variation de la masse et de l'épaisseur des composites**

Les composites à base de fibres naturelles exposés en plein air à la pluie et soumis à un environnement humide peuvent subir des évolutions de masse et de dimension. Le suivi de la variation de la masse et de l'épaisseur des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin au cours du vieillissement dans les trois parties du support est présenté dans la [Figure V. 3](#). La variation de

l'humidité relative est également présentée dans cette figure pour une meilleure compréhension de l'évolution de ces deux caractéristiques dimensionnelles.

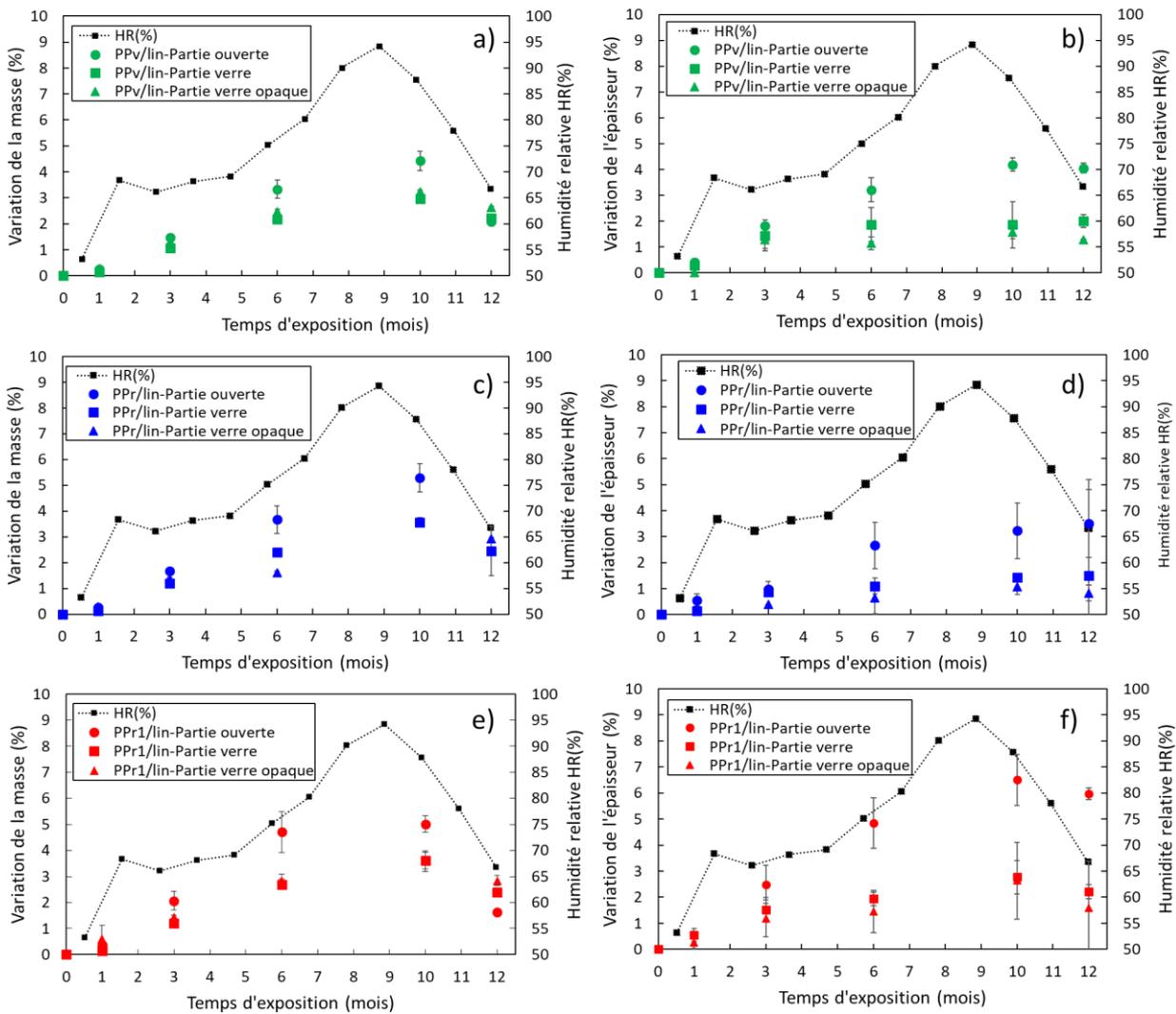


Figure V. 3 Variation de la masse et de l'épaisseur des composites PPv/lin (a,b), PPr/lin (c,d) et PPr1/lin (e,f) de trois parties du supports en fonction du temps d'exposition

D'après les résultats de la Figure V. 3 (a, c et e), la masse des composites vieillies dans les trois parties du support montre une augmentation progressive jusqu'en janvier, ce qui correspond à 10 mois d'exposition, puis elle diminue. Cette prise de masse des composites qui s'accompagne d'une augmentation de l'HR montre que pendant les 10 premiers mois d'exposition, l'absorption d'eau est dominante. Comme dans notre cas la matrice de polypropylène est hydrophobe, ce sont donc les fibres de lin qui sont responsables de cette augmentation globale de la masse [109]. L'eau diffuse dans les régions amorphes de la cellulose et de l'hémicellulose des fibres. Elle entraîne une perte des interactions entre les microfibrilles de celluloses cristallins et la matrice de pectines [104], provoquant ainsi une augmentation de la masse et un gonflement des

fibres. D'après la [Figure V. 3](#) (b,d et f), l'épaisseur des composites à matrice vierge et recyclée pour les trois parties du support augmente également jusqu'à 10 mois d'exposition. Par conséquent, nous pouvons noter que plus la prise de masse augmente avec le temps d'exposition, plus l'épaisseur de composite vieilli augmente en raison du gonflement accru des fibres. De plus, nous pouvons également constater que les composites vieillis dans la partie ouverte présentent des variations de masse et d'épaisseur plus importantes que les deux autres parties. Ce résultat est attendu puisque les composites de la partie ouverte sont exposés à l'eau de pluie. Après 10 mois de vieillissement dans la partie ouverte, la masse des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin augmente d'environ 5% et leur épaisseur augmente respectivement de  $4,2 \pm 0,3\%$ ,  $3,2 \pm 1,1 \%$  et  $6,5 \pm 1,0\%$ . Cette différence entre les trois composites peut être attribuée aux propriétés mécaniques de la matrice PP. En effet, la matrice PPr a une rigidité de  $1,63 \pm 0,08$  GPa supérieure à celle de deux autres matrices PPv et PPr1 qui est respectivement de  $1,55 \pm 0,13$  GPa et  $1,27 \pm 0,11$  GPa. Par conséquent, il semble que plus la rigidité de la matrice est élevée, plus la variation dimensionnelle est faible. Ainsi une matrice plus rigide résisterait davantage au gonflement liée à l'absorption d'eau [176].

D'après la [Figure V. 3](#), nous pouvons aussi remarquer qu'après 10 mois d'exposition, la masse des composites diminue. Cette diminution de la masse correspond à une diminution de l'humidité relative environnante au cours des deux derniers mois d'exposition, février et mars. Pendant cette période, la température a de nouveau augmenté et les précipitations ont été faibles, comme l'indiquent les données climatiques présentées au début de ce chapitre. De plus, nous pouvons remarquer que l'HR obtenue après 12 mois d'exposition de valeur 66% est presque identique à celle obtenue après 3 mois de vieillissement. Cependant, les variations de masse des trois composites à ces deux périodes ne sont pas identiques. Après 12 mois d'exposition, la masse d'eau absorbée par les composites est plus élevée que celle au 3<sup>ème</sup> mois. Nous pouvons donc établir que pendant les deux derniers mois de vieillissement, qui semblent correspondre à une période de séchage partiel, une quantité d'eau reste piégée à l'intérieur des matériaux. De plus, pendant ces deux derniers mois, l'épaisseur des composites de la partie ouverte et de la partie en verre se stabilise, tandis que celle des composites de la partie en verre opaque semble présenter une faible diminution. Ces évolutions d'épaisseur semblent être liées aux endommagements au sein du composite, notamment aux décohésions fibres/matrice, ce qu'on va tenter d'expliquer dans la suite de ce chapitre.

Dans la suite, nous allons tenter d'expliquer ces évolutions de masse et d'épaisseur des composites. La section suivante présentera les conséquences du vieillissement naturel sur la variation de la composition chimique de la surface des composites pendant l'exposition.

## **2.2 Conséquences à l'échelle moléculaire : évolution de la composition chimique des surfaces exposées**

L'analyse IRTF-ATR a été réalisée pour évaluer les changements de la composition chimique de la surface exposée des échantillons au cours du vieillissement naturel. De plus, cette analyse permet également de découpler l'impact du rayonnement UV, de l'eau de pluie, de l'humidité relative et de la température sur la composition chimique de la surface des composites en comparant les trois parties du support. Les spectres IR normalisés obtenus avant et après 12 mois de vieillissement des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin pour les trois parties du support sont présentés par la [Figure V. 4](#).

Pour un composite donné, une comparaison des spectres IR obtenus avec les trois parties du support montre que celui de la partie en verre opaque où la pénétration de l'eau de pluie et de la lumière solaire ont été empêchée est similaire au spectre de l'état initial. L'absence de l'apparition de nouveaux pics liés aux produits d'oxydation thermique et photochimique tels que les groupes hydroxyles ( $3335\text{ cm}^{-1}$ ) [43] et les groupes carbonyles ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ,  $1735\text{ cm}^{-1}$ ,  $1719\text{ cm}^{-1}$  et  $1712\text{ cm}^{-1}$ ) [142] [123] montre que la surface des trois composites vieillis sous la partie verre opaque n'a pas subi de dégradation oxydative. Ainsi, les conditions de vieillissement, c'est-à-dire une humidité relative comprise entre 55 et 95% et une température mensuelle maximale de  $30^{\circ}\text{C}$ , n'ont pas généré de phénomène de thermooxydation de la surface des matériaux.

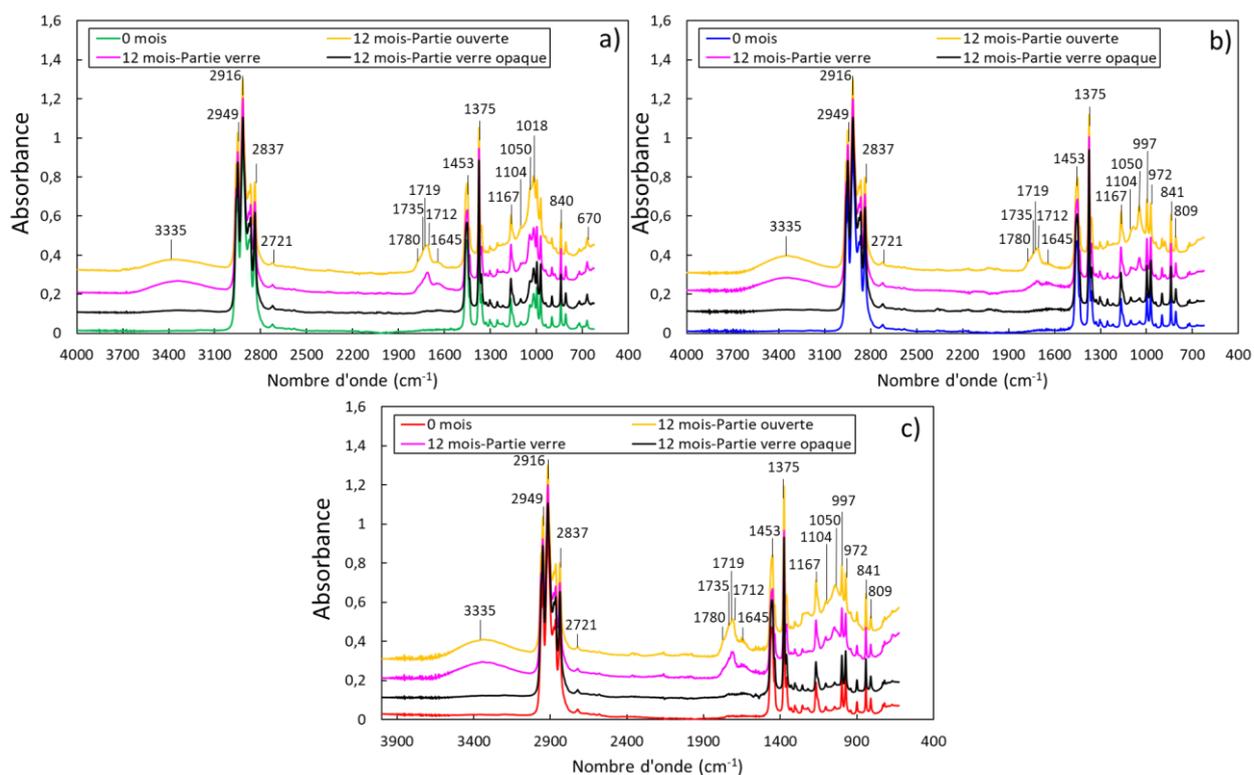


Figure V. 4 Spectres IR normalisés des composites UD a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPrI/lin de parties ouverte, verre et verre opaque à l'état initial et après 12 mois de vieillissement naturel

Contrairement à la partie verre opaque, les spectres IR de trois composites vieillis dans la partie ouverte et la partie sous verre transparent montrent l'apparition de nouveaux pics liés à la dégradation de leur surface exposée. L'apparition de ces nouveaux produits chimiques en surface semble être due à la photooxydation de la matrice polypropylène et des fibres de lin ainsi qu'à l'apparition de ces dernières en surface. En effet, l'augmentation du pic dans la bande  $1050-1104\text{ cm}^{-1}$  peut être liée à l'étirement de l'éther (C-O-C) dans la cellulose et l'hémicellulose des fibres de lin [146]. De plus, la formation des groupes hydroxyles et carbonyles en surface peut être attribuée à une apparition des fibres de lin en surface après 12 mois de vieillissement ainsi qu'à la décomposition des groupes hydroperoxydes et les coupures de chaîne  $\beta$  des radicaux alkoxy de la matrice PP [123]. Concernant l'apparition du pic vinyle à  $1645\text{ cm}^{-1}$ , il peut être lié à la fois à la photolyse des groupes cétones ( $1719\text{ cm}^{-1}$ ) selon la réaction de Norrish II [123] et aux groupes cellulosiques des fibres de lin [164]. De plus, la bande  $1600\text{ cm}^{-1}-1645\text{ cm}^{-1}$  peut aussi être attribuée aux produits de photodégradation des lignines [43] [141].

Pour quantifier le degré de photooxydation de trois composites vieillis dans les trois parties du support, les indices carbonyles et les indices vinyles ont été calculés. De plus, le suivi de l'évolution de ces indices permet de mieux discuter la différence entre la partie ouverte et la partie verre, c'est-à-dire l'effet de l'eau de pluie, et de comparer les trois composites.

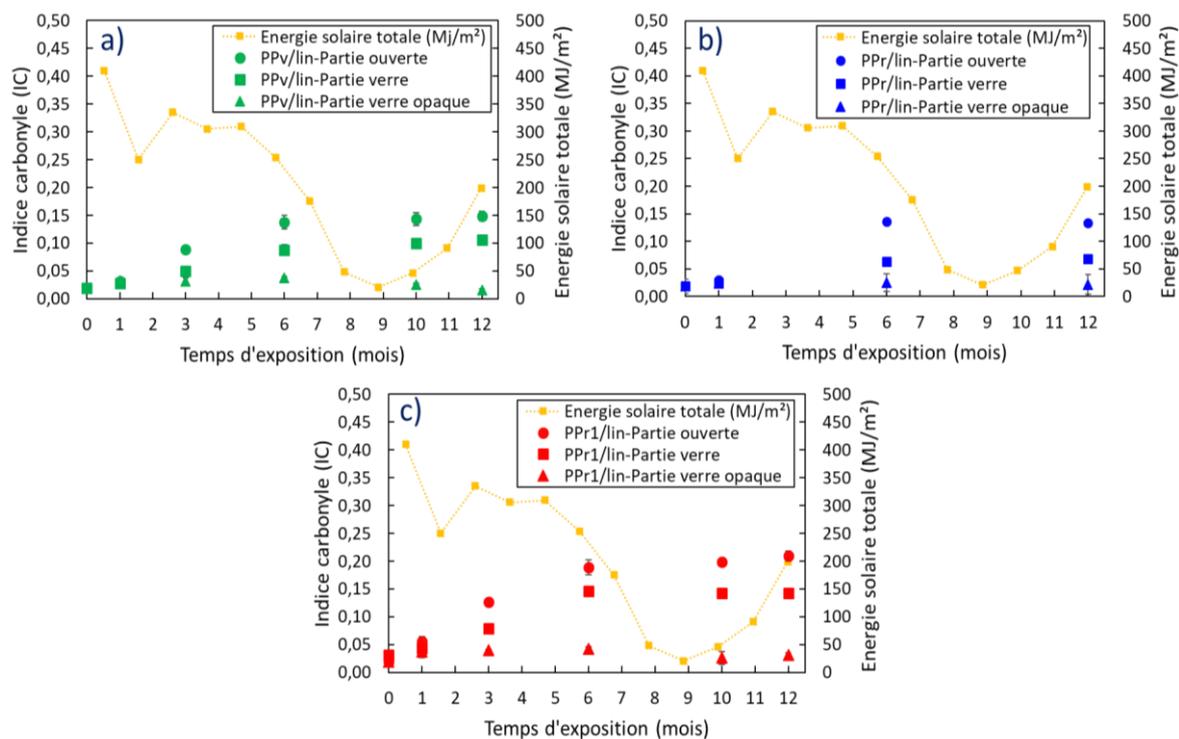


Figure V. 5 Variation de l'indice carbonyle des composites UD a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin de trois parties du support au cours du temps d'exposition

La Figure V. 5 (a), la Figure V. 5 (b) et la Figure V. 5 (c) montrent respectivement l'évolution de l'indice carbonyle au cours de temps d'exposition pour les composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin. En plus de la variation de l'indice carbonyle, la variation de l'énergie solaire mensuelle totale a été ajoutée aux trois Figure V. 5 (a,b et c) pour une meilleure interprétation des résultats.

Pour la partie sous verre opaque, l'indice carbonyle des trois composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin ne semble pas évoluer pendant le temps d'exposition, ce qui confirme que les composites n'ont pas été photo et thermoxydés.

En ce qui concerne la partie ouverte et sous verre, l'indice carbonyle des trois composites montre une augmentation progressive jusqu'en septembre, ce qui correspond à 6 mois d'exposition, puis se stabilise jusqu'à la fin du vieillissement. Cette formation de nouveaux groupes carbonyles implique donc la photooxydation de la surface exposée sous les rayons UV [142]. De plus, l'augmentation de l'indice carbonyle s'accompagne d'une augmentation de la formation de groupes vinyles jusqu'à 6 mois d'exposition et présente ensuite une stabilisation, comme le montre la Figure V. 6. Ainsi, il semble que les groupes carbonyles formés ne peuvent pas s'accumuler de manière persistante. Ces carbonyles subissent donc une photolyse selon Norrish II pour donner les vinyles [142] [123].

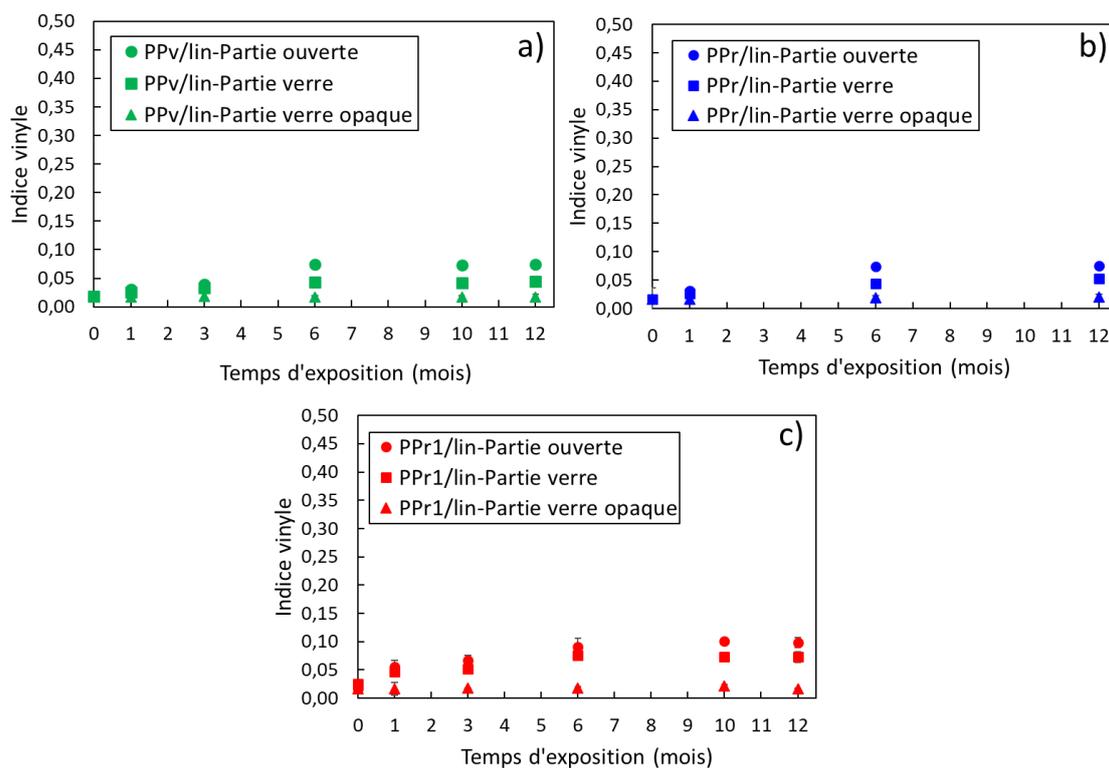


Figure V. 6 Variation de l'indice vinyle des composites UD a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin de trois parties du support au cours du temps d'exposition

Il semble donc que, pendant les 6 premiers mois de vieillissement, l'énergie solaire mensuelle totale supérieure à  $250 \text{ MJ/m}^2$  soit suffisante pour provoquer la photooxydation de la matrice et des fibres de lin. La chute de cette énergie solaire après 6 mois d'exposition, notamment pendant les mois de novembre, décembre, janvier et février peut être responsable du fort ralentissement de la photooxydation et donc de la stabilisation de la formation de produits carbonyles ainsi que de la stabilisation de la formation des vinyles provenant de la photolyse des carbonyles selon Norrish II. De plus, en comparant l'indice carbonyle des composites de ces deux parties, nous constatons que l'indice des composites exposés dans la partie ouverte est plus élevé que celui de ceux exposés dans la partie sous verre. On peut se demander si cette différence n'est pas liée à une filtration d'une partie des rayons UV par le verre ou à une accélération de la photooxydation de la surface des composites vieillissants dans la partie ouverte qui peut être liée à l'eau de pluie, ce que nous allons tenter d'expliquer dans la suite.

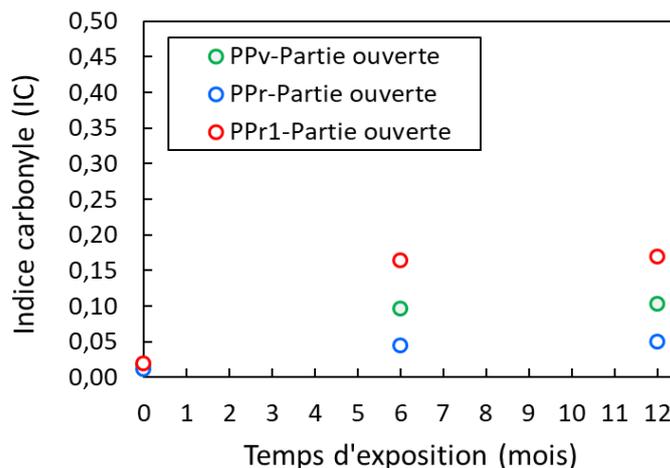


Figure V. 7 Variation de l'indice carbonyle des polymères seuls PPv, PPr et PPr1 de la partie ouverte au cours du temps d'exposition

Enfin, en comparant les trois composites, il apparaît que les composites à matrice recyclée PPr1/lin présentent l'indice carbonyle le plus élevé. Cela peut indiquer que la surface de ces composites a subi une photooxydation plus importante que les deux autres composites PPv/lin et PPr/lin. Ceci est également vérifié pour le polypropylène recyclé seul PPr1 qui a un indice carbonyle plus élevé que les deux autres polymères et donc un plus grand degré de photooxydation (Figure V. 7). En ce qui concerne les composites à matrice recyclée PPr, ils présentent l'indice carbonyle le plus faible par rapport aux deux autres composites, notamment dans la partie sous verre. Cette différence entre les composites peut être attribuée à la consommation d'antioxydants qui protègent la matrice PP de l'oxydation [177]. En effet, l'OIT déterminé à l'état initial pour les composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin est respectivement  $8 \pm 1$  min,  $10 \pm 1$  min et  $12 \pm 2$  min. Après 6 mois de vieillissement, l'OIT des composites PPv/lin et PPr1/lin devient nul dans les parties ouverte et verre, indiquant une consommation totale d'antioxydants. Cependant, l'OIT des composites PPr/lin est de  $2 \pm 1$  min pour la partie ouverte et  $5 \pm 1$  pour la partie sous verre. Même si ces quantités d'antioxydant sont extrêmement faibles, la matrice PPr semble être légèrement protégée de la photooxydation, ce qui peut expliquer leur faible indice carbonyle par rapport aux deux autres composites. Une autre explication peut être attribuée à la cristallinité de la matrice PPr de valeur initiale  $55 \pm 2\%$  supérieure à celle des deux autres matrices PPv et PPr qui est respectivement de  $48 \pm 2\%$  et  $50 \pm 1\%$ . Il apparaît qu'un taux de cristallinité plus élevé peut limiter les phénomènes de diffusion de l'oxygène et donc la photooxydation.

Dans ce qui suit, les conséquences de la variation de la composition chimique de la surface exposée de trois composites à l'échelle macromoléculaire seront discutées.

### 2.3 Conséquences à l'échelle macromoléculaire : évolution de la masse moléculaire moyenne

Les modifications de la structure macromoléculaire dues au vieillissement naturel peuvent être suivies par les changements de la masse molaire moyenne  $M_w$ , déterminés par chromatographie d'exclusion stérique. La [Figure V. 8](#) (a, b, c et d) présente les valeurs de  $M_w$  globale et en surface des trois composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin à l'état initial et après 6 et 12 mois de vieillissement dans la partie ouverte et la partie sous verre. La [Figure V. 8](#) (e et f) présente la valeur de  $M_w$  globale entre 0 et 12 mois d'exposition de trois composites dans la partie sous verre opaque.

D'après la [Figure V. 8](#) (a) correspondant à la partie ouverte,  $M_w$  globale des trois composites diminue après 6 mois de vieillissement puis se stabilise jusqu'à la fin du vieillissement. A 12 mois d'exposition,  $M_w$  globale des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin montre respectivement une légère diminution d'environ  $10 \pm 2\%$ ,  $17 \pm 2\%$  et  $8 \pm 1\%$ . Les mêmes variations de  $M_w$  globale à la fin du vieillissement naturel ont été trouvées avec les composites vieillis dans la partie sous verre ([Figure V. 8](#) (c)). En ce qui concerne la partie verre opaque du support ([Figure V. 8](#) (e)), les composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin vieillis de 12 mois ne semblent pas présenter une variation significative de  $M_w$  globale.

