



**HAL**  
open science

# Etude des interactions entre fibres de lin et matrices époxy appliquée à la réalisation de panneaux sandwichs aéronautiques

Mathieu Boutin

► **To cite this version:**

Mathieu Boutin. Etude des interactions entre fibres de lin et matrices époxy appliquée à la réalisation de panneaux sandwichs aéronautiques. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2021. Français. NNT : 2021INPT0020 . tel-04479590

**HAL Id: tel-04479590**

**<https://theses.hal.science/tel-04479590v1>**

Submitted on 27 Feb 2024

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

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



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

**Discipline ou spécialité :**

Science et Génie des Matériaux

---

**Présentée et soutenue par :**

M. MATHIEU BOUTIN

le jeudi 11 février 2021

**Titre :**

Etude des interactions entre fibres de lin et matrices époxy appliquée à la réalisation de panneaux sandwichs aéronautiques

---

**Ecole doctorale :**

Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle ( LCA)

**Directeur(s) de Thèse :**

M. ANTOINE ROUILLY

M. FRÉDÉRIC LACHAUD

**Rapporteurs :**

M. CHRISTOPHE BAILEY, UNIVERSITE DE BRETAGNE SUD

MME FABIENNE TOUCHARD, CNRS

**Membre(s) du jury :**

M. PIERRE OUAGNE, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Président

M. ANTOINE ROUILLY, TOULOUSE INP, Membre

M. DAVID HARDY, , Invité(e)

M. FRÉDÉRIC LACHAUD, ISAE-SUPAERO, Invité(e)

# Table des matières

<b>CHAP. I : ÉTAT DE L'ART .....</b>	<b>11</b>
I. COMPOSITES A BASE DE FIBRE DE LIN ET MATRICE EPOXY .....	12
I.1. <i>Présentation des matrices époxyde-amine.....</i>	12
I.1.1. Prépolymère époxyde.....	12
I.1.2. Durcisseur amine .....	13
I.2. <i>Formation d'un réseau thermodurcissable.....</i>	13
I.2.1. Réaction époxyde-amine.....	13
I.2.2. Relation stœchiométrie/propriétés .....	14
I.2.3. Gélification et vitrification .....	15
I.2.4. Transitions thermo-mécaniques des réseaux époxy.....	17
I.3. <i>Présentation du renfort fibres de lin .....</i>	19
I.3.1. Structure et composition des fibres de lin.....	19
I.3.2. Propriétés mécaniques des fibres de lin.....	23
I.4. <i>Composites Lin/matrice époxy.....</i>	25
I.4.1. Mise en œuvre générale d'un composite .....	25
I.4.2. Comportement mécanique des composites.....	28
I.5. <i>Les panneaux sandwich.....</i>	31
I.5.1. Généralités sur les panneaux sandwich .....	31
I.5.2. Comportement mécanique des panneaux sandwich .....	32
II. INTERFACES ET MECANISMES D'ADHESION DANS LES COMPOSITES LIN-EPOXY .....	34
II.1. <i>L'interphase fibres/matrice dans les composites à base de fibres naturelles .....</i>	34
II.1.1. Définition de l'interphase.....	34
II.1.2. Rôle de l'interphase .....	35
II.1.3. Caractérisation de l'interphase.....	36
II.2. <i>Phénomènes liés à la création de l'interphase dans le cadre de composite lin – époxy.....</i>	40
II.2.1. Surface des fibres et contact avec la matrice .....	41
II.2.2. Interactions chimiques fibres/matrices .....	42
II.2.3. Phénomène d'absorption différentielle et perturbations du réseau .....	45
II.3. <i>Traitement des fibres.....</i>	46
II.3.1. Modification de la structure physique des fibres.....	47
II.3.2. Modification de la chimie de surface des fibres.....	49
III. CONCLUSION .....	53
<b>CHAP. II : INFLUENCE DES FIBRES DE LIN SUR LA MATRICE EPOXY.....</b>	<b>55</b>
I. PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	57
I.1. <i>Réactions en compétition.....</i>	57
I.2. <i>Développement du protocole .....</i>	58

I.3.	<i>Réalisation des échantillons</i> .....	59
I.3.1.	Résine et durcisseur .....	59
I.3.2.	Fibres de lin.....	61
I.3.3.	Élaboration des échantillons de résine/durcisseur modifiés.....	63
I.3.4.	Réalisation des matrices modifiées .....	65
I.4.	<i>Définition des paramètres d'étude</i> .....	65
I.5.	<i>Techniques d'analyses</i> .....	68
I.5.1.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	68
I.5.2.	Analyse mécanique dynamique (DMA) .....	69
I.5.3.	Spectrométrie infrarouge.....	70
I.5.4.	Essais de flexion 3 points.....	71
II.	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	72
II.1.	<i>Influence des fibres sur le durcisseur</i> .....	72
II.1.1.	Comportement thermique des matrices modifiées .....	72
II.1.2.	Suivi infrarouge de la réaction époxyde/amine.....	73
II.1.3.	Analyse de la DETA modifiée.....	78
II.1.4.	Identification des interactions en présence .....	79
II.1.5.	Propriétés des réseaux.....	80
II.1.6.	Conclusion sur les interactions fibres/durcisseur .....	87
II.2.	<i>Influence des fibres sur la résine</i> .....	88
II.2.1.	Comportement thermique des matrices modifiées .....	88
II.2.2.	Analyse de la DGEBA modifiée.....	92
II.2.3.	Étude des réseaux secondaires.....	94
II.2.4.	Suivi infrarouge de la réaction époxyde/amine.....	95
II.2.5.	Propriétés des réseaux.....	98
II.2.6.	Conclusion sur les interactions fibres/résine.....	101
II.3.	<i>Considérations sur les techniques d'analyse</i> .....	102
III.	CONCLUSION .....	105
 <b>CHAP. III : ÉTUDE DU PROCÉDE DE MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES ET TRANSFERT INDUSTRIEL</b> .....		<b>107</b>
I.	INFLUENCE DE LA STÉCHIOMETRIE DU MÉLANGE RESINE/DURCISSEUR ET DES PARAMÈTRES DE MISE EN ŒUVRE SUR LE COMPORTEMENT THERMOMÉCANIQUE D'UN COMPOSITE MODÈLE.....	110
I.1.	<i>Introduction</i> .....	110
I.2.	<i>Mise en œuvre des composites</i> .....	110
I.3.	<i>Résultats</i> .....	113
I.3.1.	Influence de la stœchiométrie du mélange résine/durcisseur sur les propriétés du composite.....	113
I.3.2.	Influence des paramètres de mise en œuvre.....	116
I.3.3.	Méthodes d'analyses et caractérisation des réseaux.....	122
I.4.	<i>Conclusions</i> .....	128
II.	TRANSFERT VERS UN PROCÉDE INDUSTRIEL ET UTILISATION D'UNE MATRICE COMMERCIALE .....	129

II.1.	<i>Introduction</i> .....	129
II.2.	<i>Analyse de la matrice commerciale</i> .....	129
II.2.2.	Influence des fibres sur la stœchiométrie du mélange ResC/durC.....	133
II.3.	<i>Influence des paramètres de mise en œuvre des composites avec le système commercial</i> .....	135
II.4.	<i>Conclusion</i> .....	139
III.	DEVELOPPEMENT DU PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE DU PANNEAU OMEGA .....	140
III.1.	<i>Cahier des charges du panneau</i> .....	140
III.1.1.	Fonctionnalités du panneau .....	140
III.1.2.	Masse et dimensions du panneau .....	141
III.2.	<i>Moulage des peaux et de l'âme</i> .....	143
III.2.1.	Moulage de peaux.....	143
III.2.2.	Moulage de l'âme .....	144
III.3.	<i>Assemblage du panneau</i> .....	149
IV.	CONCLUSION .....	151
<b>CHAP. IV : COMPORTEMENT MECANIQUE ET MODELISATION A L'ECHELLE DU PLI.....</b>		<b>153</b>
I.	COMPORTEMENT MECANIQUE DU PLI COMPOSITE FIBRE DE LIN/MATRICE COMMERCIALE .....	155
I.1.	<i>Partie expérimentale</i> .....	155
I.1.1.	Fabrication des plaques stratifiées .....	155
I.1.2.	Préparation des éprouvettes .....	155
I.1.1.	Protocole expérimental .....	156
I.2.	<i>Résultats</i> .....	156
I.2.1.	Traction sur les stratifiés $[0^\circ]_4$ .....	156
I.2.2.	Traction sur les stratifiés $[90^\circ]_4$ .....	160
I.2.3.	Traction sur les stratifiés $[\pm 45^\circ]_4$ .....	162
II.	MODELISATION DU COMPORTEMENT A L'ECHELLE DU PLI.....	165
II.1.	<i>Comportement élastique</i> .....	165
II.2.	<i>Modèle d'endommagement</i> .....	169
II.2.1.	Types d'endommagement .....	169
II.2.2.	Validation du modèle numérique et comparaison avec les résultats expérimentaux.....	182
II.3.	<i>Conclusion</i> .....	184
III.	CONCLUSION .....	185
<b>CHAP. V : APPLICATION A LA PREVISION DE LA TENUE MECANIQUE DES PANNEAUX OMEGA EN STATIQUE ET DYNAMIQUE .....</b>		<b>187</b>
I.	COMPORTEMENT STATIQUE DES PANNEAUX SANDWICH EN FLEXION 3 POINTS .....	189
I.1.	<i>Expérimentation</i> .....	189
I.1.1.	Fabrication des éprouvettes .....	189
I.1.2.	Essai de Flexion 3 points.....	189
I.1.3.	Détermination des contraintes à rupture .....	190

<i>I.2.</i>	<i>Résultats</i> .....	192
I.2.1.	Flexion 3 points sur les panneaux oméga dans le sens longitudinal .....	192
I.2.2.	Flexion 3 points sur les panneaux oméga dans le sens transversal .....	194
I.2.3.	Comparaison avec d'autres types de panneaux sandwich.....	195
<i>I.3.</i>	<i>Modélisation par éléments finis</i> .....	199
I.3.1.	Modèle FEM .....	199
I.3.2.	Comportement global force-déplacement.....	201
III.1.1.	Comportement local/endommagement.....	202
<i>I.4.</i>	<i>Conclusion</i> .....	207
II.	COMPORTEMENT DYNAMIQUE A L'IMPACT BASSE VITESSE, BASSE ENERGIE .....	208
II.1.	<i>Préparation des essais</i> .....	208
II.1.1.	Fabrication des éprouvettes .....	208
II.1.2.	Essais à l'impact.....	208
II.2.	<i>Résultats</i> .....	209
II.2.1.	Observations préliminaires.....	209
II.2.2.	Influence de la zone d'impact.....	210
II.2.3.	Influence de l'énergie d'impact .....	212
II.2.4.	Comparaison avec les panneaux lin/NIDA.....	213
II.3.	<i>Modélisation par éléments finis</i> .....	215
II.3.1.	Modèle FEM .....	215
II.3.2.	Comparaison essais-calculs .....	217
II.4.	<i>Conclusion</i> .....	221
III.	CONCLUSION .....	222

# Introduction générale

Un matériau composite est défini comme l'assemblage d'au moins deux composants non miscibles, dont les propriétés se complètent. Il possède ainsi des propriétés que les composants seuls ne possédaient pas. Les composites se présentent généralement sous la forme de renforts (fibres, charges...) noyés dans une matrice (polymères, céramiques...).

Les matériaux composites sont utilisés par l'homme depuis des millénaires avec par exemple le torchis, composé d'une matrice en terre renforcée de fibres naturelles, qui possède de très bonnes propriétés d'isolation. Ces matériaux existent aussi à l'état naturel comme le bois qui peut être décrit comme étant une matrice d'hémicelluloses et de lignine renforcée par de la cellulose.

Les matériaux composites ont rapidement pu s'imposer grâce à la variété impressionnante de leurs propriétés. Il est possible de moduler leurs propriétés en jouant sur leurs constituants. Il existe en effet une grande variété de matrices et de renforts qui permettent de couvrir une large palette d'applications. Les composites à base de fibres de carbone dans une matrice époxy illustrent bien le potentiel de ces matériaux. Leur résistance rapportée à leur masse est impressionnante. La fibre de carbone possède un module d'Young supérieur à celui de l'acier pour une densité quatre fois inférieure.

Les matériaux composites sont très adaptables, car il est possible de jouer sur les propriétés des renforts ou des matrices en fonction des besoins. Dans le cas des fibres longues par exemple, il est possible de modifier le taux de fibre ou encore leur orientation dans le composite pour répondre à des sollicitations particulières. De plus l'adjonction des charges diverses et variées permet de leur adjoindre d'autres propriétés comme la résistance au feu ou une dureté plus importante. Les composites à matrice polymères sont aussi résistants à la corrosion contrairement aux matériaux métalliques, ce qui permet d'utiliser ces matériaux dans différents milieux. Mais ce qui fait aujourd'hui la force des composites est sans aucun doute leur faible densité. En effet cette propriété est très recherchée notamment dans le domaine des transports où la masse est quasi systématiquement associée aux performances et à la consommation de carburant. L'utilisation de composites pour alléger ces structures permet donc de réduire la consommation énergétique et donc d'alléger les coûts et l'impact sur l'environnement. Bien que l'utilisation des composites dans le domaine du transport ait un impact positif sur l'environnement, ce n'est pas le cas pour ce qui est de leur mise en œuvre. La fabrication de fibres synthétiques utilise souvent des dérivés pétrochimiques comme c'est le cas pour les fibres

de carbone ou bien reste très énergivore notamment en raison des hautes températures utilisées pour la production des fibres de verre. L'écologie étant l'enjeu majeur de ce siècle, il est nécessaire de trouver des alternatives plus vertes pour la conception des matériaux dont les composites. Ce contexte de plus en plus pressant aura permis aux fibres végétales d'émerger comme renforts de choix pour les matériaux composites. Ces fibres issues de la biomasse sont en effet renouvelables, recyclables et dans certains cas, leur culture ne nécessite que peu d'intrants synthétiques. En outre, ces fibres offrent un large choix de propriétés. On pourra citer la fibre de lin pour l'amortissement des vibrations ou encore le bambou qui est imputrescible. Autre avantage majeur qui fait directement écho au monde des matériaux composites, la très grande légèreté des fibres végétales. A titre d'exemple, la fibre de verre possède une densité d'environ 2,5 alors que celle de la fibre de lin avoisine 1,4. Toutes ces qualités confèrent aux fibres végétales un potentiel important.

Cependant, elles peinent encore à s'imposer dans les filières industrielles. En effet, maîtriser l'œuvre de Dame Nature n'est jamais chose aisée. Là où les fibres de carbone sont un « simple » enchaînement des mêmes atomes, les fibres végétales sont un assemblage complexe de plusieurs macromolécules, tout aussi complexes. Bien que la nature réussisse avec brio et simplicité à produire des fibres, il nous est encore difficile de comprendre tous les mécanismes liés à leur synthèse. En raison de leur mode de culture, la production de végétaux dépend de multiples paramètres dont le climat qu'il ne nous est pas encore possible de contrôler. Ces aléas impactent directement les végétaux qui posséderont des propriétés différentes en fonction des saisons, des régions ou encore des sols. Or l'industrie est très exigeante en ce qui concerne la régularité d'un produit pour son utilisation ou son commerce. L'autre inconvénient est que l'essentiel de la recherche sur les matrices s'est tourné vers l'amélioration des produits pour obtenir les composites plus performants, mais avec des fibres synthétiques. Or les fibres végétales sont très différentes des fibres synthétiques. Les fibres naturelles présentent un fort caractère hydrophile alors que les matrices utilisées sont en général hydrophobes. Cette incompatibilité rend l'utilisation des matrices et des procédés classiques peu adaptée à la mise en œuvre de composites bio-sourcés.

Il est donc aujourd'hui nécessaire de comprendre ces nouveaux matériaux et repenser les procédés de fabrication afin de développer tout le potentiel des fibres naturelles.

# VESO concept et le Projet BOPA

VESO Concept est une entreprise d'ingénierie fondée en 2008 par David Hardy. L'entreprise travaille essentiellement à la recherche et au développement de matériaux composites issus de ressources renouvelables comme le lin ou le bambou par exemple. Dans cette optique, VESO propose des solutions depuis le sourcing des matières naturelles jusqu'à la réalisation d'objet en bio-composites et de produits innovants à forte valeur ajoutée. L'essentiel des projets R&D de l'entreprise s'articulent autour de la mobilité notamment au travers de secteurs comme l'automobile, l'aéronautique et le ferroviaire mais aussi sur les marchés de l'Habitat et du Sport & loisir.

C'est dans cet état d'esprit qu'est né le projet BOPA (Panneaux Oméga Biosourcés pour l'Aéronautique). Ce projet est lauréat de l'appel BIP (Bioressources Industries Performances) 2015 et est co-financé par l'ADEME. Il s'agit d'un partenariat entre VESO, le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA-UMR 1010 INRA-INP Toulouse/ENSIACET), le CIRIMAT (UMR-CNRS 5085) et l'Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace.

L'objectif principal de ce projet est la mise au point de panneaux alvéolaires structurels innovants destinés au secteur aéronautique et plus particulièrement pour l'aménagement intérieurs cabines d'avions civils. Dans ce contexte, la finalité première de ce projet est de concevoir des panneaux issus de ressources renouvelables présentant une masse inférieure aux panneaux actuellement utilisés, réduisant de ce fait les coûts et les émissions de gaz à effet de serre liés à la consommation de carburant. Pour ce faire, le projet BOPA se structure autour de différents points. Tout d'abord, il s'agit de substituer les matériaux utilisés actuellement comme la fibre de verre et l'aluminium par de la fibre de lin et d'identifier des matrices bio-sourcées adaptées aux fibres de lin et à leur procédé de mise œuvre. L'innovation passe aussi par une optimisation de l'adhérence entre le renfort et la matrice de manière en limitant au maximum les prétraitements afin de développer un procédé de mise en œuvre le plus sobre possible tant économiquement qu'écologiquement. Concernant le panneau en lui-même, il s'agit de développer une architecture alvéolaire ainsi qu'un procédé de mise en œuvre associé transposable à l'échelle industrielle, en limitant aussi la toxicité pour l'opérateur (réduction des COV). Le produit final devra être plus respectueux de l'environnement tout en répondant à un cahier des charges spécifique au secteur aéronautique (tenue mécanique, comportement à l'impact, tenue au feu...).

# Organisation de la thèse :

Le **Chapitre I** est dédié à l'état de l'art sur les matériaux composites à base de fibres de lin avec une matrice époxy où sont décrits les composants, leurs procédés de mise en œuvre ainsi que leur comportement mécanique seuls et dans les composites. L'étude se focalise ensuite sur les interactions entre les fibres naturelles et les matrices époxy lors de la mise en œuvre des composites, la mise en place de l'interphase associée ainsi qu'aux verrous scientifiques et techniques liés à ce phénomène et aux méthodes existantes pour en limiter l'impact.

Le **Chapitre II** est consacré à l'étude des interactions entre les fibres de lin et une matrice époxy modèle afin de déterminer les phénomènes mis en jeu lors de la mise en contact de ces deux composants. Cette étude s'appuie sur la mise en place d'un procédé expérimental original permettant d'étudier individuellement les différentes interactions qui peuvent intervenir lors de la mise en œuvre d'un composite. Plus spécifiquement, il est ici question de comprendre dans quelle mesure les fibres de lin peuvent influencer et modifier la polymérisation et la mise en œuvre d'une matrice époxy.

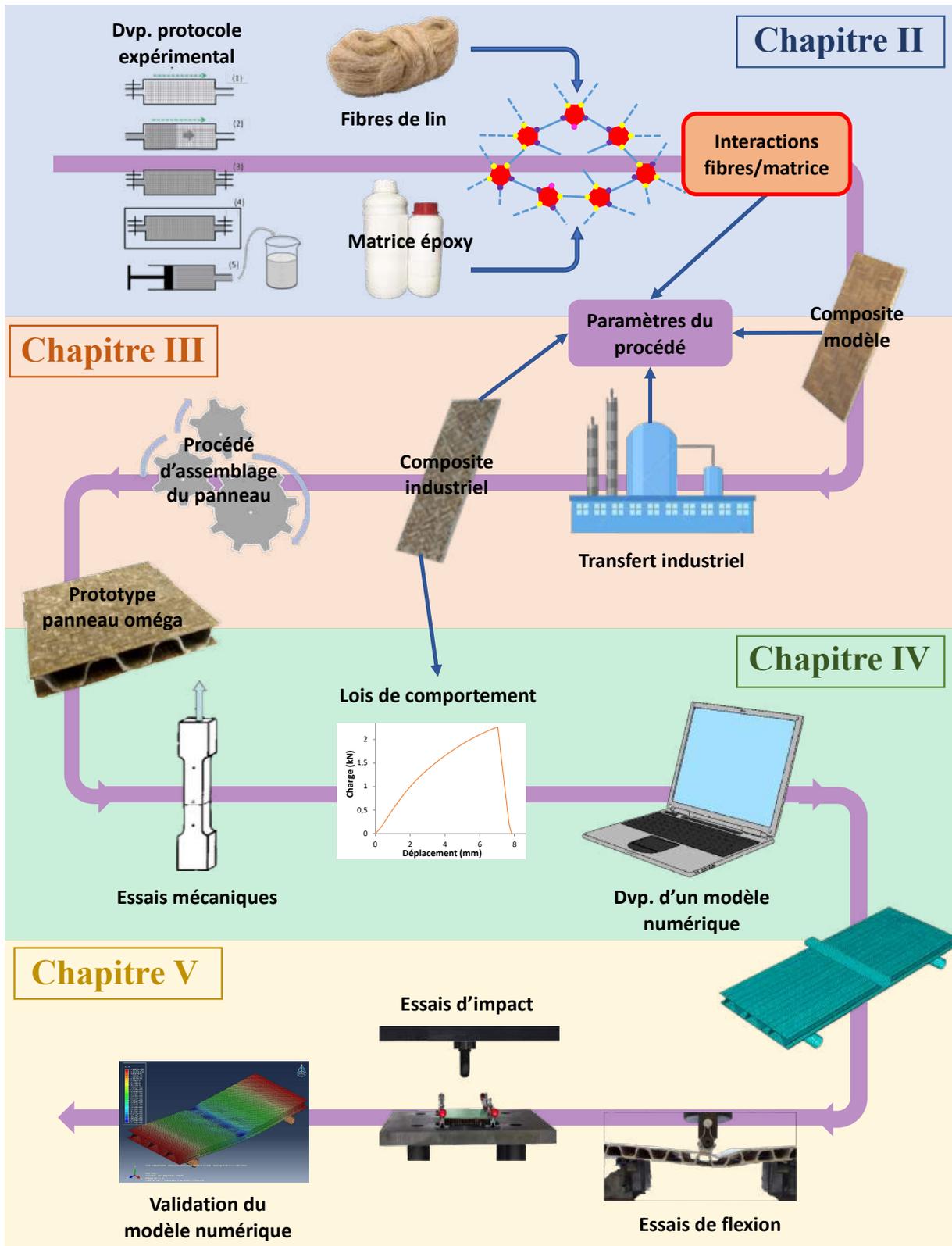
Le **Chapitre III** a pour but de faire le transfert entre les résultats expérimentaux obtenus au Chapitre II et le cas réel de mise en œuvre d'un composite. En outre, les différents paramètres liés à la réalisation de ces composites sont explorés afin de comprendre leur influence sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites et, in fine, de déterminer les conditions optimales permettant l'obtention des composites les plus performants possible tout en conservant un procédé de fabrication relativement sobre. De plus, ce chapitre permet de faire le pont depuis les modèles expérimentaux obtenus précédemment vers des produits commerciaux et des procédés réalisables à grande échelle. Cette étude se base sur l'analyse des nouveaux composants et la mise en place d'un procédé industriel visant à mettre en œuvre un nouveau type de panneaux sandwich pour le secteur aéronautique.

Le **Chapitre IV** se consacre à la caractérisation mécanique des composites mise en œuvre avec les produits commerciaux pour identifier leur comportement mécanique et en déduire les lois

d'endommagement nécessaires à la réalisation d'un modèle numérique. La mise en place de ce modèle ainsi que sa validation y sont décrites.

Enfin le **Chapitre V** s'attarde à caractériser mécaniquement le panneau oméga mis en œuvre en statique et en dynamique. Le panneau oméga est alors comparé à ses homologues commerciaux afin de pouvoir positionner les performances de notre panneau par rapport au marché. Cette étude s'accompagne de la modélisation du comportement du panneau.

# Abstract graphique



## CHAP. I : État de l'art

I.	COMPOSITES A BASE DE FIBRE DE LIN ET MATRICE EPOXY .....	12
I.1.	<i>Présentation des matrices époxyde-amine.....</i>	12
I.2.	<i>Formation d'un réseau thermodurcissable.....</i>	13
I.3.	<i>Présentation du renfort fibres de lin.....</i>	19
I.4.	<i>Composites Lin/matrice époxy.....</i>	25
I.5.	<i>Les panneaux sandwich.....</i>	31
II.	INTERFACES ET MECANISMES D'ADHESION DANS LES COMPOSITES LIN-EPOXY.....	34
II.1.	<i>L'interphase fibres/matrice dans les composites à base de fibres naturelles .....</i>	34
II.2.	<i>Phénomènes liés à la création de l'interphase dans le cadre de composite lin – époxy .....</i>	40
II.3.	<i>Traitement des fibres .....</i>	46
III.	CONCLUSION .....	53

## I. Composites à base de fibre de lin et matrice époxy

### I.1. Présentation des matrices époxyde-amine

Les matrices époxy font partie de la famille des thermodurcissables qui sont des réseaux tridimensionnels stables, résistants et infusibles. Ils sont utilisés pour de nombreuses applications comme le collage structural, les revêtements et comme matrices pour les composites. Ces réseaux sont généralement mis en œuvre à partir d'un pré-polymère époxyde ou résine possédant des fonctions oxirane et d'un agent réticulant ou durcisseur possédant des fonctions amine.

#### I.1.1. Prépolymère époxyde

Le prépolymère DGEBA ou diglycidyléther du bisphénol A, dont le monomère est présenté Figure I-1, est l'un des plus couramment utilisés dans l'industrie, est synthétisé à partir du bisphénol A et l'épichlorhydrine en suivant la réaction présentée Figure I-2. Le monomère de la DGEBA possède une fonctionnalité de 2.