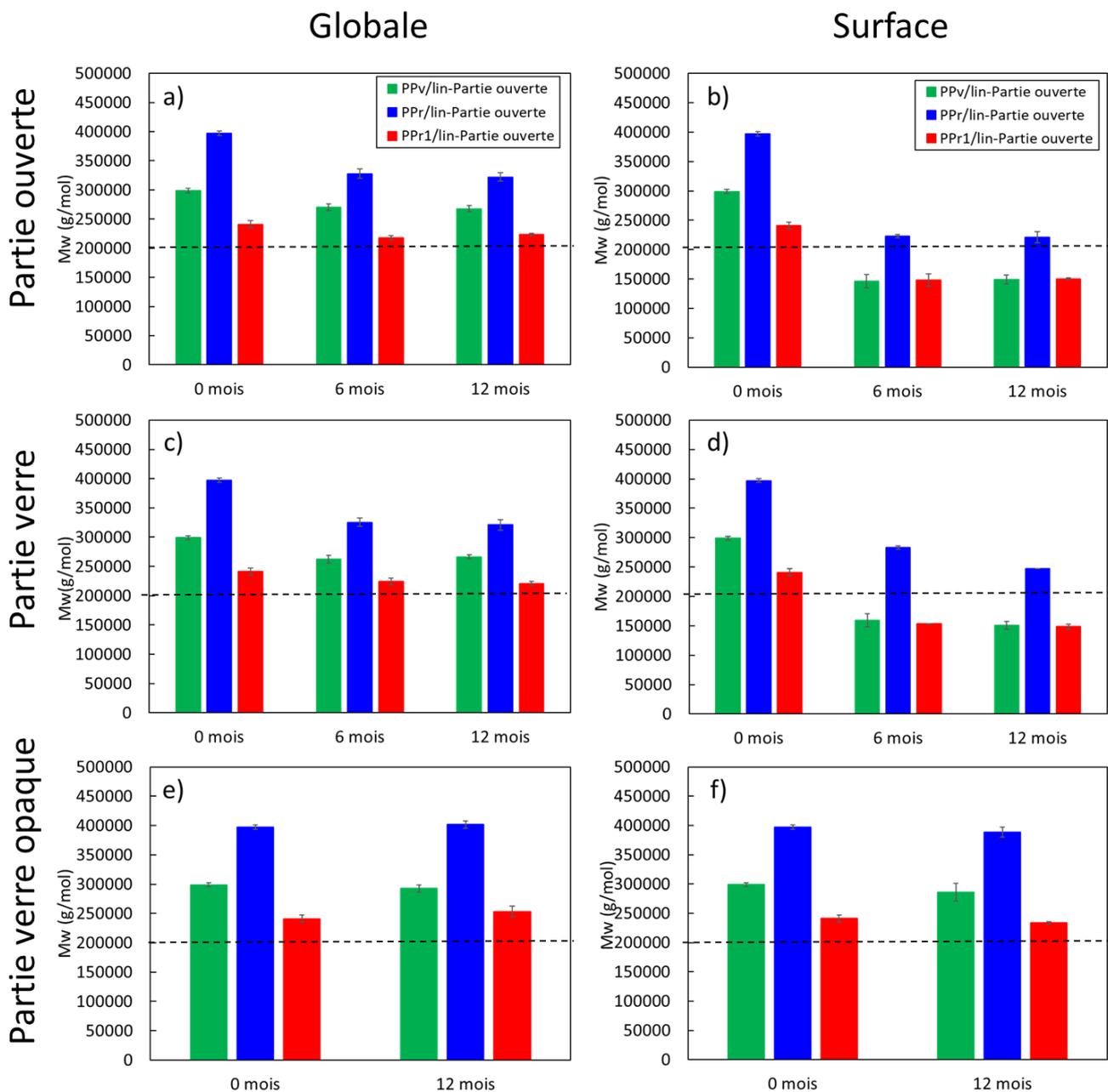


Figure V. 8 Variation de la masse molaire moyenne  $M_w$  (g/mol) globale (a,c et e) et en surface (b,d et f) de trois composites UD et pour les trois parties du support

Pour une meilleure interprétation,  $M_w$  en surface de trois composites vieillissés dans les trois parties du support est également présentée par la Figure V. 8 (b, d et f). La Figure V. 8 (f) correspondant aux composites vieillissés dans la partie verre opaque montre une variation négligeable de  $M_w$  en surface après 12 mois d'exposition. Par conséquent, le processus de coupure de chaîne ne semble pas avoir lieu à la surface de ces composites. Ceci est cohérent

avec les résultats trouvés au niveau moléculaire où aucune formation de produits photooxydatifs n'a été trouvée pour les composites de cette partie, indiquant ainsi l'absence de la photooxydation de leur surface.

Pour les deux autres parties du support (Figure V. 8 (b et d)), Mw en surface montre une diminution significative jusqu'en septembre ce qui correspond à 6 mois d'exposition et ensuite elle se stabilise jusqu'à la fin du vieillissement. Cette stabilisation de Mw en surface confirme les résultats trouvés avec la spectroscopie IRTF qui montrent une stabilisation de l'indice carbonyle et de l'indice vinyle après 6 mois de vieillissement pour les composites de la partie ouverte et sous verre. Cette bonne corrélation entre les paramètres liés aux échelles macromoléculaire et moléculaire, à savoir Mw en surface et l'indice carbonyle et vinyle, semble indiquer que la diminution de Mw en surface est uniquement due au phénomène de coupure de chaîne provoqué par la photooxydation de la surface.

La diminution de Mw en surface trouvée pour ces deux parties du support à la fin du vieillissement est plus importante que celle trouvée en masse. Comme indiqué dans les chapitres précédents, la diminution de Mw globale est principalement liée à la surface photooxydée où se produit les phénomènes de coupures de chaînes. Il semble donc que la diminution de Mw globale constatée avec les trois composites et pour les deux parties du support est due à la limitation des coupures de chaîne à une fine couche de surface. Pour la partie ouverte (Figure V. 8 (b)) et après 12 mois d'exposition, Mw en surface des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin montre une diminution d'environ  $51 \pm 3\%$ ,  $44 \pm 3\%$  et  $38 \pm 1\%$ , respectivement. Ces mêmes variations ont été trouvées avec la partie en verre (Figure V. 8 (d)) pour les composites PPv/lin et PPr1/lin, alors que les composites PPr/lin ont montré une diminution inférieure de Mw en surface d'environ  $37 \pm 1\%$ . Cela peut s'expliquer par le fait que l'indice carbonyle de PPr/lin dans la partie sous verre est plus faible que dans la partie ouverte. Comme montré précédemment, il semble que pendant les 6 premiers mois de vieillissement, la présence de faible quantité d'antioxydants protège partiellement les composites PPr/lin vieillis dans la partie sous verre, ce qui peut ralentir leur photooxydation et par conséquent les scissions de chaîne.

En comparant Mw en surface des trois composites à la fin du vieillissement naturel, les composites PPv/lin et PPr1/lin vieillis dans la partie ouverte et verre montrent une fragilisation de surface. Mw en surface atteint par ces composites après 12 mois d'exposition est d'autour 150 000 g/mol en dessous de la valeur critique  $M_{wc} = 200\ 000$  g/mol de la transition ductile-fragile. Cependant, les composites PPr/lin vieillis dans la partie ouverte montrent une valeur de  $221\ 130 \pm 9538$  g/mol supérieure à  $M_{wc}$ . Pour la partie sous verre, la surface de ces composites garde son comportement ductile avec une valeur Mw en surface de  $246\ 890 \pm 23$  g/mol.

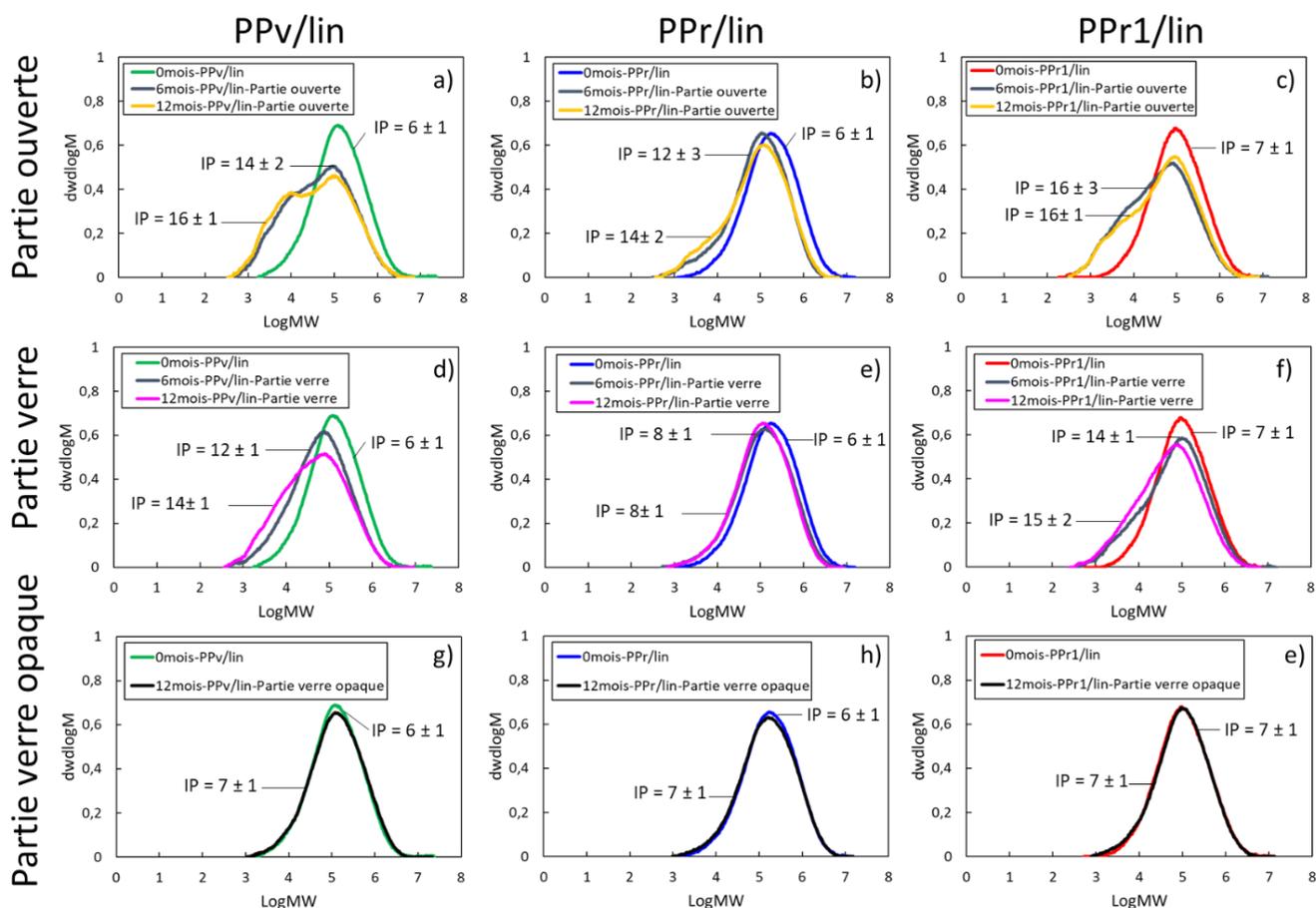


Figure V. 9 Courbes de distribution de Mw en surface déterminées au cours du vieillissement naturel pour les trois parties du support et pour les composites UD PPv/lin (a,d et g), PPr/lin (b,e et h) et PPr1/lin (c,f et e)

Les courbes de distribution des Mw en surface des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin à l'état initial et après 6 et 12 mois de vieillissement dans la partie ouverte, verre et verre opaque du support sont présentées par la Figure V. 9. Ces courbes confirment les résultats obtenus ci-dessus :

- Pour les deux parties ouverte et verre (Figure V. 9 (a, b, c, d, e et f)), les courbes des trois composites montrent une diminution de leur pic vers des valeurs plus faibles de masse molaire; une indication de la prédominance de coupure de chaîne en surface.
- Les courbes des composites de la partie ouverte et verre après 6 et 12 mois sont assez similaires (Figure V. 9 (a, b, c, d, e et f)). Cela confirme ce que nous avons trouvé auparavant sur la stabilisation du phénomène de coupure de chaîne après 6 mois d'exposition en raison d'un fort ralentissement de la photooxydation lié à la plus faible intensité de rayonnement les 6 derniers mois.

- Pour les deux parties ouverte et verre ([Figure V. 9](#) (a, b, c, d, e et f)), les courbes des trois composites montrent une distribution de masse plus hétérogène après 6 et 12 mois de vieillissement, ce qui se traduit par une hausse de l'indice de polydispersité liée à l'augmentation de la proportion des chaînes courtes. Ces augmentations sont légèrement plus importantes pour les composites PPv/lin et PPr1/lin par rapport au composite PPr/lin, surtout dans la partie ouverte du support ([Figure V. 9](#) (a, b, et c)).

- Les surfaces des composites de la partie sous verre opaque n'ont pas subi de coupures de chaîne comme le montre les courbes de distribution de Mw en surface identiques au début et à la fin du vieillissement naturel ([Figure V. 9](#) (g, h et e)).

Dans la suite, nous nous intéressons à l'étude de l'impact de ces coupures de chaîne sur la cristallinité globale des matériaux vieillis.

### **2.4 Conséquences à l'échelle microstructurale : évolution de la cristallinité globale des composites**

Les conséquences du vieillissement naturel à l'échelle microstructurale ont été suivies à travers l'évolution du taux de cristallinité globale mesuré par DSC. La [Figure V. 10](#) montre la variation de la cristallinité globale des composites à matrice vierge et recyclée vieillis dans la partie ouverte, verre et verre opaque.

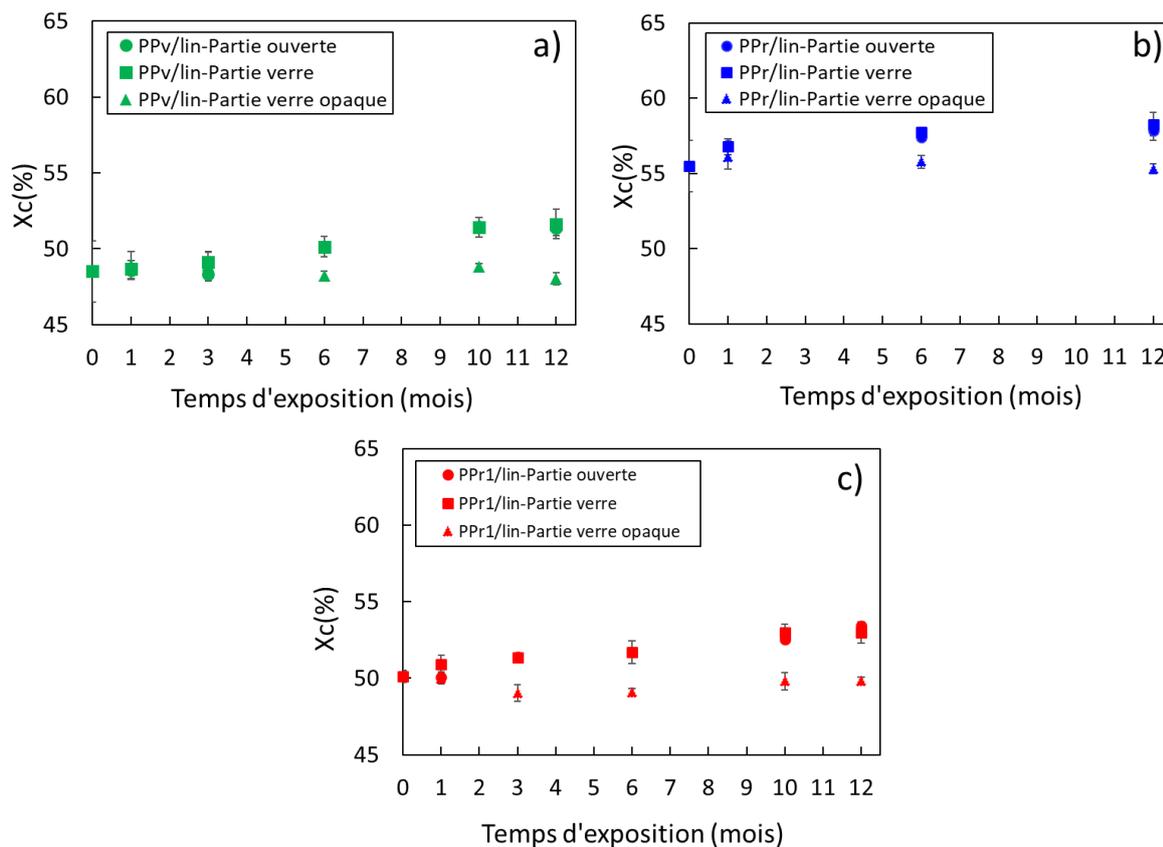


Figure V. 10 Variation de la cristallinité globale des composites a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin vieillies dans les trois parties du support

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que pour les trois composites vieillies dans la partie opaque, il n'y a presque pas de variation de leur cristallinité globale. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été trouvé à l'échelle moléculaire (chapitre section 2.2) et macromoléculaire (chapitre V 2.3) où ni la formation de produits photooxydatifs ni la formation de chaînes courtes n'ont été observées. Outre la confirmation de l'absence de photooxydation de la surface du composite, cela peut également indiquer l'absence de phénomène de recuit. Contrairement à ce qui a été constaté avec le vieillissement accéléré sous exposition continue aux rayons UV (chapitre III), il semble que la température lors du vieillissement naturel ne soit pas suffisante pour provoquer un phénomène de recuit et donc une augmentation de la cristallinité globale. En ce qui concerne les trois composites vieillies dans la partie ouverte et la partie sous verre, leur cristallinité globale montre une augmentation qui ne dépasse pas 6%. En accord avec ce qui a été trouvé avec la partie sous verre opaque, cette augmentation semble être attribuée uniquement à la photooxydation. Par conséquent, l'augmentation de la cristallinité globale semble être liée à l'augmentation de la cristallinité de surface des composites due la formation de chaînes courtes, comme montré par chromatographie d'exclusion stérique. En effet, ces chaînes formées sont plus mobiles et peuvent migrer à la surface des cristallites, contribuant

ainsi à un phénomène de chimicristallisation [151]. De plus, nous pouvons également noter que la matrice PPr présente un taux de cristallinité plus élevé que les deux autres matrices tout au long du vieillissement. Ceci peut expliquer le faible indice carbonyle obtenu pour les composites PPr/lin par rapport aux deux autres composites et qui est lié, comme indiqué précédemment, à la microstructure plus cristalline de leur matrice PPr qui peut limiter la diffusion de l'oxygène et donc la dégradation.

Dans ce qui suit, l'influence du vieillissement naturel sur la morphologie de surface des composites sera présentée.

## 2.5 Conséquences sur la morphologie de la surface des composites

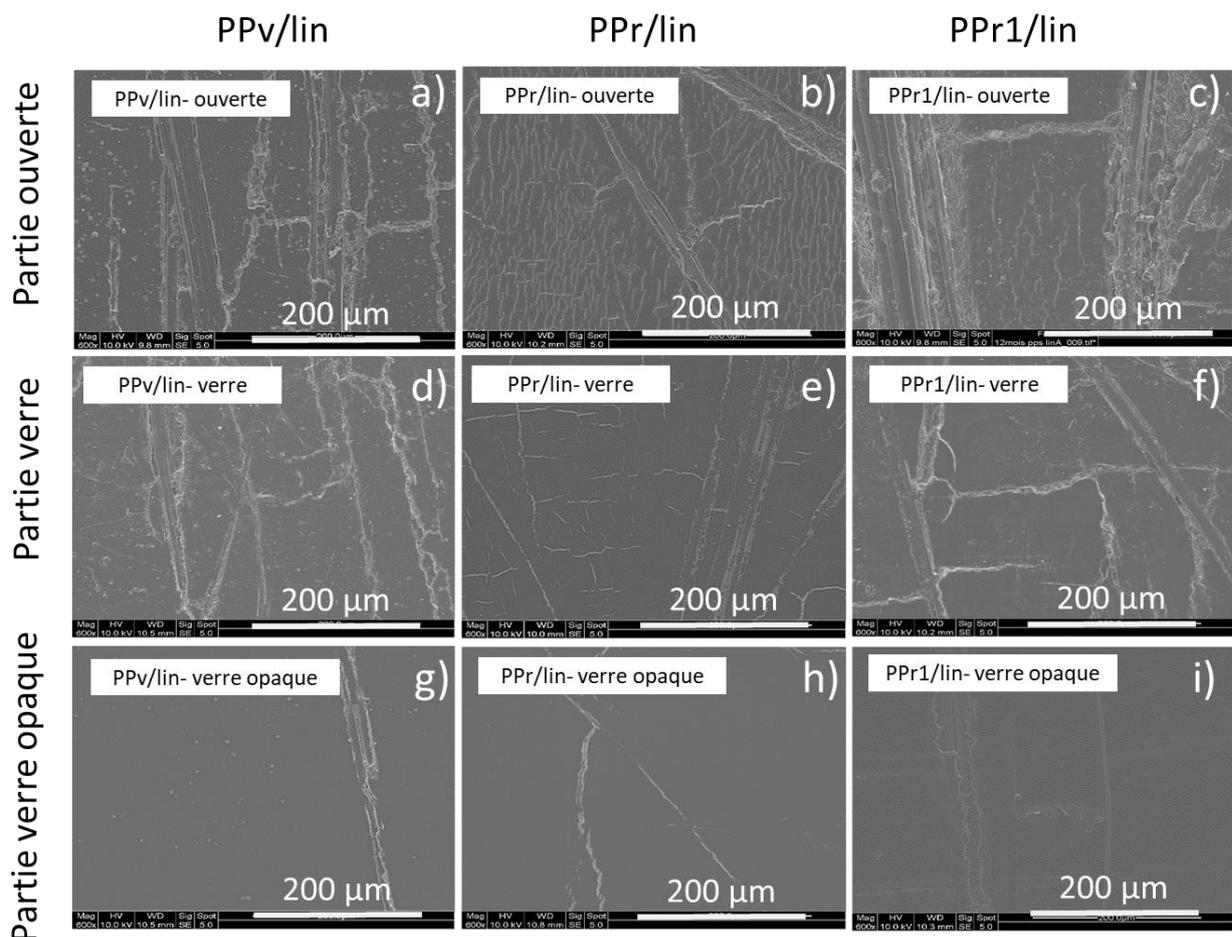


Figure V. 11 Images MEB de la morphologie surfacique des composites UD PPv/lin (a,d et g), PPr/lin (b,e et h) et PPr1/lin (c,f et i) après 12 mois de vieillissement naturel dans les trois parties du support : ouverte, verre et verre opaque

La Figure V. 11 montre la morphologie de la surface des composites UD à matrice vierge PPv/lin et recyclé PPr/lin et PPr1/lin après 12 mois de vieillissement dans chaque partie du support.

Les images MEB de la partie verre opaque (Figure V. 11 (g,h et i)) montrent que la matrice polypropylène en surface des trois composites conserve une surface lisse à la fin de l'exposition, à l'exception de quelques microfissures. Cependant, nous venons de montrer à des échelles inférieures que la surface des composites de cette partie n'a pas subi de photooxydation. Par conséquent, l'apparition d'une faible proportion de microfissures peut être attribuée au gonflement des fibres de lin pendant les mois d'humidité relative élevée. En effet, après 10 mois d'exposition, les trois composites de la partie sous verre opaque ont montré une augmentation maximale de la masse de  $3,5 \pm 0,2\%$  et une augmentation de l'épaisseur de  $1,58 \pm 0,25\%$ ,  $1,07 \pm 0,29\%$  et  $2,63 \pm 1,47\%$  pour les composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin, respectivement. Ces augmentations dimensionnelles peuvent donc créer une contrainte de surface et ainsi conduire à l'apparition de ces microfissures.

En ce qui concerne la surface des composites à matrice vierge et recyclée vieillies dans la partie ouverte (Figure V. 11 (a,b et c)) et verre (Figure V. 11 (d,e et f)), à la fin du vieillissement naturel, leurs surfaces présentent un réseau de fissures avec une apparition des fibres de lin en surface. Une comparaison de la surface des composites dans les deux parties semble montrer un état de surface plus dégradé pour ceux vieillies dans la partie ouverte, malgré le fait que les composites dans les deux parties ont montré une augmentation identique de la cristallinité (Chapitre V 2.4). Il semble donc que l'apparition de microfissures ne soit pas seulement liée à la densification de la matrice en surface mais aussi à l'absorption de l'eau. En effet, comme décrit précédemment, la formation de microfissures en surface peut être due à une augmentation de la cristallinité de la matrice de surface qui entraîne sa densification [151]. Cette densification contribue donc à la création de contraintes internes en surface et cause l'apparition de microfissures [8]. Toutefois, comme dans le cas de la partie sous verre opaque, le gonflement accru des fibres de lin dû à l'absorption d'humidité peut créer des contraintes de surface supplémentaires qui peuvent s'ajouter à celles de la densification et ainsi accélérer la formation de microfissures [171]. Il semble que la contribution de ces contraintes supplémentaires soit plus importante dans la partie ouverte puisque la surface des composites est plus fissurée. Ceci peut être expliqué par le fait que ces composites ont montré une augmentation d'épaisseur plus importante que dans les deux autres parties, comme constaté au début du chapitre (Figure V. 3). De plus, cela peut expliquer les résultats de la spectroscopie IRTF (chapitre V 2.2) qui ont montré un indice carbonyle plus élevé avec la partie ouverte qu'avec la partie en verre. Il semble donc que la surface plus microfissurée puisse faciliter la pénétration de la lumière [157] et exposer de nouveaux sites à la photooxydation, contribuant ainsi à l'augmentation des produits carbonyles formés.

D'autre part, l'analyse de ces résultats montre que les composites à matrice recyclée issue de déchets agricoles PPr/lin semblent avoir une surface moins dégradée et fissurée que celle des deux autres composites pour les deux parties ouverte et verre du support (Figure V. 11 (b et e)).

Les microfissures des composites PPr/lin semblent être moins profondes et moins larges. Cette différence d'aspect peut être attribuée au fait que, contrairement à la matrice PPr, les matrices PPv et PPr1 en surface des composites ont subi une fragilisation pendant le vieillissement dans la partie ouverte et dans la partie verre.

Après avoir étudié l'impact du vieillissement naturel sur les propriétés physico-chimiques des composites, l'étude se poursuit pour déterminer leur influence sur leurs propriétés mécaniques en traction et en flexion.

### **3 Conséquences du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques**

#### **3.1 Conséquences sur les propriétés en traction**

La variation des propriétés mécaniques longitudinales obtenues avec l'essai de traction pendant le vieillissement naturel des composites unidirectionnels PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin pour la partie ouverte, sous verre et sous verre opaque sera discutée dans cette section. Pour ce vieillissement, les essais mécaniques en traction ont été réalisés suite au prélèvement des éprouvettes de l'extérieur. Dans un premier temps, l'évolution des deux modules E1 et E2 seront présentés.