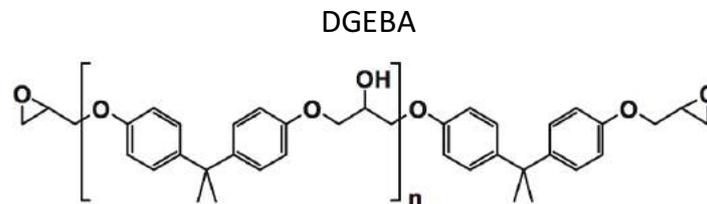


Figure I-1 : Structure chimique de la DGEBA

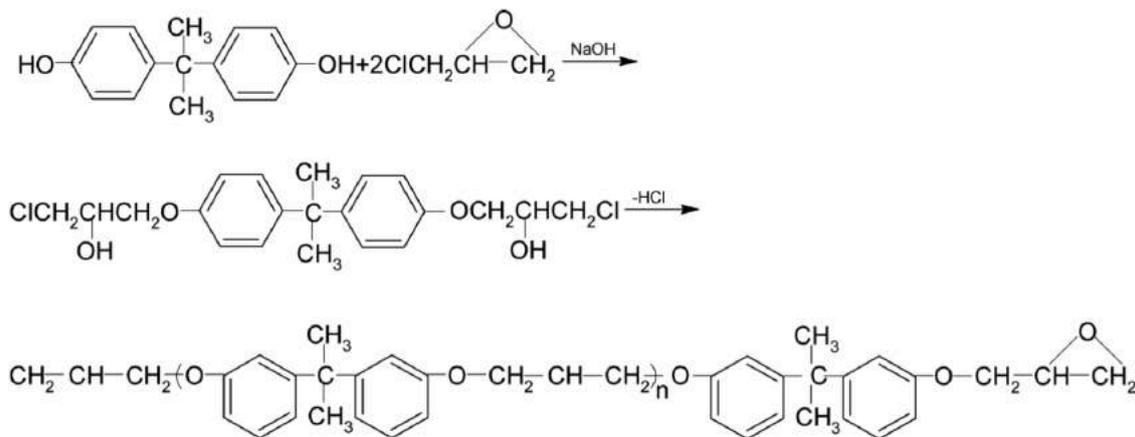


Figure I-2 : Synthèse de la DGEBA à partir du bisphénol A et de l'épichlorhydrine <sup>1</sup>

### I.1.2. Durcisseur amine

Ce type de prépolymère époxyde peut réagir avec une importante variété d'agents de réticulations, ou durcisseurs comme les amines ou les anhydrides. Cette étude se restreindra aux amines aliphatiques et plus particulièrement au diéthylènetriamine ou DETA présenté Figure I-3. Ce type de durcisseur est largement répandu de par son faible coût, sa faible viscosité et sa réactivité. La DETA a une fonctionnalité égale à cinq, c'est-à-dire qu'elle possède cinq fonctions réactives. Parmi ces sites, on compte quatre fonctions amine primaire et une fonction amine secondaire. Pour les amines aliphatiques, la réactivité des hydrogènes des fonctions amine primaire et secondaire est à peu près la même <sup>2</sup>

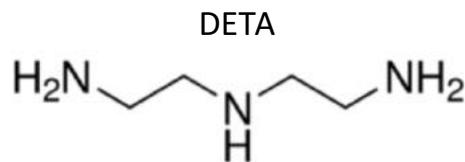


Figure I-3 : Structure chimique de la DETA

## I.2. Formation d'un réseau thermodurcissable

### I.2.1. Réaction époxyde-amine

La mise en œuvre des matrices poly-époxydes dépend de la chimie de la résine et du durcisseur. Le contrôle de la réaction entre ces deux composants joue un rôle crucial et permet de maîtriser les propriétés finales de la matrice.

Dans la majorité des cas, un durcisseur (ici de type amine) vient réagir avec un pré-polymère par une réaction de polyaddition pour former un réseau tridimensionnel <sup>3</sup>.

Pour une amine primaire, cette réaction a lieu en deux étapes (Figure I-4) :

La réaction commence par l'attaque du doublet de l'azote de l'amine sur le carbone de l'époxyde et formation d'un amino-alcool (a). L'amine secondaire réagit avec une autre fonction époxyde pour former une amine tertiaire (b). Il peut éventuellement se produire une troisième réaction (c) entre un alcool et une fonction époxyde, seulement si l'on se trouve en excès d'époxyde ou si la réaction est catalysée par les fonctions hydroxyles. La concentration des amine I, II et III varie donc au cours de la réaction comme le montre la Figure I-5.

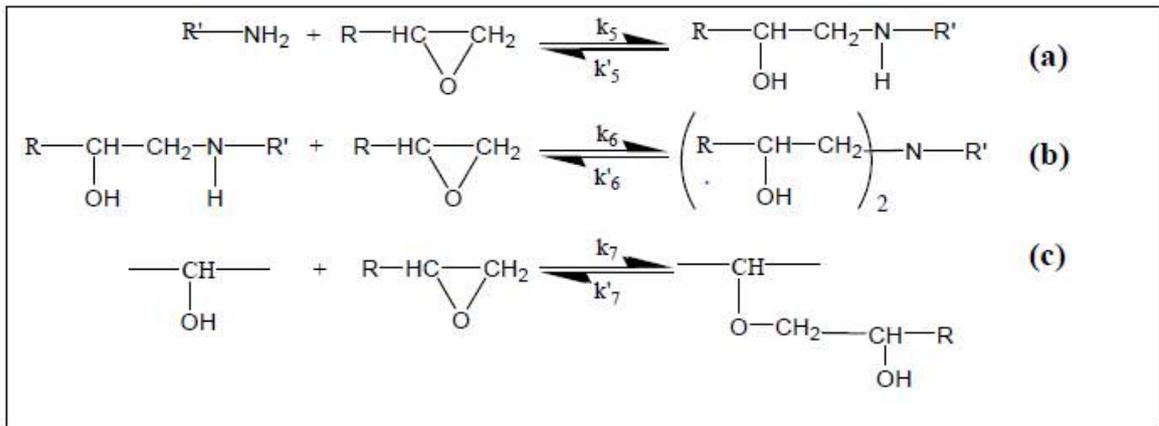


Figure I-4 : Mécanisme réactionnel de la réaction époxyde-amine <sup>4</sup>

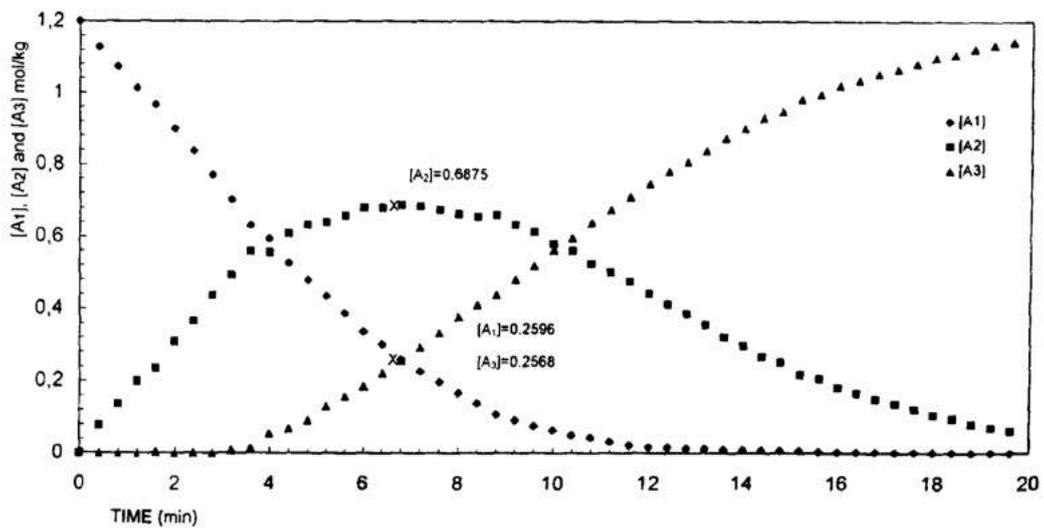


Figure I-5 : Variation de la concentration des amines primaires [A<sub>1</sub>], secondaires [A<sub>2</sub>] et tertiaires [A<sub>3</sub>] en fonction du temps pour une réaction époxy/amine à 80°C <sup>5</sup>

### 1.2.2. Relation stœchiométrie/propriétés

Les monomères époxydes et le durcisseur sont généralement mélangés dans des proportions stœchiométriques, permettant d'obtenir des propriétés mécaniques et thermiques optimales <sup>2</sup>.

La stœchiométrie d'un mélange est régie par l'équation ci-dessous :

$$r = \frac{a}{e} = \frac{f_{\text{amine}} \cdot n_{\text{amine}}}{f_{\text{époxyde}} \cdot n_{\text{époxyde}}}$$

Avec

a : nombre de moles de fonctions amines

e : nombre de moles de fonctions époxydes

f : fonctionnalité

$n$  : nombre de moles de molécules

Dans les conditions stœchiométriques, c'est-à-dire lorsque  $r = 1$ , il y a pour chaque fonction époxyde, une fonction amine comme présenté sur la Figure I-6. Cette configuration permet d'obtenir, en théorie, le réseau le plus dense possible. Dès que l'on ajoute un excès de l'un ou l'autre de réactifs, le déséquilibre fonctionnel donne lieu à la création d'un réseau moins dense.

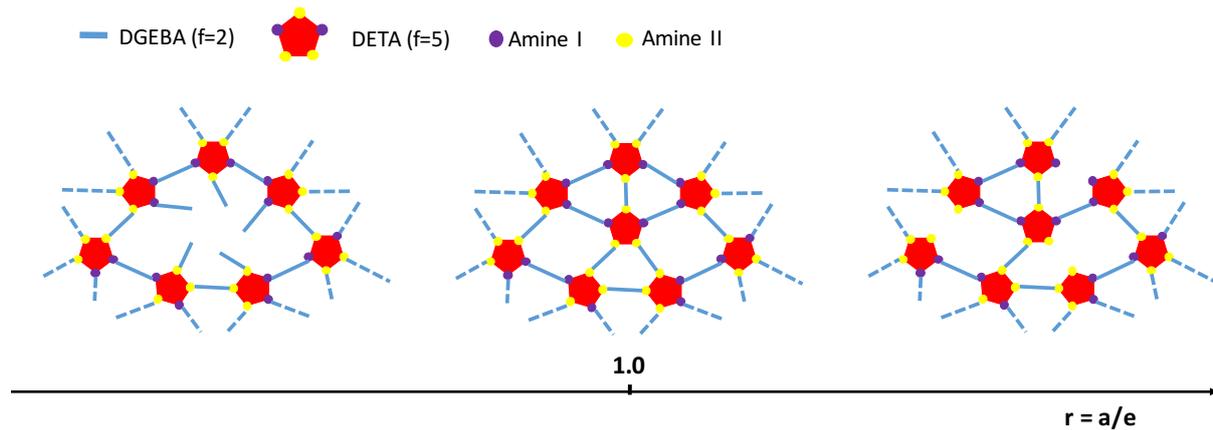


Figure I-6 : Impact du rapport stœchiométrique sur la formation d'un réseau thermodurcissable

### I.2.3. Gélification et vitrification

La gélification est un phénomène irréversible caractéristique de la famille des thermodurcissables, et donc du système DGEBA/DETA. Cette transition correspond à la création d'une structure macromoléculaire 3D de taille très importante <sup>6</sup>. Le point de gel se traduit par une augmentation abrupte de la masse molaire  $M_w$  et de la viscosité du mélange qui tend vers l'infini. C'est aussi l'apparition de la première fraction insoluble et la transition d'une phase liquide vers une phase solide qui donnera la forme finale du réseau. Le phénomène de gélification n'a cependant pas d'influence sur la cinétique de réaction époxyde-amine.

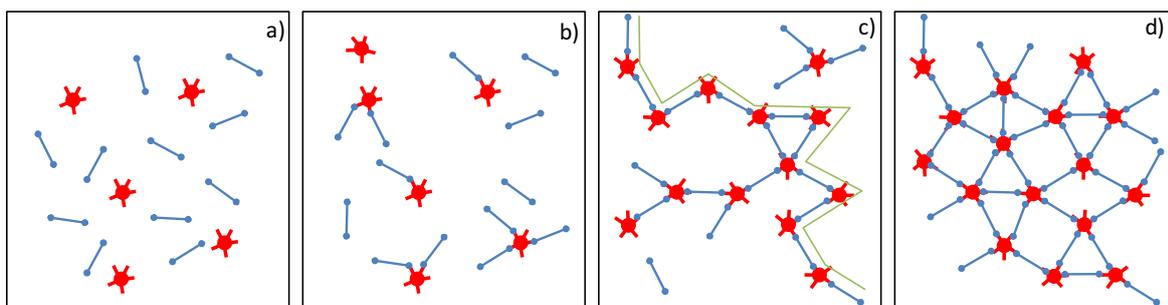


Figure I-7 : Phénomène de gélification

De par son caractère irréversible, il est important que la gélification n'ait pas lieu avant la mise en forme finale de la pièce. Il est donc primordial de contrôler les paramètres influant sur la gélification comme la température pour éviter une gélification prématurée du système. Ce phénomène est aussi dépendant de la stœchiométrie du système comme le montre la Figure I-8.

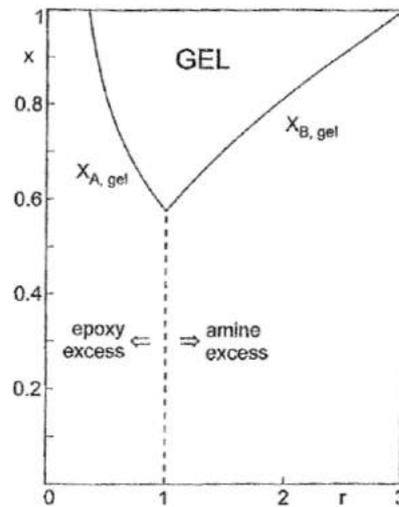


Figure I-8 : Corrélation entre la stœchiométrie du mélange époxy/amine et le phénomène de gélification <sup>2</sup>

La vitrification est un phénomène réversible qui survient lorsque la température de transition vitreuse du système égale ou dépasse la température du système <sup>2</sup>. Ce phénomène est indépendant de la gélification et peut donc intervenir avant ou après cette dernière. Dans ces conditions, la cinétique de polymérisation est fortement ralentie en raison d'une diminution de mobilité moléculaire des chaînes. L'augmentation de la température de réaction permet de continuer la polymérisation.

Le diagramme TTT (Temps-Température-Transformation) qui permet de décrire les différentes transitions de phases d'un système époxy en fonction du temps et de la température est présenté Figure I-9. Ce diagramme met en avant trois températures caractéristiques d'un système. La température  $T_{g0}$  correspond à la température de transition vitreuse du mélange de monomères.  ${}_{gel}T_g$  représente la température à laquelle la vitrification et la gélification ont lieu simultanément. Enfin, la  $T_{g\infty}$  est la température de transition vitreuse théorique d'un système complètement réticulé avec une masse moléculaire infinie.

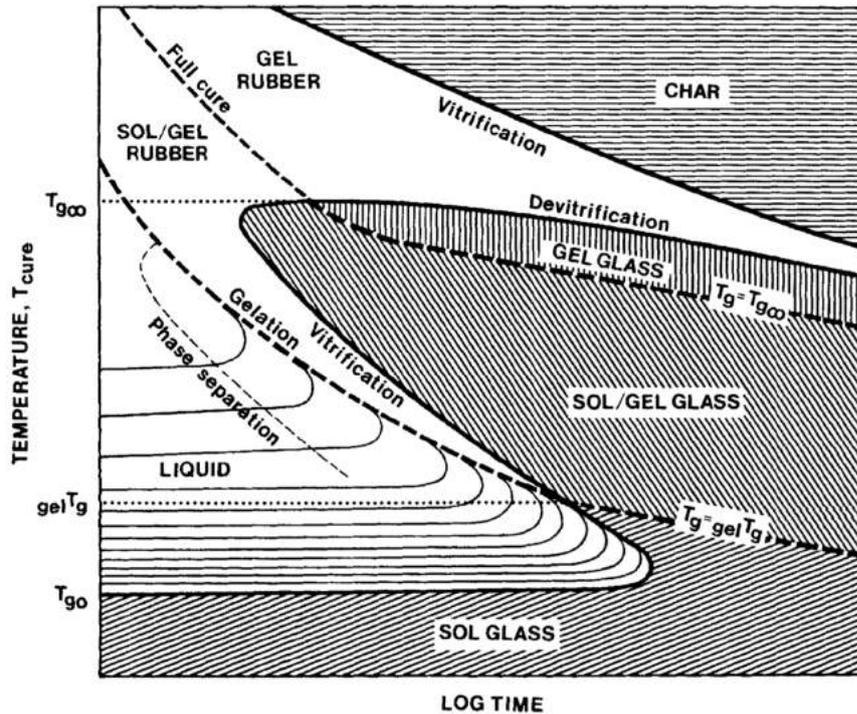


Figure I-9 : Diagramme TTT d'un système époxyde-amine <sup>7</sup>

#### I.2.4. Transitions thermo-mécaniques des réseaux époxy

Les réseaux réticulés amorphes des thermodurcissables peuvent apparaître sous deux états principaux, à savoir l'état vitreux et l'état caoutchoutique <sup>2</sup>. L'état vitreux se caractérise par un comportement rigide avec un module de conservation élevé alors que l'état caoutchoutique se caractérise par un comportement plus ductile avec un module de conservation diminué comme le montre la Figure I-10. Le passage d'un état à l'autre est appelé la transition vitreuse ( $T_g$ ). Cette transition réversible se traduit par un accroissement de la mobilité ou relaxation de segments de chaînes macromoléculaires (de l'état vitreux vers l'état caoutchoutique et inversement). Il s'agit d'un phénomène relativement important conditionnant les propriétés physico-chimiques des réseaux pour des gammes de températures données. La  $T_g$  est généralement caractérisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) mais peut aussi se manifester thermo-mécaniquement en analyse mécanique dynamique (DMA) sous la forme de la transition  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ). Cette température dépend de divers paramètres comme le système prépolymère/durcisseur, la flexibilité des chaînes, la densité de réticulation ou encore le rapport stœchiométrique amine/époxy.

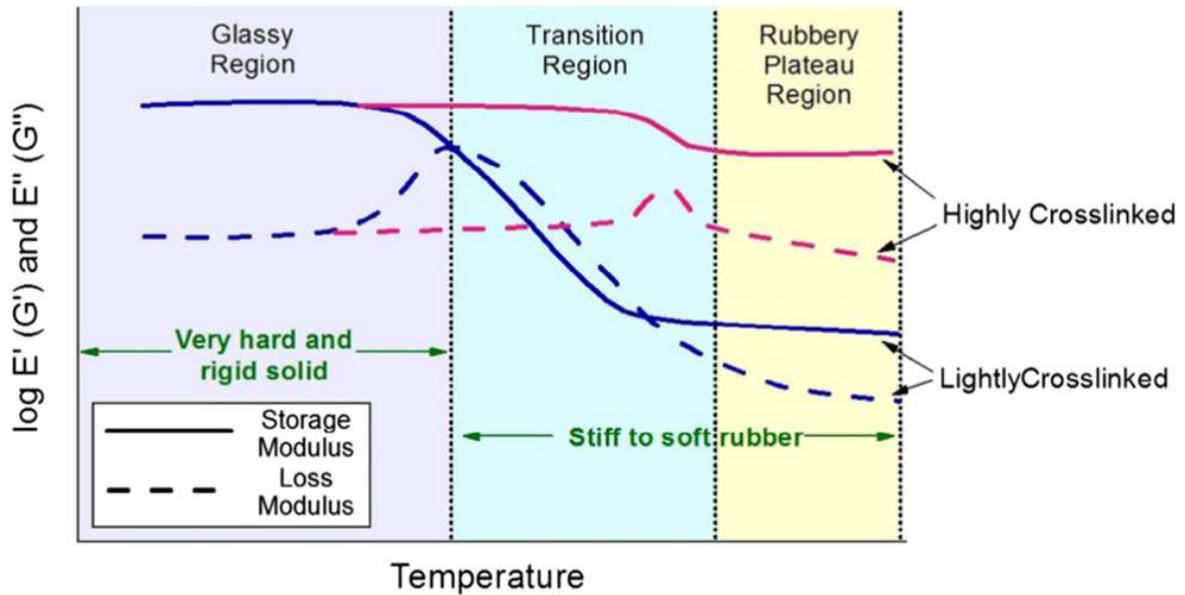


Figure I-10 : Influence de la réticulation sur les propriétés mécaniques dynamiques en DMA d'une matrice thermodurcissable<sup>8</sup>

Il existe d'autres types de relaxations survenant à plus basse température causées par des mouvements locaux de bouts de chaînes (Figure I-11) et liées à la structure chimique du système. La relaxation  $\gamma$ , vers  $-130^{\circ}\text{C}$ , est liée à la rotation d'unités aliphatiques flexibles<sup>9,10</sup>. La relaxation  $\beta$ , survenant vers  $-30^{\circ}\text{C}$ , est associée à des mouvements locaux de type vilebrequin des parties hydroxyéthères<sup>10</sup>. Enfin il existe une relaxation  $\omega$ , parfois visible entre les relaxations  $\beta$  et  $\alpha$  dont les causes sont encore discutées. Elle pourrait être associée à un effet plastifiant de l'eau<sup>11</sup>.

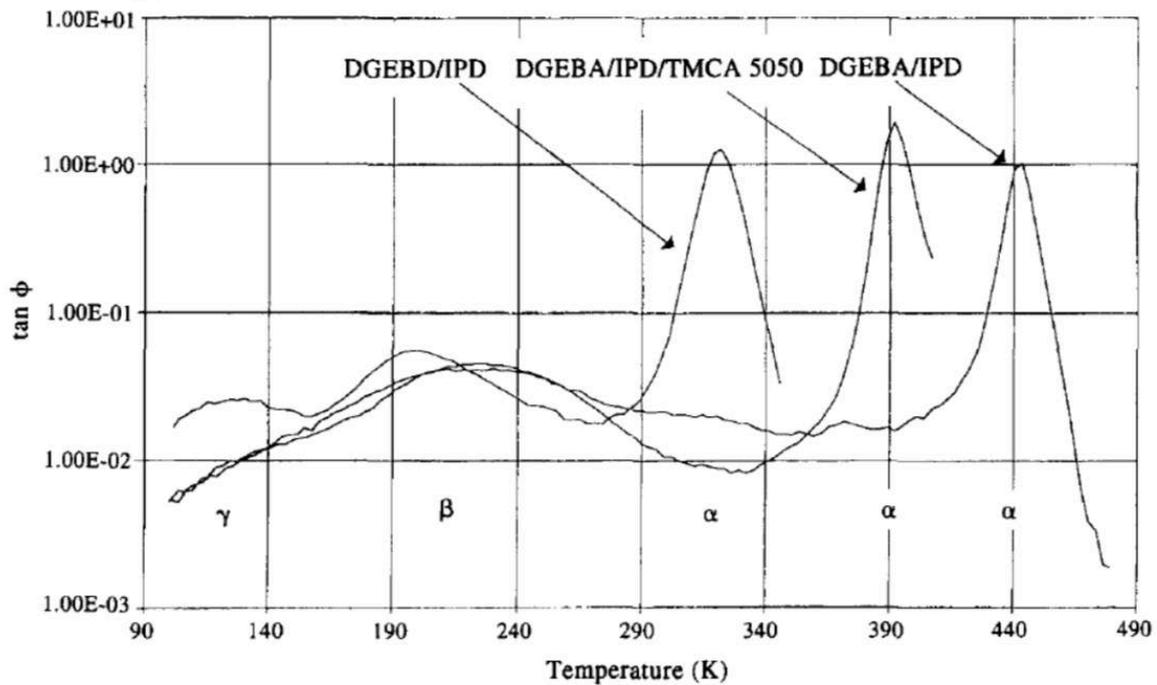


Figure I-11 : Observations des différentes relaxations de systèmes époxy en DMA.

L'étude de telles relaxations est donc essentielle pour caractériser et comprendre les propriétés d'un réseau thermodurcissable.

### I.3. Présentation du renfort fibres de lin

Les fibres de lin sont les fibres naturelles les plus largement utilisées dans le domaine des composites. Elles ont été adoptées depuis plus de 7000 ans par l'homme, notamment pour la filière textile. Le lin (*Linum usitatissimum L.*) est une plante de la famille des linacées qui pousse dans les régions tempérées. Les plants de lin atteignent environ 1 mètre de haut pour quelques millimètres de diamètre. L'Europe est le premier acteur mondial avec 2/3 de la production sur 110 000 ha dont 75 000 localisés en France<sup>12</sup> (cinq fois plus que le chanvre). Le rendement paille théorique est de 6,9 tMB/ha (tonnes de matière brute par hectare)<sup>13</sup>. La fibre de lin est la fibre naturelle la mieux maîtrisée et la plus disponible en France.

#### I.3.1. Structure et composition des fibres de lin

##### I.3.1.a. Composition des fibres de lin

Les fibres de lin proviennent de la tige de la plante et sont essentiellement composées de cellulose (qui assure sa résistance mécanique), d'hémicelluloses, de lignine, de pectines et de cires. Ce sont les proportions de ces différents éléments qui vont déterminer les propriétés des fibres.

**La cellulose** est un polysaccharide semi-cristallin qui possède beaucoup de groupements hydroxyles (responsables du caractère hydrophile de la matière végétale). De formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , la cellulose est un homopolymère linéaire de glucose possédant 3 fonctions hydroxyle par motif, 2 alcools secondaires et 1 alcool primaire. Sa structure est hiérarchisée : six chaînes de celluloses forment une micro fibrille. Six micro fibrilles donnent une macro fibrille et plusieurs macro fibrilles donnent une fibre.

**Les hémicelluloses** sont une famille de polymères branchés constitués de différents types de sucres. Elles sont totalement amorphes avec un poids moléculaire très inférieur à celui de la cellulose. Le fait que les hémicelluloses possèdent beaucoup de groupements hydroxyles et acétyles en rendra certaines solubles dans l'eau.

**La lignine** est un polymère de monolignols (3 différents), de structure et de composition très variables selon l'espèce ou l'environnement. Amorphe, son principal rôle est d'apporter de la rigidité à la plante en servant de liant entre les fibres de cellulose.

La Figure I-12 présente la structure chimique des trois composants majoritaires d'une fibre naturelle.