- Modules longitudinaux E1 et E2 :

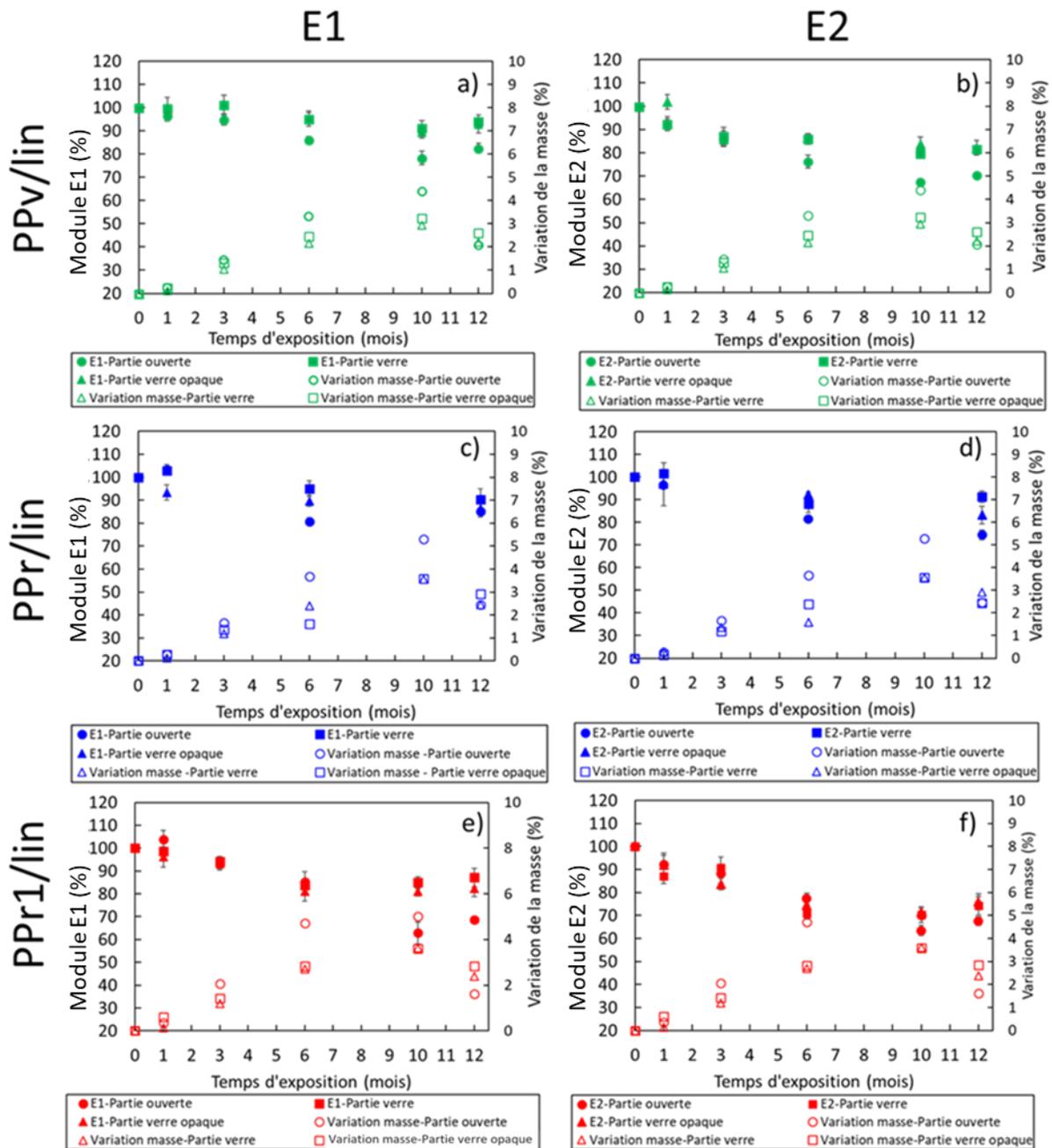


Figure V. 12 Variation de deux modules de traction E1 (a,c et e) et E2 (b,d et f) des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin au cours de leur vieillissement

La Figure V. 12 présente les variations des deux modules longitudinaux E1 et E2 des composites au cours du vieillissement. La variation de la masse des composites associée au temps d'exposition est également présentée pour une meilleure compréhension. Pour les trois parties du support, les modules E1 et E2 des composites PPv/lin et PPr1/lin diminuent jusqu'à

10 mois d'exposition puis montrent une augmentation à la fin du vieillissement. Une variation qui est inverse à celle de la masse des composites.

La diminution des modules E1 et E2 semble être due à un effet de plastification des fibres de lin puisqu'elle s'accompagne d'une augmentation de la prise de masse due à l'absorption d'eau [106]. En effet, l'eau absorbée peut agir comme un plastifiant [178] [70], contribuant ainsi à un déplacement plus libre des molécules cellulosiques des fibres. En comparant les trois parties du support, les modules E1 et E2 des trois composites montrent une diminution plus importante en cas de vieillissement dans la partie ouverte que dans les deux autres parties qui montrent une diminution presque similaire. Cette différence peut être expliquée par la prise d'eau qui est plus importante dans la partie ouverte (chapitre V 2.1). Cela conforte donc l'attribution de la diminution de la rigidité des composites unidirectionnels à la plastification des fibres de lin.

A la fin du vieillissement, les deux modules E1 et E2 des trois composites et pour les trois parties du support montrent un recouvrement partiel par rapport à l'état initial. Comme indiqué précédemment (Chapitre V 1), les deux derniers mois d'exposition sont considérés comme une période de séchage partiel. Par conséquent, il semble que la désorption de l'eau et donc le séchage partiel des fibres de lin lié à la baisse d'HR soient responsables de cette récupération partielle de la rigidité. En effet, pour les deux parties sous verre et sous verre opaque, les composites ayant la même teneur en eau, c'est-à-dire à 12 mois et pendant l'absorption d'eau, semblent avoir des valeurs de rigidité identiques. Ainsi, cette récupération de rigidité à la fin du vieillissement semble être liée à la réversibilité de la plastification. Par contre, pour la partie ouverte, les composites ayant la même teneur en eau pendant la sorption et à 12 mois semblent présenter une plus grande baisse de la rigidité à la fin du vieillissement. Ainsi, pour cette partie, la récupération de la rigidité semble être liée non seulement à la réversibilité de la plastification mais aussi à la superposition des effets irréversibles du vieillissement tels que le gonflement différentiel au sein des fibres de lin.

D'après la [Figure V. 12](#), après 12 mois de vieillissement dans la partie ouverte qui présente une exposition dans des conditions d'application réelles, E1 des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin diminue respectivement de  $17 \pm 2\%$ ,  $15 \pm 1\%$  et  $30 \pm 1\%$ , et celle de E2 est de  $30 \pm 1\%$ ,  $25 \pm 2\%$  et  $34 \pm 2\%$ , respectivement. Il apparaît que les composites PPr/lin présentent une diminution de rigidité plus faible par rapport aux deux autres composites. Comme la prise de masse à 12 mois des trois composites est proche, il semble que cette différence est liée à la matrice PP plutôt qu'aux fibres de lin qui dominent la rigidité des composites UD. Ainsi, nous nous demandons si cette différence ne serait pas liée au taux de cristallinité plus élevé de la matrice PPr, comme indiqué à l'échelle microstructurale (Chapitre V 2.4), lui conférant une plus grande rigidité que les deux autres matrices.

- Propriétés à rupture :

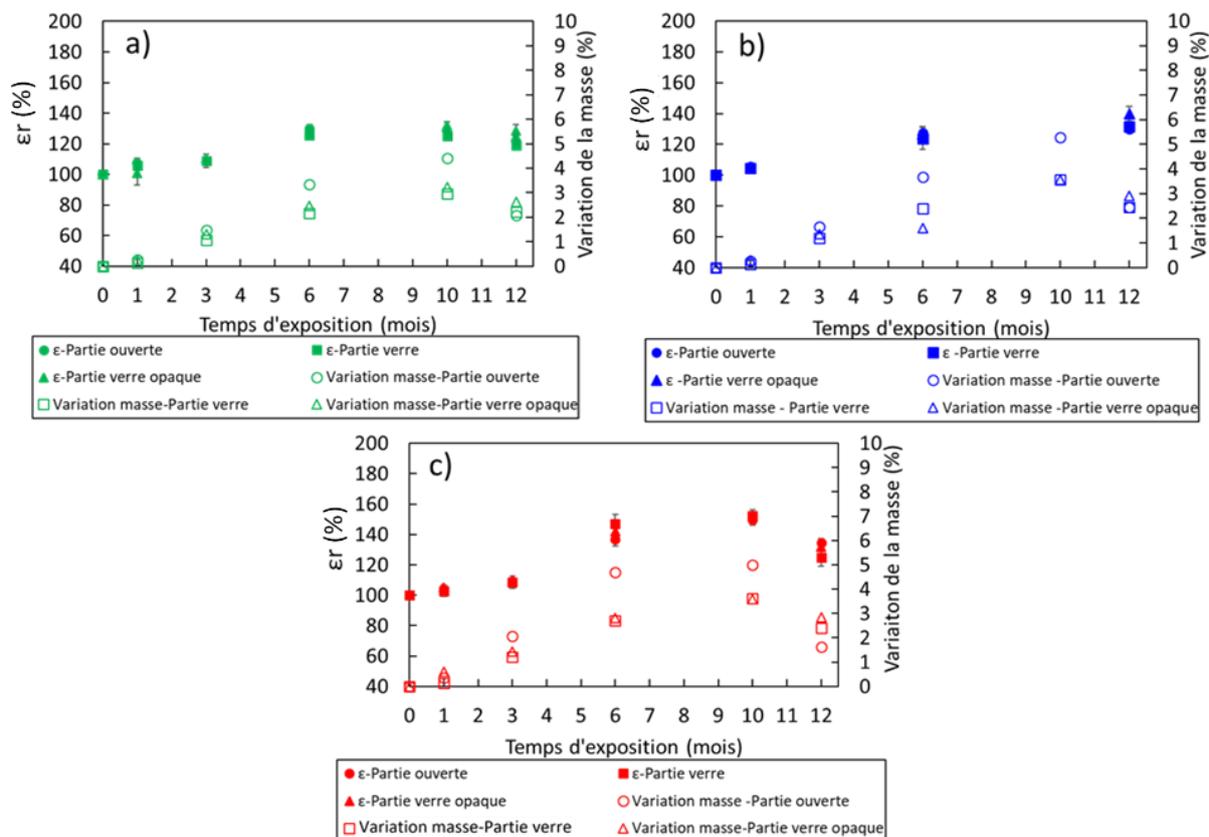


Figure V. 13 Variation de la déformation à la rupture des composites a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin de trois parties du support au cours du vieillissement naturel

Les conséquences du vieillissement naturel sur la déformation à rupture ( $\epsilon_r$ ) des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin dans les trois parties du support sont présentées par la

Figure V. 13.

Il apparaît que, pour les trois parties du support, la déformation à rupture des composites PPv/lin et PPr1/lin (

Figure V. 13 (a et c)) suit une évolution inverse à celle trouvée avec les deux modules de traction E1 et E2 (Figure V. 12). Leur déformation à rupture présente une augmentation significative après 10 mois d'exposition, puis une diminution.

L'augmentation de la déformation à rupture est presque identique pour les trois parties du support. Après 10 mois d'exposition, cette augmentation atteint respectivement de  $29 \pm 3\%$  et  $51 \pm 2\%$  pour les composites PPv/lin et PPr1/lin. Celle des composites PPr/lin est de  $26 \pm 2\%$  pour 6 mois d'exposition. Cette augmentation de la déformation s'accompagne d'une

augmentation de prise de masse et d'une diminution de la rigidité des composites. Ceci confirme la plastification du composite comme indiqué ci-dessus. Des variations similaires ont été décrites dans la littérature en ce qui concerne les composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin [114] [90]. Ces variations ont également été attribuées à la plastification des fibres de lin. A la fin du vieillissement, la déformation à rupture des trois composites et pour les trois parties du support montre une diminution. Pour la partie ouverte, la variation de la déformation à rupture des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin est respectivement de  $22 \pm 3\%$ ,  $30 \pm 1\%$  et  $35 \pm 3\%$ , à la fin du vieillissement naturel. Pour les trois parties, la récupération de la déformation à rupture semble être liée à un effet réversible de la plastification puisque les composites ayant la même teneur en eau pendant la sorption et la désorption semblent avoir des valeurs de déformation à rupture identiques.

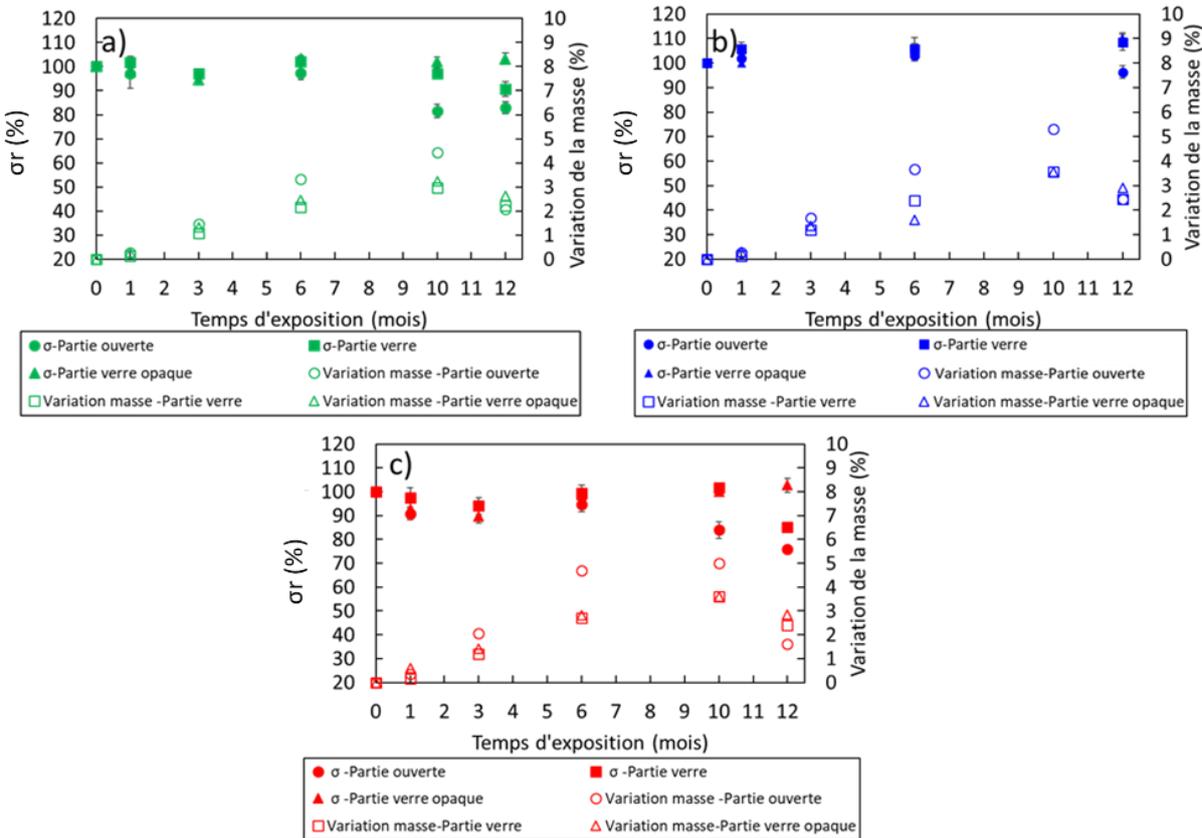


Figure V. 14 Variation de la contrainte à la rupture des composites a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin de trois parties du support au cours du vieillissement naturel

Concernant la variation de la contrainte à rupture ( $\sigma_r$ ), les composites à matrice vierge et recyclée vieillis dans les trois parties du support montrent une variation négligeable pendant les

6 premiers mois de vieillissement indiquant une faible influence du vieillissement naturel (Figure V. 14).

A la fin du vieillissement, les composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin vieillis dans la partie verre opaque montrent respectivement une légère augmentation de  $4 \pm 2\%$ ,  $10 \pm 1\%$  et  $3 \pm 2\%$  (Figure V. 14). Comme montré aux échelles moléculaire, macromoléculaire et microstructural, les composites de cette partie qui empêche la pénétration des rayons solaires n'ont pas subi de photooxydation. Par conséquent, leurs surfaces peu fissurées semblent jouer leur rôle de transmission des charges externes. Cette légère augmentation de la contrainte à la rupture peut être attribuée à l'humidité absorbée par ces composites. En effet, au sein du composite, le gonflement des fibres de lin est réduit par la matrice de polypropylène qui joue un rôle contraignant en créant des contraintes de compression radiales [114]. Ces contraintes de compression pourraient expliquer la faible augmentation de  $\sigma_r$  due à une amélioration de l'adhésion interfaciale fibre/matrice [114] [102]. De plus, cette faible augmentation de la contrainte à rupture peut également être partiellement associée à l'évolution de l'organisation interne des fibres de lin qui peut être lié à un réalignement des microfibrilles cellulosiques [90] [113]. Par ailleurs, la diminution de l'épaisseur des éprouvettes de la partie sous verre opaque constatée à la fin du vieillissement avec la baisse d'HR (chapitre v 2.1), peut montrer qu'il n'y a pas eu création de porosités dans le composite, notamment aux interfaces fibres/matrice qui semblent présenter une bonne cohésion.

Pour les composites vieillis dans la partie verre, la contrainte à rupture des composites PPv/lin et PPr1/lin montrent respectivement une faible diminution de  $10 \pm 3\%$  et  $15 \pm 2\%$  après 12 mois d'exposition, alors que les composites PPr/lin montrent une faible augmentation de  $8 \pm 3\%$ . La surface de trois composites de cette partie a subi une photooxydation mise en évidence par analyses chimiques et macromoléculaires. Cependant, les surfaces des composites PPv/lin et PPr1/lin ont subi une fragilisation, comme montré par les résultats obtenus à l'échelle macromoléculaire, contrairement à la surface des composites PPr/lin. Par conséquent, l'effet de la photooxydation, qui se traduit par une fragilisation et une fissuration de la surface, semble prédominer sur l'effet de l'humidité pour les composites PPv/lin et PPr1/lin. Leur surface fragile et fissurée peut donc conduire à une diminution de la contrainte à rupture en raison d'une réduction du transfert de charge externe [140]. Pour les composites PPr/lin présentant une plus faible fissuration de surface et une valeur  $M_w$  supérieure à 200 000 g/mol, nous pouvons déduire que l'augmentation de  $\sigma_r$  constatée semble être due, comme dans le cas du vieillissement dans la partie verre opaque, à un effet de gonflement des fibres.

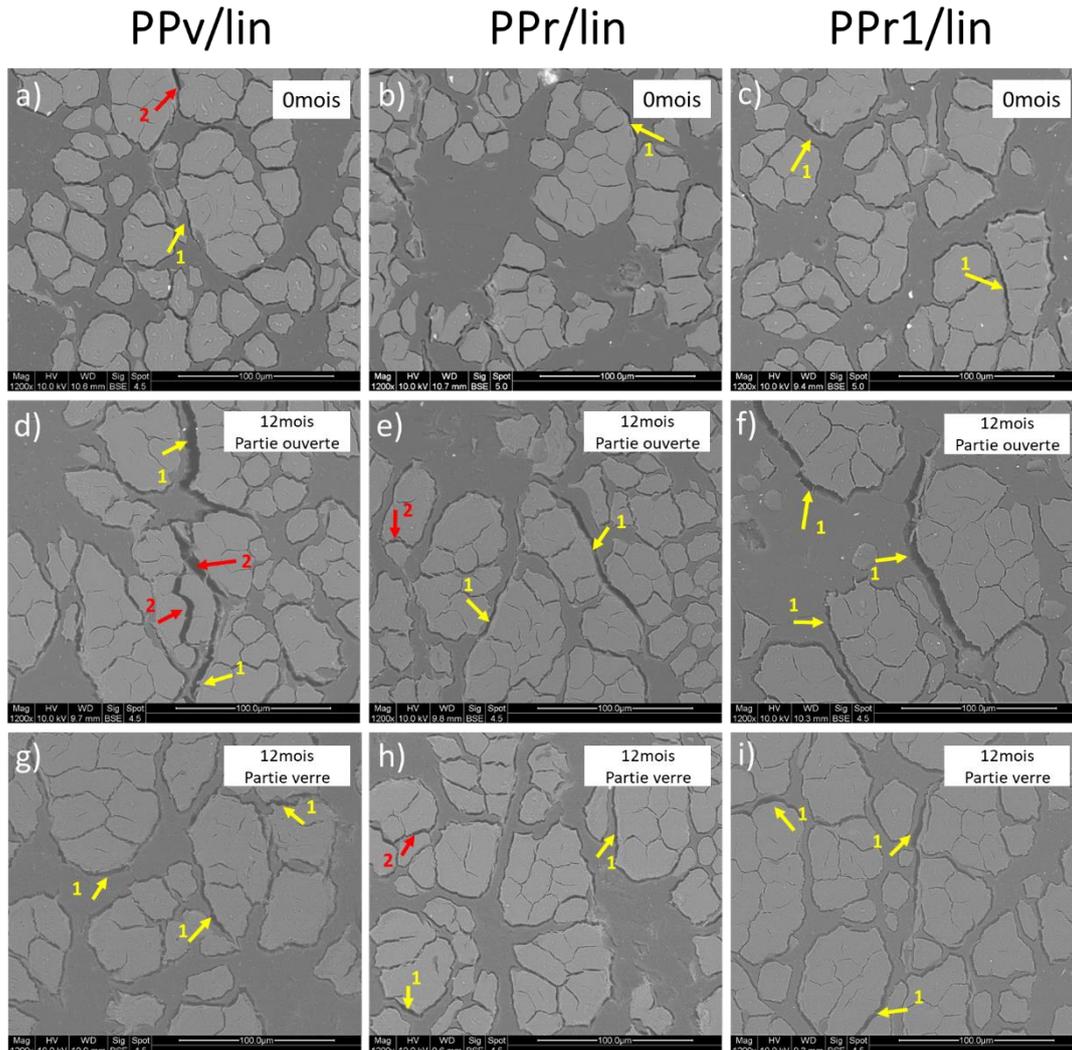


Figure V. 15 Observations MEB de sections transversales à l'état initial et après 12 mois de vieillissement dans la partie ouverte et sous verre des composites PPv/lin (a,d et g), PPr/lin (b,e et h) et PPr1/lin (c,f et i). Les flèches numérotées 1 indiquent la décohésion fibre/matrice et celles numérotées 2 indiquent décohésion fibre/fibre

Pour le cas du vieillissement dans la partie ouverte, la contrainte à rupture des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin montre respectivement une diminution de  $17 \pm 3\%$ ,  $4 \pm 2\%$  et  $24 \pm 1\%$  à la fin du vieillissement. Pour les composites PPv/lin et PPr1/lin, cette diminution de  $\sigma_r$  est supérieure à celle trouvée pour la partie verre. Bien que la surface de deux composites dans les deux parties ait subi une fragilisation, les composites de la partie ouverte ont montré un gain de masse plus important qui peut induire une dégradation de l'interface fibre/matrice et fibre/fibre [168]. Ceci peut être confirmé par l'analyse des sections transversales obtenues par MEB et présentées dans la Figure V. 15. D'après la Figure V. 15 (d) et (f) qui correspondent respectivement à la section transversale des composites PPv/lin et PPr1/lin vieillis pendant 12

mois dans la partie ouverte, nous pouvons observer une apparition de la décohésion fibre/matrice par rapport au composite non vieilli (Figure V. 15 (a et c)). De plus, une comparaison des sections transversales des trois composites dans les deux parties ouverte (Figure V. 15 (d,e et f)) et sous verre (Figure V. 15 (g,h et i)) montre une dégradation fibre/matrice plus accentuée dans la partie ouverte que dans la partie sous verre en raison d'une absorption d'eau plus importante. En effet, il semble qu'une teneur en eau plus élevée puisse provoquer une décohésion de l'interface fibre/matrice [109]. D'après Réquillé *et al.* [113], la contrainte à rupture des composites unidirectionnels époxy/chanvre (55%) montre une évolution non monotone avec l'augmentation de l'humidité relative de 9% à 98%. Cette contrainte augmente jusqu'à une teneur en eau d'environ 3% qui correspond à une humidité relative de 75%, puis au-delà de cette valeur la contrainte à rupture diminue significativement. Ainsi, il semble qu'il existe une valeur optimale de la teneur en eau au-dessus de laquelle la contrainte à rupture diminue en raison d'une dégradation de l'interface fibre/matrice. Contrairement aux deux autres parties du support, il semble que cette valeur ait été dépassée dans la partie ouverte en raison de l'exposition des éprouvettes à l'eau de pluie et de leur surface plus fissurée, favorisant ainsi la diffusion de l'eau dans l'épaisseur et par conséquent l'augmentation de la teneur en eau. De plus, les décohésions fibre/matrice et fibre/fibre observées peuvent également être dues à l'élimination par lixiviation de certains composants situés à la surface de la fibre tels que les hémicelluloses et les pectines, ce qui entraîne un décollement interfacial [179]. Ainsi, la création de vides à l'interface fibre/matrice et fibre/fibre peut expliquer pourquoi, malgré la diminution de l'HR, l'épaisseur des éprouvettes observée au cours des deux derniers mois n'a pas récupéré sa valeur initiale (chapitre V 2.1).

Par conséquent, contrairement à la partie verre où la photooxydation prédomine, la diminution de la contrainte à la rupture du PPv/lin et du PPr1/lin dans la partie ouverte semble être due à la fragilisation de la surface et en partie à la dégradation des interfaces fibre/matrice et fibre/fibre.