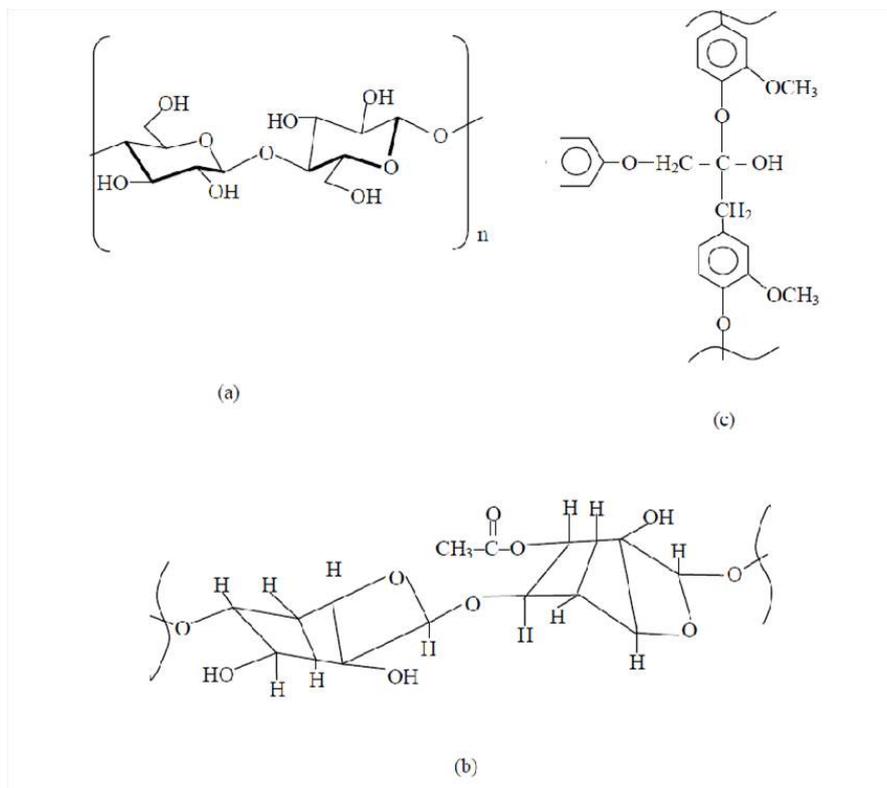


Figure I-12 : Structure chimique des différents composants d'une fibre naturelle – (a) cellulose, (c) hémicellulose et (c) lignine

*1.3.1.b. Structure des fibres de lin*

Les fibres de lin peuvent atteindre 90 cm de longueur pour un diamètre (section polygonale) d'environ 10 à 30  $\mu\text{m}$ . Une fibre technique (50 à 200 $\mu\text{m}$ ) est composée de 10 à 40 fibres élémentaires reliées entre elles par les pectines et les hémicelluloses. La structure générale d'une fibre végétale à différentes échelles est décrite Figure I-13. Une fibre élémentaire est composée d'un assemblage de micro-fibrilles, elles-mêmes composées de chaînes de cellulose.

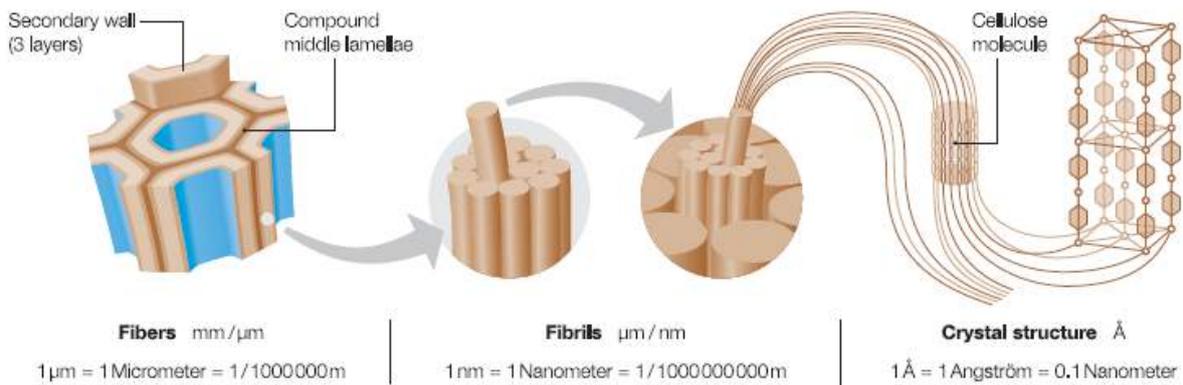


Figure I-13 : Une fibre végétale à différentes échelles <sup>14</sup>

Les fibres unitaires sont composées de parois concentriques qui possèdent chacune un angle fibrillaire différent comme le montre la Figure I-14.

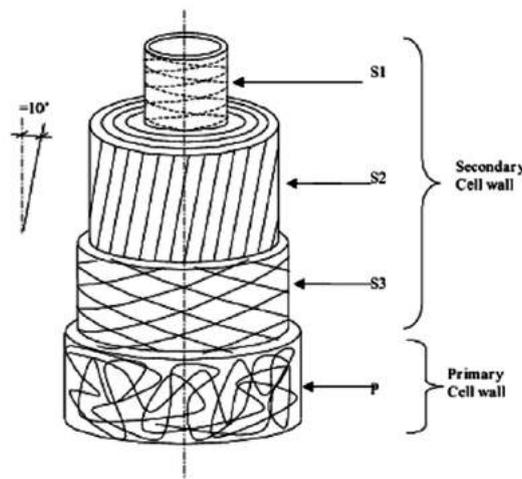


Figure I-14 : Structure d'une fibre de lin <sup>15</sup>

Le centre de la fibre est creux et est appelé lumen. C'est le lumen qui est en partie responsable de la reprise en eau importante de la fibre, mais aussi de ces propriétés d'absorption des vibrations. La **paroi cellulaire primaire**, aussi appelée P, mesure environ 0,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La **paroi secondaire** est composée de trois couches concentriques nommées de S3 à S1 qui ont des compositions similaires, mais des angles micro fibrillaires différents. C'est la paroi S2 qui est la plus épaisse et la plus importante. Elle est composée de cellulose cristalline enveloppée

dans une matrice d'hémicellulose et de lignine. Cette paroi représente 80 % de la section de la fibre.

### *1.3.1.c. Relation structure/propriétés*

Les différents composants des fibres ont des rôles différents quant aux propriétés mécaniques des fibres de lin. Il est possible de diviser ces composants en trois familles distinctes à savoir la cellulose, les composés non-cellulosiques structurants, la lignine et les hémicelluloses, et les composés non-cellulosiques jouant le rôle de matrice comme les pectines. La cellulose reste le composé principal conférant ses propriétés mécaniques aux fibres naturelles. Cependant les autres composés non-cellulosiques vont avoir un impact différent sur les propriétés de la fibre comme le montre la Figure I-15.

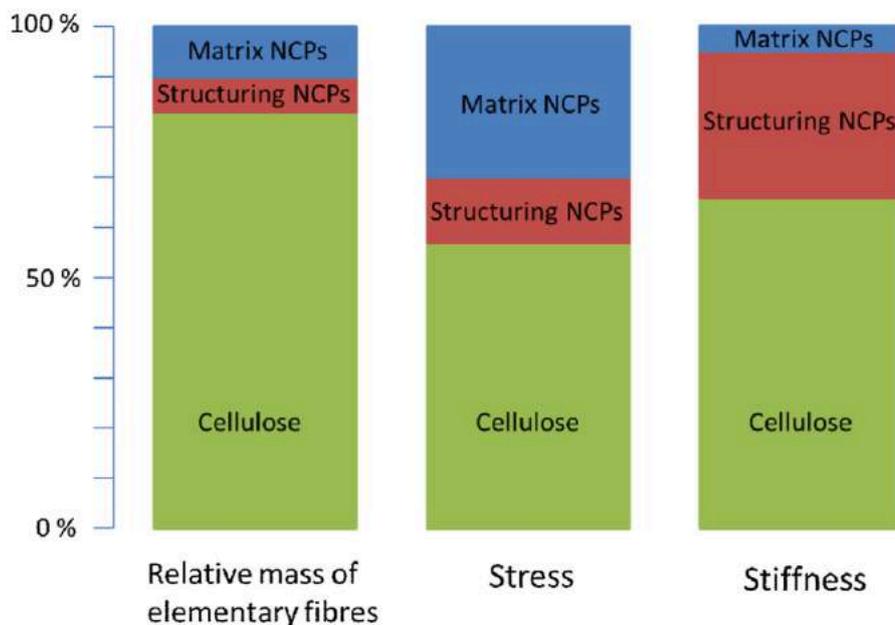


Figure I-15 : Distribution massique de la cellulose et des polysaccharides non cellulosiques dans les fibres de lin et leur contribution pour la contrainte à la rupture et le module des fibres <sup>16</sup>

Il existe une relation entre les propriétés mécaniques de la fibre et l'angle micro-fibrillaire présentée Figure I-16. Plus les micro-fibrilles sont orientées dans le sens de sollicitation, c'est-à-dire plus l'angle micro fibrillaire est faible plus le module de traction est important. Cet angle microfibrillaire relativement faible, environ 10° pour la fibre de lin, en fait une fibre de choix pour les sollicitations mécaniques. Ceci explique en partie l'importance de la paroi S2 pour les propriétés mécaniques des fibres de lin <sup>17,18</sup>.

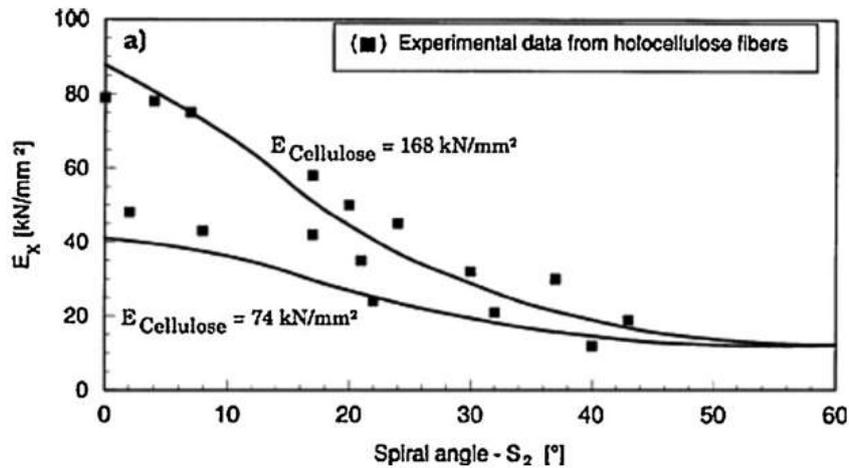


Figure I-16 : Relation entre l'angle microfibrillaire et les propriétés mécaniques d'une fibre végétale <sup>18</sup>

### 1.3.2. Propriétés mécaniques des fibres de lin

#### 1.3.2.a. Propriétés mécaniques en traction

Les fibres de lin possèdent tout d'abord les propriétés mécaniques les plus élevées en comparaison aux autres fibres naturelles notamment en terme de contrainte à la rupture. Ces propriétés sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Comparaison des propriétés mécaniques de fibres différentes fibres naturelles et synthétiques <sup>15</sup>

Fibre type	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Relative density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Tensile strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)	Specific modulus ( $\text{GPa} \times \text{cm}^3/\text{g}$ )	Elongation at failure (%)
E-glass	<17	2.5-2.6	2000-3500	70-76	29	1.8-4.8
Abaca	-	1.5	400-980	6.2-20	9	1.0-10
Alfa	-	0.89	35	22	25	5.8
Bagasse	10-34	1.25	222-290	17-27.1	18	1.1
Bamboo	25-40	0.6-1.1	140-800	11-32	25	2.5-3.7
Banana	12-30	1.35	500	12	9	1.5-9
Coir	10-460	1.15-1.46	95-230	2.8-6	4	15-51.4
Cotton	10-45	1.5-1.6	287-800	5.5-12.6	6	3-10
Curaua	7-10	1.4	87-1150	11.8-96	39	1.3-4.9
<b>Flax</b>	<b>12-600</b>	<b>1.4-1.5</b>	<b>343-2000</b>	<b>27.6-103</b>	<b>45</b>	<b>1.2-3.3</b>
Hemp	25-600	1.4-1.5	270-900	23.5-90	40	1-3.5
Henequen	-	1.2	430-570	10.1-16.3	11	3.7-5.9
Isora	-	1.2-1.3	500-600	-	-	5-6
Jute	20-200	1.3-1.49	320-800	30	30	1-1.8
Kenaf	-	1.4	223-930	14.5-53	24	1.5-2.7
Nettle	-	-	650	38	-	1.7
Oil palm	-	0.7-1.55	150-500	80-248	0.5-3.2	17-25
Piassava	-	1.4	134-143	1.07-4.59	2	7.8-21.9
PALF	20-80	0.8-1.6	180-1627	1.44-82.5	35	1.6-14.5
Ramie	20-80	1.0-1.55	400-1000	24.5-128	60	1.2-4.0
Sisal	8-200	1.33-1.5	363-700	9.0-38	17	2.0-7.0

Les fibres de lin présentent à première vue des propriétés mécaniques inférieures à la fibre de verre (E-glass). Cependant la fibre de lin possède un atout majeur, sa légèreté. En effet si l'on compare les propriétés spécifiques des fibres, c'est-à-dire si l'on rapporte les propriétés mécaniques des fibres par rapport à leur densité, l'écart se réduit. Les fibres de lin possèdent

par exemple des propriétés spécifiques équivalentes à celle de la fibre de verre comme présenté Figure I-17.

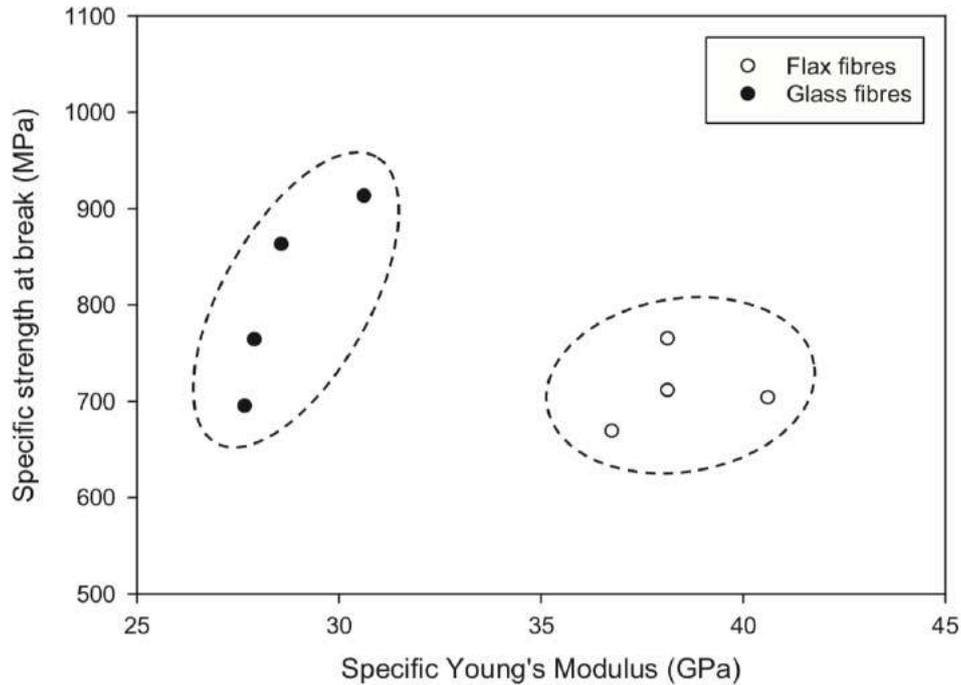


Figure I-17 : Comparaison de la contrainte à rupture spécifique et du module spécifique entre les fibres de lin et les fibres de verre <sup>19</sup>

L'essentiel des propriétés mécaniques des fibres de lin est dû aux microfibrilles de cellulose contenue dans la paroi S2 de la fibre et orientées à 10°C. Ces microfibrilles tendent à se réorienter lorsqu'elles sont soumises à un effort en traction axiale. Ce phénomène induit un comportement non linéaire des fibres de lin en traction comme présenté sur la Figure I-18. La première partie linéaire correspond à la déformation globale des différentes parois cellulaires. La seconde partie non linéaire correspond à la réorientation des microfibrilles qui est initiée à environ 0,25% de déformation jusqu'à environ 1,5%. Cette réorientation est accompagnée d'une réorganisation des parties amorphes de la paroi secondaire. Enfin, la linéarité de la troisième partie, à partir de 1,5%, de déformation fait état de la réponse élastique des microfibrilles réalignées <sup>20</sup>. La rupture de la fibre de lin se fait en trois étapes. On observe d'abord une séparation axiale des fibres élémentaires, puis une rupture transverse des fibres

élémentaire et enfin une association de ces deux phénomènes qui conduit à la rupture de la fibre <sup>21</sup>.

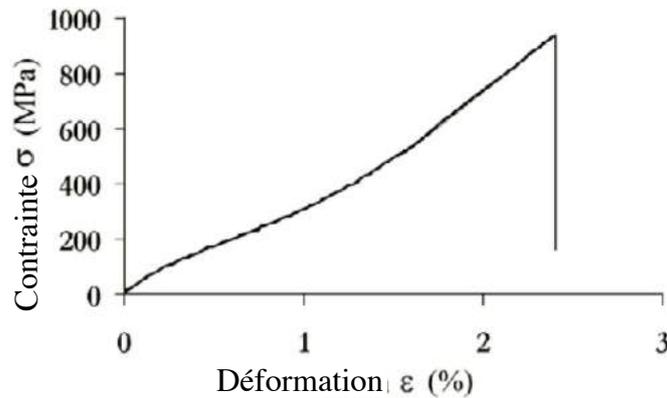


Figure I-18 : Comportement mécanique d'une fibre unitaire de lin en traction <sup>20</sup>

Lors des tests mécaniques, les propriétés des fibres élémentaires de lin sont généralement sous-estimées, car le lumen n'est pas pris en compte dans le calcul de la section de la fibre. De plus il a été montré que plus le diamètre d'une fibre augmente, plus ses propriétés mécaniques diminuent, ceci en raison de l'accroissement de la taille du lumen. Le comportement mécanique des fibres de lin a bien entendu un impact direct sur les propriétés des composites associés <sup>22</sup>.

## I.4. Composites Lin/matrice époxy

### I.4.1. Mise en œuvre générale d'un composite

La variété des renforts et des matrices utilisés ainsi que la diversité des pièces à concevoir implique aussi un grand nombre de procédés de mise en œuvre de composites. Les procédés utilisés pour les bio-composites sont majoritairement un portage des techniques utilisées avec les composites synthétiques. Ces procédés sont généralement décomposés en deux étapes principales, l'imprégnation des fibres par la matrice et la consolidation du composite grâce à la réticulation de cette dernière. Afin d'obtenir la forme désirée et de limiter la présence de défaut dans les composites, ceux-ci sont souvent mis en œuvre en appliquant une certaine pression sur le système allant jusqu'à plusieurs bars pour les pièces les plus exigeantes. De plus, selon le type de matrice utilisé, un cycle de température peut être appliqué pour assurer au mieux la réticulation du polymère. La liste ci-dessous s'attache à décrire les principaux procédés de mise en œuvre de composite dans le cas de renforts à fibres longues et d'une matrice thermosensible.

#### *1.4.1.a. Techniques d'imprégnation*

L'imprégnation du renfort par la matrice est une étape essentielle dans la réalisation d'un composite. L'objectif est d'imprégner l'intégralité du renfort de manière homogène. Pour ce faire, il existe différentes techniques, chacune adaptée à un niveau de qualité, un type de série, une dimension de pièce ou encore une complexité de forme. Le moulage au contact est le procédé le plus simple et le plus économique. Il consiste à imprégner les fibres de manière manuelle. Pour cela, les fibres sont disposées dans un moule préalablement traité. On imbibe ensuite les fibres d'un mélange résine/durcisseur (préparé au préalable) en utilisant un rouleau de manière à faire le pénétrer dans le tissu (Figure I-19-A). Le moulage par infusion est un procédé très courant dans la mise en œuvre de matériaux composites. Ici les différents plis de renforts fibreux sont drapés à sec et placés sous vide à l'aide d'un moule et d'un contre-moule souple. Le mélange résine/durcisseur imprègne le tissu grâce à un réseau de distribution. Le mélange circule dans le tissu depuis un point d'entrée jusqu'à un point d'aspiration en sortie. La pression imposée par le vide permet de répartir uniformément le mélange dans le renfort. Le procédé RTM (Resin Transfert Molding) est similaire à l'infusion. Ici le contre-moule est rigide et le mélange est injecté sous pression (Figure I-19-B). L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir deux faces lisses avec des taux de fibres élevés. De la même manière, il est possible d'imprégner le renfort par compression dans un moule fermé contenant le renfort et la matrice (Figure I-19-C). C'est la pression exercée qui va permettre de faire diffuser la matrice dans le renfort. Enfin il est possible de réaliser des préimprégnés, c'est-à-dire réaliser l'imprégnation du renfort en amont du procédé de fabrication du composite comme le montre la Figure I-19-D. L'utilisation de solvants lors de l'imprégnation permet d'obtenir d'importants taux de fibres. L'utilisation des préimprégnés présente de nombreux avantages avec des performances accrues des composites dues fort taux de renfort, une manipulation simplifiée et moins dangereuse et une possible automatisation.

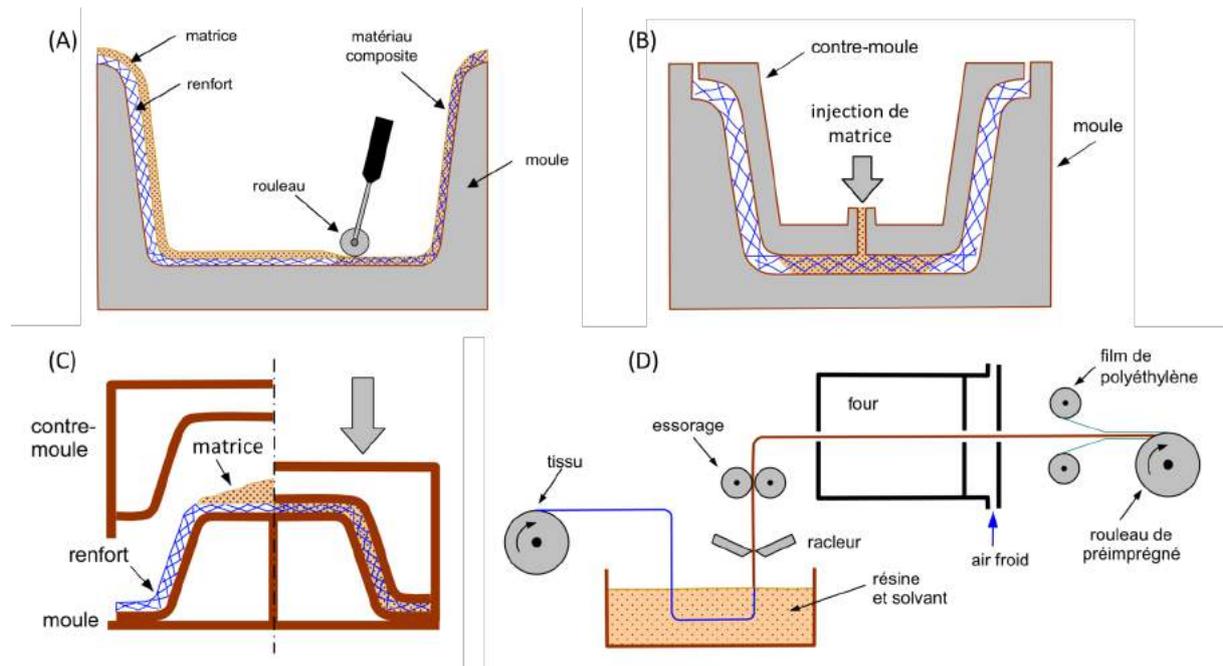


Figure I-19 : Différentes techniques d'imprégnation des renforts avec (A) le moulage contact, (B) l'injection de résine ou RTM, (C) la compression et (D) la réalisation de préimprégnés

#### 1.4.1.b. Techniques de compaction et de polymérisation

Une fois le renfort imprégné de matrice, il est nécessaire de compacter l'ensemble pour obtenir la forme désirée et de faire polymériser la matrice. Pour certains systèmes renfort/matrice, il est possible, après un simple moulage au contact de laisser polymériser la matrice à température ambiante sans contre moule ni ajout de pression pour obtenir un composite. Les composites obtenus présentent généralement un taux de fibres assez faible, des performances mécaniques faibles et une face supérieure irrégulière (Figure I-19-A). Pour augmenter le taux de fibres en supprimant le surplus de résine, mais aussi pour évacuer l'air présent dans le système, il est possible d'utiliser un contre-moule souple apposé sur le système et d'exercer une dépression à l'intérieur de celui-ci. La dépression va plaquer le contre-moule souple sur le stratifié et permettre de le compacter (Figure I-20-A). Cette méthode permet d'obtenir des stratifiés plus performants et possédant deux faces lisses avec l'utilisation d'un contre moule rigide. Cette technique peut aussi être couplée avec l'utilisation d'un autoclave permettant d'augmenter la pression appliquée sur la stratifié jusqu'à 8 bars. L'utilisation de l'autoclave est très répandue pour la mise en œuvre de pièce aéronautique car elle permet d'obtenir des pièces très performantes mécaniquement avec un taux de fibres élevé et une porosité moindre. Enfin, les stratifiés peuvent être moulés par compression dans un système moule/contre-moule rigide comme en RTM ou par thermocompression à l'aide d'une presse hydraulique et d'un moule

chauffant (Figure I-20-B). Ces méthodes permettent, elles aussi, d'obtenir des pièces avec un taux de fibres élevé et un aspect extérieur régulier.

Pour ces différentes méthodes, le temps de polymérisation varie en fonction de la température du procédé et de la matrice utilisée. Plus la température sera élevée, plus la polymérisation sera rapide. Le choix du cycle de cuisson dépend donc de divers paramètres comme la cadence de réalisation pièces, leurs dimensions ou encore la matrice utilisée. Dans certains cas, une fois les pièces réalisées, celles-ci peuvent subir une post-cuisson pour achever la polymérisation de la matrice. Il existe néanmoins d'autres techniques de polymérisation liées à des systèmes résine/durcisseur particuliers comme la polymérisation par ultraviolet ou par micro-ondes.