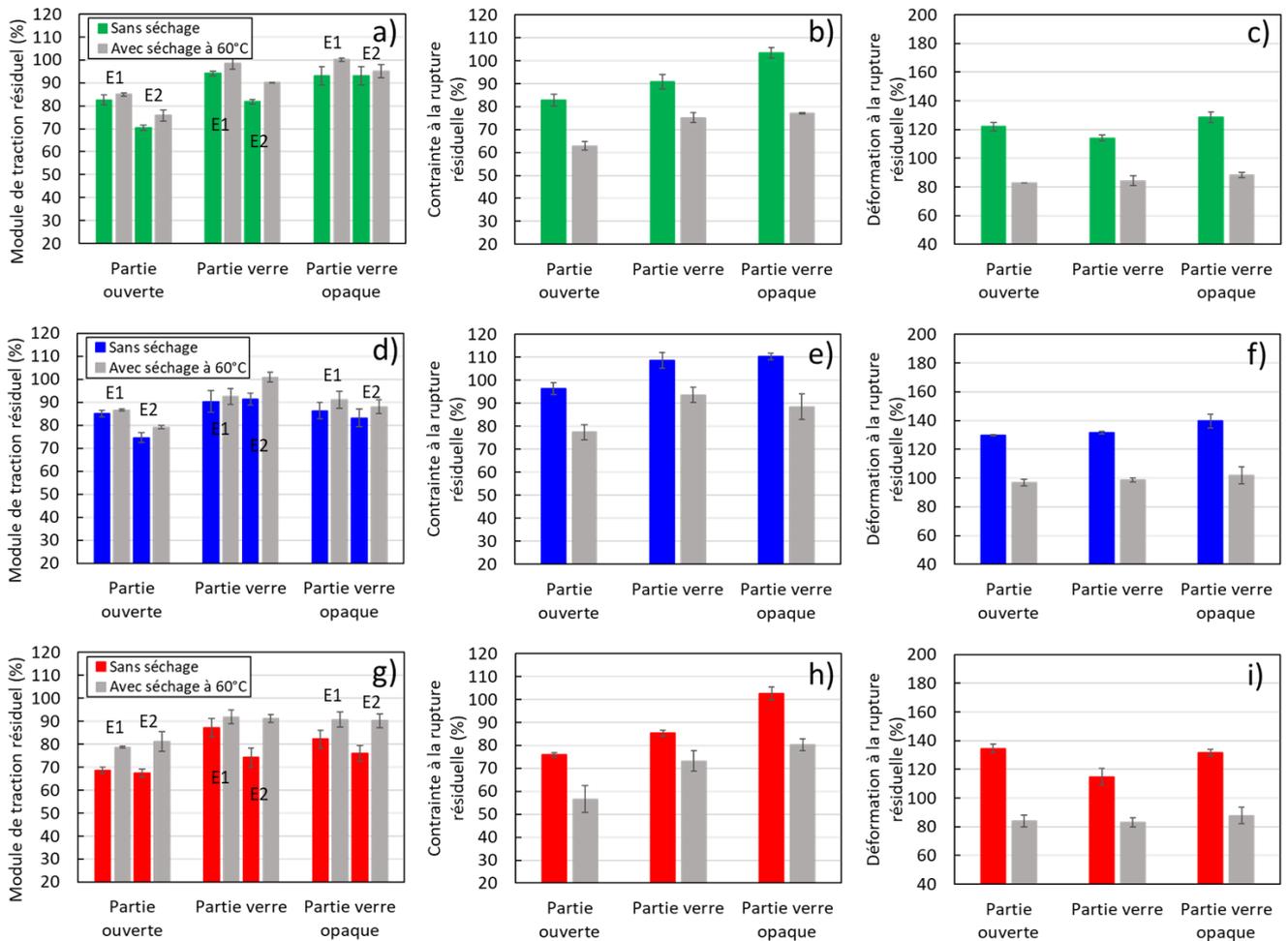


Figure V. 16 Variation des modules longitudinaux E1 et E2, la contrainte à rupture et la déformation à rupture des composites PPv/lin (a, b et c), PPr/lin (d, e et f) et PPr1/lin (g, h et i) après 12 mois de vieillissement sans et avec séchage à 60°C

Afin de mieux comprendre l'influence de l'eau sur les propriétés mécaniques en traction des composites, les composites vieillis 12 mois ont été séchés dans une étuve pendant deux jours à une température de 60°C. Les résultats de la variation de ces propriétés à 12 mois de vieillissement avec et sans séchage sont présentés par la Figure V. 16.

D'après la Figure V. 16 (a, d et g), pour les trois parties du support, les deux modules des composites se sont rapprochés de leur valeur initiale après séchage. Pour les deux parties verre et verre opaque, les deux modules des trois composites diminuent seulement de 10% après séchage indiquant ainsi la réversibilité du mécanisme de plastification des fibres de lin induit par l'absorption d'eau. Cependant, pour la partie ouverte, la diminution après séchage de E1 et E2 est de 15-25%. Il semble donc qu'en plus du mécanisme réversible de plastification, l'eau de pluie de cette partie provoque une dégradation irréversible qui peut être liée au gonflement différentiel au sein des fibres de lin.

D'après la [Figure V. 16](#) (c, f et i), la déformation à rupture de trois composites présente une diminution importante après séchage. Pour les composites PPr/lin ([Figure V. 16](#) (f)), cette diminution se traduit par un retour aux valeurs de déformation à rupture caractéristiques de l'état initial pour les trois parties. Ceci indique donc la réversibilité de la plastification. Cependant, pour les composites PPv/lin ([Figure V. 16](#) (c)) et PPr1/lin ([Figure V. 16](#) (i)), il apparaît que le séchage ait créé des dégradations fibre/matrice supplémentaires entraînant ainsi une chute d'autour 20% de leur déformation à rupture par rapport à la valeur initiale pour les trois parties du support. Ainsi, après séchage, il semble qu'en plus de la réversibilité de la plastification s'ajoutent pour les composites PPv/lin et PPr1/lin les effets irréversibles liés à la décohésion fibre/matrice.

En ce qui concerne la contrainte à rupture ([Figure V. 16](#) (b, e et h)), les trois composites vieillies dans les trois parties du support présentent après séchage une diminution de leur contrainte en dessous de leur valeur initiale. Ainsi, l'hypothèse est que le séchage des composites en fibres de lin entraîne un rétrécissement radial des fibres, ce qui semble provoquer une création de vides aux interfaces entre la matrice et les fibres, et donc une diminution de la contrainte à rupture [109].

Ces résultats montrent l'influence importante de l'eau sur les propriétés mécaniques en traction des composites et confirment les résultats obtenus lors du vieillissement naturel. De plus, le séchage effectué au cours de cette étude semble conduire à des phénomènes de dégradation supplémentaires qui ont entraîné une diminution des propriétés mécaniques à rupture, en particulier pour les composites PPv/lin et PPr1/lin.

En plus du suivi de la variation des propriétés mécaniques en traction, la variation des propriétés mécaniques en flexion des composites sera présentée dans la section suivante.

### 3.2 Conséquences sur les propriétés en flexion

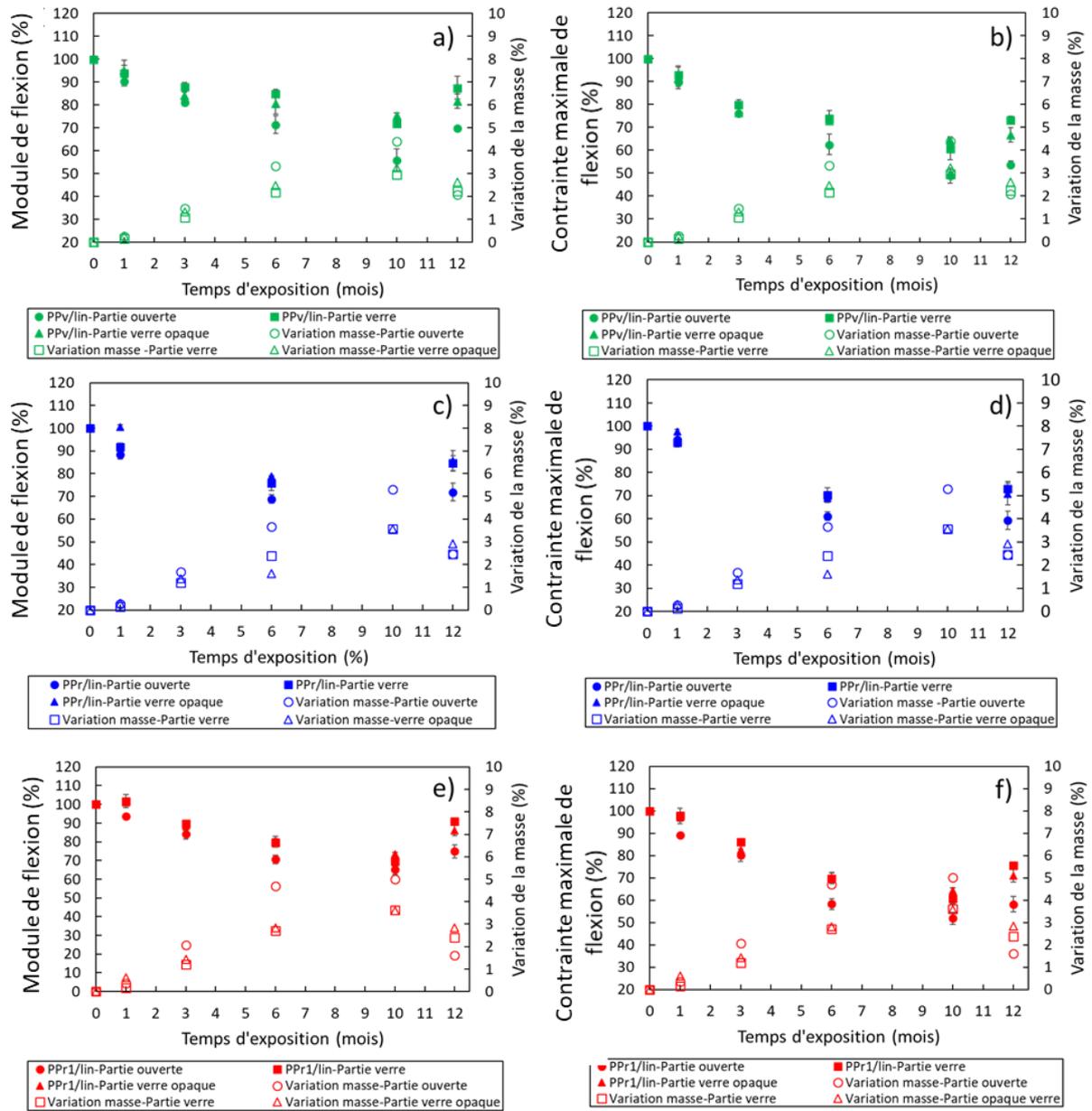


Figure V. 17 Variation du module de flexion et de la contrainte maximale de flexion des composites PPv/lin (a et b), PPr/lin (c et d) et PPr1/lin (e et f) de trois parties du support au cours du vieillissement naturel

La variation des propriétés mécaniques en flexion a également été suivie pendant le vieillissement naturel. Les résultats obtenus suite au prélèvement des éprouvettes de l'extérieur sont présentés par la [Figure V. 17](#). Pour cet essai, la surface exposée aux rayons UV a été mise en tension.

Pour les trois parties du support, le module de flexion ([Figure V. 17 \(a, c et e\)](#)) et la contrainte maximale de flexion ([Figure V. 17 \(b, d et f\)](#)) des composites diminuent progressivement jusqu'en janvier qui correspond à 10 mois de vieillissement, puis augmentent. Le fait que ces deux propriétés montrent un recouvrement partiel après les deux derniers mois qui présentent un climat sec, peut indiquer que leur variation est dominée par l'eau. De plus, ceci peut également être confirmé par le fait que les composites vieillis dans la partie verre dont les surfaces sont fragilisées et fissurées semblent montrer les mêmes variations de propriétés en flexion que ceux de la partie verre opaque qui présentent des surfaces très légèrement dégradées. Cela suggère donc que, pour cette configuration de chargement et pour ce vieillissement, l'effet de l'eau domine l'effet de la photooxydation, bien que la surface photodégradée soit bien sollicitée avec l'essai de flexion. Par conséquent, la diminution de ces propriétés peut être liée à une plastification des fibres de lin ainsi qu'à une faiblesse de l'interface fibre/matrice due à l'absorption d'eau [180]. De plus, nous pouvons noter que la variation du module et de la contrainte maximale de flexion, semble être plus importante dans la partie ouverte. Cela peut donc s'expliquer par une prise de masse plus importante comme évoqué au début de ce chapitre (chapitre V 2.1). Après 12 mois de vieillissement dans cette partie, le module de flexion des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin montre respectivement une diminution de  $30 \pm 1\%$ ,  $28 \pm 4\%$  et  $25 \pm 3\%$ . En ce qui concerne la contrainte maximale de flexion, elle diminue respectivement de  $46 \pm 2\%$ ,  $41 \pm 2\%$  et  $42 \pm 3\%$ . Les trois composites semblent donc présenter des variations similaires et plus importantes que celles constatées en traction. Cela peut être dû au fait que les éprouvettes de flexion se rompent sous une combinaison de cisaillement et de tension où les interfaces fibre/matrice semblent être plus sollicités en cas de flexion.

## 4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence du vieillissement naturel réalisé à Nevers-France pendant une période d'un an sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des composites à matrice vierge et recyclée a été étudiée. Pour une meilleure compréhension des mécanismes responsables de l'évolution de ces propriétés, le support fabriqué pour la réalisation de ce vieillissement a été divisé en une partie ouverte, une partie sous verre qui empêche la

pénétration de l'eau de pluie, et une partie sous verre opaque pour masquer l'eau de pluie et la lumière directe.

Tout d'abord, le suivi de la masse et de l'épaisseur des composites a montré une augmentation de ces deux propriétés liées à l'absorption d'eau pendant les 10 premiers mois. Une diminution de la masse a été observée pendant les deux derniers mois d'exposition, considérés comme un climat sec.

Les analyses multi-échelles réalisées ont montré que la surface des trois composites vieillies dans la partie sous verre opaque n'a pas subi de photooxydation, présentant ainsi une surface lisse avec seulement quelques microfissures pouvant être dues au gonflement des fibres de lin. En ce qui concerne les deux autres parties, les composites ont montré une photooxydation de leur surface mise en évidence par la spectroscopie IR qui a montré la formation de produits de photooxydation tels que les carbonyles et les vinyloxydes provenant de la photolyse des carbonyles selon Norrish II. En complément, la prédominance des coupures de chaîne a également confirmé cette photooxydation qui a conduit à la fragilisation de la surface des composites à matrice vierge PPv/lin et recyclée PPr1/lin après 6 mois de vieillissement. Cependant, la photooxydation de ces composites semble être ralentie après cette durée d'exposition en raison d'une baisse significative de l'énergie solaire. En fin du vieillissement, les surfaces photooxydées observées au microscope électronique à balayage ont montré un réseau de fissures avec l'apparition de fibres de lin en surface due à une augmentation de la cristallinité de surface. En outre, les composites vieillies dans la partie ouverte ont montré un état de dégradation plus élevé qui peut être attribué aux contraintes supplémentaires associées au gonflement des fibres. L'état de dégradation de la surface semblait être plus important pour les composites PPv/lin et PPr1/lin dont les surfaces ont été fragiles.

Pour les trois parties du support, les essais de traction réalisés sur les trois composites ont montré que les deux modules de traction ainsi que la déformation à la rupture ont été principalement gouvernés par la plastification des fibres de lin qui est liée à l'absorption d'eau pendant les 10 premiers mois de vieillissement naturel. Une récupération partielle de ces propriétés a été observée après 12 mois de vieillissement. Pour les parties sous verre et sous verre opaque, la récupération des deux modules était due à la réversibilité de la plastification. En revanche, pour la partie ouverte, à cette réversibilité se sont ajoutés les effets irréversibles du vieillissement liés aux endommagements au sein des composites, notamment les décohésions fibres/matrice.

De plus, ces essais ont révélé une faible augmentation de la contrainte à la rupture des composites vieillies dans la partie en verre opaque qui pourrait être attribuée à une meilleure adhésion interfaciale fibre/matrice due au gonflement des fibres. Pour les composites vieillies dans les deux autres parties, leur contrainte à la rupture a montré peu de variation pendant les 6

premiers mois de vieillissement, indiquant une faible influence de l'absorption d'eau et de la photooxydation. A la fin du vieillissement, la diminution de la résistance à la traction des composites vieillis dans la partie verre pourrait être attribuée à la surface fragile et fissurée. Toutefois, la diminution plus importante observée avec les composites de la partie ouverte pourrait être due aux effets irréversibles combinés de la photooxydation et de la création des endommagements dans le matériau, en particulier la décohésion fibre/matrice observée par MEB.

Enfin, cette étude a montré que l'évolution du module de flexion et de la contrainte maximale de flexion des trois composites vieillis dans les trois parties du support semblait dépendre principalement des effets de l'absorption d'eau, c'est-à-dire de la plastification et de la décohésion fibre/matrice.

Enfinement, en considérant la partie ouverte qui présente une exposition dans des conditions d'application réelles, les trois composites à matrice vierge et recyclée ont montré la même résistance au vieillissement naturel en termes de propriétés de flexion. Cependant, l'influence de ce vieillissement semble être moins prononcée sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques en traction des composites à matrice recyclée issue de déchets agricoles PPr/lin. Par conséquent, ces résultats indiquent que ce polypropylène recyclé, s'il est bien choisi, peut être utilisé comme matrice dans les composites renforcés de fibres naturelles pour des applications extérieures. En effet, il a été constaté que les composites à base d'une matrice de PP recyclé ayant de bonnes propriétés mécaniques et une masse molaire moyenne élevée présentent une meilleure résistance au vieillissement photooxydatif dans des conditions d'application réelles.



## **Chapitre VI : Corrélation entre le vieillissement accéléré et le vieillissement naturel**

## **1 Introduction**

Dans les deux chapitres précédents IV et V, le vieillissement accéléré normalisé et le vieillissement naturel des composites à matrice vierge et recyclé ont été présentés. Dans ces chapitres, nous avons réalisé une étude multi-échelle pour discuter les conséquences de ces vieillissements sur les différentes propriétés mécaniques et physico-chimiques des composites. Cependant, la corrélation des résultats des vieillissements accélérés avec les données recueillies après une exposition naturelle dans des conditions réelles est toujours un sujet de débat [181].

Etant donné que le vieillissement naturel dépend des conditions environnementales qui sont fonction de la saison et de la position géographique, les paramètres environnementaux à utiliser dans les tests de vieillissement accéléré doivent donc tenir compte de ces variables [181]. En outre, le vieillissement accéléré consiste à utiliser des conditions environnementales plus sévères que celles de l'application réelle. Cela peut donc provoquer des mécanismes non représentatifs qui ne se produiraient pas dans des conditions réelles. Ainsi, il est nécessaire de vérifier que les données obtenues par l'essai accéléré sont représentatives de celles obtenues par l'essai naturel avant d'établir une corrélation entre les résultats des deux types de vieillissement [131] [9].

Le but de ce chapitre est de déterminer la corrélation entre le vieillissement naturel des composites de la partie ouverte réalisé à Nevers et le vieillissement accéléré normalisé qui se fait avec une pulvérisation d'eau selon la norme ISO 4892-2. Dans un premier temps, un facteur d'accélération est calculé pour déterminer la relation entre les deux vieillissements. Ensuite, la vérification de ce facteur est faite en comparant la variation des caractéristiques physico-chimiques pendant le vieillissement accéléré et naturel.

## **2 Méthode de corrélation**

La méthode utilisée pour établir une corrélation entre le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré consiste à calculer un facteur d'accélération FA. Ce facteur donne une correspondance entre la durée de l'essai accéléré et la durée de l'essai en condition normale. Le calcul de FA se fait en tenant compte des impacts de multiples facteurs environnementaux.

$$FA = \frac{K_a}{K_n} \quad \text{Equation VI. 1}$$

où  $K$  est une constante de vitesse qui suit la loi d'Arrhenius, et  $n$  et  $a$  représentent respectivement le vieillissement naturel et accéléré.

La loi d'Arrhenius est applicable pour la cinétique d'une réaction chimique élémentaire [182]. Cependant, le vieillissement photooxydatif des composites à matrice PP est un ensemble de réactions chimiques complexes qui se produisent simultanément. Par conséquent, l'application de la loi d'Arrhenius est discutable lors de réactions successives. Dans ce travail, une tentative d'utilisation est faite pour essayer d'avoir une première approximation. Ainsi, l'utilisation de la loi d'Arrhenius implique l'hypothèse d'assimiler les phénomènes de vieillissement oxydatif des composites à un phénomène chimique élémentaire avec une constante de vitesse  $K$  [183]. Une deuxième hypothèse est considérée lors de l'application de la loi d'Arrhenius selon laquelle l'évolution d'une propriété donnée est assimilée à une variable chimique, c'est-à-dire que cette propriété se comporte cinétiquement comme la concentration d'une espèce chimique [184].

D'après Audouin *et al.* [130], tout modèle cinétique du vieillissement photooxydatif doit faire intervenir au moins deux paramètres : l'intensité lumineuse  $I$  ( $\text{MJ}/\text{m}^2$ ) et la température  $T$  (K). Dans le cas le plus simple, la vitesse de réaction peut être exprimée selon l'équation d'Arrhenius modifiée :

$$K = I^p e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equation VI. 2}$$

avec  $E_a$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) l'énergie d'activation de la réaction de dégradation,  $R$  ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) la constante des gaz parfaits et  $p$  une grandeur caractéristique du matériau.

Les propriétés macroscopiques, telles que les propriétés mécaniques, sont largement utilisées pour suivre l'évolution du comportement lors d'un vieillissement. Cependant, les modifications de la composition chimique et la microstructure du matériau pourraient être également importantes pour refléter le mécanisme de dégradation. Dans ce chapitre, une tentative est faite pour relier les divers résultats de l'étude, par exemple l'indice carbonyle, entre les conditions extérieures et les conditions accélérées en laboratoire via le facteur d'accélération.

Pour des conditions données de vieillissement naturel ( $I_n, T_n$ ) et accéléré ( $I_a, T_a$ ), il est donc possible de définir FA tel que :

$$FA = \left(\frac{I_a}{I_n}\right)^p e^{\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_n}\right)} . \quad \text{Equation VI. 3}$$

Les paramètres de cette équation sont décrits ci-dessous.

- $I_a$  : l'irradiance accélérée annuelle. Elle est égale à 16820 MJ/m<sup>2</sup>.
- $I_n$  : l'irradiation solaire annuelle moyenne de cinq dernières années. Elle est égale à 2472 MJ/m<sup>2</sup>.
- $p$  : paramètre qui est fixé à 0,5 dans le cas du polypropylène où la variation de la vitesse de dégradation à l'état d'équilibre suit la racine carrée de l'irradiation [185].
- $T_a$  et  $T_n$  : la température, qui varie constamment lors d'un vieillissement naturel. Une comparaison directe de la température en temps réel entre le vieillissement extérieure et accélérée en laboratoire n'est pas simple. Par conséquent,  $T_n$  est égale à 20 °C, soit la température ambiante maximale moyenne et  $T_a$  est égale à 40°C, soit la température de l'enceinte Weather-Ometer [123].
- $E_a$  : dans ce travail, l'énergie d'activation apparente utilisée est celle déterminée par Audouin *et al.* [130]. Ces auteurs ont calculé  $E_a$  pour des films non stabilisés de PP photooxydés à des températures de 40 °C, 55°C et 70 °C. L'énergie d'activation a été déterminée en basant sur la dépendance de l'indice carbonyle de la température pendant la photooxydation. Les résultats trouvés par ces auteurs ont montré que  $E_a$  a un comportement non linéaire en fonction de la température. D'après leur travail,  $E_a$  est respectivement de 27 kJ.mol<sup>-1</sup> et 49 kJ.mol<sup>-1</sup> pour les intervalles de température 40-55°C et 55-70°C.

Dans notre cas, la température du vieillissement accéléré est comprise entre 40°C, la température de la chambre de l'enceinte, et 63°C, la température du panneau noir. Par conséquent, en raison de la non-linéarité de  $E_a$  sur la plage de température étudiée, deux facteurs d'accélération FA seront calculés en fonction des deux énergies d'activation indiquées ci-dessus. Le

Tableau VI. 1 résume les valeurs de FA calculées en fonction de l'intervalle de température selon l'Equation VI.3:

Tableau VI. 1 Facteur d'accélération FA calculé en fonction de l'intervalle de température et de l'équivalence en énergie solaire

| Intervalle de température | $E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | FA  |
|---------------------------|-------------------------------|-----|
| 40-55°C                   | 27                            | 5,3 |
| 55-70°C                   | 49                            | 9,4 |
| <b>Bilan énergétique</b>  |                               | 7,3 |

D'autre part, la corrélation entre le vieillissement accéléré et l'exposition extérieure est établie en déterminant également un troisième facteur d'accélération basé sur le bilan énergétique. Comme indiqué au chapitre II, on a constaté que 1200 heures de vieillissement accéléré sont équivalentes, en terme d'énergie solaire, à 1 an de vieillissement naturel. Cela correspond à un facteur d'accélération FA de valeur 7,3.

Nous venons donc de déterminer trois facteurs d'accélération FA de valeurs 5,3, 7,3 et 9,4 où une exposition accélérée de 50 jours correspond respectivement à 265 jours, 365 jours et 470 jours de vieillissement naturel. Dans ce qui suit, la corrélation entre les deux vieillissements naturel et accéléré est réalisée en utilisant les trois facteurs d'accélération. Cette corrélation est déterminée par la superposition des données du vieillissement accéléré et naturel sur un même graphique tout en multipliant l'axe du temps du vieillissement accéléré par le FA correspondant.

Dans un premier temps, il apparaît que la corrélation des deux vieillissements naturel et accéléré en fonction des propriétés mécaniques en traction semble difficile. En effet, d'après notre étude, les propriétés mécaniques obtenues par les deux vieillissements ont été déterminées sous différents conditionnements. Les éprouvettes du vieillissement accéléré ont été testées après avoir été conditionnées à température et à l'humidité relative ambiantes pendant une semaine, alors que celles du vieillissement naturel ont été testées directement après leur prélèvement de l'extérieur. Par conséquent, l'effet de plastification lié à l'absorption d'eau était plus important dans le vieillissement naturel, comme indiqué au chapitre V, contrairement au vieillissement accéléré. Cet effet de plastification a affecté de manière significative les propriétés mécaniques notamment les deux modules de traction et la déformation à rupture. En ce qui concerne la contrainte à rupture, sa variation était partiellement liée à l'eau mais, comme indiqué dans les chapitres IV et V, la photooxydation semblait être prédominante. Ainsi, le fait que les essais de traction aient été réalisés dans des conditions différentes rend difficile la corrélation entre les deux vieillissements à partir des propriétés mécaniques.

D'autre part, la [Figure VI. 1](#) présente les résultats des propriétés mécaniques en traction obtenus à 12 mois de vieillissement naturel dans la partie ouverte suivie de séchage à 60°C (chapitre V 3.1) et ceux du vieillissement accéléré avec pulvérisation d'eau obtenus à 1200 heures (chapitre IV). D'après cette figure, les valeurs de deux types de vieillissements obtenues semblent être proches. Cela peut donc indiquer un facteur d'accélération proche de 7,3. Cependant, comme évoqué dans le chapitre V, le séchage à 60°C des éprouvettes vieilles 12 mois a potentiellement généré des phénomènes de dégradation supplémentaires. Ainsi, se baser sur ces propriétés mécaniques pour déterminer le FA ne semble pas pertinent.

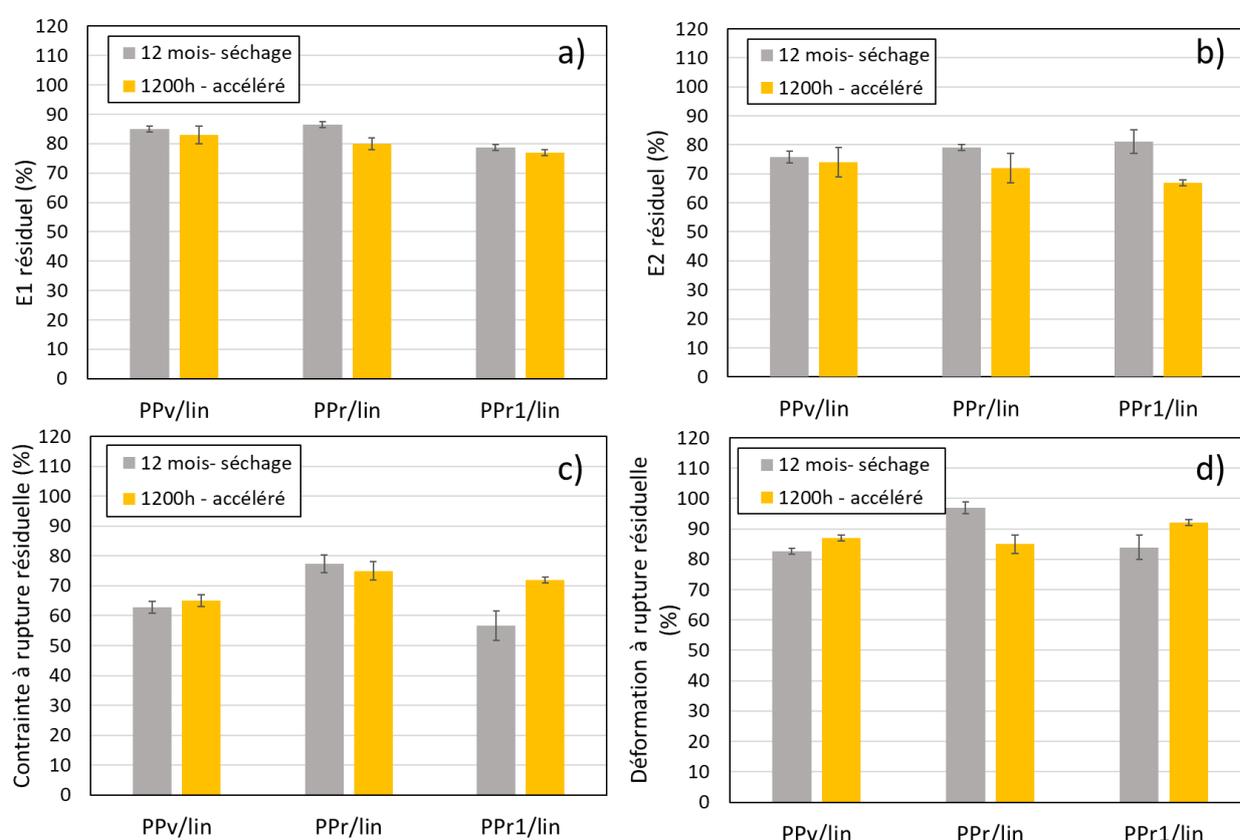


Figure VI. 1 Variation des modules longitudinaux E1(a) et E2 (b), la contrainte à rupture (c) et la déformation à rupture (d) des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin après 12 mois de séchage à 60°C et après 1200 h de vieillissement accéléré avec pulvérisation d'eau

De ce fait là, il semble donc plus judicieux de s'appuyer sur les variations de l'indice carbonyle et la masse molaire moyenne  $M_w$  globale pour corréler les deux vieillissements naturel et accéléré. Ceux-ci peuvent ne pas varier significativement avec le conditionnement effectué dans

ce travail et peuvent donner une corrélation entre les deux vieillissements plus fiable. Dans ce qui suit, la corrélation sera donc effectuée en utilisant ces deux propriétés.

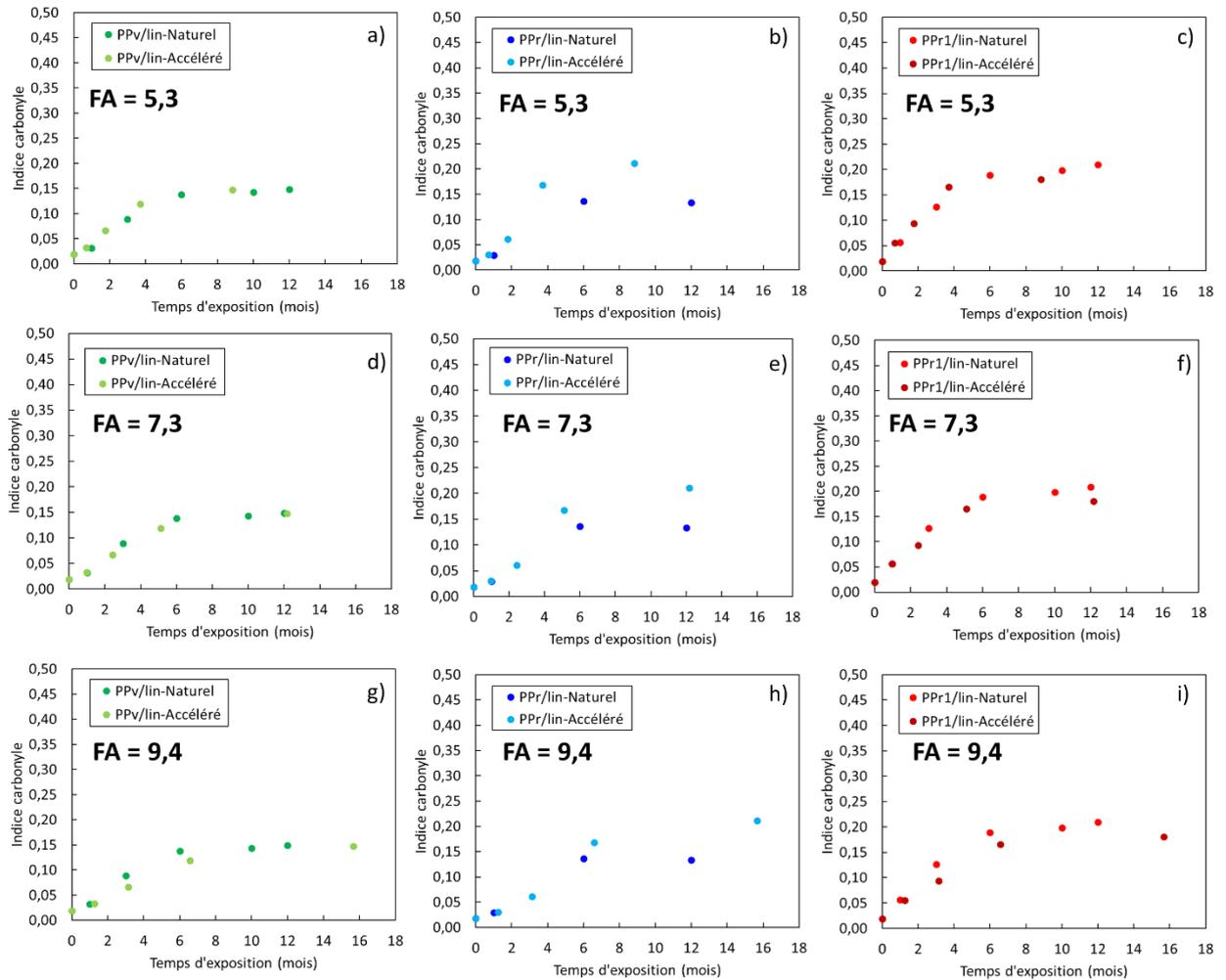


Figure VI. 2 Comparaison entre les résultats en vieillissement naturel et les prévisions basées sur les résultats en vieillissement accéléré pour l'indice carbonyle avec FA=5,3 (a,b et c), FA=7,3 (d,e et f), et FA=9,4 (g,h et i)

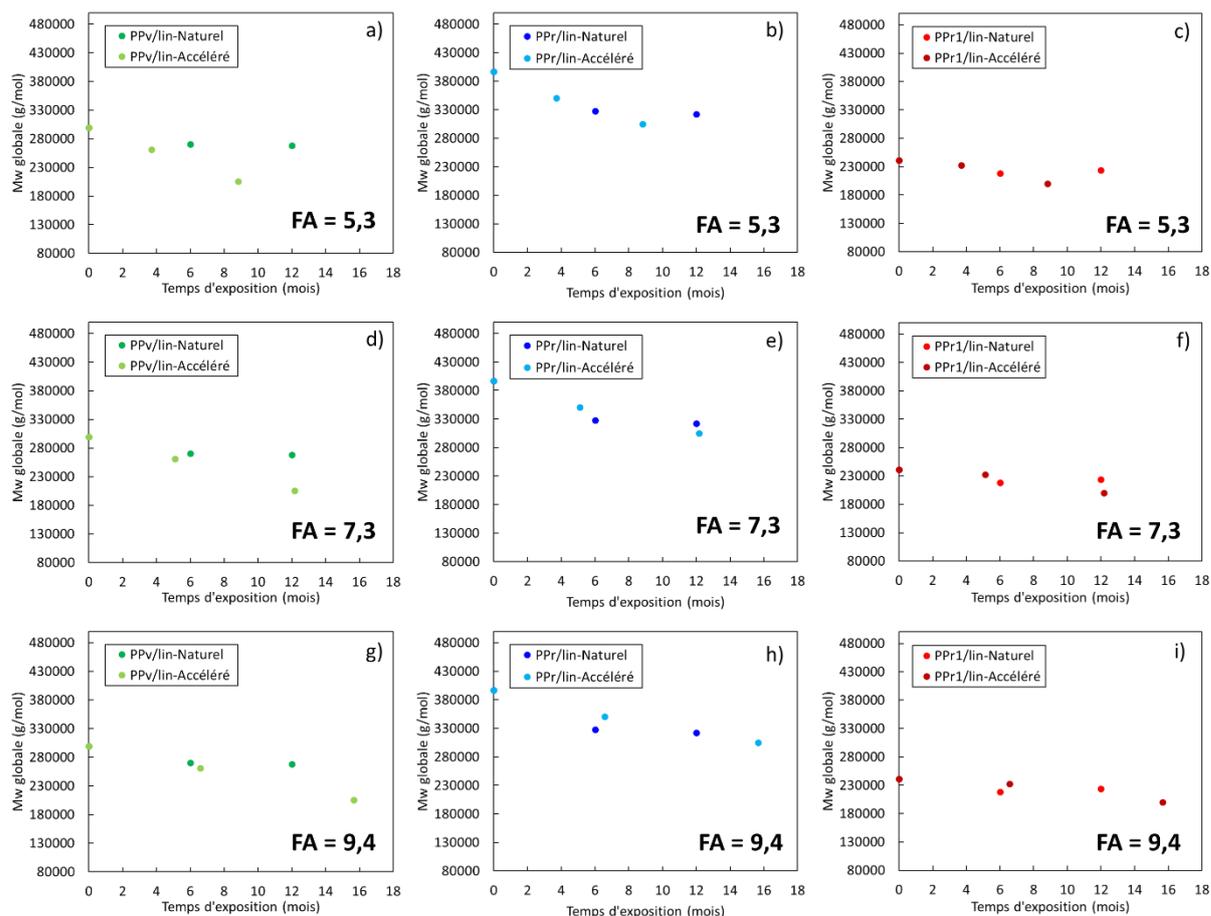


Figure VI. 3 Comparaison entre les résultats en vieillissement naturel et les prévisions basées sur les résultats en vieillissement accéléré pour Mw globale avec FA=5,3 (a,b et c), FA=7,3 (d,e et f), et FA=9,4 (g,h et i)

Les deux Figure VI. 2 et Figure VI. 3 présentent respectivement l'indice carbonyle et Mw globale des trois composites soumis aux vieillissements naturel et accéléré. D'après ces deux figures, les évolutions des indices carbonyles et des masses molaires moyennes des trois composites vieillissent en extérieur et en enceinte climatique sont proches. Cela indique que le vieillissement accéléré semble être représentatif du vieillissement naturel tout en présentant des mécanismes photooxydatifs similaires (Figure VI. 4).

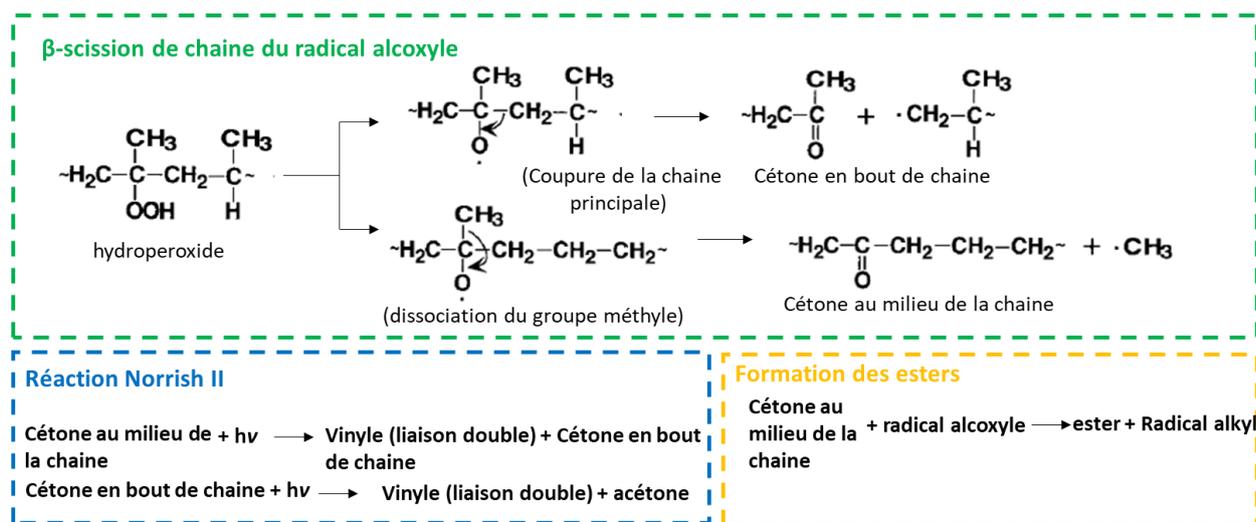


Figure VI. 4 Mécanisme de formation des cétones par  $\beta$ -scission des radicaux alcoyles, formation des vinyles par réaction de Norrish II et formation des esters.

Notons que, d'après Figure VI. 2 et Figure VI. 3, on peut remarquer que de légers écarts apparaissent entre les résultats, qui peuvent provenir de la sélection des paramètres dans l'équation VI.3 tels que  $E_a$  et  $p$ . Néanmoins, nous pouvons noter que les composites à matrice vierge PPv/lin et recyclé PPr1/lin semblent présenter avec les deux vieillissements des indices carbonyles plus proches pour les facteurs d'accélération 5,3 et 7,3, tandis que les composites PPr/lin semblent le montrer pour le facteur 9,4. Pour Mw, le choix de FA appropriée semble être plus compliqué en raison d'un nombre insuffisant de points pour comparer les deux vieillissements. D'après ces résultats, il semble que le facteur d'accélération FA ne soit pas le même pour un matériau donné. Cela peut être attribué à la spécificité des stabilisants de la matrice de polypropylène [159]. En effet, les valeurs du temps d'induction de l'oxydation OIT trouvées à l'état initial pour les composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin sont proches et elles sont respectivement de  $8 \pm 1$  min,  $10 \pm 1$  min et  $12 \pm 2$  min. Au cours des deux vieillissements, la consommation des stabilisants semble être plus rapide pour les composites PPv/lin et PPr1/lin par rapport au composites PPr/lin. Contrairement aux deux autres composites, PPr/lin présente OIT non nul après 6 mois de vieillissement à l'extérieur et après 504 h de vieillissement accéléré. Cela peut donc expliquer la valeur plus élevée du facteur d'accélération des composites à matrice recyclée PPr. Ainsi, FA pourrait dépendre de la stabilité photooxydative de polypropylène. Ainsi, il semble difficile de choisir un facteur d'accélération pour corrélérer le vieillissement naturel et accéléré sur la base de l'indice carbonyle et la masse molaire moyenne.

Afin d'essayer de sélectionner le facteur d'accélération le plus approprié, on peut se demander si la corrélation entre le vieillissement accéléré normalisé et le vieillissement naturel ne peut pas être obtenue en s'appuyant sur les résultats de la morphologie et de l'aspect de surface. En effet, l'exposition des composites aux rayons UV peut provoquer le changement de la couleur

de leur surface qui peut être lié à la dégradation de la lignine des fibres de lin et à l'apparition de microfissures en surface, comme indiqué dans les chapitres précédents [172] [166]. Une telle variation de couleur peut donc indiquer la photodégradation de la surface des composites et peut renseigner sur l'avancement de la photooxydation. À cette fin, nous allons tenter dans ce qui suit de réaliser une comparaison entre les deux vieillissements en se basant sur les résultats du spectrorimétrie. Pour cela, la variation totale de la couleur  $\Delta E$  et le paramètre  $b^*$  dont sa diminution indique un blanchiment de la surface ont été étudiés. Dans ce qui suit, seule la variation de  $\Delta E$  sera présentée car le paramètre  $b^*$  a donné les mêmes résultats mais avec une évolution inverse. Les résultats obtenus de  $\Delta E$  des trois composites soumis aux vieillissements naturel et accéléré sont présentés par la [Figure VI. 5](#).

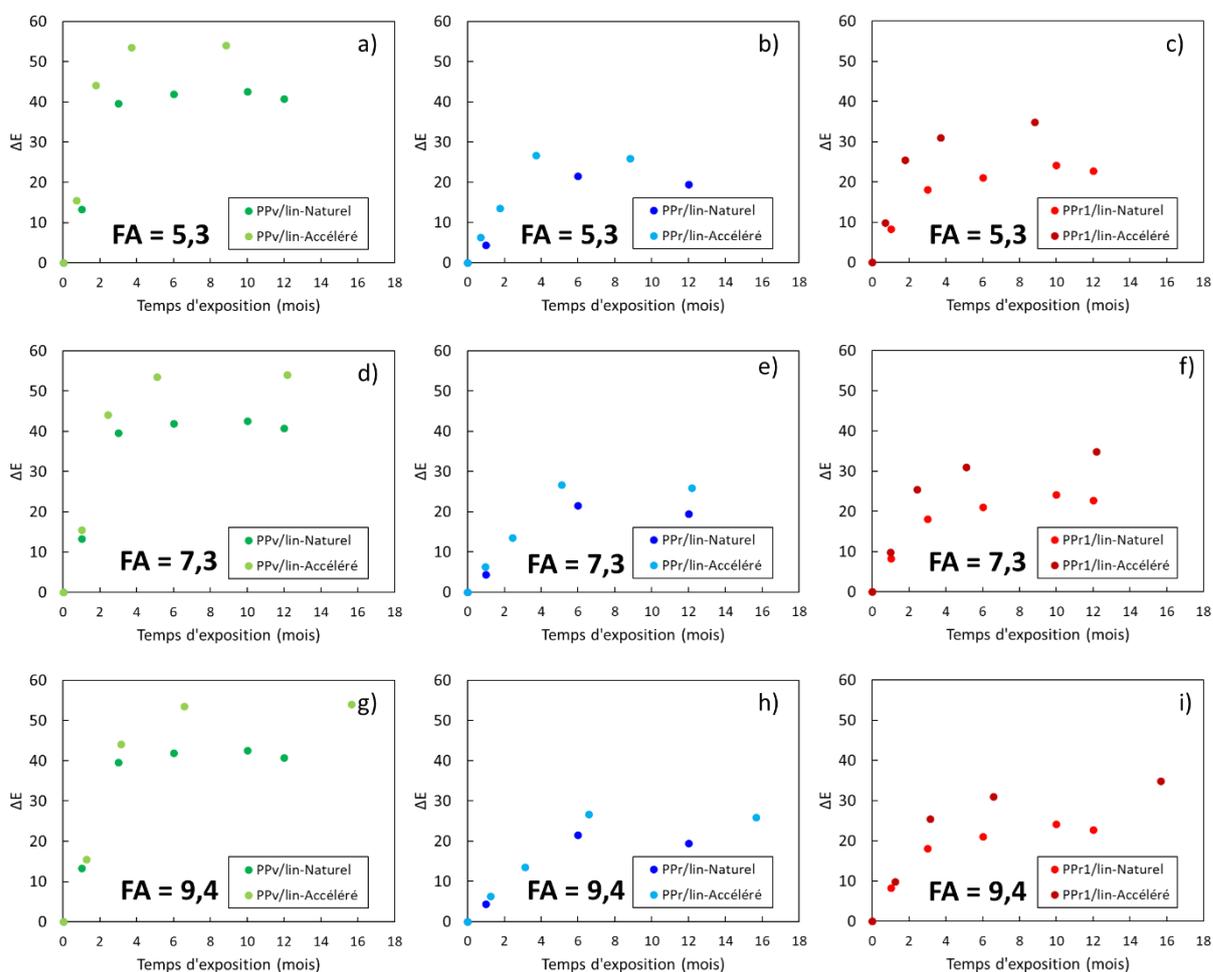


Figure VI. 5 Comparaison entre les résultats en vieillissement naturel et les prévisions basées sur les résultats en vieillissement accéléré pour la variation de couleur totale  $\Delta E$  avec FA=5,3 (a,b et c), FA=7,3 (d,e et f), et FA=9,4 (g,h et i)

D'après cette figure, on peut noter que pour les trois composites et quel que soit le facteur d'accélération, la variation totale de la couleur  $\Delta E$  est plus élevée avec le vieillissement accéléré qu'avec le vieillissement naturel. En effet, d'après les [Figure VI. 5](#) (a, b, c, d, e et f), on peut conclure que le vieillissement accéléré réalisé selon la norme ISO 4892-2, dont la durée est de 1200 heures, semble correspondre à une durée de vieillissement naturel à Nevers de plus d'un an. Les images MEB présentées par [Figure VI. 6](#) et obtenues après 1200 heures de vieillissement accéléré (chapitre IV) et après 12 mois de vieillissement naturel dans la partie ouverte (chapitre V) des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin témoignent de ce même résultat. D'après cette figure, les composites qui ont subi un vieillissement accéléré de 1200 h montrent un état de surface plus dégradé et fissuré que ceux vieillis à l'extérieur pendant 12 mois. Nous pouvons donc déduire que les deux facteurs d'accélération 5,3 et 7,3, qui correspondent respectivement à une exposition à l'extérieur inférieure et égale à un an, ne semblent pas être retenus.

En ce qui concerne FA de valeur 9,4, bien qu'il indique une durée de vieillissement accéléré correspondant à plus d'une année de vieillissement à l'extérieur de Nevers, soit environ 470 jours, il semble qu'il ne puisse pas non plus être retenu. En effet, les variations de couleur obtenues en vieillissement accéléré sont plus importantes qu'en vieillissement naturel pour ce facteur d'accélération ([Figure VI. 5](#) (g, h et i)). Par conséquent, nous pouvons conclure que le facteur d'accélération en question est supérieur à 9,4. De plus, d'après la [Figure VI. 6](#) (d), nous pouvons également déduire que plus le matériau a une masse molaire moyenne élevée, plus le temps pour atteindre la fragilisation est long, puisque la surface des PPr/lin semble présenter un degré de dégradation moins important.

Ainsi, on peut déduire que les trois facteurs d'accélération déterminés ne semblent pas être en mesure de prédire d'une manière approximative le comportement de vieillissement des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin. La méthode de corrélation proposée dans ce travail nous permet donc d'estimer qu'un vieillissement accéléré réalisé selon ISO 4892-2 de durée 1200 heures semble correspondre à une durée de vieillissement extérieur à Nevers de plus de 470 jours (FA > 9,4).

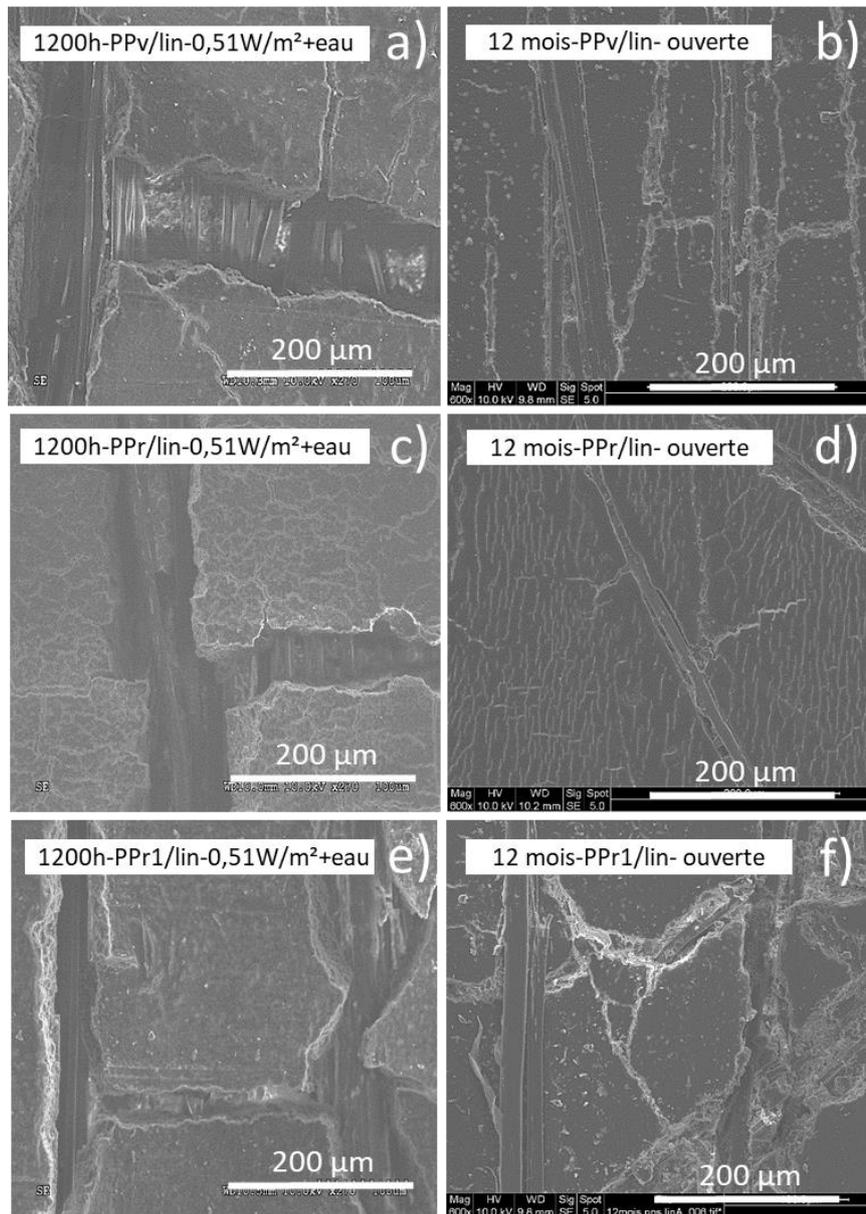


Figure VI. 6 Images MEB de la surface des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin obtenues après 1200 heures de vieillissement accéléré normalisé (a, c et e) et après 12 mois de vieillissement naturel (b,d et f)

Compte tenu des résultats indiqués ci-dessus, nous devons noter que la méthode utilisée pour calculer le facteur d'accélération affecte elle-même le résultat de la corrélation. En effet, les paramètres de vieillissement naturel tels que la température et l'intensité lumineuse utilisés pour la détermination de FA en se basant sur la loi d'Arrhenius sont considérés comme continus avec le temps d'exposition, alors qu'ils varient en fonction de l'heure, du jour et des saisons. De plus, il semble que pour le calcul de ce facteur, l'humidité relative et la pluie ne doivent pas être

négligés si l'on souhaite établir une corrélation fiable entre le vieillissement accéléré et le vieillissement naturel. Il apparaît également que le choix de l'énergie d'activation calculée à partir d'une propriété donnée conditionne ce facteur. Enfin, il est nécessaire de s'assurer que les matériaux vieillis en extérieur et en laboratoire ont subi le même conditionnement pour pouvoir déterminer un facteur d'accélération à partir des propriétés mécaniques. En effet, dans ce travail, les résultats des essais mécaniques de vieillissement naturel n'ont pas été pris en compte en raison d'un conditionnement différent par rapport aux essais mécaniques de vieillissement accéléré. De plus, si un choix de FA a été fait en se basant sur les résultats des propriétés mécaniques obtenues à 60°C, il semble que l'on obtienne un FA proche de 7,3. Cependant, on peut se demander si le conditionnement à 60°C n'a pas généré des phénomènes de dégradation plus importants. Pour cela, il semble plus judicieux d'être dans le même conditionnement avant la réalisation des essais mécaniques. Finalement, en se basant sur les résultats des propriétés moléculaires et macromoléculaire obtenus, nous pouvons déduire que la loi d'Arrhenius semble s'appliquer au vieillissement régi par un mécanisme de dégradation élémentaire, ce qui n'est pas le cas du vieillissement photooxydatif.