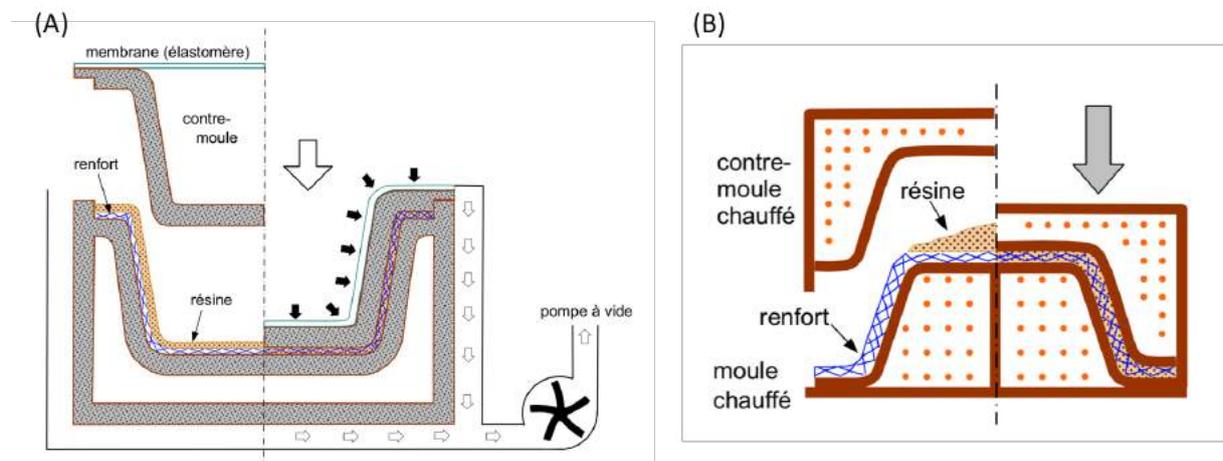


Figure I-20 : Différentes techniques de compaction avec (A) le moulage sous vide et (B) la thermocompression

Le choix d'un procédé dépend de nombreux facteurs comme le nombre de pièces à réaliser, la qualité attendue de ces pièces ou encore leur complexité. Les fibres de lin peuvent a priori s'adapter sur tous ces procédés, même si elles semblent sensibles aux fortes pressions et aux hautes températures<sup>23</sup>.

#### I.4.2. Comportement mécanique des composites

Le comportement mécanique des composites lin/époxy a été largement étudié dans la littérature<sup>21,24-26</sup>. Les propriétés mécaniques de ces composites sont présentées dans le Tableau 2. Les valeurs des modules de traction  $E$  et des contraintes à la rupture sont comprises respectivement entre 20 et 30 GPa et de 200 à 350 MPa mais peuvent varier de manière relativement importante en fonction de la qualité du renfort, de la matrice, du procédé ou encore du taux de fibres dans le composite.

Tableau 2 : Propriétés mécaniques de composite lin/époxy à fibres longues<sup>21</sup>

Year	Fibre volume fraction	Tension			Compression	
		Modulus $E_{11}$ (GPa)	Strength $\sigma_{11}^{tu}$ (MPa)	Fail strain $\epsilon_{11}^{tu}$ (%)	Modulus $E_{11}^c$ (GPa)	Strength $\sigma_{11}^c$ (MPa)
2001	0.21	22 ± 4	193 ± 30	0.9	-	-
	0.32	15 ± 0.6	132 ± 4.5	1.2	-	-
	0.42	35 ± 3	280 ± 15	0.9	-	-
	0.47	39 ± 6	279 ± 15	0.8	-	-
2002	0.4	24.6 ± 0.5	-	-	-	-
2004	0.25	23.3 ± 3.3	249 ± 25	-	-	-
	0.25 (dewaxed)	18.5 ± 1	242 ± 28	-	-	-
	0.438	-	-	-	30	119 ± 2
	0.438 (dewaxed)	-	-	-	30	137 ± 13
2006	0.4	26 ± 1	190 ± 10	-	-	-
	0.48	32 ± 1	268 ± 26	-	-	-
2011	0.4	~35	380	1.8	-	-
2013	0.22	13 ± 0.3	208 ± 21	1.2 ± 0.2	-	-
	0.42	22 ± 0.6	362 ± 19	1.3 ± 0.13	-	-
	0.51	26 ± 2	408 ± 36	1.3 ± 0.05	-	-
	0.23	11 ± 1.9	165 ± 11	1.1 ± 0.08	-	-
	0.36	20 ± 3	207 ± 8	1.2 ± 0.09	-	-
	0.51	28 ± 3.6	290 ± 22	1.1 ± 0.15	-	-
	0.36	24 ± 1.8	271 ± 32	1.3 ± 0.01	-	-
	0.48	31 ± 1.5	348 ± 28	1.2 ± 0.1	-	-
	0.54	34 ± 3	364 ± 14	1.3 ± 0.09	-	-
	2014	0.48	25	307	1.2-1.6	-
2014	0.48	~33.3	304	1.6	-	-
2015	0.47 ± 0.02	27.2 ± 0.52	296 ± 0.5	1.65 ± 0.055	-	-

Le comportement en traction du composite est bilinéaire comme présenté dans la Figure I-21. Cette variation du module vers 0,2% de déformation correspond au réalignement des microfibrilles présenté plus haut. Ce comportement bilinéaire ainsi que la déformation à la rupture correspondent au comportement en traction de la fibre de lin et indique donc que les propriétés du composite sont majoritairement gouvernées par les fibres de lin.

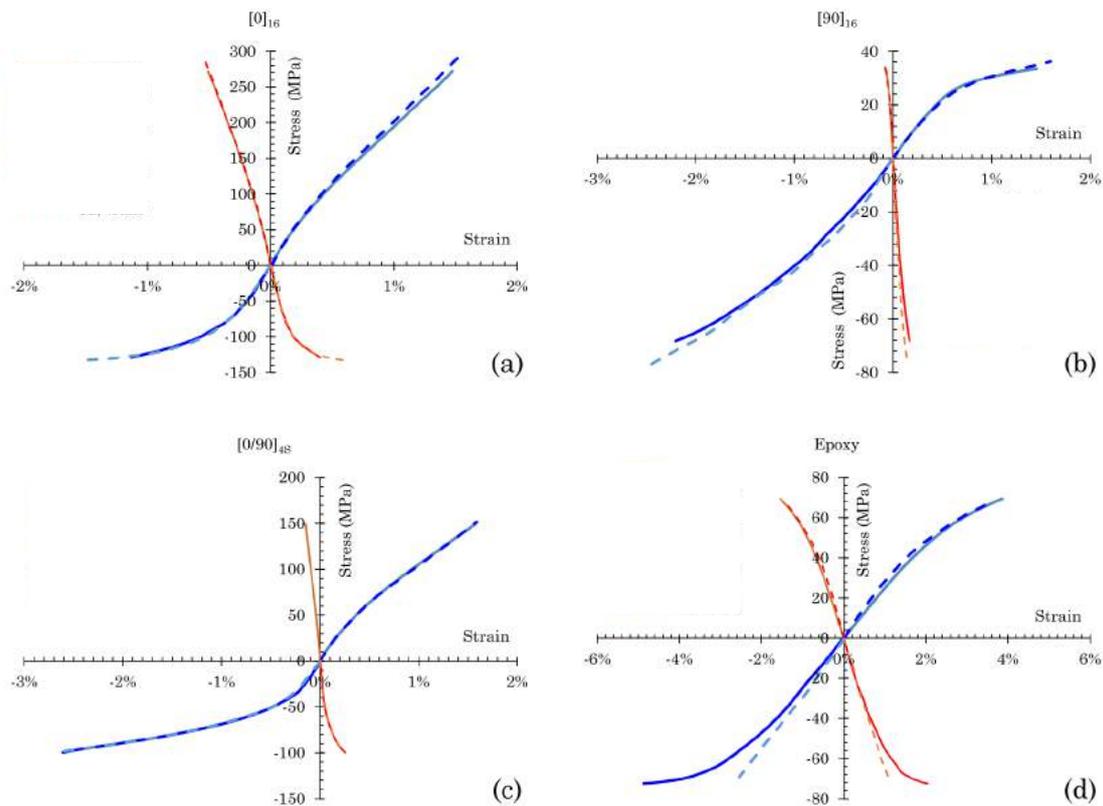


Figure I-21 : Comportement en traction (bleu) et compression (rouge) de différentes orientations de tissu unidirectionnels de fibres pour des composites lin/époxy : (a)  $[0]_{16}$  (16 plis sollicités dans le sens des fibres), (b)  $[90]_{16}$  (16 plis sollicités dans le sens normal aux fibres), (c)  $[0/90]_{4S}$  (empilement orthogonal de plis) et (d) époxy pure <sup>21</sup>

Les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres de lin ne sont généralement pas à la hauteur des propriétés mécaniques des fibres. Toutes les fibres ne sont pas sollicitées lors de l'effort. Plusieurs hypothèses sont avancées comme l'endommagement des fibres lors de la mise en œuvre du composite ou encore le glissement des fibres élémentaires les unes par rapport aux autres lors de la sollicitation <sup>22</sup>. De plus, lors de tests mécaniques sur des composites de grandes dimensions, les propriétés mécaniques des fibres de lin peuvent être inférieures à celles données par les tests de traction sur des fibres élémentaires. En effet, ces tests sont effectués sur des fibres assez courtes et par conséquent, il est moins probable qu'un défaut soit présent <sup>27</sup>.

Le taux massique de fibres de lin présent dans les composites, généralement compris entre 20 et 50%, a un impact important sur les propriétés mécaniques de ceux-ci. La contrainte à la rupture et le module de traction augmentent avec le taux de fibres <sup>28</sup>. En effet ce sont les fibres, ou renforts qui assurent l'essentiel de la tenue mécanique d'un composite en traction.

## I.5. Les panneaux sandwich

### I.5.1. Généralités sur les panneaux sandwich

Les structures sandwich sont très largement utilisées dans le domaine du transport et particulièrement dans le secteur aéronautique pour leur faible masse et leur rigidité élevée. Les panneaux sandwich se présentent généralement sous la forme d'un matériau d'âme intercalé entre deux peaux ou semelles, le tout étant assemblé par collage (Figure I-22). Cette structure complexe permet de jouer sur différents paramètres comme les matériaux utilisés pour les différentes couches ou encore leurs épaisseurs afin d'adapter leurs propriétés pour l'application visée. De plus, les panneaux sandwich peuvent être utilisés comme isolant thermique ou phonique, rendant ces structures particulièrement adaptées pour une utilisation comme cloison dans le secteur du transport.

Les structures d'âme sont relativement épaisses et présentent une faible densité. Il existe différents matériaux d'âme comme les mousses ou les structures en nid d'abeilles majoritairement utilisées dans le secteur aéronautique (Figure I-22). L'épaisseur de l'âme permet d'augmenter le moment d'inertie du panneau et donc d'augmenter sa résistance en flexion.

Les peaux sont quant à elles relativement fines et présentent une résistance très élevée. Là aussi, différents matériaux peuvent être utilisés pour remplir cette fonction comme le bois, les métaux ou encore les matériaux composites qui font l'objet de cette étude. Lors d'un effort en flexion, les peaux assurent la rigidité de la structure en travaillant en traction/compression.

Il est aussi nécessaire de faire état de l'adhésif utilisé pour l'assemblage qui fait l'interface entre l'âme et les peaux et qui permet le transfert des efforts entre les différents éléments.

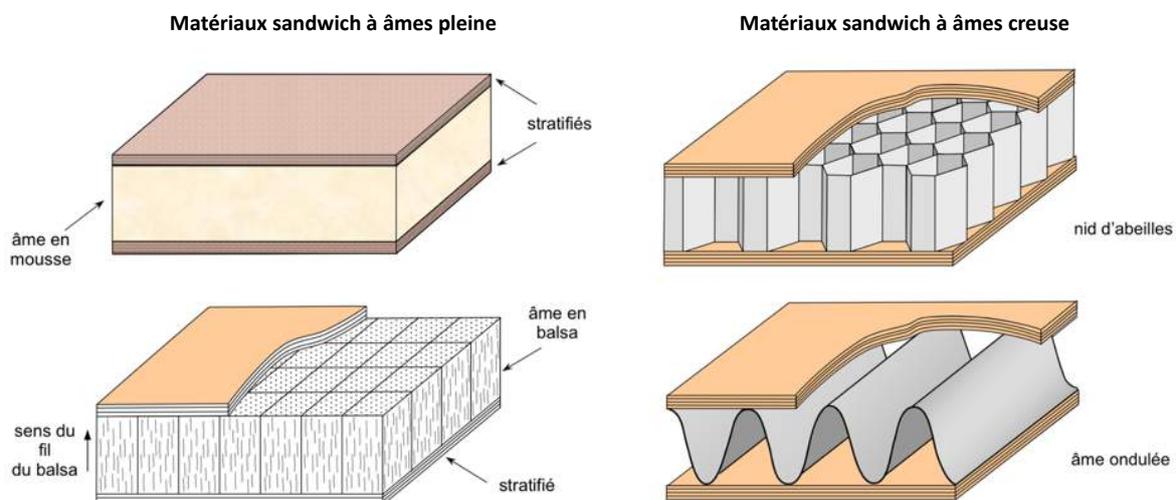


Figure I-22 : Exemples de structures de panneau sandwich

### **I.5.2. Comportement mécanique des panneaux sandwich**

L'étude du comportement mécanique des panneaux sandwich soumis à une sollicitation en flexion 3 points a permis de mettre en évidence différents modes d'endommagement <sup>29-31</sup>.

Lorsqu'une poutre sandwich est sollicitée en compression ou bien lorsque les résistances à la rupture de l'âme et des peaux sont supérieures à la contrainte exercée, on observe un flambement généralisé (Figure I-23-a). Ce type d'endommagement dépend des différents paramètres liés à la structure du panneau sandwich. Lorsque la rigidité de flexion est très largement supérieure à la rigidité de cisaillement et que le rapport longueur/épaisseur est faible, un flambement de l'âme survient (Figure I-23-b) qui dépend essentiellement des propriétés de l'âme. Dans le cas où la résistance des peaux est inférieure à la contrainte exercée dans ces dernières, c'est un phénomène de rupture des peaux (en traction ou en compression) qui intervient (Figure I-23-c). Ici, l'endommagement dépend de la structure de peaux, notamment leur épaisseur et leur contrainte à la rupture. À l'instar, du phénomène de rupture dans les peaux, si la contrainte de cisaillement est supérieure à la résistance au cisaillement de l'âme, on observe un rupture de l'âme (Figure I-23-d). De par leur nature, les peaux seules sont relativement sensibles au flambement et, dans le cas d'une structure sandwich, c'est l'âme qui limite ce phénomène. Cependant, à partir d'une certaine contrainte limite, l'âme n'est plus en mesure d'empêcher le flambement des peaux ce qui conduit à un flambement localisé aussi appelé « wrinkling » (Figure I-23-e) ou « dampling » dans certains cas avec une âme en nid d'abeille (Figure I-23-f). Enfin, si l'on applique une charge localisée provoquant une concentration de contraintes, un phénomène d'indentation peut survenir entraînant une rupture localisée de la structure (Figure I-23-g).

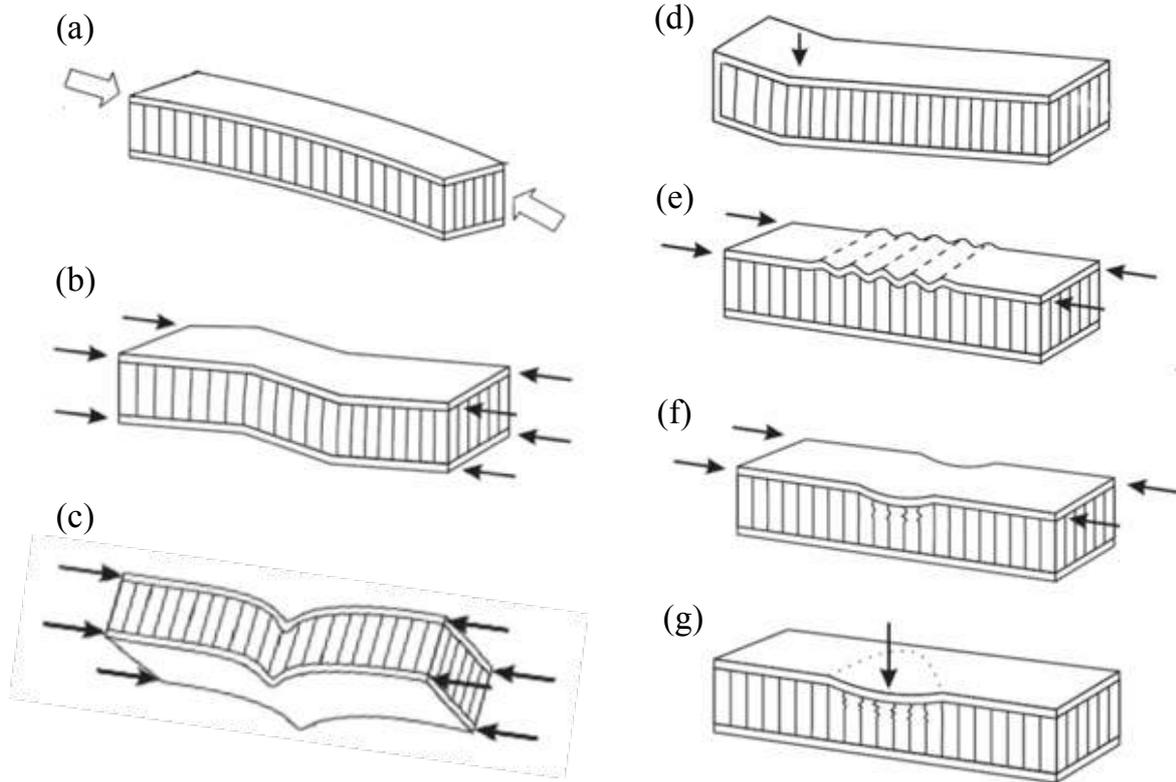


Figure I-23 : Modes d'endommagement des panneaux sandwich

## **II. Interfaces et mécanismes d'adhésion dans les composites lin-époxy**

### **II.1. L'interphase fibres/matrice dans les composites à base de fibres naturelles**

#### **II.1.1. Définition de l'interphase**

L'interface désigne généralement la surface entre deux phases différentes mises en contact. Il s'agit donc d'une zone en deux dimensions. L'interface marque une rupture nette de propriétés. La plupart des auteurs s'accordent sur l'existence d'interactions chimiques complexes entre la fibre et la matrice qui impliquent de considérer une interphase, c'est-à-dire une troisième phase « mixte » entre les deux autres. Il ne s'agirait donc plus d'une surface, mais d'un volume. L'épaisseur de l'interphase peut varier de quelques atomes jusqu'à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ <sup>32</sup>.

Les propriétés de l'interphase diffèrent de celles des deux phases mises en contact. En fonction des interactions mises en cause dans le mécanisme d'adhésion ainsi que de l'épaisseur de l'interphase, les propriétés de celle-ci ne sont pas constantes et varient généralement selon un gradient qui dépend de la distance par rapport à l'une ou à l'autre des phases. La structure d'une interphase est bien plus complexe qu'une interface notamment car celle-ci n'est pas homogène la plupart du temps.

La Figure I-24 fait état des différents éléments rentrant en ligne de compte dans la création d'une interphase. La structure de la fibre peut varier de son centre jusqu'à la surface. C'est en effet sa surface, avec une topographie et une chimie particulière qui est à l'origine de la création d'une interphase. Idem pour la matrice, les espèces qui vont être mises en contact avec les fibres n'ont pas les mêmes propriétés que dans le volume. Plusieurs phénomènes d'adsorption par exemple, peuvent être mis en jeu et dépendent des conditions environnementales lors de la création de l'interphase.

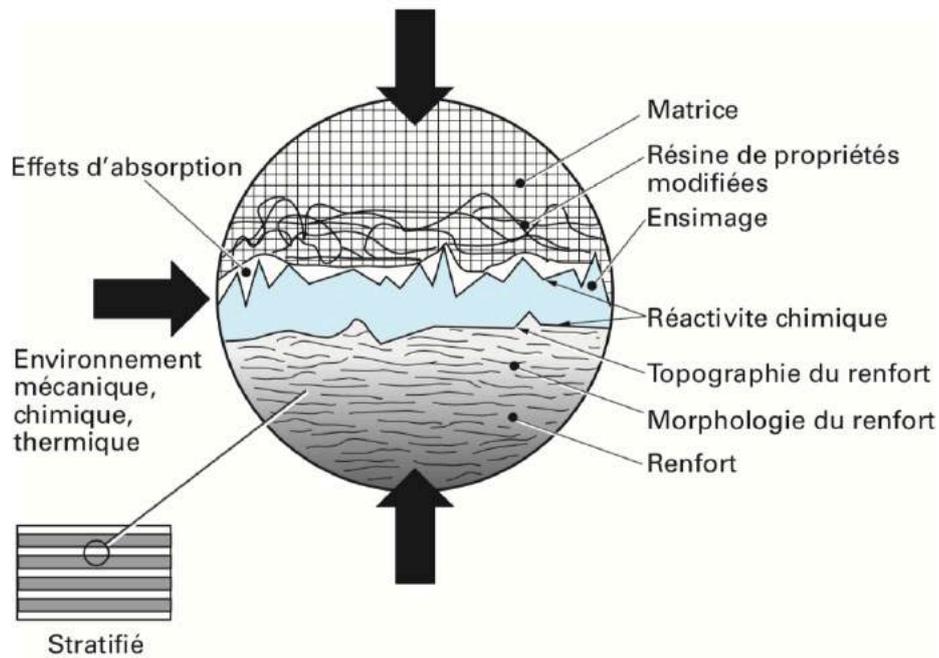


Figure I-24 : Schéma d'une interphase fibre/matrice <sup>33</sup>

L'interphase est donc une zone complexe et inhomogène relativement difficile à décrire. La connaissance des deux phases en présence n'est en effet pas suffisante pour la décrire.

### II.1.2. Rôle de l'interphase

Les propriétés des matériaux composites découlent des propriétés des renforts et des matrices utilisés. La matrice joue le rôle de liant et permet de transférer les efforts mécaniques d'une fibre à l'autre <sup>33-35</sup>. Ce transfert de charges est primordial pour la tenue mécanique du composite et dépend essentiellement de la qualité de l'interface renfort/matrice. En effet, une mauvaise interface, c'est-à-dire une interface où le renfort et la matrice sont faiblement liés, entrainera une réponse mécanique minimale et par conséquent un transfert de charges médiocre. Pour un diamètre de fibre d'environ  $8 \mu\text{m}$ , un composite de  $1 \text{ cm}^3$  contenant 50 % de fibres génère près de  $2500 \text{ cm}^2$  d'interface. Ce chiffre permet de mettre en lumière l'importance de la qualité de l'interface dans les matériaux composites. Cependant, même si l'optimisation de l'interface permet d'améliorer la rigidité et/ou la résistance d'un composite, elle peut aussi avoir un impact négatif sur la ténacité et la résistance à l'impact du composite en plus de le rendre plus fragile <sup>36</sup>. Le contrôle de l'interface est donc un paramètre crucial à prendre en compte pour contrôler les propriétés mécaniques du composite.

Par ailleurs, une fois le renfort imprégné par la matrice, celle-ci va protéger le composite de son environnement, notamment de l'humidité ou des agressions chimiques. Les fibres naturelles possèdent un important caractère hydrophile dû à la présence de groupements hydroxyles à leur surface et tendent donc à absorber l'humidité de l'air environnant. Lors du vieillissement, si le composite présente des défauts de surface et que des fibres sont en contact avec l'environnement extérieur, celles-ci vont absorber l'humidité de l'air. L'eau va ensuite se propager au sein du composite par diffusion non fickienne<sup>37</sup>. Ce phénomène entraîne un gonflement des fibres naturelles. Comme le taux d'humidité de l'air varie avec la météo, les fibres vont gonfler puis se rétracter. Ce phénomène va endommager le composite en créant de cavités qui seront à l'origine de fissures et de craquements lors de sollicitations mécaniques (Figure I-25). Plus ces cavités seront importantes, plus l'absorption d'eau sera importante.

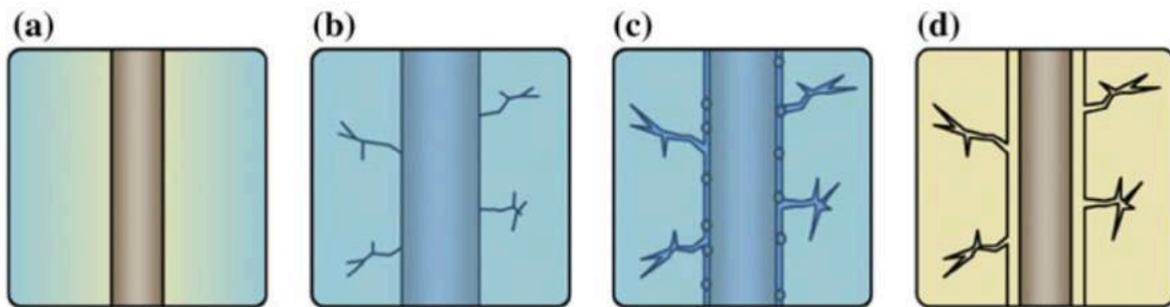


Figure I-25 : Mécanisme d'endommagement des composites dû à l'absorption d'humidité. (a) diffusion de l'eau dans le composite, (b) gonflement des fibres entraînant des microfissures, (c) diffusion de l'eau dans les microfissures et décohésion de l'interface fibre/matrice<sup>38</sup>

Pour toutes ces considérations, la maîtrise de l'interface dans les composites bio-sourcés reste un paramètre clé tant pour les propriétés mécaniques que pour le vieillissement de ces derniers.

### II.1.3. Caractérisation de l'interphase

La caractérisation de l'interphase de manière directe reste compliquée de par sa taille et sa localisation dans le composite. Cette dernière est donc caractérisée le plus souvent de manière indirecte soit par observation microscopique des faciès de rupture ou par la mise en place d'essais mécaniques spécifiques permettant de calculer la force nécessaire à la dissociation des fibres et de la matrice.

*II.1.3.a. Observation de l'interphase*

La qualité de l'interphase est mise en évidence par l'observation des faciès de rupture après un essai mécanique dans les composites, le plus souvent au microscope électronique à balayage (MEB). Les clichés MEB mettent en évidence des phénomènes de dé-adhésion entre la fibre et la matrice. Sur un faciès de rupture, si l'on observe un bon contact entre la fibre et la matrice accompagné de fissures dans cette dernière, on parle de rupture en mode I, ou intralaminare (Figure I-26). La tenue mécanique de la matrice est plus faible devant la tenue de l'interface qui est par conséquent de bonne qualité. L'observation d'un espacement entre une fibre et la matrice sur un faciès de rupture (Figure I-27) traduit un comportement à la rupture en mode II, ou rupture interlaminare. Ce mode de rupture est associé à une mauvaise adhésion entre la fibre et la matrice ou du moins inférieure à la tenue mécanique de la matrice. Enfin, dans certains cas, il est possible d'observer une rupture de la fibre elle-même <sup>39</sup>. En effet, une fibre naturelle est en elle-même un composite dont les différentes parois cellulaires sont liées par une matrice de polysaccharides. Si l'adhésion entre la matrice et la paroi externe de la fibre est plus forte que la cohésion des parois cellulaires entre elles, on observe un phénomène de pelage de la fibre comme présenté Figure I-28.