### 3 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'établir une corrélation entre le vieillissement accéléré réalisé selon la norme ISO 4892-2 et le vieillissement naturel mis en place à Nerver-France. Dans le cadre de ce travail, une tentative a été réalisée pour déterminer un facteur d'accélération FA pour le vieillissement accéléré par rapport au vieillissement naturel. Tout d'abord, ce facteur a été calculé selon l'équation d'Arrhenius modifiée qui prend en compte les paramètres d'irradiance et de température. Deux valeurs de FA ont été trouvées en raison de la non-linéarité de l'énergie d'activation sur la plage de température étudiée. Un troisième facteur d'accélération a été également déterminé sur la base du bilan énergétique des deux vieillissements naturel et accéléré. Le choix du facteur d'accélération approprié a ensuite été effectué en observant la variation des propriétés physico-chimiques. Dans un premier temps, le choix du FA a été réalisé en se basant sur les évolutions de l'indice carbonyle et de la masse molaire moyenne des deux vieillissements pour les trois composites. Les résultats de l'indice carbonyle obtenus ont montré que la cinétique de vieillissement n'est pas uniforme pour les composites à matrice PP. Les composites à matrice recyclée PPr ont montré un facteur d'accélération plus élevé que les composites PPv/lin et PPr1/lin. Il a été constaté que FA dépend de la stabilité photooxydative de polypropylène. Néanmoins, il a été trouvé que le choix d'un seul facteur n'était pas envisageable en se basant sur l'indice carbonyle et la masse molaire moyenne. Dans un deuxième temps, une corrélation des deux vieillissements a été effectuée en utilisant la variation

totale de couleur et la morphologie de la surface des trois composites. D'après les résultats obtenus, il a ainsi été démontré que pour les trois composites, le vieillissement accéléré réalisé selon la norme ISO 4892-2 de durée 1200 heures semble correspondre à un vieillissement naturel à Nevers de durée supérieure à 470 jours.

Finalement, bien qu'aucun FA n'ait pas pu être déterminé au cours de ce travail, nous avons montré que FA de trois composites est supérieur à 9,4 et qu'il semble être plus élevé pour les composites à matrice PPr. Ainsi, nous ne sommes pas en mesure de déterminer la durabilité des composites car cette étude confirme que l'utilisation de la loi d'Arrhenius nécessite que le vieillissement soit régi par un mécanisme de dégradation élémentaire ce qui n'est pas le cas pour le vieillissement photooxydatif qui entraîne un ensemble de réactions chimiques successives. Il semblerait donc nécessaire de résoudre la constante cinétique de chaque réaction chimique afin de prédire la durée de vie.



## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'apporter une meilleure compréhension du vieillissement photooxydatif des composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin à base d'une matrice de PP vierge ou recyclé. Elle a donc porté sur le potentiel de valorisation de déchets plastiques en utilisant le polypropylène recyclé comme matrice dans les composites et sur l'évaluation de l'effet de ses spécificités. Pour ce faire, des vieillissements accélérés ont été effectués en laboratoire et un vieillissement naturel dans des conditions environnementales réelles a été effectué à Nevers. Pour étudier les conséquences de ces vieillissements sur les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés mécaniques, une étude multi-échelle a été réalisée de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique en passant par les échelles macromoléculaire et microstructurale. De plus, ce travail a permis à mieux comprendre la contribution de facteurs environnementaux tels que les rayonnements UV, l'eau, la température et l'humidité relative dans le mécanisme de vieillissement. Il a également tenté d'établir une corrélation entre les deux types de vieillissement, accéléré et naturel, pour essayer de prédire la durée de vie de ces matériaux.

Dans une première partie, l'impact du rayonnement UV et de son intensité sur le vieillissement photooxydatif des composites unidirectionnels à matrice recyclée PPr/lin et vierge PPv/lin a été étudié. Le vieillissement sous exposition aux rayons UV a entraîné une dégradation uniquement surfacique des composites. Les résultats ont révélé qu'entre 0,51 et 0,70 W/m<sup>2</sup>, les mêmes mécanismes sont mis en jeu, sauf que la cinétique de dégradation est plus rapide lorsque l'intensité du rayonnement UV augmente. La photooxydation de la surface des composites a contribué à la formation de nouveaux produits tels que les carbonyles liés à la photooxydation de la matrice de polypropylène en raison des réactions de la décomposition des radicaux alcoxydes ainsi qu'à la dégradation des fibres de lin et leur apparition à la surface. La formation de ces produits a été mise en évidence par la spectroscopie IRTF et elle s'est traduite par une chute de la masse molaire moyenne en surface mise en évidence par chromatographie d'exclusion stérique. Cette diminution de la masse molaire moyenne a conduit à une augmentation du taux de cristallinité en surface associée au phénomène de chimicristallisation, mise en évidence par la calorimétrie différentielle à balayage. Une différence entre les deux composites a été remarquée. Pour les composites à matrice vierge, la masse molaire a atteint une valeur inférieure à la masse molaire critique entraînant une fragilisation de la surface des composites alors que pour les composites PPr/lin, leur surface a conservé un comportement ductile. Enfin, les essais de traction uniaxiale ont confirmé ces différences entre les deux composites notamment pour les contrainte et déformation à la rupture. Ainsi, la contrainte à

rupture des composites PPv/lin a diminué de l'ordre de 25% avec les deux intensités de rayonnement UV en raison d'une réduction de transmission des charges externes liée à la fragilisation et la fissuration de leur surface. L'augmentation de l'intensité a affecté leur déformation à rupture avec une diminution de l'ordre 33%. Cependant, pour les composites PPr/lin, leur contrainte et leur déformation à rupture montrent une faible variation avec les deux intensités de rayonnement UV.

Après s'être intéressé à l'influence de l'intensité de rayonnement UV, l'impact de la pulvérisation d'eau sur le vieillissement photooxydatif des composites PPv/lin et PPr/lin a été étudié. Pour ce faire, les composites ont été vieillis selon la norme ISO 4892-2 pour une durée de 1200 heures à une irradiance de 0,51W/m<sup>2</sup>. Au cours de ce vieillissement, deux évolutions ont été mises en évidence selon la période de l'exposition entre 0 et 504 h et entre 504 et 1200 h. Pour la première période, les mêmes phénomènes ont été observés pour les vieillissements avec et sans pulvérisation d'eau, sauf que l'ajout de cycles de l'eau a contribué à un lessivage de la surface des composites tout en éliminant les composants hémicelluloses et pectines qui constituent la matrice au sein d'un faisceau de fibres de lin. De plus, l'eau a accéléré la diminution de la masse molaire moyenne pouvant être liée à l'hydrolyse de la matrice photooxydée. Cela a ainsi généré une fragilisation de la surface des deux composites à matrice vierge et recyclé après 504 h d'exposition. En ce qui concerne les propriétés mécaniques en traction, il a été constaté que pour cette première période, c'est-à-dire jusqu'à 504 h d'exposition, la variation de ces propriétés est uniquement due à l'effet de la photooxydation. Pour la deuxième période entre 504 et 1200 h d'exposition, les observations microscopiques ont révélé qu'à 1200 heures d'exposition, les surfaces des deux composites présentent un réseau de fissures larges et profondes attribué au gonflement différentiel entre les fibres de lin et la matrice. De plus, la diminution de la cristallinité également observée pendant cette période a été attribuée à une possible érosion des cristallites en surface due à la photooxydation. Pour cette deuxième période, la diminution significative des propriétés mécaniques en traction a été attribuée non seulement à la photooxydation en raison de surfaces fortement photooxydées devenues fragiles, mais aussi aux effets irréversibles des cycles de pulvérisation d'eau responsables de la décohésion fibre/fibre et fibre/matrice, mis en évidence par les images microscopiques des sections transversales. En comparant les deux composites, il a été trouvé que les composites PPv/lin et PPr/lin ont presque la même variation de rigidité à la fin du vieillissement, tandis que PPr/lin ont présenté une diminution moins importante de la contrainte à rupture. Concernant, les propriétés mécaniques en flexion, les composites PPr/lin ont présenté une meilleure résistance à la flexion que les composites à matrice vierge qui peut s'expliquer par le fait que la surface du composite à matrice recyclé est moins photodégradée.

Pour valider la représentativité de ces vieillissements accélérés, un vieillissement naturel a été réalisé à Nevers pendant une période d'un an. Un support divisé en trois parties a été fabriqué et mis en place pour réaliser également un découplage des facteurs climatiques afin de mieux comprendre la contribution de chacun dans le mécanisme du vieillissement photooxydatif. Les analyses ont révélé que les composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin vieillissent dans la partie sous verre opaque où la pénétration de la lumière solaire était empêchée n'ont subi ni photooxydation, ni thermooxydation. Cela implique que les variations des caractéristiques de surface des composites vieillissent dans les deux autres parties ouvertes et sous verre étaient liées à la photooxydation. Pour les composites vieillissent sous verre, pendant les 6 premiers mois de vieillissement, leurs surfaces ont montré la formation de carbonyles et vinyles, la prédominance de coupures de chaînes ainsi que la formation d'un réseau de fissures avec l'apparition de fibres de lin en surface, c'est-à-dire un comportement similaire au vieillissement accéléré. À 6 mois d'exposition, les composites PPv/lin et PPr1/lin ont montré une fragilisation de leur surface. Il a également été montré qu'après cette durée d'exposition, la photooxydation a été ralentie en raison d'une baisse significative de l'énergie solaire. En ce qui concerne les composites vieillissent dans la partie ouverte, les mécanismes photooxydatifs semblent similaires à ceux vieillissent sous verre. Cependant, l'état de dégradation de leur surface est plus important en raison d'une accélération de la dégradation probablement liée à l'absorption plus importante d'eau qui entraîne des contraintes supplémentaires liées au gonflement des fibres. Les essais de traction réalisés après le prélèvement des éprouvettes de l'extérieur ont permis de montrer que, pour les trois parties du support, les modules de traction et la déformation à rupture semblent être principalement gouvernés par la plastification des fibres de lin liée à l'absorption d'eau pendant les 10 premiers mois de vieillissement naturel. À 12 mois, la récupération partielle de ces propriétés pour les composites des parties sous verre et verre opaque est attribuée à la réversibilité de la plastification en raison de la diminution de l'humidité relative. En revanche, pour la partie ouverte, en plus de cette réversibilité s'ajoute des effets irréversibles liés aux endommagements au sein des composites tels que le gonflement différentiel des fibres et les décohésions fibres/matrice. Les essais de traction ont également indiqué une faible augmentation de la contrainte à rupture des composites vieillissent dans la partie sous verre opaque liée à une meilleure adhésion interfaciale fibre/matrice due au gonflement des fibres. Pour la partie sous verre, la diminution de cette contrainte a été attribuée à la surface fragile et fissurée des composites en raison d'une diminution du transfert de charge externe. Toutefois, pour la partie ouverte, comme pour le vieillissement accéléré avec pulvérisation d'eau, la diminution la plus importante de la contrainte à rupture peut être attribuée aux effets irréversibles de la photooxydation et aux endommagements au sein du composite liés à la décohésion fibre/matrice. Ces résultats ont été confirmés par les tests effectués sur les éprouvettes de traction séchées à 60°C pendant deux jours, mais qui semblent en outre générer des phénomènes

de dégradation supplémentaires. En comparant les trois composites, il apparaît que ce vieillissement naturel a moins affecté les propriétés des composites à matrice recyclée PPr/lin.

Pour répondre à la question de l'impact de l'utilisation d'une matrice recyclée, il semble donc que, le polypropylène recyclé, s'il est bien choisi, peut être utilisé comme matrice dans les composites à fibres naturelles pour des applications extérieures. D'après cette étude, les composites à matrice recyclée PPr sont moins sensibles à la photooxydation que les composites à matrice vierge PPv et recyclé PPr1. Ainsi, la matrice recyclée choisie doit de préférence provenir de gisements homogènes. Elle doit également avoir une masse molaire moyenne éloignée de la masse molaire critique ainsi que des propriétés mécaniques suffisantes tout en présentant un comportement ductile.

Finalement, une tentative a été réalisée pour corréler le vieillissement accéléré au vieillissement naturel en déterminant un facteur d'accélération. Il a été constaté que la corrélation basée sur l'observation de l'indice carbonyle présentait un facteur d'accélération relativement faible, alors que dans le cas de l'observation des échelles macroscopiques telles que la couleur et la morphologie, ce facteur est supérieur à 9,4. Ainsi, le vieillissement accéléré a généré un vieillissement plus important que le vieillissement naturel et pourrait donc représenter un vieillissement supérieur à 1 an à Nevers. Par conséquent, l'utilisation de la loi d'Arrhenius confirme que le vieillissement doit être régi par un mécanisme de dégradation élémentaire, ce qui n'est pas le cas pour le vieillissement photooxydatif qui entraîne un ensemble de réactions chimiques successives. Bien que des évolutions similaires notamment des propriétés physico-chimiques aient été observées pour les deux vieillissements indiquant les mêmes mécanismes de dégradation, nous ne sommes pas aujourd'hui en mesure de donner un facteur d'accélération.

Ce travail ouvre un certain nombre de perspectives qui pourraient faire l'objet d'études futures :

Dans le cadre du vieillissement naturel, la photooxydation ne s'est produite que pendant les 6 premiers mois de l'année et l'humidité relative a augmenté au cours des 10 premiers mois, puis a diminué. Ainsi, il serait intéressant de poursuivre le vieillissement naturel pour une durée d'exposition supérieure à un an afin d'obtenir des cycles plus répétitifs.

En ce qui concerne la corrélation entre les deux vieillissements naturel et accéléré, nous n'avons pas été en mesure de déterminer un facteur d'accélération. Pour cela, il serait intéressant d'établir cette corrélation à partir de l'outil statistique d'analyse en composantes principales (ACP). Cette méthode est utile lorsqu'on étudie un nombre important de variables quantitatives. Elle permet de comprendre la structure d'un nuage de données et de déterminer les relations sur l'ensemble des variables considérées. Elle consiste à projeter l'ensemble de données d'un espace multidimensionnel sur un espace bidimensionnel. Une fois la corrélation établie, la

prédiction de la durée de vie des matériaux composites peut être estimée en fonction du paramètre de dimensionnement choisi et du critère de fin de vie.

De plus, il apparaît intéressant de transposer l'étude du vieillissement de l'échelle du matériau à l'échelle de la structure. En effet, les matériaux utilisés dans les structures présentent des formes plus complexes et peuvent contenir des éléments assemblés. Il sera donc intéressant d'étudier le vieillissement des assemblages qui constituent des parties vulnérables de la structure afin d'apporter une meilleure compréhension scientifique de sa durabilité dans des conditions de service réelles. En outre, les matériaux et les structures du mobilier urbain mis en service peuvent être soumis à des conditions de vieillissements plus complexes que celles considérées dans ce travail. Il serait donc intéressant d'envisager d'étudier d'autres vieillissements comme la biodégradation due au développement de micro-organismes, le comportement au gel/dégel et le comportement mécanique en fatigue et en chocs.

Enfin, dans une perspective d'économie durable, il sera indispensable d'alimenter l'analyse du cycle de vie de ce type de matériaux et de réfléchir à des techniques de recyclage industrialisables.



## Références

- [1] M. Carus *et al.*, « Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC): European and Global Markets 2012 and Future Trends in Automotive and Construction », nova-Institut GmbH, juin 2015. doi: 10.52548/THSZ9515.
- [2] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, et M. Sain, « Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites: Progress Report on Natural Fiber Composites », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 299, n° 1, p. 9-26, janv. 2014, doi: 10.1002/mame.201300008.
- [3] C. Calais, « Le lin d'hier à aujourd'hui », 2016. <https://www.jardinsdefrance.org/le-lin-dhier-a-aujourd'hui/>
- [4] C. Baley, M. Lan, A. Bourmaud, et A. Le Duigou, « Compressive and tensile behaviour of unidirectional composites reinforced by natural fibres: Influence of fibres (flax and jute), matrix and fibre volume fraction », *Mater. Today Commun.*, vol. 16, p. 300-306, sept. 2018, doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.07.003.
- [5] A. K. Bledzki, H.-P. Fink, et K. Specht, « Unidirectional hemp and flax EP- and PP-composites: Influence of defined fiber treatments », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, n° 5, p. 2150-2156, sept. 2004, doi: 10.1002/app.20712.
- [6] K. Van de Velde et P. Kiekens, « Effect of material and process parameters on the mechanical properties of unidirectional and multidirectional flax/polypropylene composites », *Compos. Struct.*, vol. 62, n° 3-4, p. 443-448, janv. 2003, doi: 10.1016/j.compstruct.2003.09.018.
- [7] R. Geyer, J. R. Jambeck, et K. L. Law, « Production, use, and fate of all plastics ever made », *Sci. Adv.*, vol. 3, n° 7, p. e1700782, juill. 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- [8] M. D. H. Beg et K. L. Pickering, « Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, n° 10, p. 1939-1946, oct. 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.012.
- [9] C. Badji, J. Beigbeder, H. Garay, A. Bergeret, J.-C. Bénézet, et V. Desauziers, « Correlation between artificial and natural weathering of hemp fibers reinforced polypropylene biocomposites », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 148, p. 117-131, févr. 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.002.
- [10] D. Scida *et al.*, « Hygrothermal/UV Aging Effect on Visual Aspect and Mechanical Properties of Non-Woven Natural-Fiber Composites », *J. Renew. Mater.*, vol. 7, n° 9, p. 865-875, 2019, doi: 10.32604/jrm.2019.06609.
- [11] Grand View Research, Inc., *Natural Fiber Composites (NFC) Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material, By Matrix, By Technology, By Application, And Segment Forecasts, 2018 - 2024*. 2018.
- [12] P. Saha, S. Chowdhury, D. Roy, B. Adhikari, J. K. Kim, et S. Thomas, « A brief review on the chemical modifications of lignocellulosic fibers for durable engineering composites », *Polym. Bull.*, vol. 73, n° 2, p. 587-620, févr. 2016, doi: 10.1007/s00289-015-1489-y.
- [13] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, et W. Karunasena, « A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres », *Mater. Des.*, vol. 47, p. 424-442, mai 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2012.11.025.
- [14] N. Dujardin, « Un matériau biosource de choix: les fibres naturelles. caractérisations et applications », 25èmes Journées Scientifiques de l'Environnement, p. 12, 2014.

- [15] *Flax and hemp fibres: a natural solution for the composite industry*, Jec composites. 2012.
- [16] M. MIDANI, « Natural fiber composites: What's holding them back? », 2019. <https://www.compositesworld.com/articles/natural-fiber-composites-whats-holding-them-back>
- [17] A. Bourmaud et C. Baley, « Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, n° 9, p. 1488-1494, sept. 2010, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.022.
- [18] L. Yan, N. Chouw, et K. Jayaraman, « Flax fibre and its composites – A review », *Compos. Part B Eng.*, vol. 56, p. 296-317, janv. 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.08.014.
- [19] C. Baley et A. Bourmaud, « Average tensile properties of French elementary flax fibers », *Mater. Lett.*, vol. 122, p. 159-161, mai 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.02.030.
- [20] « Petite histoire du mobilier urbain », 7 mai 2012. <https://blog.decllic.fr/petite-histoire-du-mobilier-urbain/>
- [21] « Choix des matériaux pour le mobilier urbain ». Direction départementale de l'équipement Tarn.
- [22] « Mecelec Composites designs flax fibre roofs for 550 Morris columns », 4 février 2020. <http://www.jeccomposites.com/knowledge/international-composites-news/mecelec-composites-designs-flax-fibre-roofs-550-morris>
- [23] H. Dahy, « Natural Fibre-Reinforced Polymer Composites (NFRP) Fabricated from Lignocellulosic Fibres for Future Sustainable Architectural Applications, Case Studies: Segmented-Shell Construction, Acoustic Panels, and Furniture », *Sensors*, vol. 19, n° 3, p. 738, févr. 2019, doi: 10.3390/s19030738.
- [24] H. Dahy, J. Petrs, D. H. Bos, P. Baszynski, et P. M. Teuffel, « BioMat Pavilion 2018: Development, Fabrication and Erection of a Double Curved Segmented Shell from Biocomposite Elements », p. 11, 2019.
- [25] Ryszard M. Kozłowski and Maria Mackiewicz-Talarczyk, *Handbook of Natural Fibres (Second Edition)*, Woodhead Publishing Series in Textiles. 2020.
- [26] M. Antoine, « La seule filature de lin française se trouve en Alsace », 30 janvier 2020. <http://www.leparisien.fr/economie/la-seule-filature-de-lin-francaise-se-trouve-en-alsace-30-01-2020-8248455.php>
- [27] C. Gauberti, « La Normandie leader mondial de la production de lin : on vous explique tout », 24 avril 2019. <https://france3-regions.francetvinfo.fr/normandie/orne/pays-ouche/normandie-leader-mondial-production-lin-on-vous-explique-1651200.html>
- [28] J. Mussig, *Industrial Applications of Natural Fibres*, John Wiley&Sons. UK, 2010.
- [29] K. Charlet, J. P. Jernot, S. Eve, M. Gomina, et J. Bréard, « Multi-scale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils », *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, n° 1, p. 54-61, août 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.04.022.
- [30] C. Baley, « Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites », p. 25, 2013.
- [31] C. Baley, « Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, n° 7, p. 939-948, juill. 2002, doi: 10.1016/S1359-835X(02)00040-4.
- [32] H. L. Bos, « Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites », p. 10.
- [33] C. Baley, A. Le Duigou, A. Bourmaud, et P. Davies, « Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, n° 8, p. 1226-1233, août 2012, doi: 10.1016/j.compositesa.2012.03.005.

- [34] C. Morvan, C. Andème-Onzighi, R. Girault, D. S. Himmelsbach, A. Driouich, et D. E. Akin, « Building flax fibres: more than one brick in the walls », *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 41, n° 11-12, p. 935-944, nov. 2003, doi: 10.1016/j.plaphy.2003.07.001.
- [35] Y. Li et B. Xue, « Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 126, p. 144-158, avr. 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.004.
- [36] D. B. Dittenber et H. V. S. GangaRao, « Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, n° 8, p. 1419-1429, août 2012, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.11.019.
- [37] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, et M. Sain, « Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010 », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, n° 11, p. 1552-1596, nov. 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.
- [38] V. K. Thakur et M. K. Thakur, « Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites », *Carbohydr. Polym.*, vol. 109, p. 102-117, août 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.03.039.
- [39] H. Lennholm, T. Larsson, et T. Iversen, « Determination of cellulose I a and I. in lignocellulosic materials », *Carbohydr. Res.*, p. 13, 1994.
- [40] T. A. Gorshkova *et al.*, « Cell-Wall Polysaccharides of Developing Flax Plants », *Plant Physiol.*, vol. 110, n° 3, p. 721-729, mars 1996, doi: 10.1104/pp.110.3.721.
- [41] I. Sakurada, Y. Nukushina, et T. Ito, « Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers », *J. Polym. Sci.*, vol. 57, n° 165, p. 651-660, mars 1962, doi: 10.1002/pol.1962.1205716551.
- [42] W. J. Cousins, « Young's modulus of hemicellulose as related to moisture content », *Wood Sci. Technol.*, vol. 12, n° 3, p. 161-167, 1978, doi: 10.1007/BF00372862.
- [43] R. Gadioli, J. A. Morais, W. R. Waldman, et M.-A. De Paoli, « The role of lignin in polypropylene composites with semi-bleached cellulose fibers: Mechanical properties and its activity as antioxidant », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 108, p. 23-34, oct. 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.005.
- [44] G. Marques, J. Rencoret, A. Gutiérrez, et J. C. del Río, « Evaluation of the Chemical Composition of Different Non-Woody Plant Fibers Used for Pulp and Paper Manufacturing », *Open Agric. J.*, vol. 4, n° 1, p. 93-101, déc. 2010, doi: 10.2174/1874331501004010093.
- [45] V. Keryvin, M. Lan, A. Bourmaud, T. Parenteau, L. Charleux, et C. Baley, « Analysis of flax fibres viscoelastic behaviour at micro and nano scales », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 68, p. 219-225, janv. 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.10.006.
- [46] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, et T. M. Le, « A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, p. 98-112, avr. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- [47] K. Charlet, S. Eve, J. P. Jernot, M. Gomina, et J. Breard, « Tensile deformation of a flax fiber », *Procedia Eng.*, vol. 1, n° 1, p. 233-236, juill. 2009, doi: 10.1016/j.proeng.2009.06.055.
- [48] V. Placet, O. Cissé, et M. Lamine Boubakar, « Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 56, p. 319-327, janv. 2014, doi: 10.1016/j.compositesa.2012.11.019.
- [49] N. Rudolph, R. Kiesel, et C. Aumnate, *Understanding Plastics Recycling*, Hanser Publishers, Munich. 2017.
- [50] C. G'sell et A. Dahoun, « Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 175, n° 1-2, p. 183-199, févr. 1994, doi: 10.1016/0921-5093(94)91058-8.