Figure I-26 : Faciès de rupture dans un biocomposite : cas d'une rupture intralaminare <sup>40</sup>

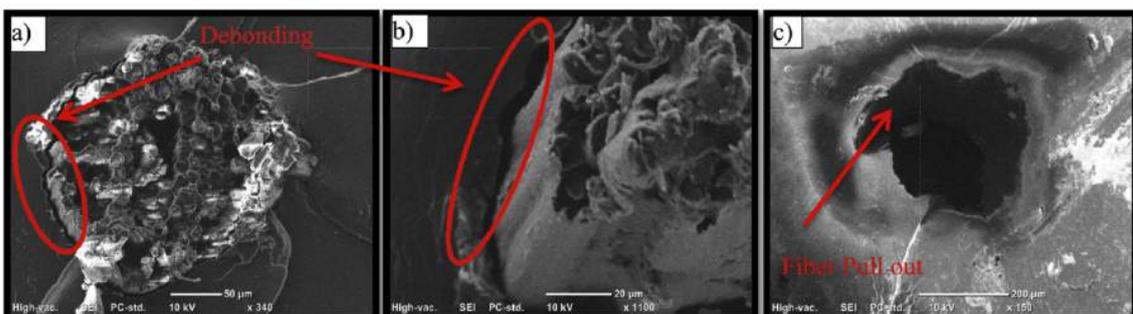


Figure I-27 : Faciès de rupture dans un bio-composite : cas d'une rupture interlaminare <sup>40</sup>

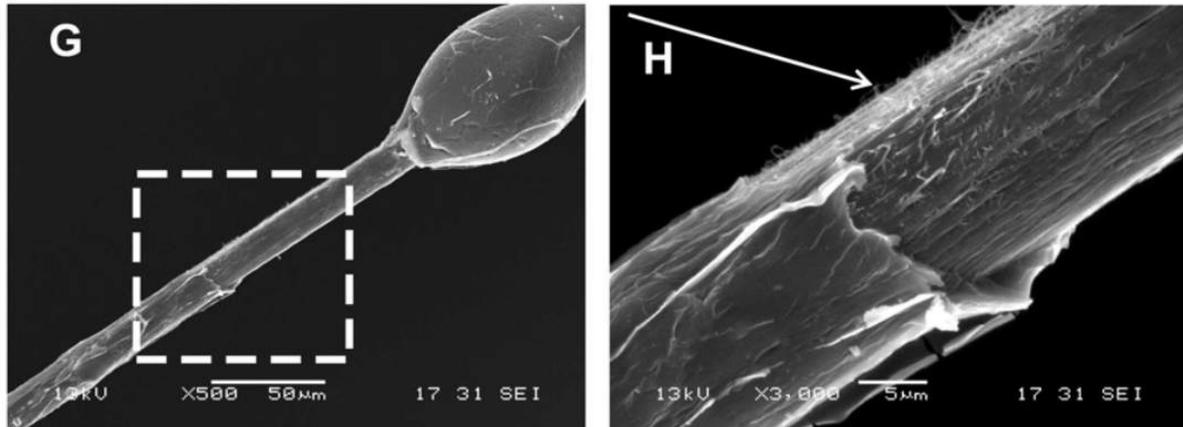


Figure I-28 : Rupture de la fibre lors d'un test de déchaussement d'une fibre de lin <sup>41</sup>

### *II.1.3.b. Essais micro-mécanique*

Les essais micro-mécaniques sont largement utilisés pour caractériser l'accroche entre la fibre et la matrice dans une composite et plus particulièrement la force nécessaire pour observer une décohésion entre ces deux dernières <sup>37</sup>. Il existe différents types de tests permettant de mesurer cette force comme le pull-out test, la microcompression ou encore le test de fragmentation (Figure I-29).

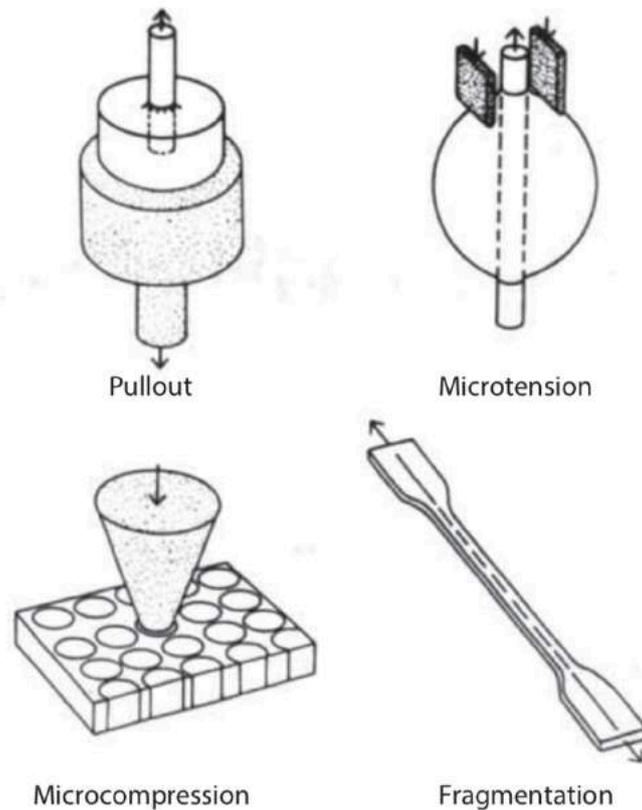


Figure I-29 : Schémas de principe des techniques de caractérisation micromécaniques de l'interface fibre/matrice <sup>35</sup>

Les principes du pull-out test et de la microcompression sont similaires, il s'agit de maintenir la matrice et d'exercer une force sur la fibre afin de l'extraire de la matrice. La force nécessaire pour extraire la fibre (Figure I-30) permet de quantifier de manière relative l'adhérence entre la fibre et la matrice par le biais de la contrainte de cisaillement, plus elle est élevée plus l'adhérence fibre/matrice est importante. Le test de fragmentation utilise une seule fibre enchâssée dans une éprouvette polymère qui sera soumise à un essai de traction. Lors de l'essai, la fibre va subir des ruptures successives jusqu'à ce que les fragments atteignent une longueur critique. La mesure de cette longueur critique couplée aux valeurs des forces nécessaires pour les différentes ruptures permet d'accéder à la valeur de la contrainte de cisaillement.

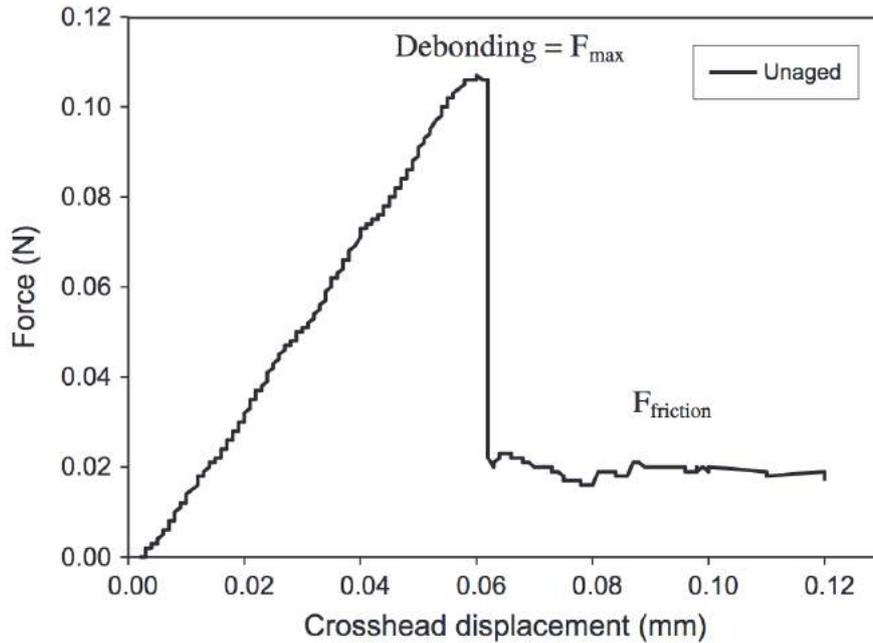


Figure I-30 : Courbe de déchaussement d'une fibre de lin dans une matrice époxy <sup>41</sup>

Bien que consistants, ces essais ne permettent pas d'obtenir une quantification absolue de l'adhérence entre une fibre et une matrice. Ils s'avèrent intéressants pour quantifier l'effet d'un traitement sur une fibre par exemple, mais ne permettront pas de comparaisons directes d'un système à l'autre, car ces tests impliquent l'utilisation de nombreuses hypothèses de travail <sup>42</sup>. De plus, ces modèles nécessitent la mesure de la surface de la fibre enchâssée dans la résine et cette dernière reste difficile à mesurer dans le cas de fibres naturelles relativement irrégulières.

## II.2. Phénomènes liés à la création de l'interphase dans le cadre de composite lin – époxy

Les phénomènes mis en jeu lors de la création d'une interphase dans un composite à base de fibres naturelles sont relativement complexes à étudier. Pour les matrices thermodurcissables, les fibres sont associées avec un mélange de résine et de durcisseur qui peuvent réagir les uns avec les autres selon différentes cinétiques. De plus, la structure des fibres est relativement complexe en comparaison aux fibres synthétiques ce qui implique une plus grande variété des composés et fonctions chimiques pouvant influencer la mise en place de l'interphase. Enfin les fibres naturelles contiennent de l'eau qui peut intervenir à différentes échelles lors du procédé de mise en œuvre d'un composite. Il est par conséquent nécessaire de décomposer l'ensemble des interactions possibles entre les fibres et la matrice afin de comprendre les paramètres qui influent sur la création de l'interphase et plus largement sur les propriétés du composite.

## II.2.1. Surface des fibres et contact avec la matrice

### II.2.1.a. Théories de l'adhésion

Les mécanismes de création de l'interphase dans les matériaux restent encore relativement complexes à étudier. Plusieurs théories sont admises pour expliquer ce phénomène, l'adsorption thermodynamique, les interactions chimiques, l'ancrage mécanique ou encore les interactions électrostatiques. Le phénomène d'adsorption thermodynamique fait état d'un contact intime entre la fibre et la matrice. Ce sont les interactions à courte distance comme les forces de Van Der Waals qui sont responsable de cette adhésion. Les interactions chimiques correspondent à la mise en place de liaisons covalentes entre la fibre et la matrice et impliquent une réaction chimique. L'ancrage mécanique intervient lorsque la matrice pénètre les pores et autres irrégularités des fibres ce qui a pour effet de lier mécaniquement<sup>43</sup>. Enfin les interactions électrostatiques interviennent lors de la création de charges opposées lors de la mise en contact des fibres et de la matrice. Ces différents mécanismes sont schématisés dans la Figure I-31.

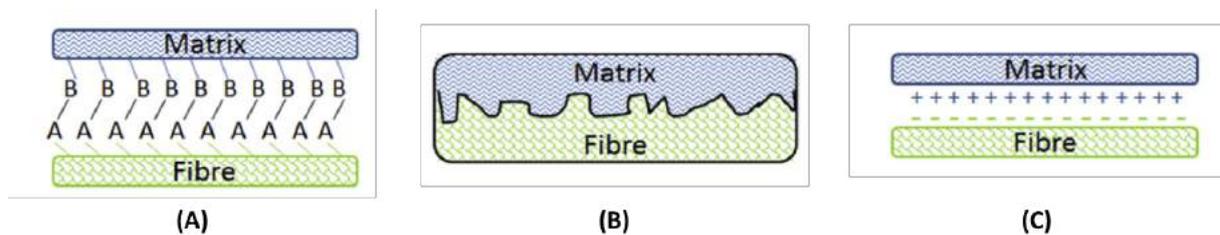


Figure I-31: Mécanismes d'adhésion fibre/matrice : (A) liaisons chimiques, (B) ancrage mécanique et (C) liaisons électrostatiques<sup>34</sup>

### II.2.1.b. Mouillabilité des fibres par la matrice époxy

La mouillabilité des fibres est un paramètre relativement important dans la mise en œuvre de composites. L'un des principaux obstacles à la mise en œuvre des matériaux composites biosourcés découle de l'incompatibilité intrinsèque des fibres naturelles avec les polymères utilisés comme matrice dans l'industrie. Les fibres naturelles affichent, de par leur nature, un caractère très hydrophile alors qu'à l'inverse, les résines polymériques sont hydrophobes et non polaires<sup>44,45</sup>. Cette incompatibilité se traduit lors de la mise en œuvre par une mise en contact de la fibre avec la résine difficile, cette dernière tendant à limiter sa surface de contact avec les fibres. Si la surface de contact est réduite, l'adhésion entre la fibre et la résine s'en voit elle aussi fortement diminuée. Par conséquent, ce sont les propriétés mécaniques du composite final qui en sont diminuées<sup>34,35</sup>. Il existerait un lien entre les propriétés de surfaces des fibres et le

cisaillement interfacial entre la fibre et la matrice dans le composite. Si l'on diminue la constante polaire de l'énergie de surface des fibres, on obtient une meilleure mouillabilité par les matrices polymères et par conséquent la valeur du cisaillement interfacial augmente <sup>46</sup>. Cependant la modification de l'énergie de surface n'engendre pas forcément une amélioration de l'interface, car cette dernière dépend de nombreux autres paramètres.

La surface des fibres, sans traitement, est donc relativement incompatible avec une matrice thermodurcissable, tant au niveau de sa structure que thermodynamiquement. Ces phénomènes sont en partie responsables de la faible adhésion fibre/matrice dans les composites bio-sourcés

## II.2.2. Interactions chimiques fibres/matrices

### II.2.2.a. Réactions chimiques fibres/matrice

De nombreuses réactions chimiques sont envisageables lors de la mise en œuvre d'un composite à base de fibres naturelles avec une matrice thermodurcissable à deux composants. Les fonctions réactives de surfaces des fibres naturelles sont souvent assimilées aux fonctions hydroxyle présentes dans la cellulose (Figure I-32). Les réactions chimiques entre les fonctions hydroxyles des fibres et la résine ou le durcisseur concernent donc respectivement les fonctions oxirane du prépolymère époxyde et les fonctions amine du durcisseur. Ces réactions n'ont été que très peu étudiées dans la littérature dans le cadre de la mise en œuvre des composites notamment à cause de l'absence de preuves formelles de leur existence et des difficultés liées à leur mise en évidence.



Figure I-32 : Fonctions réactives à la surface des fibres naturelles <sup>47</sup>

Les réactions époxyde-amine ont été décrites dans la partie I.2.1 et ne seront pas reprises ici. La réaction chimique entre les fibres et la résine est l'un des phénomènes les plus étudiés pour les composites. On peut distinguer deux grands types d'interactions à savoir la mise en place de liaisons covalentes entre la résine et les fibres et l'influence des fonctions hydroxyle sur la réaction époxyde-amine.

La création d'une liaison covalente entre les fibres naturelles et les résines époxy est présentée dans la Figure I-33. Cette réaction a été mise en évidence par différents auteurs <sup>48-51</sup>. Cependant la réaction entre les fonctions hydroxyle et les fonctions oxirane est relativement lente et ne

s'opère qu'à température élevée ou en présence d'un catalyseur pouvant endommager les fibres lors de procédé de mise de œuvre du composite <sup>52</sup>. De plus, lors de la mise en œuvre conventionnelle d'un composite, c'est-à-dire lorsque les fibres, la résine et le durcisseur sont mélangés en même temps, la réaction de polymérisation est bien plus rapide et consomme la totalité des fonctions époxyde <sup>48</sup>.

La mise en place de cette liaison est généralement suivie par spectroscopie infrarouge. Cette réaction est observée notamment par la disparition de fonctions hydroxyles et par la mise en place de fonction C-O-C par étherification <sup>48,52</sup>. Cependant, le suivi de cette réaction par spectroscopie infrarouge reste controversé. Dans l'absolu, la variation de la quantité de fonctions hydroxyle liée à cette réaction est difficile à interpréter car l'ouverture des fonctions époxyde génère des fonctions hydroxyle, ce qui peut fausser les mesures <sup>51,52</sup>. Il en est de même pour la mise en place de liaison C-O-C car ce type de liaison est déjà présent dans les réactifs utilisés.

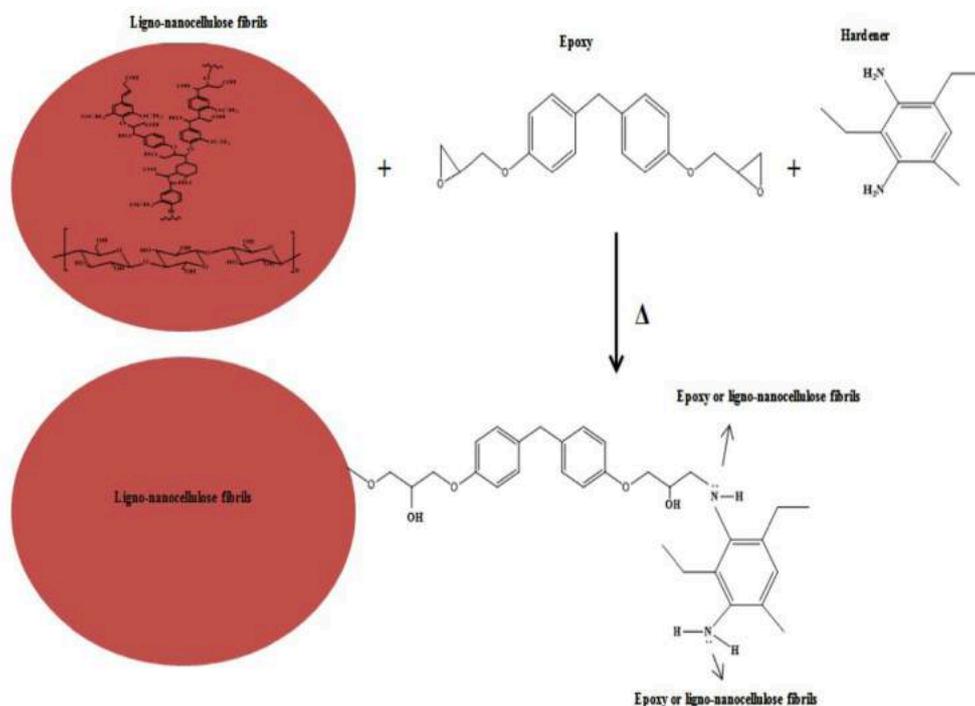


Figure I-33: Mise en place d'une liaison covalente entre des fibres naturelles et une résine époxy <sup>50</sup>

Les fonctions hydroxyle peuvent aussi avoir une influence sur la réaction époxyde-amine. Ces groupements présents à la surface des fibres naturelles peuvent accélérer la réaction époxyde-amine et augmenter nettement le taux de conversion final de la réaction <sup>51,53,54</sup>.

Dans le cas de matériaux composites, les réactions amine/cellulose n'ont que très peu été étudiées dans la littérature. Des travaux ont démontré la formation d'un complexe entre le diéthylènetriamine (DETA) et la cellulose <sup>55</sup>. La formation de ce complexe utiliserait une fonction amine I de l'un des bouts de chaîne de la DETA et l'amine II central, bien que la réactivité des amines I soit supérieure et laisse présupposer une liaison avec les deux fonction amine I de bout de chaîne. De plus la seconde fonction amine I serait lié à la cellulose par une liaison hydrogène <sup>56</sup>. Cependant, le greffage de fonctions amine sur de la nano-cellulose a été étudié pour diverses applications <sup>57-59</sup>. Dans chacune de ces études, le greffage de fonctions amine sur la cellulose passe par l'utilisation d'un compatibilisant, comme les organo-silanes par exemple <sup>49</sup>. Cette interaction pourrait donc être liée aux conditions environnementales comme le choix du solvant ou encore de la température.

#### *II.2.2.b. Interactions avec l'eau*

Les fibres de lin sont naturellement hydrophiles et contiennent donc une quantité d'eau non négligeable avoisinant les 8% en masse et principalement localisée à la surface des fibres <sup>60</sup>. Il s'agit donc d'un composé supplémentaire à prendre en compte et susceptible de réagir avec la résine et/ou le durcisseur.

L'eau a en effet une influence sur la réaction de polymérisation entre la résine et le durcisseur <sup>61-63</sup>. Le durcisseur est miscible jusqu'à 50% en masse d'eau contrairement à la résine qui est hydrophobe et ne peut donc pas se dissoudre dans l'eau. Cependant il se peut que la résine soit contaminée par de l'eau non dissoute.

L'eau présente dans le système peut agir comme un accélérateur pour la réaction époxyde-amine et plus la quantité d'eau est importante plus la réaction est rapide et plus le taux de conversion est important comme le montre la Figure I-34. L'eau contribue à l'ouverture des cycles époxyde et catalyse ainsi la réaction. Cet effet est dépendant de la quantité d'eau ajoutée dans la résine jusqu'à 3% en masse <sup>61</sup>.

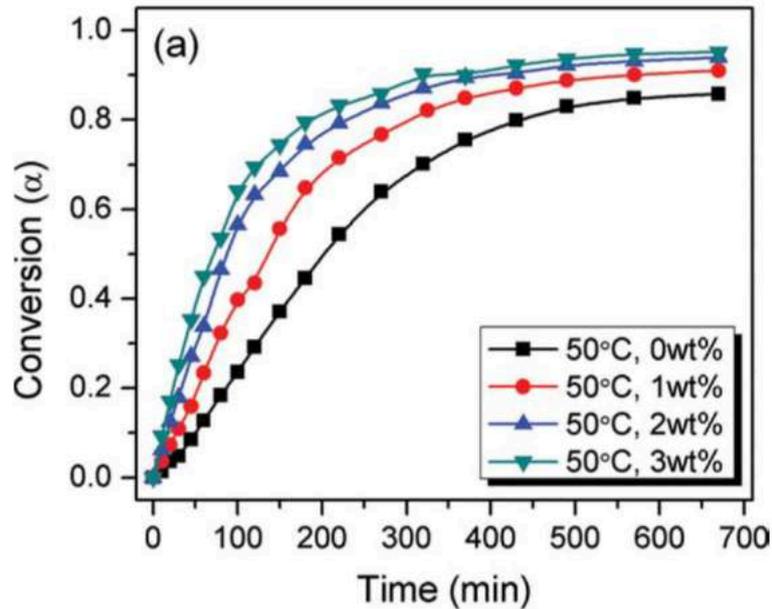


Figure I-34 : Influence de la quantité d'eau présente lors de la mise en forme d'un matrice époxy sur la taux de conversion <sup>61</sup>

### II.2.3. Phénomène d'absorption différentielle et perturbations du réseau

Les interactions entre les fibres et les composants de la matrice entraînent la formation de l'interphase qui possède des propriétés différentes de celle des fibres et de la matrice. Différents types de modifications peuvent intervenir à l'échelle de l'interphase. Il est possible que des réactions chimiques entre les fonctions réactives des fibres et celles des composants de la matrice aient lieu créant dans certains cas des liaisons covalentes. Une partie des composants peut aussi être adsorbée à la surface des fibres entraînant la formation de vides au niveau de l'interphase. Enfin l'adsorption préférentielle de la résine ou du durcisseur à la surface des fibres peut entraîner un déséquilibre de la stœchiométrie au niveau de l'interphase.

Les fibres naturelles peuvent aussi modifier la stœchiométrie de la réaction chimique lors de mise en œuvre de la matrice. L'impact des nanofibres de cellulose sur la stœchiométrie d'une matrice époxy a été étudié <sup>51</sup>. Les nanofibres de cellulose pourraient en effet créer des liaisons covalentes avec les fonctions époxyde, ce qui avait pour effet des diminuer la quantité de fonctions amine nécessaire pour obtenir une réaction « fonction à fonction ». Ce phénomène est observé par une augmentation de la  $T_g$  lorsque la stœchiométrie est décalée vers un excès de fonctions époxyde comme présenté sur la Figure I-35, contrairement au cas des substrats métalliques <sup>4</sup>. Cependant cette différence n'est pas étonnante dans la mesure où les procédés expérimentaux ne sont pas les mêmes. Dans le cas de la cellulose, la résine et le durcisseur sont

mis en contact simultanément avec les fibres. Dans ces conditions, un tel décalage de la stœchiométrie implique une importante réaction entre les groupements hydroxyle présents à la surface des fibres et les fonctions époxyde des pré-polymères. Cependant, les nano-fibres de cellulose possèdent une surface spécifique très importante en comparaison avec des fibres naturelles brutes.

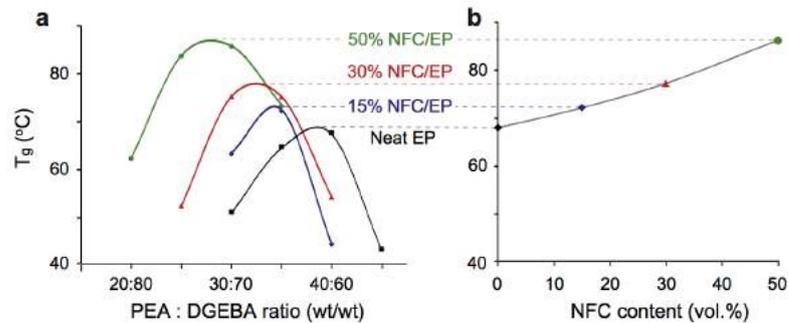


Figure I-35 : Influence du rapport stœchiométrique d'un mélange PEA/DGEBA et du taux de nanofibres de cellulose (NFC) sur la température de transition vitreuse de la matrice <sup>51</sup>

D'autres travaux ont montré que la présence de fibres peut altérer la réticulation d'une matrice thermodurcissable <sup>64,65</sup>. Un déséquilibre dans la stœchiométrie résine/durcisseur a été mis en évidence au niveau de l'interphase. Ce changement de la stœchiométrie semble suivre un gradient dans la zone d'interphase autour de la fibre. Plus on se rapproche de la fibre, plus la concentration en amine est importante et donc plus la perturbation est importante.

Une autre hypothèse s'appuie sur la mobilité moléculaire des espèces en présence <sup>66,67</sup>. L'étude des propriétés diélectrique de l'interphase révèle, là aussi, que celle-ci possède des propriétés différentes de celle de la matrice pure. L'hypothèse avancée est que les fibres restreignent la mobilité des chaînes polymériques. En effet, aux abords de la fibre, le nombre de conformations possibles de la chaîne serait nettement réduit et empêcherait donc les molécules de se rejoindre. Par conséquent la réaction de durcissement est moins importante et plus lente. Paradoxalement, ce phénomène entraîne aussi une très légère augmentation de la  $T_g$  à l'interface, car la mobilité des chaînes est réduite par le renfort <sup>68</sup>.

La mise en place de l'interphase lors de la mise en œuvre des composites est donc un paramètre relativement important nécessitant une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu.