- [51] C. Maier et T. Calafut, *Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook*, William Andrew. 1998.
- [52] C. Jourdan, « Spectroscopie mecanique et alliages heterophases de polymeres: application a l'etude de systemes a base polypropylene », INSA, Lyon, 1987.
- [53] I. H. Craig, J. R. White, et P. C. Kin, « Crystallization and chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene », *Polymer*, vol. 46, n° 2, p. 505-512, janv. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2004.11.019.
- [54] J. Aurrekoetxea, M. A. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa, et M. L. Maspocho, « Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene », p. 7.
- [55] L. Incarnato, P. Scarfato, et D. Acierno, « Rheological and mechanical properties of recycled polypropylene », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 39, n° 4, p. 749-755, avr. 1999, doi: 10.1002/pen.11463.
- [56] C. Spicker, N. Rudolph, I. Kühnert, et C. Aumnate, « The use of rheological behavior to monitor the processing and service life properties of recycled polypropylene », *Food Packag. Shelf Life*, vol. 19, p. 174-183, mars 2019, doi: 10.1016/j.fpsl.2019.01.002.
- [57] S. Ghahri, S. K. Najafi, B. Mohebbi, et M. Tajvidi, « Impact strength improvement of wood flour-recycled polypropylene composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, n° 2, p. 1074-1080, avr. 2012, doi: 10.1002/app.34015.
- [58] S. K. Najafi, M. Mostafazadeh-Marznaki, M. Chaharmahali, et M. Tajvidi, « Effect of Thermomechanical Degradation of Polypropylene on Mechanical Properties of Wood-Polypropylene Composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 43, n° 22, p. 2543-2554, oct. 2009, doi: 10.1177/0021998309345349.
- [59] D. Fabrice, « Mécanismes de déformation dans les polymères semi-cristallins », p. 11.
- [60] Y. Yi Zhang, P.-Y. Ben Jar, S. Xue, et L. Li, « Quantification of strain-induced damage in semi-crystalline polymers: a review », *28 August 2018*.
- [61] F. Bédoui, J. Diani, et G. Régner, « Relationship between microstructure and elastic properties of semi-crystalline polymers », p. 16.
- [62] D. U. Shah, « Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review », *J. Mater. Sci.*, vol. 48, n° 18, p. 6083-6107, sept. 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7458-7.
- [63] P. M. Giuliani, O. Giannini, et R. Panciroli, « Characterizing flax fiber reinforced bio-composites under monotonic and cyclic tensile loading », *Compos. Struct.*, vol. 280, p. 114803, janv. 2022, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.114803.
- [64] K. V. de Velde et E. Baetens, « Thermal and Mechanical Properties of Flax Fibres as Potential Composite Reinforcement », p. 8.
- [65] A. Thuault, S. Eve, D. Blond, J. Bréard, et M. Gomina, « Effects of the hygrothermal environment on the mechanical properties of flax fibres », *J. Compos. Mater.*, vol. 48, n° 14, p. 1699-1707, juin 2014, doi: 10.1177/0021998313490217.
- [66] A. Arbelaiz, B. Fernández, J. A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, et I. Mondragon, « Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, n° 10, p. 1582-1592, août 2005, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.01.008.
- [67] A. Retegi, A. Arbelaiz, P. Alvarez, R. Llano-Ponte, J. Labidi, et I. Mondragon, « Effects of hygrothermal ageing on mechanical properties of flax pulps and their polypropylene matrix composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, n° 4, p. 3438-3445, nov. 2006, doi: 10.1002/app.24331.
- [68] M. Ghasemzadeh-Barvarz, C. Duchesne, et D. Rodrigue, « Mechanical, water absorption, and aging properties of polypropylene/flax/glass fiber hybrid composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 49, n° 30, p. 3781-3798, déc. 2015, doi: 10.1177/0021998314568576.

- [69] J. Moothoo, S. Allaoui, P. Ouagne, D. Soulat, et B. Guillemot, « Effect of uptake behaviour on tensile properties of flax fibre reinforced composites », p. 9, 2012.
- [70] A. Stamboulis, C. A. Baillie, S. K. Garkhail, et T. Peijs, « Environmental Durability of Flax Fibres and their Composites based on Polypropylene Matrix », p. 22.
- [71] Z. El Hachem, A. Céline, G. Challita, M.-J. Moya, et S. Fréour, « Hygroscopic multi-scale behavior of polypropylene matrix reinforced with flax fibers », *Ind. Crops Prod.*, vol. 140, p. 111634, nov. 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111634.
- [72] A. le Duigou, J. Merotte, A. Bourmaud, P. Davies, K. Belhouli, et C. Baley, « Hygroscopic expansion: A key point to describe natural fibre/polymer matrix interface bond strength », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 151, p. 228-233, oct. 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2017.08.028.
- [73] N. Z. M. Zuhudi, M. Minhat, M. H. Shamsuddin, M. D. Isa, et N. M. Nur, « Optimum processing parameters for the fabrication of twill flax fabric-reinforced polypropylene (PP) composites », présenté à ADVANCED MATERIALS FOR SUSTAINABILITY AND GROWTH: Proceedings of the 3rd Advanced Materials Conference 2016 (3rd AMC 2016), Langkawi, Malaysia, 2017, p. 030002. doi: 10.1063/1.5010467.
- [74] P. Dumont, F. Martoia, L. Orgéas, et T. Budtova, « Mise en oeuvre des composites à fibres lignocellulosiques », *Book Compos. Polymères Fibres Lignocellul. - Propr. Transform. Caractér. Chapter 5 Publ. Lavoisier Hermes Ed. Fr. Berzin Pp160-201*, 2017.
- [75] H. L. Bos, *The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials*. Eindhoven: University Press, 2004.
- [76] F. Destaing, « Contribution à l'étude du comportement mécanique de matériaux composites biosourcés lin/ PA11 élaborés », Thèse de doctorat, Université de Caen, 2012.
- [77] L. Medina, R. Schledjewski, et A. K. Schlarb, « Process related mechanical properties of press molded natural fiber reinforced polymers », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, n° 9, p. 1404-1411, juill. 2009, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.09.017.
- [78] M. Miao et M. Shan, « Highly aligned flax/polypropylene nonwoven preforms for thermoplastic composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, n° 15, p. 1713-1718, oct. 2011, doi: 10.1016/j.compscitech.2011.08.001.
- [79] V. Placet, « Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, n° 8, p. 1111-1118, août 2009, doi: 10.1016/j.compositesa.2009.04.031.
- [80] J. L. Thomason et G. E. Schoolenberg, « An investigation of glass fibre/polypropylene interface strength and its effect on composite properties », *Composites*, vol. 25, n° 3, p. 197-203, mars 1994, doi: 10.1016/0010-4361(94)90017-5.
- [81] N. E. Zafeiropoulos, C. A. Baillie, et F. L. Matthews, « A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, n° 3-4, p. 525-543, mars 2001, doi: 10.1016/S1359-835X(00)00058-0.
- [82] S. Garkhail, B. Wieland, J. George, N. Soykeabkaew, et T. Peijs, « Transcrystallisation in PP/flax composites and its effect on interfacial and mechanical properties », *J. Mater. Sci.*, vol. 44, n° 2, p. 510-519, janv. 2009, doi: 10.1007/s10853-008-3089-9.
- [83] R. Malkapuram, V. Kumar, et Yuvraj Singh Negi, « Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites », *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 28, n° 10, p. 1169-1189, mai 2009, doi: 10.1177/0731684407087759.
- [84] A. Arbelaz, B. Fernández, G. Cantero, R. Llano-Ponte, A. Valea, et I. Mondragon, « Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, n° 12, p. 1637-1644, déc. 2005, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.03.021.

- [85] M. J. A. Van Den Oever et H. L. Bos, « Critical Fibre Length and Apparent Interfacial Shear Strength of Single Flax Fibre Polypropylene Composites », *Adv. Compos. Lett.*, vol. 7, n° 3, p. 096369359800700, mai 1998, doi: 10.1177/096369359800700303.
- [86] A. Awal, G. Cescutti, S. B. Ghosh, et J. Müssig, « Interfacial studies of natural fibre/polypropylene composites using single fibre fragmentation test (SFFT) », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, n° 1, p. 50-56, janv. 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.10.007.
- [87] A. Retegi, A. Arbelaiz, P. Alvarez, R. Llano-Ponte, J. Labidi, et I. Mondragon, « Effects of hygrothermal ageing on mechanical properties of flax pulps and their polypropylene matrix composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, n° 4, p. 3438-3445, nov. 2006, doi: 10.1002/app.24331.
- [88] C. Baley *et al.*, « Flax/PP manufacture by automated fibre placement (AFP) », *Mater. Des.*, vol. 94, p. 207-213, mars 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.01.011.
- [89] J. Andersons, J. Modniks, et E. Spārniņš, « Modeling the nonlinear deformation of flax-fiber-reinforced polymer matrix laminates in active loading », *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 34, n° 3, p. 248-256, févr. 2015, doi: 10.1177/0731684414568043.
- [90] A. Moudood, W. Hall, A. Öchsner, H. Li, A. Rahman, et G. Francucci, « Effect of Moisture in Flax Fibres on the Quality of their Composites », *J. Nat. Fibers*, vol. 16, n° 2, p. 209-224, févr. 2019, doi: 10.1080/15440478.2017.1414651.
- [91] G. Coroller *et al.*, « Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 51, p. 62-70, août 2013, doi: 10.1016/j.compositesa.2013.03.018.
- [92] K. Charlet et A. Beakou, « Interfaces within flax fibre bundle: Experimental characterization and numerical modelling », *J. Compos. Mater.*, vol. 48, n° 26, p. 3263-3269, nov. 2014, doi: 10.1177/0021998313508871.
- [93] M. Rask, B. Madsen, B. F. Sørensen, J. L. Fife, K. Martyniuk, et E. M. Lauridsen, « In situ observations of microscale damage evolution in unidirectional natural fibre composites », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, n° 10, p. 1639-1649, oct. 2012, doi: 10.1016/j.compositesa.2012.02.007.
- [94] J. Merotte *et al.*, « Flax and hemp nonwoven composites: The contribution of interfacial bonding to improving tensile properties », *Polym. Test.*, vol. 66, p. 303-311, avr. 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.01.019.
- [95] B. Madsen et H. Lilholt, « Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites—an evaluation of the influence of porosity », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, n° 9, p. 1265-1272, juill. 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00097-6.
- [96] C. Gourier, A. Bourmaud, A. Le Duigou, et C. Baley, « Influence of PA11 and PP thermoplastic polymers on recycling stability of unidirectional flax fibre reinforced biocomposites », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 136, p. 1-9, févr. 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.003.
- [97] K. van de Velde et P. Kiekens, « Influence of Fiber Surface Characteristics on the Flax/Polypropylene Interface », *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 14, n° 3, p. 244-260, mai 2001, doi: 10.1106/13PW-MYJU-8HCJ-B1T1.
- [98] C. Baley, Y. Perrot, F. Busnel, H. Guezenoc, et P. Davies, « Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres », *Mater. Lett.*, vol. 60, n° 24, p. 2984-2987, oct. 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2006.02.028.
- [99] S. K. Najafi, E. Hamidinia, et M. Tajvidi, « Mechanical properties of composites from sawdust and recycled plastics », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, n° 5, p. 3641-3645, juin 2006, doi: 10.1002/app.23159.
- [100] B. Fayolle et J. Verdu, « Vieillissement physique des matériaux polymères », p. 22, 2005.

- [101] B. Mortaigne, « Vieillissement des composites - Mécanismes et méthodologie d'étude », p. 24, 2005.
- [102] A. le Duigou, J. Merotte, A. Bourmaud, P. Davies, K. Belhouli, et C. Baley, « Hygroscopic expansion: A key point to describe natural fibre/polymer matrix interface bond strength », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 151, p. 228-233, oct. 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2017.08.028.
- [103] L. Nuez *et al.*, « Exploring the effect of relative humidity on dynamic evolution of flax fibre's microfibril angle through in situ tensile tests under synchrotron X-ray diffraction », *Ind. Crops Prod.*, vol. 188, p. 115592, nov. 2022, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.115592.
- [104] C. Baley, C. Morvan, et Y. Grohens, « Influence of the Absorbed Water on the Tensile Strength of Flax Fibers », *Macromol. Symp.*, vol. 222, n° 1, p. 195-202, mars 2005, doi: 10.1002/masy.200550425.
- [105] A. Moudood, A. Rahman, A. Öchsner, M. Islam, et G. Francucci, « Flax fiber and its composites: An overview of water and moisture absorption impact on their performance », *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 38, n° 7, p. 323-339, avr. 2019, doi: 10.1177/0731684418818893.
- [106] A. Le Duigou, V. Keryvin, J. Beaugrand, M. Pernes, F. Scarpa, et M. Castro, « Humidity responsive actuation of bioinspired hygromorph biocomposites (HBC) for adaptive structures », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 116, p. 36-45, janv. 2019, doi: 10.1016/j.compositesa.2018.10.018.
- [107] M. Péron, A. Céline, F. Jacquemin, et A. Le Duigou, « Hygroscopic stresses in asymmetric biocomposite laminates submitted to various relative humidity conditions », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 134, p. 105896, juill. 2020, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.105896.
- [108] A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, et P. Casari, « Characterization and modeling of the moisture diffusion behavior of natural fibers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, n° 1, p. 297-306, oct. 2013, doi: 10.1002/app.39148.
- [109] A. Moudood, A. Rahman, A. Öchsner, M. Islam, et G. Francucci, « Flax fiber and its composites: An overview of water and moisture absorption impact on their performance », *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 38, n° 7, p. 323-339, avr. 2019, doi: 10.1177/0731684418818893.
- [110] T. Cadu, L. Van Schoors, O. Sicot, S. Moscardelli, L. Divet, et S. Fontaine, « Cyclic hygrothermal ageing of flax fibers' bundles and unidirectional flax/epoxy composite. Are bio-based reinforced composites so sensitive? », *Ind. Crops Prod.*, vol. 141, p. 111730, déc. 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111730.
- [111] G. C. Davies et D. M. Bruce, « Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibers », *Text. Res. J.*, vol. 68, n° 9, p. 623-629, sept. 1998, doi: 10.1177/004051759806800901.
- [112] M. C. Symington, W. M. Banks, O. D. West, et R. A. Pethrick, « Tensile Testing of Cellulose Based Natural Fibers for Structural Composite Applications », *J. Compos. Mater.*, vol. 43, n° 9, p. 1083-1108, mai 2009, doi: 10.1177/0021998308097740.
- [113] S. Réquillé, A. Le Duigou, A. Bourmaud, et C. Baley, « Deeper insights into the moisture-induced hygroscopic and mechanical properties of hemp reinforced biocomposites », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 123, p. 278-285, août 2019, doi: 10.1016/j.compositesa.2019.05.006.
- [114] V. Gager, A. Le Duigou, A. Bourmaud, F. Pierre, K. Behlouli, et C. Baley, « Understanding the effect of moisture variation on the hygromechanical properties of porosity-controlled nonwoven biocomposites », *Polym. Test.*, vol. 78, p. 105944, sept. 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.105944.

- [115] E. Richaud et J. Verdu, « Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation », p. 21, 2011.
- [116] D. J. Carlsson et D. M. Wiles, « The Photooxidative Degradation of Polypropylene. Part I. Photooxidation and Photoinitiation Processes », *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 14, n° 1, p. 65-106, janv. 1976, doi: 10.1080/15321797608076113.
- [117] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, et X. Colin, « A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 296, p. 48-65, janv. 2015, doi: 10.1016/j.jphotochem.2014.08.015.
- [118] S. Commereuc, D. Vaillant, J. L. Philippart, J. Lacoste, J. Lemaire, et D. J. Carlsson, « Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 57, n° 2, p. 175-182, août 1997, doi: 10.1016/S0141-3910(96)00183-8.
- [119] S. Girois, L. Audouin, P. Delprat, et J. Verdu, « Weight loss mechanism in the photooxidation of polypropylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 51, n° 2, p. 133-141, févr. 1996, doi: 10.1016/0141-3910(95)00167-0.
- [120] F. Tüdös et M. Iring, « Polyolefine oxidation: Rates and products », *Acta Polym.*, vol. 39, n° 12, p. 19-26, janv. 1988, doi: 10.1002/actp.1988.010390105.
- [121] J. F. Rabek, *Polymer Photodegradation Mechanisms and experimental methods*, springer-science+business media, B.V. Polymer Research Group, Department of Dental Biomaterials, Karolinska Institute, Royal Institute of Medicine, Stockholm, Sweden, 1995.
- [122] J. L. Philippart et J. L. Gardette, « Thermo-oxidation of isotactic polypropylene in 32O<sub>2</sub>-36O<sub>2</sub>: comparison of the mechanisms of thermo- and photo-oxidation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 73, n° 1, p. 185-187, janv. 2001, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00074-X.
- [123] Y. Lv *et al.*, « Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 112, p. 145-159, févr. 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.023.
- [124] G. Geuskens et M. S. Kabamba, « Photo-oxidation of polymers—Part V: A new chain scission mechanism in polyolefins », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 4, n° 1, p. 69-76, janv. 1982, doi: 10.1016/0141-3910(82)90007-6.
- [125] C. Rouillon *et al.*, « Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 128, p. 200-208, juin 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.011.
- [126] X. Yang et X. Ding, « Prediction of outdoor weathering performance of polypropylene filaments by accelerated weathering tests », *Geotext. Geomembr.*, vol. 24, n° 2, p. 103-109, avr. 2006, doi: 10.1016/j.geotextmem.2005.11.002.
- [127] X. Colom, F. Carrillo, F. Nogués, et P. Garriga, « Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, n° 3, p. 543-549, janv. 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00051-X.
- [128] Y. G. Hsuan *et al.*, « Long-term Performance and Lifetime Prediction of Geosynthetics », p. 41.
- [129] Y. G. Hsuan et R. M. Koerner, « Antioxidant Depletion Lifetime in High Density Polyethylene Geomembranes », *J. Geotech. Geoenvironmental Eng.*, vol. 124, n° 6, p. 532-541, juin 1998, doi: 10.1061/(ASCE)1090-0241(1998)124:6(532).
- [130] L. Audouin, S. Girois, L. Achimsky, et J. Verdu, « Effect of temperature on the photooxidation of polypropylene films », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 60, n° 1, p. 137-143, avr. 1998, doi: 10.1016/S0141-3910(97)00042-6.
- [131] M. Crewdson, « Outdoor weathering must verify accelerated testing », p. 13.
- [132] D. Friedrich, « Comparative study on artificial and natural weathering of wood-polymer compounds: A comprehensive literature review », *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 9, p. e00196, déc. 2018, doi: 10.1016/j.cscm.2018.e00196.

- [133] M. Jawaid, M. Thariq, et N. Saba, *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre- Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier. 2019.
- [134] A. Céline, O. Gonçalves, F. Jacquemin, et S. Fréour, « Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy », *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, p. 163-170, janv. 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.09.023.
- [135] P. Saha *et al.*, « Effect of photodegradation of lignocellulosic fibers transesterified with vegetable oil », *Fibers Polym.*, vol. 15, n° 11, p. 2345-2354, nov. 2014, doi: 10.1007/s12221-014-2345-7.
- [136] A. Cogulet, P. Blanchet, et V. Landry, « Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization », *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 158, p. 184-191, mai 2016, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.02.030.
- [137] S. Butylina, M. Hyvärinen, et T. Kärki, « A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, n° 3, p. 337-345, mars 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.014.
- [138] J. Fang, L. Zhang, D. Sutton, X. Wang, et T. Lin, « Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres », *J. Nanomater.*, vol. 2012, p. 1-9, 2012, doi: 10.1155/2012/382639.
- [139] J. S. Fabiyi, A. G. McDonald, M. P. Wolcott, et P. R. Griffiths, « Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, n° 8, p. 1405-1414, août 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.024.
- [140] R. Seldén, B. Nyström, et R. Långström, « UV aging of poly(propylene)/wood-fiber composites: UV Aging of Poly(propylene)/Wood-Fiber Composites », *Polym. Compos.*, vol. 25, n° 5, p. 543-553, oct. 2004, doi: 10.1002/pc.20048.
- [141] L. Soccalingame, D. Perrin, J.-C. Bénézet, et A. Bergeret, « Reprocessing of UV-weathered wood flour reinforced polypropylene composites: Study of a natural outdoor exposure », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 133, p. 389-398, nov. 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.011.
- [142] C. Badji, J. Beigbeder, H. Garay, A. Bergeret, J.-C. Bénézet, et V. Desauziers, « Exterior and under glass natural weathering of hemp fibers reinforced polypropylene biocomposites: Impact on mechanical, chemical, microstructural and visual aspect properties », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 148, p. 104-116, févr. 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.015.
- [143] C. Badji, L. Soccalingame, H. Garay, A. Bergeret, et J.-C. Bénézet, « Influence of weathering on visual and surface aspect of wood plastic composites: Correlation approach with mechanical properties and microstructure », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 137, p. 162-172, mars 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.010.
- [144] J.-L. Philippart, C. Sinturel, R. Arnaud, et J.-L. Gardette, « Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene », *Polym. Degrad. Stab.*, p. 13, 1999.
- [145] M. S. Rabello et J. R. White, « The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene », p. 19.
- [146] L. Soccalingame *et al.*, « Reprocessing of artificial UV-weathered wood flour reinforced polypropylene composites », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 120, p. 313-327, oct. 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.013.
- [147] Y. Peng, R. Liu, J. Cao, et Y. Chen, « Effects of UV weathering on surface properties of polypropylene composites reinforced with wood flour, lignin, and cellulose », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 317, p. 385-392, oct. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.08.140.

- [148] M. Azadfallah, S. A. Mirshokraei, A. J. Latibari, et D. Parsapajouh, « Analysis of Photodegraded Lignin on Cellulose Matrix by Means of FTIR Spectroscopy and High Pressure Size Exclusion Chromatography », p. 9.
- [149] J. S. Fabiyi et A. G. McDonald, « Degradation of polypropylene in naturally and artificially weathered plastic matrix composites », *Maderas Cienc. Tecnol.*, n° ahead, p. 0-0, 2014, doi: 10.4067/S0718-221X2014005000021.
- [150] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, et J. Verdu, « Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state », *J. Mater. Sci.*, vol. 43, n° 22, p. 6999-7012, nov. 2008, doi: 10.1007/s10853-008-3005-3.
- [151] M. S. Rabello et J. R. White, « Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene– 1. Chemi-crystallization », *Elsevier Sci.*, vol. 38, p. 6379-6387, 1997.
- [152] M. Da Cruz, « Approchemulti-échelleduvieillessement thermo-oxydatifdupolyéthylèneutilisédansles applications degéniecivilletdeBTP », Université Paris-EST, 2015.
- [153] L. del P. Fajardo Cabrera de Lima, R. M. C. Santana, et C. D. Chamorro Rodríguez, « Influence of Coupling Agent in Mechanical, Physical and Thermal Properties of Polypropylene/Bamboo Fiber Composites: Under Natural Outdoor Aging », *Polymers*, vol. 12, n° 4, p. 929, avr. 2020, doi: 10.3390/polym12040929.
- [154] N. M. Stark et L. M. Matuana, « Influence of photostabilizers on wood flour–HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, n° 12, p. 3048-3056, déc. 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.003.
- [155] C. Homkhiew, T. Ratanawilai, et W. Thongruang, « Effects of natural weathering on the properties of recycled polypropylene composites reinforced with rubberwood flour », *Ind. Crops Prod.*, vol. 56, p. 52-59, mai 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.02.034.
- [156] P. V. Joseph, M. S. Rabello, L. H. C. Mattoso, K. Joseph, et S. Thomas, « Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, n° 10-11, p. 1357-1372, août 2002, doi: 10.1016/S0266-3538(02)00080-5.
- [157] N. M. Stark, « Changes in WoodFlour/HDPE Composites After Accelerated Weathering With and Without Water Spray », p. 13.
- [158] K. Chaochanchaikul, K. Jayaraman, V. Rosarpitak, et N. Sombatsompop, « Influence of lignin content on photodegradation in wood/hdpe composites under uv weathering », p. 18, 2012.
- [159] E. Richaud, « Durabilité des géotextiles en polypropylène », Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers.
- [160] M. Hamzah *et al.*, « Surface chemistry changes and microstructure evaluation of low density nanocluster polyethylene under natural weathering: A spectroscopic investigation », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 984, p. 012010, mars 2018, doi: 10.1088/1742-6596/984/1/012010.
- [161] J. Banerjee *et al.*, « Impact Modification of Isotactic Polypropylene with Ethylene-Propylene Diene Monomer Rubber », *Int. Polym. Process.*, vol. 31, n° 2, p. 188-197, mai 2016, doi: 10.3139/217.3143.
- [162] P. B. Linares, L. A. Castillo, et S. E. Barbosa, « Pro-Degradant Effect of Talc Nanoparticles on Polypropylene Films », *J. Polym. Environ.*, vol. 27, n° 8, p. 1666-1676, août 2019, doi: 10.1007/s10924-019-01461-8.
- [163] Md. S. Alam, H. Nakatani, B. G. S. Goss, T. Ichiki, B. Liu, et M. Terano, « Improvement of the photostability of isotactic polypropylene by the incorporation of ethylene », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, n° 8, p. 1863-1867, nov. 2002, doi: 10.1002/app.11108.

- [164] I. Turku et T. Kärki, « Accelerated weathering of fire-retarded wood–polypropylene composites », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 81, p. 305-312, févr. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.11.028.
- [165] U. Müller, M. Rätzsch, M. Schwanninger, M. Steiner, et H. Zöbl, « Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation », *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 69, n° 2, p. 97-105, févr. 2003, doi: 10.1016/S1011-1344(02)00412-8.
- [166] S.-S. Choi, H.-S. Chung, Y.-T. Joo, B.-K. Min, et S.-H. Lee, « Analysis of the whitening phenomenon of a thermoplastic elastomer article by UV weathering », *Polym. Test.*, vol. 30, n° 4, p. 415-419, juin 2011, doi: 10.1016/j.polymertesting.2011.02.010.
- [167] V. Placet, O. Cissé, et M. Lamine Boubakar, « Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 56, p. 319-327, janv. 2014, doi: 10.1016/j.compositesa.2012.11.019.
- [168] T. Cadu, « Contribution au développement de l'utilisation des fibres naturelles dans les composites structuraux. Étude du comportement d'un composite Lin/Epoxy lors d'un vieillissement hygrothermique », Université Bourgogne, 2018.
- [169] Q. Deshoules, « Influence du vieillissement des polymères sur la formation et le comportement des microplastiques en milieu marin », l'université de Bretagne occidentale, 2022.
- [170] J. S. Fabiyi, A. G. McDonald, M. P. Wolcott, et P. R. Griffiths, « Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, n° 8, p. 1405-1414, août 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.024.
- [171] L. M. Matuana, S. Jin, et N. M. Stark, « Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, n° 1, p. 97-106, janv. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.10.003.
- [172] H. Du, W. Wang, Q. Wang, Z. Zhang, S. Sui, et Y. Zhang, « Effects of pigments on the UV degradation of wood-flour/HDPE composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, p. n/a-n/a, 2010, doi: 10.1002/app.32430.
- [173] Y. Peng, X. Li, W. Wang, et J. Cao, « Photodegradation of wood flour/polypropylene composites incorporated with carbon materials with different morphologies », *Wood Mater. Sci. Eng.*, vol. 15, n° 2, p. 104-113, mars 2020, doi: 10.1080/17480272.2018.1496359.
- [174] M. Rouch, « Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin », Université Caen Normandie, 2018.
- [175] A. Chilali, W. Zouari, M. Assarar, H. Kebir, et R. Ayad, « Effect of water ageing on the load-unload cyclic behaviour of flax fibre-reinforced thermoplastic and thermosetting composites », *Compos. Struct.*, vol. 183, p. 309-319, janv. 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2017.03.077.
- [176] T. Fruleux, M. Castro, P. Sauleau, R. Matsuzaki, et A. le Duigou, « Matrix stiffness: A key parameter to control hydro-elasticity and morphing of 3D printed biocomposite », *Compos. Part A*, vol. 156, p. 106882, 2022.
- [177] C. Neri, S. Costanzi, R. M. Riva, R. Farris, et R. Colombo, « Mechanism of action of phosphites in polyolefin stabilisation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, n° 1, p. 65-69, janv. 1995, doi: 10.1016/0141-3910(95)00057-S.
- [178] A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, et P. Casari, « The hygroscopic behavior of plant fibers: a review », *Front. Chem.*, vol. 1, 2014, doi: 10.3389/fchem.2013.00043.
- [179] A. Le Duigou, A. Bourmaud, P. Davies, et C. Baley, « Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite », *Ocean Eng.*, vol. 90, p. 140-148, nov. 2014, doi: 10.1016/j.oceaneng.2014.07.021.