### II.3. Traitement des fibres

Afin de contrôler et d'optimiser d'adhésion fibres/matrice dans les composites à base de fibres naturelles, diverses stratégies de traitements de fibres ont été développées et sont classées en

quatre groupes comme le montre la Figure I-36. Ces traitements peuvent être de nature physique et/ou chimique et permettent de modifier l'énergie de surface des fibres pour jouer sur le travail d'adhésion, de fonctionnaliser les fibres pour augmenter leur réactivité avec la matrice, d'augmenter la rugosité pour accroître l'accroche mécanique ou encore de disperser les fibres pour augmenter la surface spécifique de contact entre les fibres et la matrice. Ces traitements peuvent agir sur plusieurs des points mentionnés et peuvent aussi être combiné entre eux pour optimiser l'interface <sup>35</sup>.

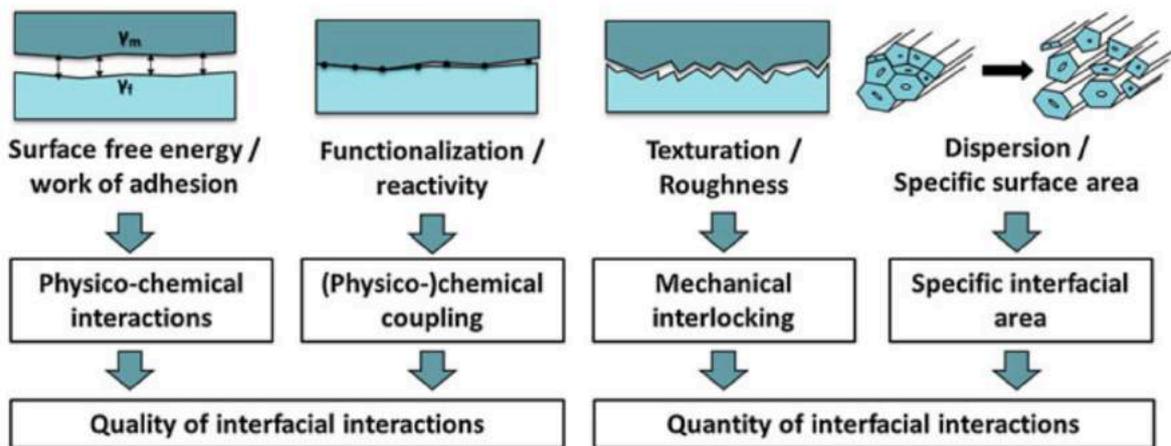


Figure I-36: Les différentes stratégies d'amélioration de l'interface dans les composites <sup>47</sup>

### II.3.1. Modification de la structure physique des fibres

#### II.3.1.a. Séchage

Le séchage permet d'extraire tout ou partie l'eau présente dans les fibres en fonctions des paramètres utilisés <sup>69</sup>. Bien que la présence d'eau en surface des fibres ait un impact négatif sur l'adhésion fibre/matrice, celle-ci joue un rôle crucial dans la tenue mécanique de celle-ci. En effet, un séchage trop important peut modifier la structure des fibres de lin et entraîne une perte de propriétés mécaniques comme le montre le Tableau 3 <sup>69,70</sup>. Ces chutes de propriétés mécaniques se répercutent sur les propriétés mécaniques du composite qui s'en retrouvent diminuées, avec une baisse de la contrainte maximale en traction de plus de 30%. Bien que le séchage des fibres soit généralement recommandé avant la mise en œuvre de composites, celui-ci doit être maîtrisé afin de ne pas détériorer les propriétés des fibres.

Tableau 3 : Influence du séchage (14h à 105 °C) sur les propriétés mécaniques des fibres de lin <sup>69</sup>

Designation	Diameter range (µm)	Failure stress (MPa)	Normal stress at knee (MPa)	Estimated shear stress at knee (MPa)
As-received	20-22.5	1499 (±346)	292 (±82)	50 (±14)
	22.5-25	1317 (±529)	225 (±109)	39 (±20)
Dried	20-22.5	870 (±266)	61 (±29)	10 (±5)
	22.5-25	711 (±251)	48 (±27)	8 (±4)

### II.3.1.b. Traitements plasma et corona

Le traitement corona est une technique qui utilise une décharge couronne (plasma) à basse température pour activer la surface des fibres naturelles. Pour cela, une haute tension est appliquée sur une électrode pointue où se forme un plasma. Cette tension va générer un champ électromagnétique de haute énergie avec un important pouvoir ionisant à sa proximité. Dans cette zone, les particules de gaz comme l'oxygène sont ionisées et viennent se greffer à la surface des fibres ce qui a pour effet de créer des sites réactifs qui vont favoriser l'adhésion avec la matrice. Le traitement Corona a aussi pour effet d'augmenter la mouillabilité des fibres et donc de favoriser le contact entre le renfort et la matrice <sup>18,34,71</sup>. Ce traitement a aussi pour effet de « graver » la surface des fibres, c'est-à-dire d'augmenter la rugosité de surface en créant des cavités et des micro-creux comme le montre la Figure I-37. Ces modifications de la surface permettent d'améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice et d'augmenter les propriétés mécaniques des composites. De plus, la durée de traitement est relativement courte, environ 5 minutes, et peut facilement s'intégrer dans un procédé en chaîne. Cependant la modification de la surface n'est pas permanente et nécessite une mise en œuvre rapide du composite après traitement.

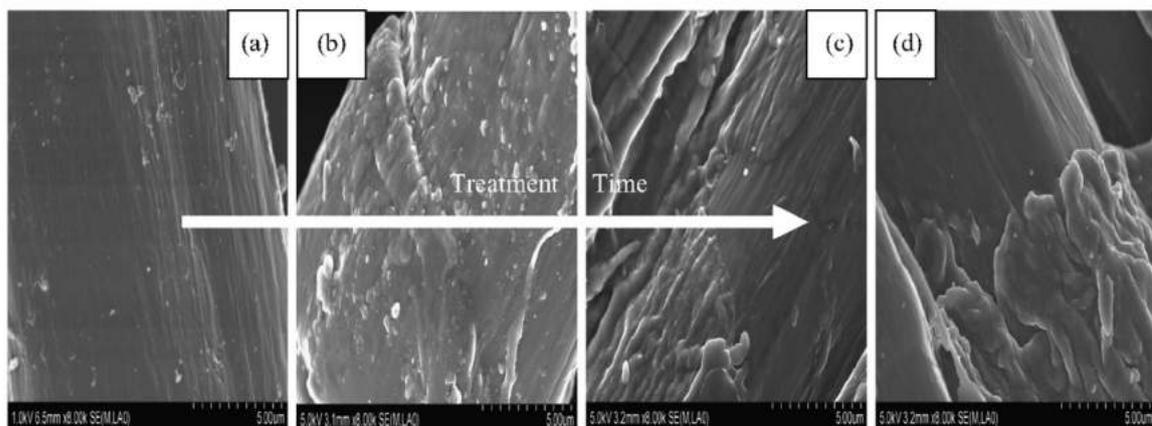


Figure I-37 : Clichés MEB de la surface de fibres naturelles (a) non traitées et après un traitement corona de (b) 15 min, (c) 30 min et (d) 40 min x2000 <sup>72</sup>

Le traitement plasma est une technique similaire au traitement corona mais permet d'induire des modifications d'énergies de surfaces bien plus importantes. Cependant cette technique reste

adaptée aux traitements de surfaces plus petites contrairement au traitement corona. Il est possible de modifier les effets sur les fibres en modifiant le gaz utilisé lors de la décharge. Cependant le traitement plasma possède un effet limité et peut induire une dégradation des fibres <sup>73</sup>. Il permet tout de même d'augmenter considérablement le cisaillement interfacial dans un composite comme le montre la Figure I-38.

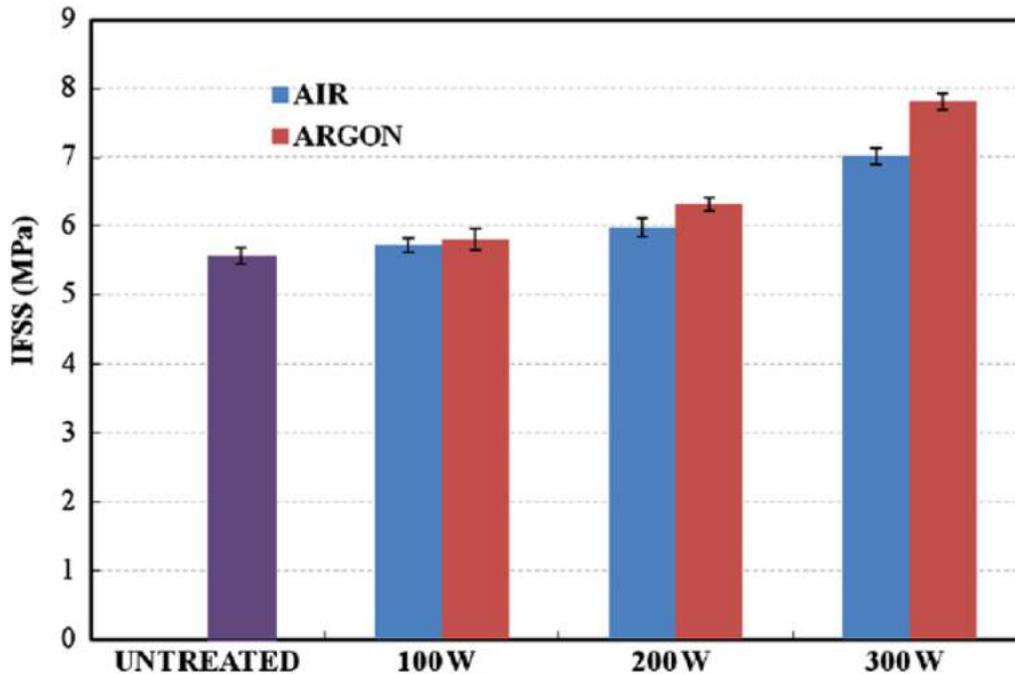


Figure I-38 : Évolution du cisaillement interfacial (fibre de lin - HDPE) pour différents traitements plasma <sup>74</sup>

## II.3.2. Modification de la chimie de surface des fibres

### II.3.2.a. Modification chimique des fibres

Le traitement alcalin, ou mercerisation, est utilisé depuis très longtemps notamment dans l'industrie textile. Le traitement alcalin permet de dissoudre une certaine partie des composés amorphes non-cellulosique présents dans la fibre, mais aussi de modifier la structure cristalline de la cellulose <sup>75</sup>. L'extraction de composés amorphes constituant la matrice qui maintient les fibrilles de cellulose entre elles permet de séparer les faisceaux de fibres. Ce traitement modifie la rugosité de surface des fibres. Pour une partie des auteurs, le traitement alcalin augmente cette rugosité <sup>73,76,77</sup> et pour d'autres la diminue <sup>78,79</sup>. Ce phénomène dépend en partie des paramètres du traitement comme la concentration des solutions utilisées ou le temps de traitement. Les propriétés mécaniques des composites sont améliorées par ce traitement comme

le montre la Figure I-39. Cependant un traitement trop agressif peut endommager des fibres et diminuer leurs propriétés mécaniques.

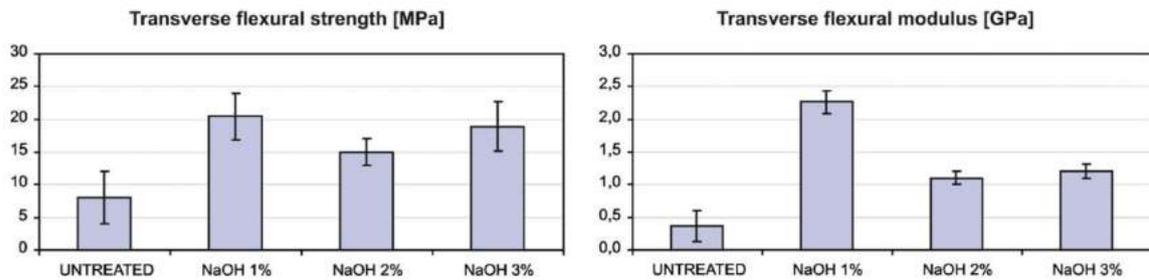


Figure I-39 : Influence de la concentration d'un traitement alcalin sur les propriétés mécaniques d'un composite fibres de lin - époxy (UD) <sup>75</sup>

### II.3.2.b. Compatibilisation avec la matrice

Les Silanes sont utilisés pour promouvoir l'adhésion entre les fibres et la matrice. Une des branches (ici le groupement amine) des organo-silanes va, dans un premier temps, réagir avec les groupements hydroxyles présents à la surface des fibres. Les fonctions époxyde sont en effet très réactives avec les groupements amine des silanes <sup>80</sup>. Les silanes ainsi greffés vont modifier la surface des fibres en les rendant plus hydrophobes et donc augmenter la compatibilité avec les matrices elles-mêmes hydrophobes. Les fonctions amine des silanes greffés vont pouvoir réagir plus facilement avec la matrice et créer un lien covalent entre la matrice et les fibres (Figure I-40) <sup>18,35,81</sup>. Dans le cas des fibres de lin, ce traitement a permis d'augmenter le module de traction d'un composite et la contrainte maximale respectivement de 25% et 17% <sup>26</sup>.

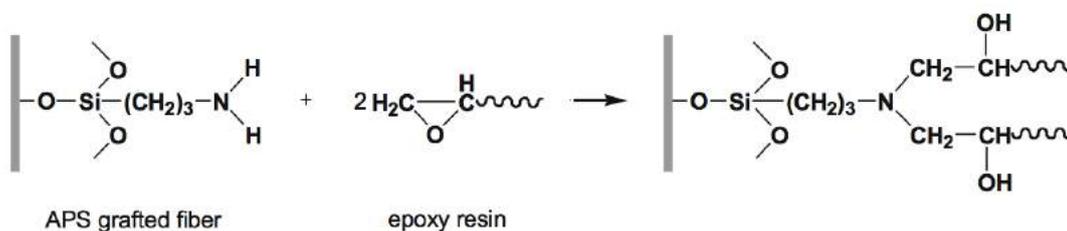


Figure I-40 : Réaction de couplage entre une fibre greffée avec du silane et une résine époxy <sup>81</sup>

Il existe beaucoup d'autres traitements de compatibilisation comme l'acétylation ou encore l'utilisation d'acide maléique. Il faut prendre en compte les fibres, la matrice ainsi que le procédé de mise en œuvre afin de choisir le traitement le mieux adapté.

La Figure I-41 présente l'influence des différents traitements sur différentes propriétés mécaniques d'un composite comme la mercérisation (NaOH), la préimprégnation (Epoxy), le traitement Silane ou encore le lavage des fibres à l'acétone et les combinaisons de ces traitements. Ces traitements peuvent avoir un impact positif sur une propriété et un impact négatif sur une autre, comme par exemple un lavage à l'acétone de 20 minutes qui permet d'augmenter la résistance à la rupture de 15 % mais diminue le module de traction de 20 %. Il est donc nécessaire de choisir judicieusement le traitement en fonction des propriétés attendues pour le composite.

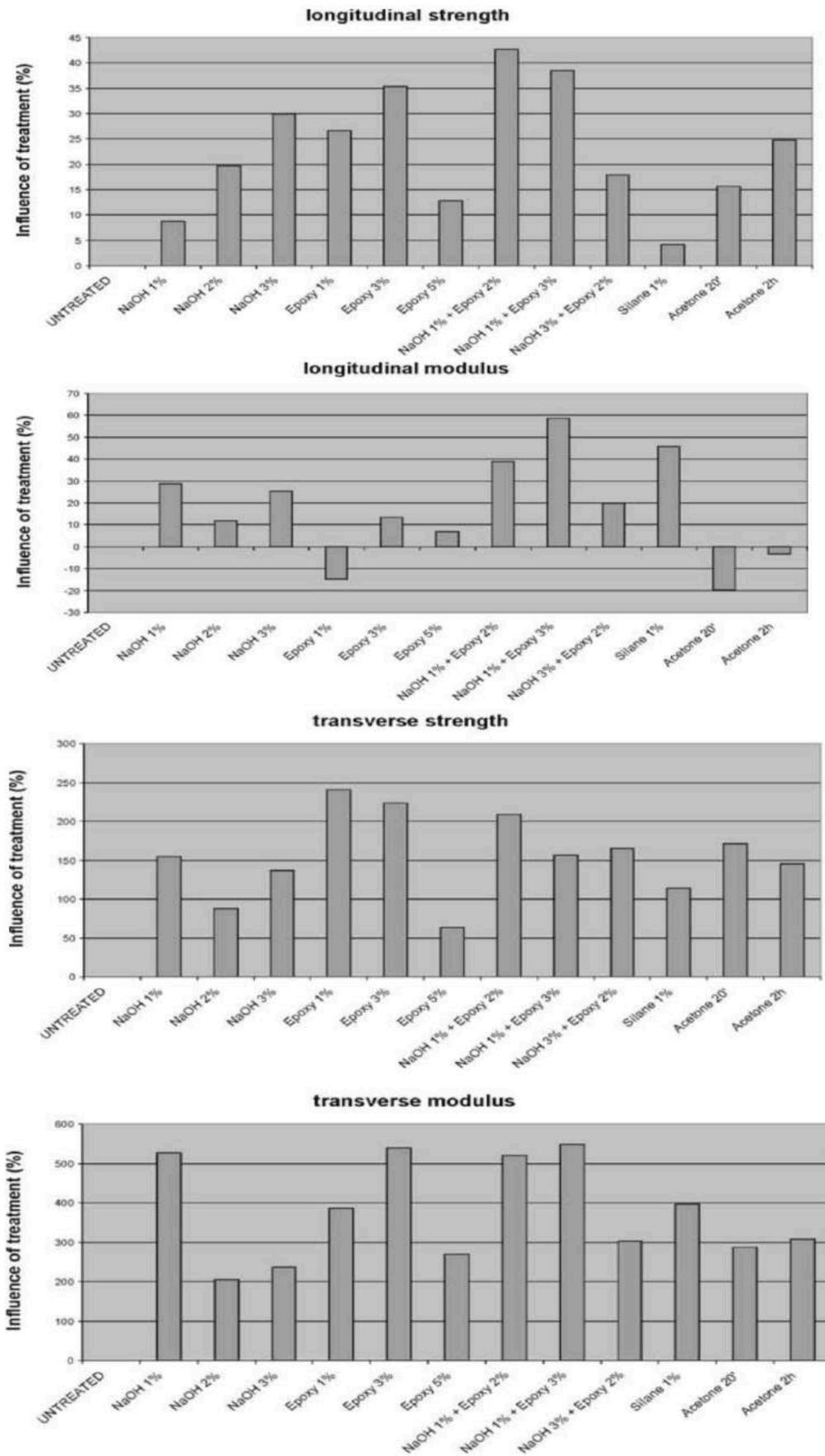


Figure I-41 :Influence de divers traitements sur les propriétés mécaniques de composites bio-sourcés à matrice époxy<sup>82</sup>

### III. Conclusion

L'utilisation des fibres naturelles, et plus particulièrement des fibres de lin, s'avère pertinente pour la réalisation de matériaux composites, et ce grâce aux propriétés spécifiques des fibres de lin qui sont comparables à celles des fibres de verre. Cependant, la nature même des fibres naturelles rend leur utilisation relativement compliquée. Tout d'abord, les fibres naturelles possèdent une structure complexe et variable contrairement à leurs homologues synthétiques dont la mise en œuvre est régulière et contrôlée. Ensuite, leur composition les rend naturellement hydrophiles ce qui a pour effet de minimiser leur adhésion avec les matrices polymériques hydrophobes. Enfin les fibres naturelles sont relativement sensibles à l'humidité générant des problèmes de mise en œuvre, des défauts d'interface et accélérant le vieillissement des composites. De nombreux traitements visant à pallier ces difficultés ont été développés au cours des dernières décennies. Ces traitements permettent d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques des composites bio-sourcés mais restent difficiles à maîtriser dans l'ensemble et ont un coût économique et écologique. Malgré ces traitements, les composites à base de fibres de lin peinent encore à s'imposer comme une alternative viable aux fibres de verre et ce en raison des nombreux verrous scientifiques et techniques ainsi que leurs propriétés intrinsèques.

Par ailleurs, il existe un grand nombre d'interactions entre les fibres naturelles, l'eau qu'elles contiennent et les réactifs utilisés lors du procédé de mise en œuvre mais qui demeurent inexploitées. Par exemple, l'étude de l'influence des fibres sur le rapport stœchiométrique du mélange résine-durcisseur permet d'améliorer les propriétés de la matrice avec peu d'efforts. Idem pour l'eau présente dans les fibres pouvant altérer l'interface fibre/matrice dans le composite, mais qui peut, dans une certaine mesure, impacter favorablement la polymérisation de la matrice. Ces exemples montrent bien qu'une étude approfondie des interactions entre la fibre et la matrice lors de la mise en œuvre des composites permettrait d'améliorer sensiblement les propriétés de ces composites en transformant les « défauts » des fibres naturelles en outils. Dans cette optique, il sera intéressant d'utiliser les propriétés intrinsèques des fibres plutôt que de chercher à tout prix à les faire ressembler aux fibres synthétiques. Une telle démarche aura pour avantage d'améliorer les propriétés des composites de manière simple en se soustrayant à l'utilisation de traitements complexes à contrôler et souvent peu écologiques tout en accroissant le savoir sur les interactions qui régissent la mise en œuvre d'un composite à base de fibres naturelles. L'étude de ces interactions et de leur impact sur les propriétés des matrices époxy sera développée dans le prochain chapitre.



## CHAP. II : Influence des fibres de lin sur la matrice époxy

I.	PROCEDURE EXPERIMENTALE .....	57
1.1.	<i>Réactions en compétition</i> .....	57
1.2.	<i>Développement du protocole</i> .....	58
1.3.	<i>Réalisation des échantillons</i> .....	59
1.4.	<i>Définition des paramètres d'étude</i> .....	65
1.5.	<i>Techniques d'analyses</i> .....	68
II.	RESULTATS ET DISCUSSIONS .....	72
II.1.	<i>Influence des fibres sur le durcisseur</i> .....	72
II.2.	<i>Influence des fibres sur la résine</i> .....	88
II.3.	<i>Considérations sur les techniques d'analyse</i> .....	102
III.	CONCLUSION .....	105

## Introduction au Chapitre II

L'objectif de cette étude est de mettre en lumière les interactions entre les fibres de lin et les composants de la matrice époxy, la résine et le durcisseur. L'hypothèse initiale était que les fibres de lin pouvaient modifier les fonctions réactives de la résine et/ou du durcisseur entraînant une modification de la stœchiométrie du mélange résine/durcisseur. Cette hypothèse s'appuyait essentiellement sur les travaux de thèse de M. Aufray<sup>4</sup> qui a étudié la modification des fonctions amine du durcisseur lors de la mise en contact d'un mélange résine/durcisseur avec un substrat métallique pour des applications de collage. Pour ce faire, le durcisseur uniquement était mis en contact avec un substrat métallique pendant une certaine durée avant d'être récupéré pour être mélangé avec la résine. Les propriétés thermiques de cette matrice « modifiée » étaient ensuite comparées à celles de la matrice pure. Il a été démontré que les substrats métalliques réagissaient avec les fonctions amine du durcisseur pour former des complexes organométalliques. La modification de ces fonctions entraînait donc un déséquilibre de la stœchiométrie du mélange entre la résine et le durcisseur conduisant à des réseaux thermodurcissables moins denses. Afin de pallier ce défaut de fonctions amine réactives, il était donc nécessaire d'ajouter un excès de durcisseur en amont de la réaction pour obtenir une réaction fonctions à fonctions entre la résine et le durcisseur et donc de déplacer la stœchiométrie pour obtenir un réseau le plus dense possible ayant la température de transition vitreuse la plus élevée<sup>4,51</sup>.

L'idée générale des travaux de recherche présentés ici était donc d'adapter cette méthode expérimentale pour observer si les fibres de lin pouvaient, d'une manière ou d'une autre, modifier les fonctions époxyde de la résine et/ou les fonctions amine du durcisseur et ainsi perturber la mise en place du réseau lors de la mise en œuvre d'un composite. La procédure a donc consisté à mettre les fibres en contact avec la résine et le durcisseur afin d'observer si ce contact provoque des interactions susceptibles de modifier les propriétés thermomécaniques de la matrice. De plus, l'enjeu majeur de cette étude a été de dissocier les différentes interactions pouvant intervenir entre les fibres, la résine et le durcisseur, qu'elles soient physiques ou chimiques afin de pouvoir étudier chaque phénomène séparément.

## **I. Procédure expérimentale**

### **I.1. Réactions en compétition**

Dans le cadre de la mise en œuvre classique des composites, les fibres sont directement imprégnées avec le mélange de résine et de durcisseur, réalisé au préalable. Dans ces conditions, on peut considérer que les 3 composants, à savoir les fibres de lin, la résine et le durcisseur sont mis en contact quasi simultanément donnant lieu à trois couples d'interactions qui sont les interactions entre la résine et le durcisseur, entre les fibres et la résine et entre les fibres et le durcisseur. Le nombre, la nature et les vitesses de ces différentes interactions rendent leur étude relativement compliquée. De plus, les interactions entre les fibres et la résine et entre les fibres et le durcisseur peuvent être de nature physique ou chimique comme le montre la Figure II-1 . Par conséquent, dans un système où les composants sont mélangés ensemble, il est difficile de savoir si un composant (la résine ou le durcisseur) est modifié chimiquement par les fibres de lin ou simplement absorbé par ces dernières. Par exemple, dans le cas où l'on mettrait le durcisseur en contact avec les fibres pour ensuite rajouter la résine dans un second temps, l'addition de cette dernière agirait comme un dosage quantitatif des fonctions amines restantes après leur réaction avec les fibres. Si l'on observait un défaut de fonctions amine par exemple, il serait impossible de déterminer s'il serait dû à l'absorption de ces fonctions par les fibres (de façon à ce qu'elles ne puissent participer physiquement à la réaction) ou s'il s'agirait d'une modification ou disparition des fonctions par réaction avec les fibres qui les empêcherait de réagir avec les fonctions époxyde.

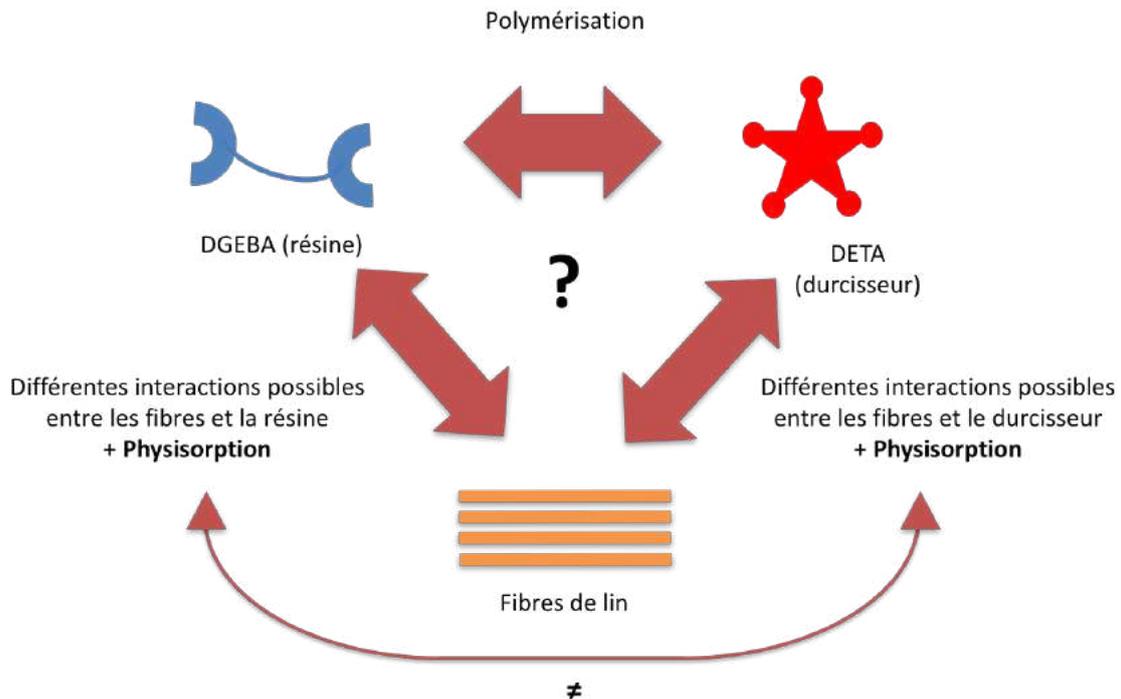


Figure II-1 : Interactions en compétition dans le système fibres/résine/durcisseur

## I.2. Développement du protocole

Il était par conséquent nécessaire de développer une procédure expérimentale permettant de séparer ces différentes interactions afin de rendre l'étude la plus simple possible. Il s'agit de mettre en contact le durcisseur seul ou la résine seule avec les fibres de lin afin d'éliminer la compétition avec la réaction de polymérisation de la matrice qui est, elle, relativement rapide<sup>83</sup>. Après avoir été mis en contact avec les fibres, le durcisseur ou la résine est extrait des fibres pour éliminer les éventuels phénomènes de physisorption des fibres. Dans ces conditions, il est possible d'étudier uniquement les interactions chimiques entre les fibres de lin et la résine ou le durcisseur. La mise en contact des fibres avec la résine ou le durcisseur s'appuie sur un procédé classique d'infusion dont le schéma de principe est présenté Figure II-2. Ce système se compose d'une chambre hermétique contenant les fibres de lin et possédant une sortie et une entrée permettant respectivement de faire le vide dans l'enceinte et de faire entrer la résine ou le durcisseur dans la chambre.

Le déroulement de l'expérimentation est décrit dans la Figure II-2. Tout d'abord, le vide est effectué dans la chambre hermétique contenant les fibres de lin à l'aide d'une pompe (1). Ensuite, l'entrée est ouverte permettant au liquide (résine ou durcisseur) d'imprégner les fibres de lin grâce à la dépression (2). Seule la résine ou le durcisseur sont mis en contact avec les fibres de manière séparée. Une fois que le tissu est totalement imprégné, l'entrée et la sortie de

la chambre sont fermées de manière à maintenir le vide dans l'enceinte (3). Celle-ci est ensuite séparée du montage pour pouvoir être placée dans différentes conditions de température pour une durée variable en fonction des paramètres de l'expérience (4). Ces conditions sont discutées dans la partie dédiée aux paramètres de l'étude. Le tissu imprégné est ensuite pressé à l'aide d'un piston afin d'extraire la résine ou le durcisseur du tissu (5). Les échantillons récupérés sont ainsi nommés respectivement résine modifiée et durcisseur modifié.

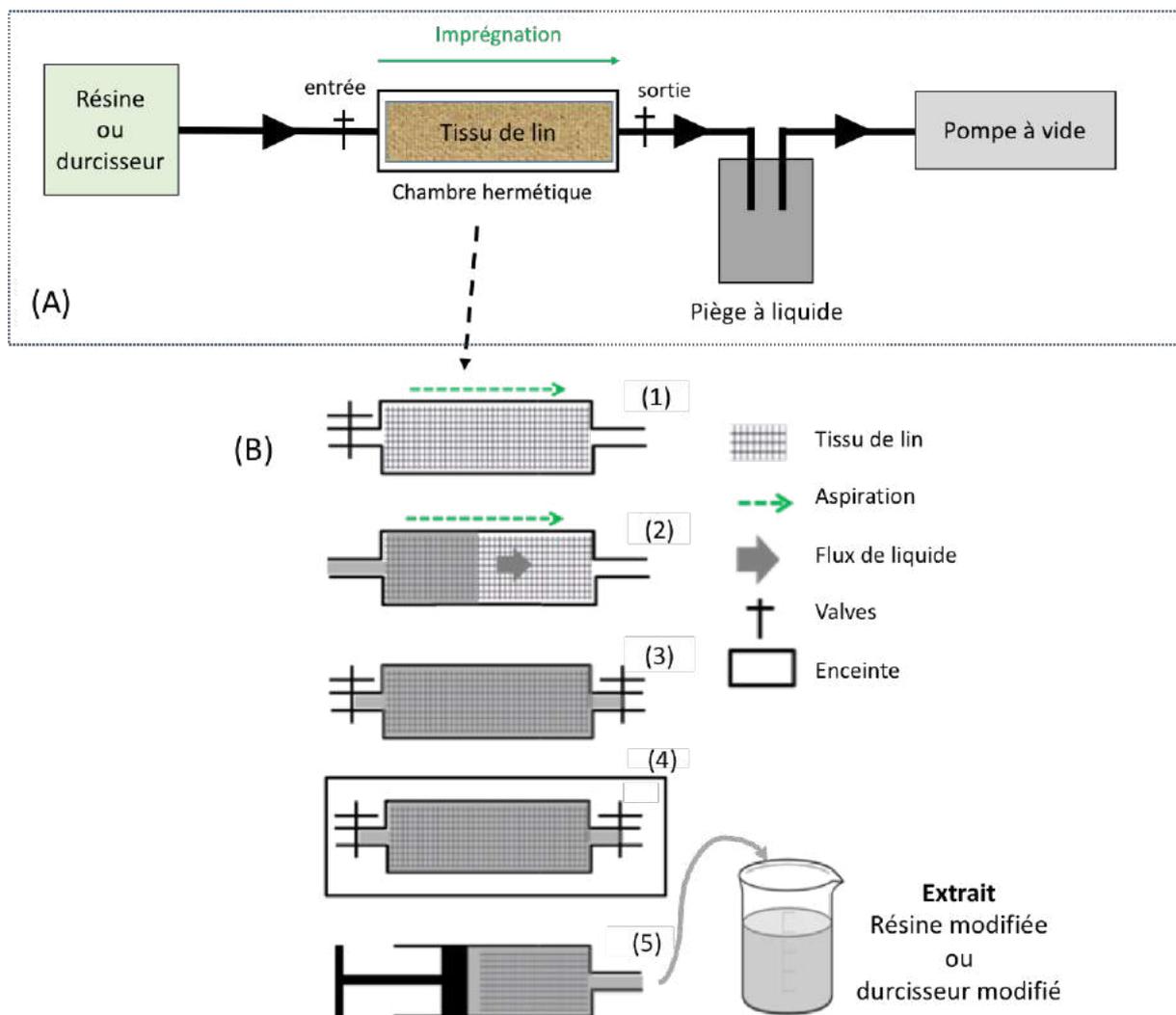


Figure II-2 : (A) schéma de principe du protocole expérimental et (B) déroulement de l'imprégnation

### I.3. Réalisation des échantillons

#### I.3.1. Résine et durcisseur

Un système résine/durcisseur modèle a été sélectionné afin de simplifier au maximum l'étude. Ces manipulations s'appuient donc sur le système DGEBA (diglycidyl éther du bisphénol A) et DETA (Diéthylènetriamine). Ce système est composé de molécules relativement simples et

largement étudiées dans la littérature <sup>4,6,61-63,83-86</sup>. De plus la DGEBA et une des molécules de base les plus largement utilisées pour la formulation de systèmes époxy dans l'industrie.

La DGEBA DER 332 (Figure I-1) et possède une masse molaire de 340,41 g.mol<sup>-1</sup> (pour n=0,03) avec deux fonctions époxyde ( $f_{\text{époxyde}} = 2$ ).

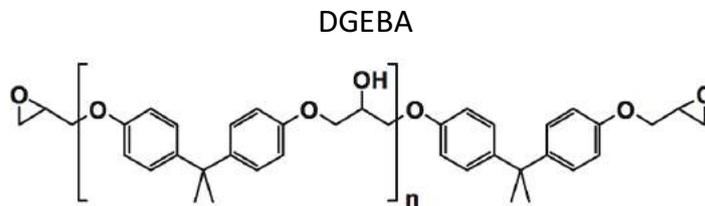


Figure II-3 : Composition chimique de la DGEBA

La DETA (Figure I-3), possède une masse molaire de 103 g.mol<sup>-1</sup> et 5 fonctions amine ( $f_{\text{amine}}=5$ ).

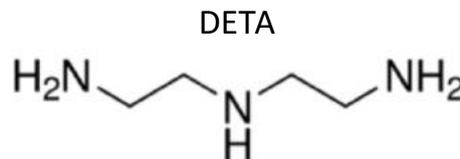


Figure II-4 : Composition chimique de la DETA

Ces deux composés sont mélangés en suivant un ratio régi par l'équation (1) ci-dessous :

a : number of moles of amine functionalities  
 e : number of moles of epoxide functionalities  
 f : functionality  
 n : number of moles of molecules

$$r = \frac{a}{e} = \frac{f_{\text{amine}} \cdot n_{\text{amine}}}{f_{\text{epoxide}} \cdot n_{\text{epoxide}}} \quad (1)$$

Pour un ratio  $r = 1$ , le ratio stœchiométrique, les deux réactifs sont mélangés de manière à ce qu'il y ait autant de fonctions époxyde que de fonctions amine correspondant à un rapport massique de 100:12,1 pour la DGEBA et la DETA respectivement. Dès lors que l'on se décale de cet équilibre, il y aura soit un excès de fonctions amine pour  $r > 1$  soit un excès de fonctions époxyde pour  $r < 1$ . Une fois le mélange réalisé, les échantillons polymérisent 24h à température ambiante avant d'être post-cuits à 160°C pendant 1h afin d'atteindre leur  $T_{g\infty}$ .

Le mélange stœchiométrique, soit  $r = 1$ , permet d'obtenir le réseau le plus dense possible qui se caractérise par la  $T_{g\infty}$  la plus élevée. Plus la stœchiométrie du mélange s'éloigne du rapport  $r = 1$ , plus la  $T_{g\infty}$  va diminuer comme le montre la Figure II-5 qui présente les  $T_{g\infty}$  de la matrice de référence (DGEBA pure/DETA pure) pour différents rapports  $r$ . Pour  $r = 1$  la  $T_{g\infty}$  atteint 141°C et diminue progressivement jusqu'à 52°C pour  $r = 0,6$  et 106°C pour  $r = 1,4$ . Ce comportement

en forme de cloche est caractéristique de ce type de système (cf. Chap. I :I.2.2). Dès lors que l'on se décale de la stœchiométrie, l'excès (ou le défaut) de l'un des réactifs entraîne des lacunes dans le réseau qui sera par conséquent moins dense. Plus l'on s'écarte de la stœchiométrie plus le réseau est distendu et plus la  $T_{g\infty}$  de ce dernier est basse. Ce concept sert de base de travail pour toute la suite de l'étude. En effet, l'ensemble des matrices étudiées sera caractérisé principalement par leur  $T_{g\infty}$  qui servira d'indicateur pour caractériser la densité du réseau ainsi que le rapport stœchiométrique optimale de chaque matrice donnant la plus haute  $T_{g\infty}$ .

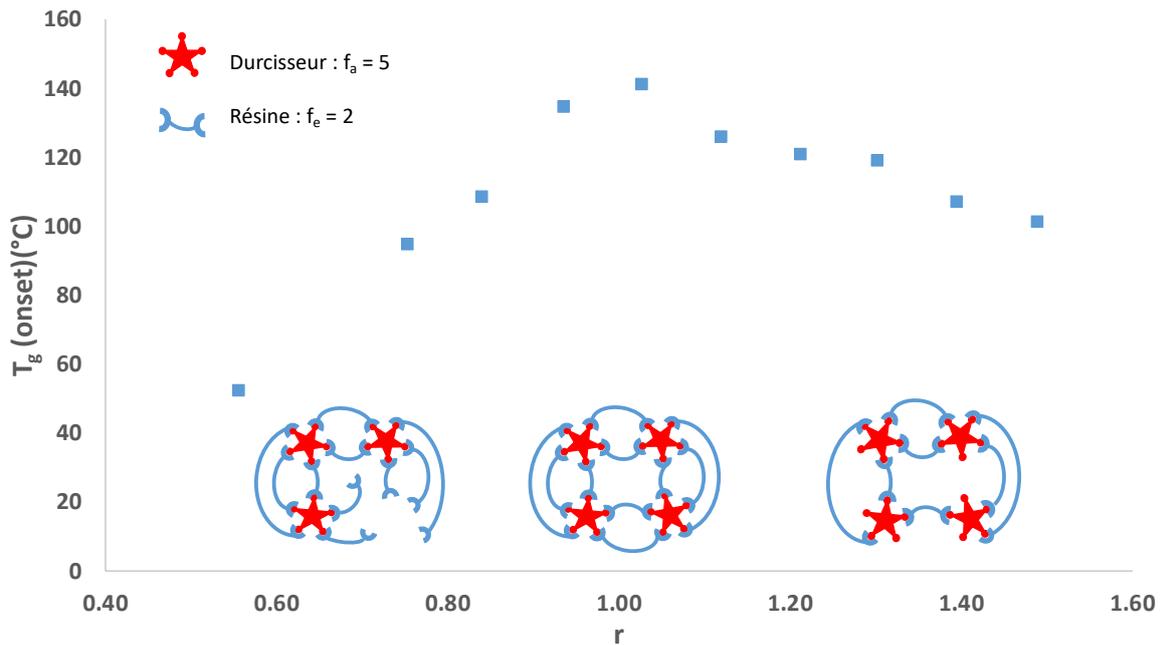
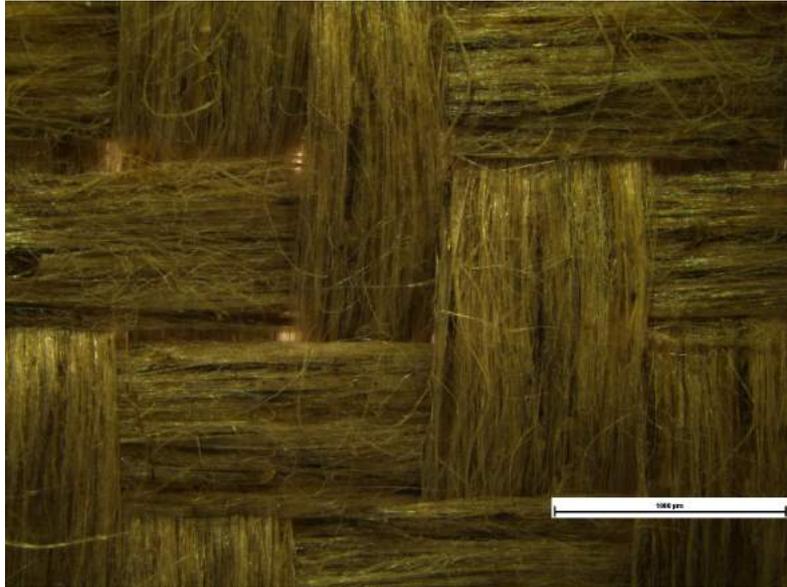


Figure II-5 : Évolution de la  $T_{g\infty}$  du système DGEBA/DETA en fonction du rapport stœchiométrique  $r$

### I.3.2. Fibres de lin

Les fibres de lin utilisées pour cette étude se présentent sous forme d'un tissu de type sergé 2/2 avec une masse surfacique de  $360 \text{ g.m}^{-2}$  comme le montre la Figure II-6.



*Figure II-6 : Tissu de lin - sergé 2/2 - 360 g.m<sup>2</sup>*

Le tissu était stocké dans une chambre climatique à 25 °C et 60% d'humidité relative durant toute la durée de l'étude. Le taux d'humidité des fibres de lin a été déterminé par la perte de masse des fibres après séchage à 103 °C pendant 24h. Les fibres, stockées en enceinte climatique, avaient un taux d'humidité massique de 7,5%.

La reprise en humidité de ces fibres en environnement contrôlé a également été mesurée en plaçant des fibres séchées (103 °C, 24 h) dans l'enceinte climatique et en les pesant pour certains intervalles de temps jusqu'à stabilisation de leur masse. Ces résultats sont présentés Figure II-7 et montrent que la reprise en humidité des fibres de lin est plutôt rapide. Les fibres récupèrent 60% de l'eau qu'elles contenaient avant séchage en seulement 15 minutes.

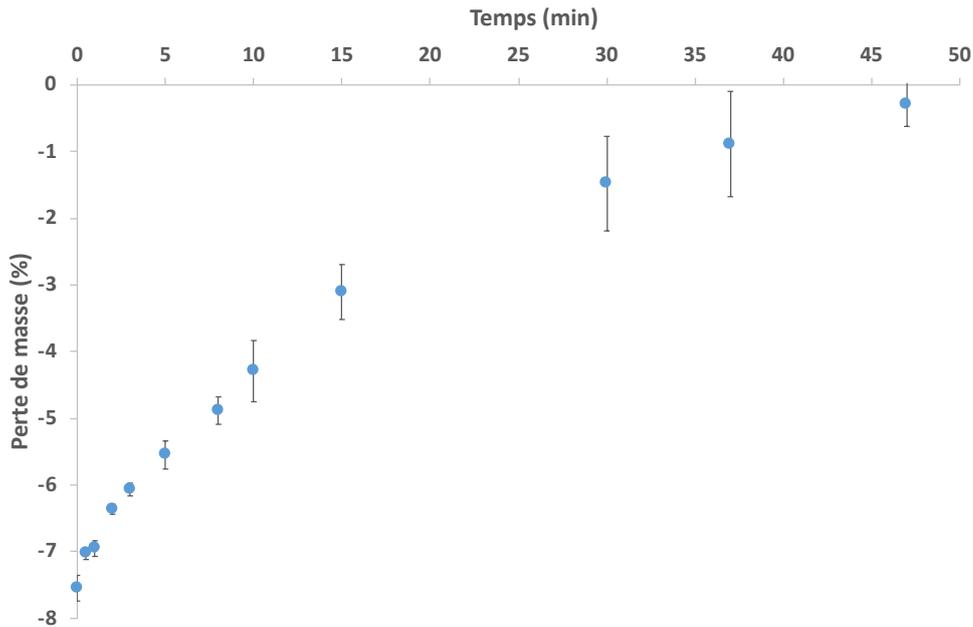


Figure II-7 : Reprise en humidité des fibres de lin sèches en enceinte climatique à 25 °C et 60%HR

### I.3.3. Élaboration des échantillons de résine/durcisseur modifiés

Le montage expérimental présenté Figure II-8 est la vision réelle du schéma présenté sur la Figure II-2. En pratique, les fibres de lin sont placées dans une seringue modifiée permettant d'y brancher un tuyau d'entrée plongeant dans le liquide pour l'imprégnation et un tuyau de sortie relié à la pompe à vide. Des « clamps » sont placés sur chacun des tuyaux permettent d'ouvrir/fermer l'aspiration et l'entrée de liquide (résine ou durcisseur). L'enceinte contient 30 g de tissu de fibres de lin enroulé sur lui-même pour loger dans le cylindre. Ce dernier est positionné verticalement de manière à remplir l'enceinte de liquide de manière homogène.

Premièrement, la pompe à vide est enclenchée avec les deux clamps fermés. Le clamp supérieur est ensuite ouvert pour faire le vide dans l'enceinte contenant les fibres pendant 5 minutes. Le clamp inférieur est ensuite ouvert progressivement pour démarrer l'infusion. L'ouverture de ce clamp permet de réguler l'arrivée de liquide et donc de contrôler le temps d'infusion du tissu. L'infusion ne doit pas être trop rapide pour bien imprégner le tissu de manière homogène et si l'infusion est trop lente, la partie inférieure du tissu sera en contact avec le liquide plus longtemps que la partie supérieure. Une fois que le liquide dépasse le clamp supérieur, le clamp inférieur est fermé pour couper l'arrivée de liquide suivi du clamp supérieur pour conserver le vide dans l'enceinte et ainsi éviter toute entrée d'air parasite. Une fois l'enceinte fermée hermétiquement, la pompe est arrêtée et le tuyau relié à la pompe est coupé au-dessus du clamp pour pouvoir manipuler l'enceinte (Figure II-9) indépendamment du système.

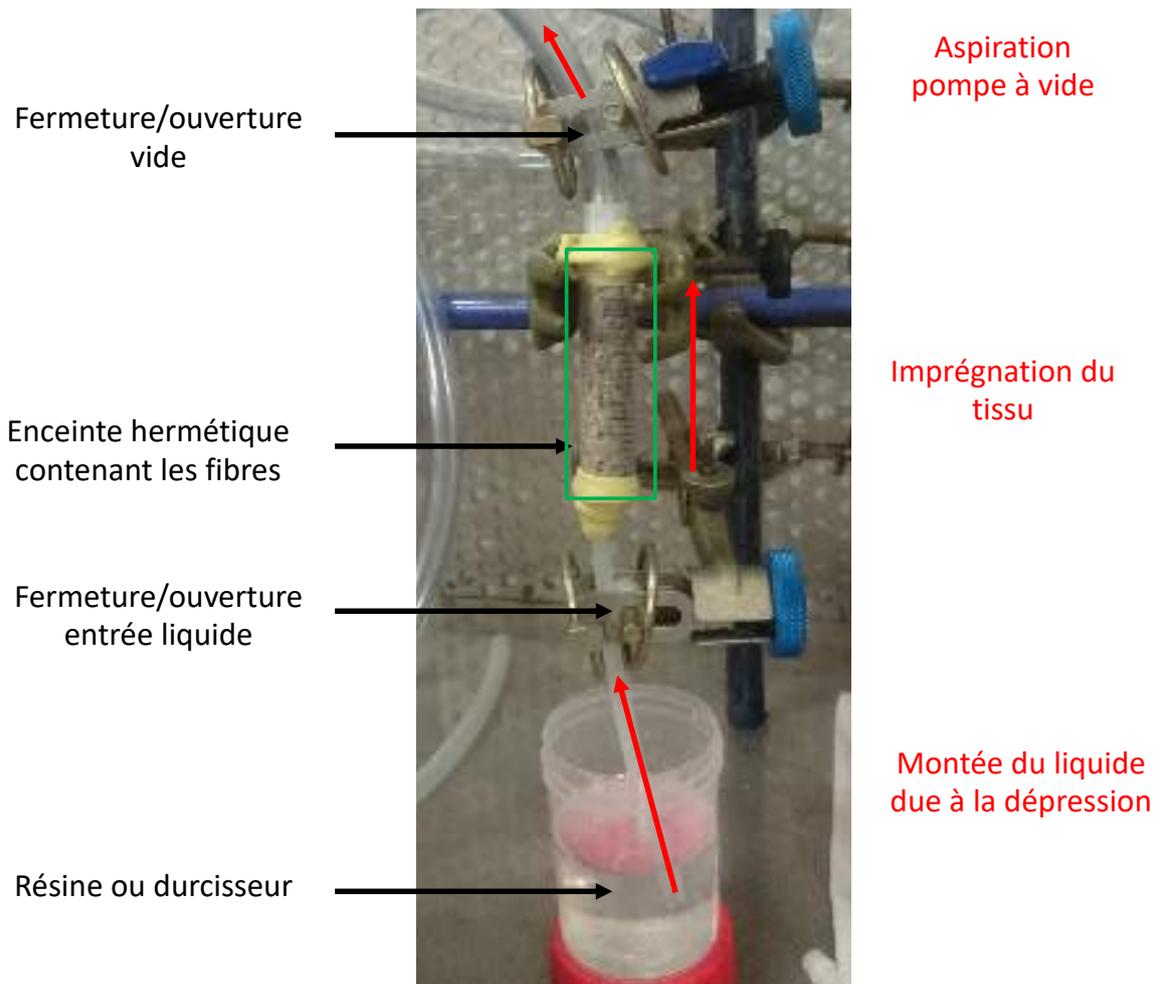


Figure II-8 : Montage expérimental

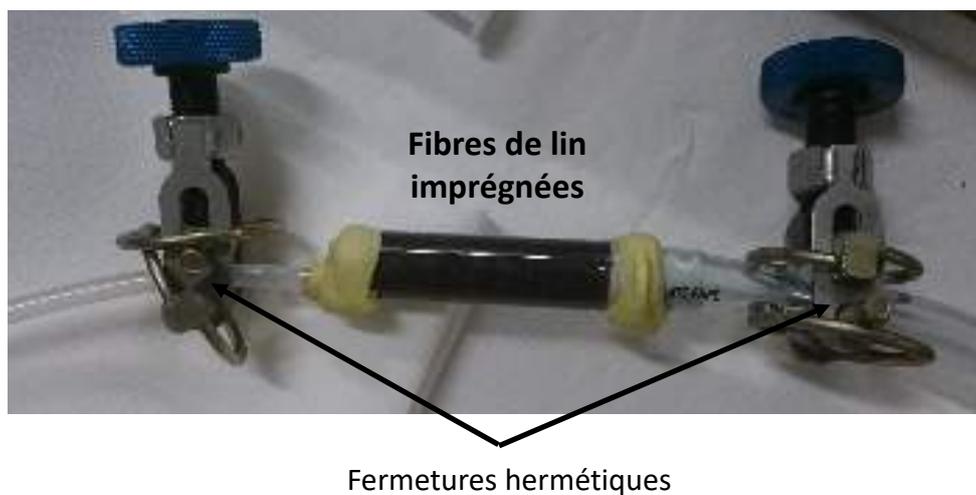


Figure II-9 : Chambre hermétique contenant les fibres imprégnées

### I.3.4. Réalisation des matrices modifiées

Afin d'analyser les interactions fibres/résine et fibres/durcisseur, trois types d'échantillons ont été réalisés avec, en premier lieu, une matrice de référence pour différentes stœchiométrie réalisée avec la résine pure et le durcisseur pur. Ensuite une matrice modifiée a été réalisée avec de la résine pure et le durcisseur modifié, c'est-à-dire, le durcisseur qui a été mis en contact avec les fibres de lin. Et enfin une autre matrice modifiée a été réalisée avec le durcisseur pur et la résine qui a été préalablement mise en contact avec les fibres, dite modifiée. La préparation de ces trois types d'échantillons est présentée Figure II-10.