- [180] H. Dhakal, Z. Zhang, et M. Richardson, « Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, n° 7-8, p. 1674-1683, juin 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.06.019.
- [181] D. Friedrich, « Comparative study on artificial and natural weathering of wood-polymer compounds: A comprehensive literature review », *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 9, p. e00196, déc. 2018, doi: 10.1016/j.cscm.2018.e00196.
- [182] J. Verdu, « Différents types de vieillissement chimique des plastiques », p. 17, 2002.
- [183] J. Tocháček et Z. Vrátníčková, « Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers », *Polym. Test.*, vol. 36, p. 82-87, juin 2014, doi: 10.1016/j.polymertesting.2014.03.019.
- [184] L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, et J. Verdu, « Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères », *Matér. Tech.*, vol. 95, n° 3, p. 167-177, 2007, doi: 10.1051/mattech:2008001.
- [185] J.-L. Philippart, C. Sinturel, et J.-L. Gardette, « Influence of light intensity on the photooxidation of polypropylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 58, n° 3, p. 261-268, déc. 1997, doi: 10.1016/S0141-3910(97)00056-6.

# Liste des équations

|  |     |
|--|-----|
| $m_f = M_s \times L \times l \times n$ Equation II. 1 .....                              | 60  |
| $V_f = m_{fpf} \times v_c \times 100$ Equation II. 2 .....                               | 60  |
| $V_m = m_c - m_f \rho_m \times v_c \times 100$ Equation II. 3 .....                      | 60  |
| $V_p = 100 - V_m - V_f$ Equation II. 4.....  | 60  |
| $E_m = \frac{\sum_{a=1}^5 \sum_{j=1}^{365} (t_j v_j)}{5} 10^{-6}$ Equation II. 5 : ..... | 66  |
| $T_e = \frac{E_m}{E_c} \times d$ Equation II. 6 .....                                    | 67  |
| $M_t = (m_t - m_0)/m_0$ Equation II. 7 .....   | 69  |
| IC = Intensité de pic 1719/Intensité de pic 2916 Equation II. 8 .....                    | 70  |
| $X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^\circ \times 100$ Equation II. 9 .....                    | 72  |
| $\Delta E = L_2^* - L_1^*2 + b_2^* - b_1^*2 + a_2^* - a_1^*2$ Equation II. 10.....       | 75  |
| $\sigma_f = 3FL/2le^3$ Equation II. 11 .....   | 77  |
| $E_f = L^3 4le^3 (F'' - F') / (s'' - s')$ Equation II. 12.....                           | 78  |
| $s' = \varepsilon' L^2 / 6e$ et $s'' = \varepsilon'' L^2 / 6e$ Equation II. 13.....      | 78  |
| <br>   |     |
| FA = KaKn Equation VI. 1 .....   | 167 |
| $K = I_{pe} - E_a R T$ Equation VI. 2.....   | 167 |
| $FA = I_a / I_{npe} - E_a R (1/T_a - 1/T_n)$ Equation VI. 3 .....                        | 168 |

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| Figure I. 1 La répartition des revenus du marché mondial des biocomposites par application pour l'année 2016 [11] .....  | 6  |
| Figure I. 2 Consommation mondiale de fibres végétales (sans prendre en considération le coton) [16] .....  | 7  |
| Figure I. 3 Mobiliers urbains : (a) Réverbère (b) Édicule d'accès au métro (c) Abri bus.....   | 8  |
| Figure I. 4 (a) Colonne Morris et son dôme en composites fibres de lin [22], (b) Meuble bio-composite exposé dans le foyer de la Faculté d'architecture de Stuttgart à Hanovre [23],(c) Pavillon BioMat construit sur le campus de l'Université de Stuttgart [24]..... | 9  |
| Figure I. 5 Lin en fleur .....   | 10 |
| Figure I. 6 Structure multi-échelle d'une fibre unitaire : (A) tige, (B) Faisceau de fibres, (C) Fibre élémentaire, (D) Paroi S2 [30].....   | 11 |
| Figure I. 7 Constituants de la paroi cellulaire responsables des propriétés lignocellulosiques par ordre d'importance [8] .....  | 13 |
| Figure I. 8 Structure chimique de la cellulose [38] .....  | 13 |
| Figure I. 9 Structure chimique de l'hémicellulose [38] .....   | 14 |
| Figure I. 10 Structure chimique de la lignine [38] .....   | 15 |
| Figure I. 11 Courbe contrainte-déformation en traction d'une fibre de lin élémentaire [47] ...   | 16 |
| Figure I. 12 (a) Polymère de polypropylène (b) Structure chimique du polypropylène isotactique .....   | 18 |
| Figure I. 13 Structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin [52] .....   | 18 |
| Figure I. 14 Courbe de traction typique d'un polymère semi-cristallin [59].....  | 20 |
| Figure I. 15 Variation de la contrainte et la déformation à la rupture des fibres de lin sous un traitement thermique d'une durée de 30 minutes [76] .....   | 23 |
| Figure I. 16 Micrographies MEB de composites PP (a) non traité et (b) traité avec MAPP (5 % massique) et contenant des fibres courtes de lin (30 % massique) [84].....   | 24 |
| Figure I. 17 Courbe contrainte-déformation des composites UD PP/lin soumis à la traction longitudinale [81] .....  | 25 |
| Figure I. 18 Variation de la teneur massique en eau maximale relative pendant le comportement de sorption et de désorption pour les bio-composites MAPP-PP / lin et les fibres de lin [106] .....  | 30 |
| Figure I. 19 Effet de l'humidité relative sur la résistance à la traction des fibres de lin de variété Hermès et Marylin à 25°C [65].....  | 31 |
| Figure I. 20 Résultats ARTF des filaments de PP (bande entre 1700-1750 $\text{cm}^{-1}$ ) [126] .....  | 35 |
| Figure I. 21 Photooxydation des bio-composites [13] .....  | 36 |

|  |    |
|--|----|
| Figure I. 22 Plage de température efficace de quatre familles d'antioxydants [128] .....   | 37 |
| Figure I. 23 Schéma simplifié 'boucle fermée' de l'oxydation photo-thermique du polypropylène [117] .....  | 37 |
| Figure I. 24 Concentration des carbonyles (a) et des hydroxyles (b) en fonction du temps de la photo-thermo-oxydation des films PP à 70 °C(□), 55 °C (•) et 40 ° C (o) et la concentration des carbonyles (c) et des hydroxyles (d) en fonction du temps de la thermo-oxydation des films PP à 70 °C(□), 60 °C (•) et 50 ° C (o) [130] ..... | 38 |
| Figure I. 25 : Spectre infrarouge typique du polypropylène (a) non vieilli (b) après neuf semaines d'exposition aux rayons UV [145] .....  | 41 |
| Figure I. 26 : Variation de l'indice carbonyle en fonction du temps de vieillissement accéléré et naturel pour les échantillons de PP et les composites avec des fibres cellulosiques blanchies(PP30B) et non blanchies (PP30SB1, PP30SB1) [43] .....  | 42 |
| Figure I. 27 La chromatographie par perméation de gel (GPC) de PP pur, PP extrait : des composites (PP / farine de bois) non vieillis (0h), (a) des composites vieillis naturellement et (b) des composites vieillis artificiellement [149] .....  | 43 |
| Figure I. 28 Le processus de chimicristallisation [152] .....  | 44 |
| Figure I. 29 Variation (a) de la cristallinité $f_c$ et (b) de la masse moléculaire $M_w$ avec le temps d'exposition sous les rayons UV [151] .....  | 45 |
| Figure I. 30 a) Module d'Young et (b) Contrainte de traction à la rupture des composites PP/BF(farine de bambou) et PP/BF/MA(anhydride maléique) à l'état initial (0m), après 6 mois (6m) et 12 mois (12m) du vieillissement naturel à Porto Alegre-Brésil [153].....  | 46 |
| Figure I. 31 Observations microscopiques des composites (a) PP/BF t = 0 m; (b) PP/BF t = 6 m; (c) PP/BF t = 12 m; (d) PP/BF/MA t = 0 m; (e) PP/BF/MA t=6m ; (f) PP/BF/MA t=12m [153] .....   | 47 |
| Figure I. 32 Les micrographes des échantillons de PP vierge et les composites PP/farine de bois (10% et 30%) avant et après un vieillissement naturel pour un an [141].....  | 50 |
| Figure I. 33 Observations microscopiques de la surface des composites à base de PP / bois de pin (a) non vieillis (b) après 400 heures de vieillissement et (c) après 2000 heures de vieillissement à l'arc au xénon [139] .....   | 51 |
| Figure I. 34 Les morphologies de la surface des échantillons iPP lors d'un vieillissement accéléré [123] .....   | 52 |
| <br>   |    |
| Figure II. 1 Rouleau de FLAXTAPE 110 .....   | 56 |
| Figure II. 2 Films de polypropylène PPv, PPr et PPr1 .....   | 57 |
| Figure II. 3 a) Presse de thermocompression de type Fontijne Grotnes TPC 321, b) moule avec les plies de fibres de lin UD et de PP .....   | 58 |

|  |    |
|--|----|
| Figure II. 4 Cycles de fabrication des composites a) à matrice vierge et b) à matrice recyclée .....   | 59 |
| Figure II. 5 Plaques en composite a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin.....   | 60 |
| Figure II. 6 Carte géographique de la France et situation de la ville Nevers .....   | 61 |
| Figure II. 7 Supports d'exposition des matériaux soumis au vieillissement naturel à Nevers .   | 63 |
| Figure II. 8 Enceinte Weather-Ometer CI3000 d'ATLAS.....   | 65 |
| Figure II. 9 La chambre de l'enceinte avec le vieillissement a) VA1 et b) VA2.....   | 68 |
| Figure II. 10 Schéma des différentes parties caractérisées du composite .....  | 69 |
| Figure II. 11 Spectromètre FTIR Nicolet™ iS20.....   | 70 |
| Figure II. 12 Principe de la chromatographie d'exclusion stérique .....  | 71 |
| Figure II. 13 DSC 250-TA Instruments .....   | 73 |
| Figure II. 14 Détermination graphique de l'OIT à 190°C [159].....  | 74 |
| Figure II. 15 a) Espace de couleur CIELab, b) spectrophotomètre Ci4200 .....   | 75 |
| Figure II. 16 a) Éprouvette de composite unidirectionnel PP/lin non vieilli b) Machine de traction MTS Criterion C45 .....   | 76 |
| Figure II. 17 Courbe traction-déformation du composite unidirectionnel PP/lin non-vieilli...   | 77 |
| Figure II. 18 Essai de flexion à trois points.....   | 78 |
|  |    |
| Figure III. 1 Spectres IRTF de la surface des composites PPv/lin et PPr/lin et des fibres de lin avant vieillissement.....   | 82 |
| Figure III. 2 Spectres infrarouges normalisés de (a) surfaces non exposées des composites, (b) surfaces exposées des composites, et (c) surfaces exposées des polypropylènes seuls aux rayons UV avec les deux irradiances $I_1 = 0,51 \text{ W/m}^2$ et $I_2 = 0,70 \text{ W/m}^2$ avant et après le vieillissement ..... | 84 |
| Figure III. 3 Mécanisme de formation des cétones par $\beta$ -scission des radicaux alcoxyles, formation des vinyles par réaction de Norrish II et formation des esters.....   | 86 |
| Figure III. 4 Variation de l'indice carbonyle (IC) des surfaces exposées des composites PPv/lin et PPr/lin avec a) $0,51 \text{ W/m}^2$ et b) $0,70 \text{ W/m}^2$ .....   | 86 |
| Figure III. 5 Masse molaire moyenne en surface et globale des composites avant et après 504 heures de vieillissement avec a) $0,51 \text{ W/m}^2$ et b) $0,70 \text{ W/m}^2$ .....   | 87 |
| Figure III. 6 Courbes de distribution des masses molaires moyennes en surface des matrices a) PPv et b) PPr avant et après 504 heures de vieillissement avec $0,51 \text{ W/m}^2$ et $0,70 \text{ W/m}^2$ .....  | 89 |
| Figure III. 7 Variation de la cristallinité en surface $X_c$ , de la cristallinité globale $X_c'$ et de la cristallinité de la partie restante de l'échantillon $X_c''$ pendant les deux vieillissements pour les composites PPv/lin (a, b) et PPr/lin (c, d) .....  | 91 |
| Figure III. 8 Courbes de fusion déterminées en surface des composites PPr/lin avant et pendant le vieillissement avec a) $0,51 \text{ W/m}^2$ et b) $0,70 \text{ W/m}^2$ .....   | 92 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure III. 9 Images MEB des surfaces non vieilles et vieilles des composites pendant 96, 240 et 504 h avec 0,51 W/m <sup>2</sup> et 0,70 W/m <sup>2</sup> .....   | 93  |
| Figure III. 10 Aspects visuels des surfaces non vieilles et vieilles des composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux irradiances à différents temps d'exposition.....  | 95  |
| Figure III. 11 Courbes en traction contrainte-déformation des composites PPv/lin et PPr/lin non vieillis et vieillis avec les deux irradiances .....   | 96  |
| Figure III. 12 Variation de deux modules de traction E1 et E2 pour les composites PPv/lin et PPr/lin pendant les deux vieillissements avec 0,51W/m <sup>2</sup> (a et c) et 0,70W/m <sup>2</sup> (b et d).....                       | 98  |
| Figure III. 13 Variation de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture pour les composites PPv/lin et PPr/lin pendant les deux vieillissements avec 0,51W/m <sup>2</sup> (a et c) et 0,70W/m <sup>2</sup> (b et d) ..... | 100 |
| <br>   |     |
| Figure IV. 1 Spectres IRTF normalisés des composites (a) PPv/lin et (b) PPr/lin avant et après 504 h de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau .....  | 106 |
| Figure IV. 2 Spectres IRTF des polypropylènes PPv et PPr non chargés après 504h de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau.....  | 107 |
| Figure IV. 3 Variation de l'indice carbonyle des composites (PPv/lin et PPr/lin) et de polymères seuls ( PPv et PPr) au cours du temps de vieillissement avec pulvérisation d'eau .....  | 108 |
| Figure IV. 4 Masses molaires moyennes Mw a) globales et b) en surface des composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux vieillissements avec et sans pulvérisation d'eau.....  | 109 |
| Figure IV. 5 Courbes de distribution des masses molaires moyennes globales (a,b) et en surface (c,d) des deux composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux vieillissements sans et avec eau   | 111 |
| Figure IV. 6 Évolution du taux de cristallinité globale des deux composites PPv/lin et PPr/lin au cours des deux vieillissements.....  | 112 |
| Figure IV. 7 Évolution de la morphologie surfacique des composites PPv/lin (a,c,d,e,i,j,k) et PPr/lin (b,f,g,h,l,m,n) au cours de deux vieillissements sans et avec pulvérisation d'eau.....   | 114 |
| Figure IV. 8 Morphologie surfacique des composites a) PPv/lin et b) PPr/lin après 1200 h de vieillissement avec pulvérisation d'eau .....  | 115 |
| Figure IV. 9 Variation de la masse globale des composites PPv/lin et PPr/lin au cours du vieillissement accéléré avec pulvérisation d'eau.....   | 116 |
| Figure IV. 10 Variation a) de l'aspect visuel et b) de la coordonnée L* de la surface des deux composites PPv/lin et PPr/lin au cours des deux vieillissements avec et sans pulvérisation d'eau .....                                | 117 |
| Figure IV. 11 Courbes contrainte-déformation des composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux vieillissements .....   | 119 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure IV. 12 Evolution a) de la contrainte à rupture et b) de la déformation à rupture des composites PPv/lin et PPr/lin en fonction du temps de vieillissement avec et sans pulvérisation d'eau.....   | 120 |
| Figure IV. 13 Faciès de rupture des composite PPv/lin (d,e et f) et PPr/lin (c,d) avant et après 504h de vieillissement avec pulvérisation d'eau.....  | 121 |
| Figure IV. 14 Observations MEB de sections transversales des composites PPv/lin (a,c) et PPr/lin (b,d) à l'état initial et après 1200 heures de vieillissement avec pulvérisation d'eau. Les flèches numérotées 1 indiquent la décohésion fibre/matrice et celles numérotées 2 indiquent décohésion fibre/fibre..... | 123 |
| Figure IV. 15 Variation des deux modules de traction a) E1 et b) E2 des deux composites PPv/lin et PPr/lin avec les deux vieillissements sans et avec pulvérisation d'eau.....   | 124 |
| Figure IV. 16 Variation a) du module de flexion Ef et b) de la contrainte de flexion maximale au cours du vieillissement avec pulvérisation d'eau.....   | 126 |
|  |     |
| Figure V. 1 Variation de a) la température et b) l'humidité relative moyenne, minimale et maximale de trois parties du support au cours du vieillissement naturel.....   | 132 |
| Figure V. 2 Variation de a) l'énergie solaire mensuelle totale et cumulée et b) des précipitations totales mensuelles.....   | 133 |
| Figure V. 3 Variation de la masse et de l'épaisseur des composites PPv/lin (a, b), PPr/lin (c, d) et PPr1/lin (e, f) de trois parties du supports en fonction du temps d'exposition.....   | 135 |
| Figure V. 4 Spectres IR normalisés des composites UD a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin de parties ouverte, verre et verre opaque à l'état initial et après 12 mois de vieillissement naturel.....  | 138 |
| Figure V. 5 Variation de l'indice carbonyle des composites UD a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin de trois parties du support au cours du temps d'exposition.....  | 139 |
| Figure V. 6 Variation de l'indice vinyle des composites UD a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin de trois parties du support au cours du temps d'exposition.....   | 140 |
| Figure V. 7 Variation de l'indice carbonyle des polymères seuls PPv, PPr et PPr1 de la partie ouverte au cours du temps d'exposition.....  | 141 |
| Figure V. 8 Variation de la masse molaire moyenne Mw (g/mol) globale (a, c et e) et en surface (b, d et f) de trois composites UD et pour les trois parties du support.....  | 143 |
| Figure V. 9 Courbes de distribution de Mw en surface déterminées au cours du vieillissement naturel pour les trois parties du support et pour les composites UD PPv/lin (a, d et g), PPr/lin (b, e et h) et PPr1/lin (c, f et e).....  | 145 |
| Figure V. 10 Variation de la cristallinité globale des composites a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin vieillis dans les trois parties du support.....  | 147 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure V. 11 Images MEB de la morphologie surfacique des composites UD PPv/lin (a, d et g), PPr/lin (b, e et h) et PPr1/lin (c, f et i) après 12 mois de vieillissement naturel dans les trois parties du support : ouverte, verre et verre opaque .....   | 148 |
| Figure V. 12 Variation de deux modules de traction E1 (a, c et e) et E2 (b, d et f) des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin au cours de leur vieillissement dans les trois parties du support  | 151 |
| Figure V. 13 Variation de la déformation à la rupture des composites a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin de trois parties du support au cours du vieillissement naturel .....  | 153 |
| Figure V. 14 Variation de la contrainte à la rupture des composites a) PPv/lin, b) PPr/lin et c) PPr1/lin de trois parties du support au cours du vieillissement naturel .....   | 154 |
| Figure V. 15 Observations MEB de sections transversales à l'état initial et après 12 mois de vieillissement dans la partie ouverte et sous verre des composites PPv/lin (a,d et g), PPr/lin (b,e et h) et PPr1/lin (c, f et i). Les flèches numérotées 1 indiquent la décohésion fibre/matrice et celles numérotées 2 indiquent décohésion fibre/fibre ..... | 156 |
| Figure V. 16 Variation des modules longitudinaux E1 et E2, la contrainte à rupture et la déformation à rupture des composites PPv/lin (a,b et c), PPr/lin (d, e et f) et PPr1/lin (g, h et i) après 12 mois de vieillissement sans et avec séchage à 60°C .....  | 158 |
| Figure V. 17 Variation du module de flexion et de la contrainte maximale de flexion des composites PPv/lin (a et b), PPr/lin (c et d) et PPr1/lin (e et f) de trois parties du support au cours du vieillissement naturel .....  | 160 |
|  |     |
| Figure VI. 1 Variation des modules longitudinaux E1(a) et E2 (b), la contrainte à rupture (c) et la déformation à rupture (d) des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin après 12 mois de séchage à 60°C et après 1200 h de vieillissement accéléré avec pulvérisation d'eau.....   | 170 |
| Figure VI. 2 Comparaison entre les résultats en vieillissement naturel et les prévisions basées sur les résultats en vieillissement accéléré pour l'indice carbonyle avec FA=5,3 (a, b et c), FA=7,3 (d, e et f), et FA=9,4 (g, h et i) .....  | 171 |
| Figure VI. 3 Comparaison entre les résultats en vieillissement naturel et les prévisions basées sur les résultats en vieillissement accéléré pour Mw globale avec FA=5,3 (a, b et c), FA=7,3 (d, e et f), et FA=9,4 (g, h et i).....   | 172 |
| Figure VI. 4 Mécanisme de formation des cétones par $\beta$ -scission des radicaux alcoxyles, formation des vinyles par réaction de Norrish II et formation des esters.....  | 173 |
| Figure VI. 5 Comparaison entre les résultats en vieillissement naturel et les prévisions basées sur les résultats en vieillissement accéléré pour la variation de couleur totale $\Delta E$ avec FA=5,3 (a,b et c), FA=7,3 (d, e et f), et FA=9,4 (g, h et i).....   | 174 |
| Figure VI. 6 Images MEB de la surface des composites PPv/lin, PPr/lin et PPr1/lin obtenues après 1200 heures de vieillissement accéléré normalisé (a, c et e) et après 12 mois de vieillissement naturel (b, d et f).....  | 176 |

## Liste des tableaux

|  |     |
|--|-----|
| Tableau I. 1 Propriétés mécaniques des fibres naturelles et la fibre de verre E.....   | 16  |
| Tableau I. 2 Propriétés mécaniques du polypropylène (PP) [18].....   | 20  |
| Tableau I. 3 Propriétés mécaniques longitudinales et transversales des composites unidirectionnels PP/lin avec et sans MAPP .....      | 26  |
| Tableau I. 4 Principales bandes caractéristiques des spectres infrarouges des fibres naturelles et de PP.....                          | 40  |
| Tableau II. 1 Indices de fluidité des films de polypropylène.....  | 58  |
| Tableau II. 2 Caractérisation des composites unidirectionnels .....  | 61  |
| Tableau II. 3 Récapitulatif des différents matériaux vieillis et des différents temps de prélèvement des échantillons .....            | 64  |
| Tableau II. 4 Essais de vieillissement accéléré .....  | 66  |
| Tableau II. 5 Récapitulatif des différents matériaux vieillis et des différents temps de prélèvement des échantillons .....            | 68  |
| Tableau II. 6 Calcul de la masse moléculaire moyenne en poids $M_w$ , en nombre $M_n$ et de l'indice de polydispersité IP.....         | 71  |
| Tableau III. 1 Propriétés en traction des composites non vieillis.....   | 97  |
| Tableau VI. 1 Facteur d'accélération FA calculé en fonction de l'intervalle de température et de l'équivalence en énergie solaire..... | 169 |



**Titre :** Matériaux biosourcés multifonctionnels : durabilité des composites unidirectionnels à matrice recyclée renforcés par des fibres de lin

**Mots clés :** Composite ; Fibres de lin ; Polypropylène recyclé ; Photooxydation ; Caractérisations mécaniques ; Caractérisation physico-chimiques

**Résumé :** Aujourd'hui plus que jamais, de nombreux secteurs de l'ingénierie se tournent vers les matériaux composites à base de fibres naturelles en raison de la nécessité de trouver des solutions plus respectueuses de l'environnement. L'un des principaux défis à relever pour développer l'utilisation des biocomposites dans les applications extérieures est le manque de connaissances sur leur durabilité à long terme. L'objectif de ce travail est d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors du vieillissement photooxydatif des composites unidirectionnels constitués d'une matrice de polypropylène vierge ou recyclé, renforcée par des fibres longues de lin. De plus, ce travail vise à étudier l'utilisation potentielle d'une matrice recyclée en comparant l'évolution de son comportement au vieillissement photooxydatif par rapport à une matrice vierge. Dans ce cadre, des vieillissements accélérés et un vieillissement naturel dans des conditions environnementales réelles ont été menés sur ces matériaux. L'impact de ces vieillissements photooxydatifs sur les propriétés mécaniques et physico-

chimiques des composites est présenté selon une approche multi-échelle, de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique en passant par les échelles macromoléculaire et microstructurale. Dans un premier temps, l'impact de la variation de l'intensité de rayonnement UV sur la photooxydation des composites a été étudié. Ensuite, l'effet de l'ajout des cycles de pulvérisation d'eau sur leur vieillissement photooxydatif accéléré a également été évalué. Pour le vieillissement naturel, un support spécifique a été développé et mis en place pour réaliser un découplage des facteurs climatiques afin de mieux comprendre la contribution de chaque facteur dans le mécanisme de vieillissement photooxydatif des composites. D'après ces vieillissements, il a été montré que le polypropylène recyclé, s'il est bien choisi, peut être utilisé comme matrice dans les composites à base de fibres naturelles pour des applications extérieures. Enfin, il a été constaté que ces matériaux présentent une perte de performance mécanique avec le temps qui pourrait être améliorée par une meilleure stabilisation des matrices polymères.

**Title:** Multifunctional bio-based materials: durability of unidirectional recycled matrix polymer reinforced with flax fibers

**Keywords:** Composite; Flax fibers; Recycled polypropylene; Photooxidation; Mechanical characterizations; Physicochemical characterizations

**Abstract:** Now more than ever, many engineering sectors are turning to natural fiber composites because of the need for more environmentally friendly solutions. One of the main challenges in developing the use of biocomposites in outdoor applications is the lack of knowledge about their long-term durability. The main objective of this work is to provide a better understanding of the mechanisms involved in photooxidative aging of unidirectional composites made of a virgin or recycled polypropylene matrix, reinforced with long flax fibers. In addition, this work aims to study the potential use of a recycled matrix by comparing the evolution of its behavior to photooxidative aging with a virgin matrix. Thus, accelerated agings and natural weathering under real environmental conditions have been carried out on these materials. The impact of these photooxidative agings on the mechanical and physicochemical properties

of the composites is presented according to a multiscale characterization, from the molecular to the macroscopic scale through the macromolecular and microstructural scales. First, the impact of UV intensity on the photooxidation of the composites was studied. Then, the effect of water spray cycles on the accelerated photooxidative aging was also evaluated. For natural aging, a specific support was set up to decouple the climatic factors to better understand the contribution of each factor in the mechanism of photooxidative aging of composites. Based on these photooxidative agings, it has been shown that recycled polypropylene, if it is well selected, can be used as a matrix in natural fiber composites for outdoor applications. Finally, it was found that these materials show a loss of mechanical performance with time which could be improved by a better stabilization of the polymer matrices.