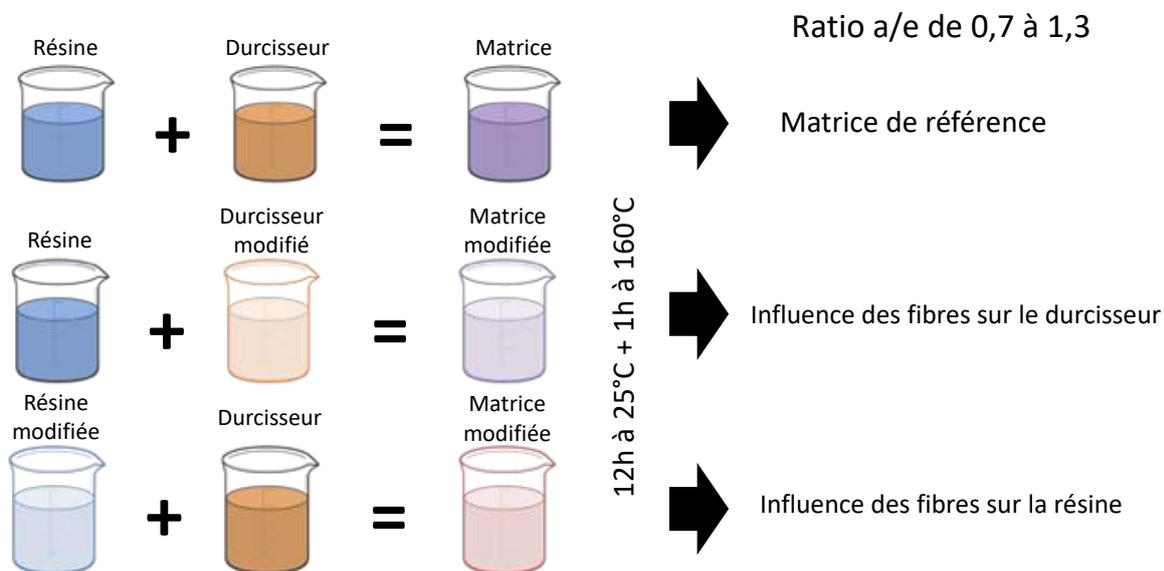


Figure II-10 : Réalisation des trois types d'échantillons de matrice

### I.4. Définition des paramètres d'étude

Ce procédé expérimental a permis d'influer sur trois paramètres clés faisant directement écho aux paramètres de mise en œuvre d'un composite, à savoir le séchage des fibres, la température et le temps de mise en contact entre les réactifs et les fibres de lin. Une série d'expérimentations préalables a été menée pour observer l'influence de ces différents paramètres sur le système et est présentée dans le Tableau 4. L'enceinte étant indépendante du montage, comme présenté dans la Figure II-9, celle-ci a pu être aisément manipulée pour être placée dans les conditions de temps et de température désirées. Pour les différentes températures, les réactifs ont été préchauffés à la température adéquate et une fois séparée du système, l'enceinte a été stockée en étuve à cette température. Le séchage des fibres quant à lui a été réalisé dans une étuve à 103

°C pendant 24 h avant que ces dernières ne soient placées dans l'enceinte pour la réalisation du protocole. Cette première série de manipulation avait essentiellement pour but de déterminer dans quelle conditions un éventuel décalage de stœchiométrie a pu être observé. Pour rappel, la matrice de référence, soit un mélange de DGEBA pure et de DETA pure pour un ratio  $r=1$ , présentait une  $T_{g\infty}$  égale à 141 °C.

Les paramètres expérimentaux de références, choisis arbitrairement pour cette étude, sont une mise en contact des réactifs avec le tissu de lin non séché (soit un taux d'humidité massique de 7,5%) pour une durée de 1 h à 25 °C. De plus, par soucis de temps, ces essais n'ont été réalisés que pour la stœchiométrie (soit un rapport  $r=1$ ). Dans ces conditions la matrice modifiée, soit un mélange de DGEBA pure et de DETA modifiée, a une  $T_{g\infty}$  égale à 115°C soit une chute de  $T_g$  d'environ 26°C. Ces premiers résultats ont déjà permis de mettre en lumière l'impact important des fibres de lin sur la formation de la matrice. L'influence des différents paramètres étudiés est présentée ci-dessous.

Tableau 4 : Température de transition vitreuse de matrices DGEBA/DETA modifiée pour différentes conditions expérimentales

Matrice	Séchage des fibres	Température de mise en contact (°C)	$T_{g\infty, \text{onset}}$ (°C)
DGEBA pure + DETA pure	/	/	141 ± 1
DGEBA pure + DETA modif.	oui	25	134 ± 1
	non	25	115 ± 1
	non	50	98 ± 1

Le temps de mise en contact entre les fibres et les réactifs était un paramètre relativement intéressant à étudier. En effet, d'un point de vue cinétique, il semblait logique qu'en augmentant le temps de séjour du réactif dans le tissu de lin, les interactions seraient plus importantes. Cependant il était plus pertinent de se limiter à une durée de 1h qui correspond au temps nécessaire pour la vitrification du mélange résine/durcisseur<sup>83,87</sup>. Dans le cas réel de la mise en œuvre de composites, la durée de mise en contact entre la résine ou le durcisseur avec les fibres

ne pouvait donc pas excéder cette limite théorique. Le temps de séjour des réactifs dans le tissu de lin a donc été fixé à 1h pour correspondre au mieux aux conditions réelles de mise en œuvre.

A l'instar du temps de séjour des réactifs dans le tissu, l'augmentation de la température devait logiquement favoriser les interactions fibres/réactifs. Un essai a donc été réalisé à une température de 50 °C pour observer l'influence de la température sur les interactions fibres/réactifs. Dans ces conditions, la matrice modifiée exhibait une  $T_{g\infty}$  égale à 98 °C. La chute de  $T_g$  était donc plus beaucoup plus importante qu'à 25 °C et montrait de ce fait l'influence de la température sur les interactions fibres/matrice. Au vu de ces résultats, il s'avérait donc plus pertinent d'utiliser cette température de 50 °C pour la suite des manipulations car ces conditions permettaient d'observer des modifications significatives sur le système assurant ainsi une lecture plus franche des phénomènes mis en jeu. De plus, à cette température, la viscosité de la DGEBA diminue, facilitant ainsi l'infusion et améliorant le contact entre cette dernière et les fibres. Il n'était pas intéressant d'augmenter encore la température car au-delà de ce seuil, dans le cas concret de mise en œuvre d'un composite, la réaction résine/durcisseur aurait été trop rapide ne laissant pas le temps aux réactions fibres/réactifs <sup>87</sup>.

Le séchage des fibres, étant un paramètre crucial dans la mise en œuvre des composites à base de fibres naturelles, devait être abordé. Un essai a donc été réalisé avec des fibres séchées pour observer l'influence du séchage et donc de la présence d'eau dans les fibres. La matrice modifiée présentait une  $T_{g\infty}$  égale à 134 °C et donc une faible chute de  $T_g$  en utilisant des fibres séchées. Ces résultats montrent donc que l'eau joue un rôle pour ces interactions. Cependant, il restait pertinent de travailler avec des fibres non séchées pour plusieurs raisons. En premier lieu, pour ce procédé expérimental, il était difficile de travailler avec des fibres sèches car celles-ci reprennent presque 50 % de leur humidité en 10 minutes (Figure II-7) et que la mise en place du système pouvait prendre plusieurs minutes. Il était donc compliqué de contrôler le taux d'humidité des fibres pour chacune des manipulations. Ensuite, l'analyse de la matrice modifiée présentait une chute de  $T_g$  de la matrice (en comparaison avec la référence) relativement faible de l'ordre de 7 °C avec les fibres séchées. Il n'aurait donc pas été simple de conclure sur les phénomènes mis en jeu avec de faibles chutes de  $T_g$  en considérant les erreurs de mesures et de manipulations. Enfin, il était pertinent de travailler avec un tissu non séché dans l'optique de mettre en place un protocole de mise en œuvre des composites utilisant le moins de traitement possibles et donc sans étape de séchage.

À la suite de cette étude préliminaire, il a donc été retenu de réaliser le protocole expérimental avec des fibres non séchées, à une température de 50 °C pour une durée de 1 h.

## **I.5. Techniques d'analyses**

### **I.5.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La calorimétrie différentielle à balayage a été essentiellement utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des échantillons étudiés<sup>88</sup>. La référence utilisée pour les essais est une coupelle vide en aluminium d'une contenance de 40  $\mu$ l. L'échantillon à analyser et la référence sont tous les deux soumis à une variation linéaire de température dans le même four et la différence de température entre les deux éléments est mesurée. Ces analyses ont été réalisées sur un calorimètre NETZSCH® (Selb, Allemagne), présenté sur la Figure II-11, sous atmosphère inerte (à l'azote) afin d'éviter les éventuelles réactions entre l'échantillon et l'atmosphère. Les balayages de température ont été réalisés entre 20 °C et 200 °C à une vitesse de 30 °C/min. Cette vitesse a été choisie pour permettre d'observer plus nettement les  $T_g$ . Plus le balayage en température est rapide, plus la  $T_g$  apparaît nettement sur le thermogramme<sup>89</sup>. Pour chaque échantillon, une quantité avoisinant 15 mg, a été pesée avec une balance Mettler Toledo (Columbus, États-unis) avec une précision de  $\pm 0.1$  mg, puis placée dans une coupelle en aluminium avec un couvercle percé. Pour chaque échantillon, deux balayages consécutifs ont été réalisés et les valeurs de  $T_g$  ont déterminées en utilisant la mesure à l'onset sur le deuxième balayage afin d'être certains de mesurer la  $T_{g,\infty}$ . L'erreur de mesure a été déterminée en analysant 4 échantillons de matrice DEGAB/DETA réalisés avec le même ratio de mélange r sur 4 jours différents et a été mesurée à  $\pm 1$  °C



Figure II-11 : Calorimètre à balayage NETZSCH

### I.5.2. Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique a été réalisée sur un appareil Tritec 2000 DMA fabriqué par Triton Technology Ltd (Keyworth, Royaume-Uni). Les échantillons ont été testés en mode single canteliver (Figure II-12) avec un écart de 15 mm entre les appuis. Les dimensions des éprouvettes utilisées pour les essais de de 3 x 10 x 50 mm. Une fois fixées entre les appuis, les éprouvettes ont été soumises à une variation de température de 20 °C à 180 °C à une vitesse de chauffe de 2 °C/min et à une sollicitation mécanique à 1 Hz. Lors de ces analyses, la variation du module de conservation  $E'$ , du module de perte  $E''$  et du facteur d'amortissement  $\tan \delta$  ont été enregistrés.

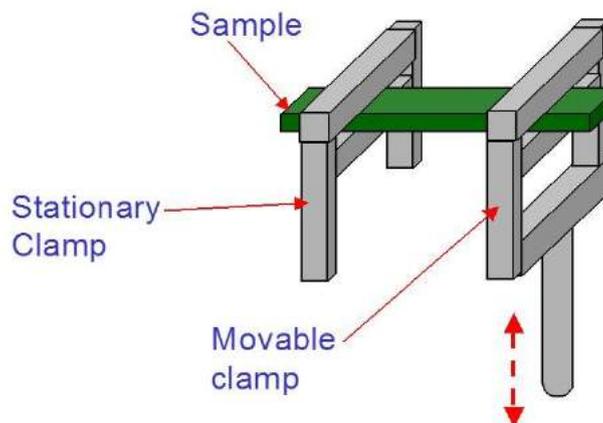


Figure II-12 : Schématisation du mode single canteliver utilisé en DMA.

### I.5.3. Spectrométrie infrarouge

Les analyses infrarouges sur les matrices ont été menées sur spectromètre FRONTIER FTIR/NIR fabriqué par Perkin Elmer (Waltham, États-Unis), présenté sur la Figure II-13, utilisant une séparatrice  $\text{CaF}_2$  pour une gamme spectrale de  $15000$  à  $1250 \text{ cm}^{-1}$  et un détecteur Temperature-stabilized DTGS (deuterated triglycine sulfate) en proche infrarouge (NIR). Les spectres ont été enregistrés entre  $10000$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et analysés à l'aide du logiciel Spectrum. Les mesures ont été réalisées en transmission sur des échantillons d'environ  $1 \text{ mm}$  d'épaisseur. Le spectre de référence a été obtenu en faisceau direct. Les échantillons ont été analysés en considérant la bande phényle comme bande de référence à  $4623 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la combinaison de  $\text{C}=\text{C}$  ( $1625 \text{ cm}^{-1}$ ) avec l'aromatique  $-\text{CH}$  ( $3050 \text{ cm}^{-1}$ ). La bande époxyde à  $4530 \text{ cm}^{-1}$  est la combinaison du  $-\text{CH}_2$  du groupe époxyde ( $1460 \text{ cm}^{-1}$ ) avec l'aromatique  $-\text{CH}$  ( $3050 \text{ cm}^{-1}$ ). La bande des fonctions amine (I et II) est une bande harmonique de  $-\text{NH}$  at  $6500 \text{ cm}^{-1}$  et la combinaison de l'étirement de  $\text{N}-\text{H}$  <sup>90,91</sup>. L'erreur a été déterminée en analysant 5 échantillons de matrice DGEBA/DETA sur 5 points différents et a été mesurée à 11 %. La DGEBA et la DETA (modifiées ou non) ont été analysées en moyen infrarouge (MIR) sur le même appareil en utilisant une séparatrice OptKBr sur une gamme spectrale de  $7800$ - $400 \text{ cm}^{-1}$  couplée à un détecteur TGS MIR. Les spectres ont été enregistrés entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Les mesures ont été réalisées en transmission sur des échantillons liquides entre deux lames de verre d'une épaisseur d'environ  $1 \text{ mm}$ . Le spectre de référence a été obtenu en utilisant les lames de verre seules.

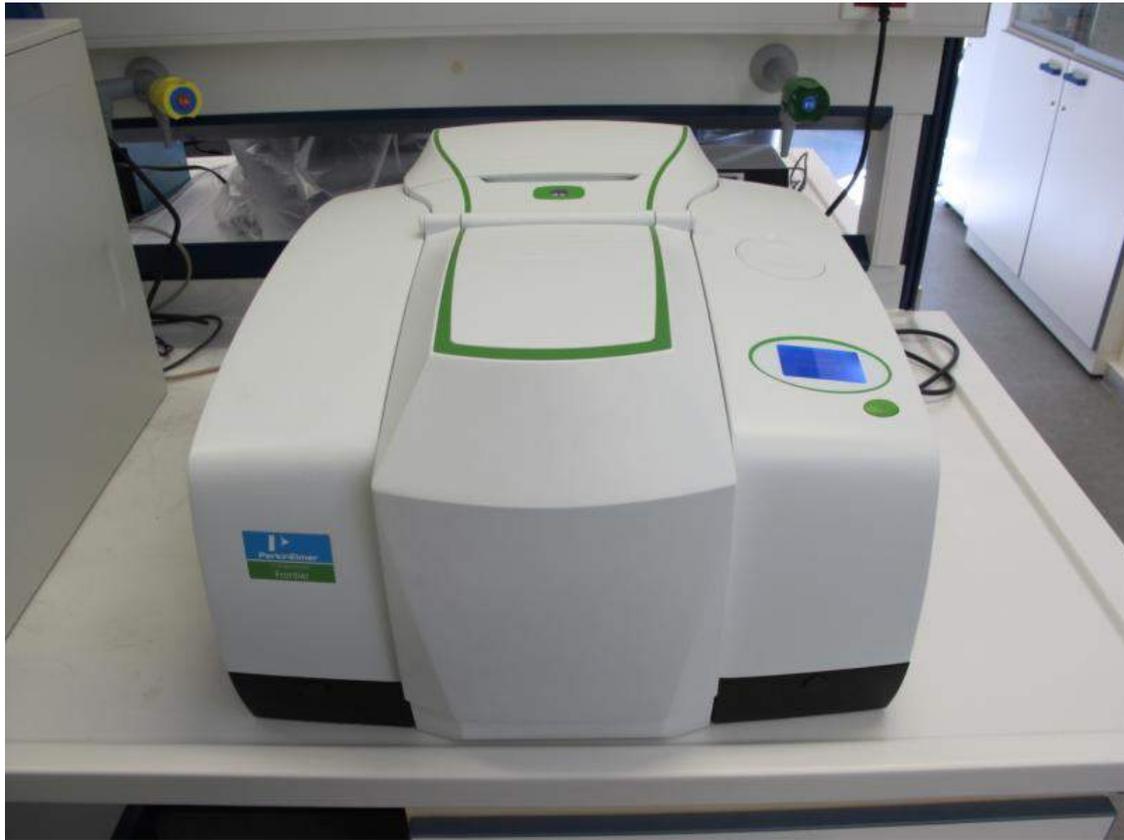


Figure II-13 : Spectromètre infrarouge utilisé pour les analyses.

#### **I.5.4. Essais de flexion 3 points**

Les essais de flexion 3 points ont été réalisés sur des éprouvettes en composite de dimensions 50 x 10 x 2 mm. Les essais ont été réalisés sur un appareil d'essai Tinus Olsen universal testing (Horsham, États-unis) équipée avec une cellule de 500 N. L'écart entre les appuis a été fixé à 40 mm et la vitesse de déplacement du poinçon central à 3 mm/min. La charge et le déplacement sont enregistré lors de l'essais et permettent de calculer le module de flexion et la contrainte de flexion. Pour chaque rapport stœchiométrique, 5 éprouvettes ont été testées.

## II. Résultats et discussions

Les résultats de cette étude sont présentés au travers de deux parties, la première consacrée à la modification du durcisseur par les fibres et la seconde à la modification de la résine. Pour chacune de ces parties, l'influence des fibres a été analysée par le biais de l'étude des propriétés des matrices modifiées par différentes méthodes. Les composés modifiés (résine ou durcisseur) ont aussi été analysés pour comprendre la nature des modifications induites par les fibres. Enfin la structure des réseaux mis en œuvre a été étudiée afin d'approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu. Une dernière partie fait état des différences observées entre les méthodes d'analyse utilisées ainsi que de leur pertinence vis-à-vis de l'étude

### II.1. Influence des fibres sur le durcisseur

L'influence des fibres sur le durcisseur DETA a été étudiée à l'aide du protocole expérimental en suivant les paramètres précédemment décrits. La DETA a été mise en contact avec le tissu de lin non séché (contenant un taux massique d'eau de 7,5%) pour une durée de 1h à 50°C. Une fois extraite, la DETA modifiée a été mélangée avec de la DGEBA pure pour donner une matrice modifiée. Une matrice a été réalisée pour chaque ratio stœchiométrique  $r$  allant de 0,6 à 1,4. La  $T_{g\infty}$  de chacune de ces matrices a ensuite été mesurée en DSC et comparée aux  $T_{g\infty}$  des matrices de références (cf. Figure II-5) pour chacun des rapports stœchiométriques.

#### II.1.1. Comportement thermique des matrices modifiées

Les résultats sont présentés dans la Figure II-14. Les matrices de référence présentent un comportement en forme de cloche avec une  $T_{g\infty}$  maximale égale à 141°C pour le ratio  $r=1$ <sup>6,92</sup> correspondant au réseau le plus dense comme présenté dans la Figure II-14-A. La  $T_{g\infty}$  des matrices de référence diminue au fur et à mesure que l'on s'écarte de cet équilibre. La variation de  $T_{g\infty}$  des matrices modifiées DGEBA pure/DETA modifiée montre un comportement similaire en forme de cloche avec une  $T_{g\infty}$  maximale de 130°C pour un rapport stœchiométrique  $r \approx 1,2$  correspondant donc à ce qui sera appelé la « stœchiométrie apparente » de ce système modifié. De plus on observe une chute générale de  $T_{g\infty}$  pour les échantillons mis en œuvre pour  $r < 1,2$ .

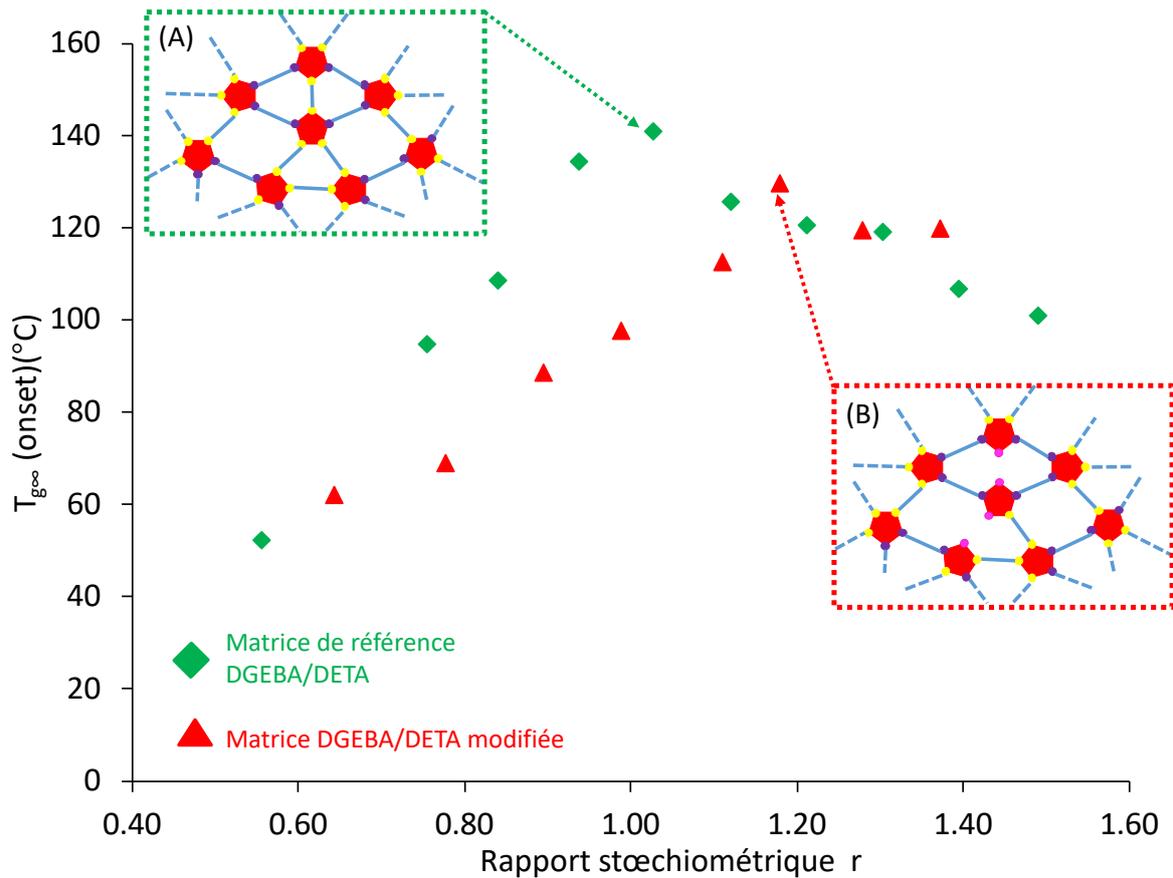


Figure II-14 : Évolution de la  $T_{g\infty}$  en fonction du rapport stœchiométrique r pour la matrice de référence DGEBA pure/DETA pure (vert) et pour la matrice modifiée DGEBA pure/DETA modifiée (rouge) ainsi qu'une représentation schématique des réseaux en présence pour la matrice pure (A) et la matrice modifiée (B).

Ces résultats impliquent donc qu'il y a eu une réaction chimique entre un ou plusieurs composés présents dans les fibres de lin et les fonctions amine de la DETA. Une partie des fonctions amine du durcisseur a donc été modifiée et ne peut réagir avec les fonctions époxyde. Il est donc nécessaire d'apporter un excès de fonctions amine pour combler ce manque. La  $T_{g\infty}$  de ce réseau modifié étant obtenue pour  $r \approx 1,2$  suppose qu'environ 20% des fonctions amine de la DETA ont été modifiées lors du contact avec les fibres. La différence de  $T_{g\infty}$  maximale entre la matrice pure et la matrice peut s'expliquer par une distension du réseau induite par la modification de fonctions amine comme présenté sur la Figure II-14-B.

### II.1.2. Suivi infrarouge de la réaction époxyde/amine

La présence des fonctions amine et époxyde dans les matrices de référence et les matrices modifiées pour chacun des ratios étudiés a été suivie par spectrométrie infrarouge (NIR) et les résultats sont présentés dans la Figure II-15.

La quantité de fonctions époxyde des matrice de référence (DGEBA pure/DETA pure) diminue progressivement lorsque que le coefficient  $r$  augmente jusqu'à ce qu'elles soient totalement consommées par la réaction pour un rapport  $r=1,0$ , à la stœchiométrie, et reste nulle pour  $r>1$  en accord avec la littérature <sup>6</sup>. Pour la matrice modifiée (DGEBA pure/DETA modifiée), la quantité de fonctions époxyde diminue légèrement moins rapidement en comparaison à la référence jusqu'à ce qu'elles soient totalement consommées par la réaction à  $r=1,2$  comme le montre la Figure II-15-A. Il est étonnant de retrouver des fonctions époxyde qui aurait dû réagir dans la zone d'excès d'amine.

Concernant les fonctions amine, pour la référence, les quantités sont nulles pour  $r<1$ (excès d'époxyde) et commence à augmenter après  $r=1,0$ , c'est-à-dire lorsque l'on atteint l'excès d'amine, ce qui était attendu. Pour la matrice modifiée, comme pour la référence, les fonctions amine commencent à apparaître pour  $r=1$ , mais leur quantité reste à peu près constante jusqu'à  $r=1,2$  avant d'augmenter à une vitesse similaire à celle de la référence comme le montre la Figure II-15-B. Il aurait été logique que les fonctions amine commence à apparaître pour  $r=1,2$  soit après la stœchiométrie apparente du système modifiée. Or ici, les fonctions amine apparaissent dès  $r=1,0$  et coexistent avec les fonctions époxyde pour  $r=1,0$  et  $1,1$ . Le fait que les deux types de fonctions soient présente en même temps mais qu'elles ne puissent réagir ensemble renforce l'hypothèse de la modification des fonctions amines. Ces fonctions seraient donc présentes dans le système mais ne pourraient pas réagir avec les fonctions époxyde. Le fait que ces fonctions soient détectables sans pouvoir réagir appui l'hypothèse selon laquelle les fonctions amine auraient été protonées par l'eau, devenant ainsi moins réactive tout en conservant les liaisons N-H responsables de leur détection en infrarouge.

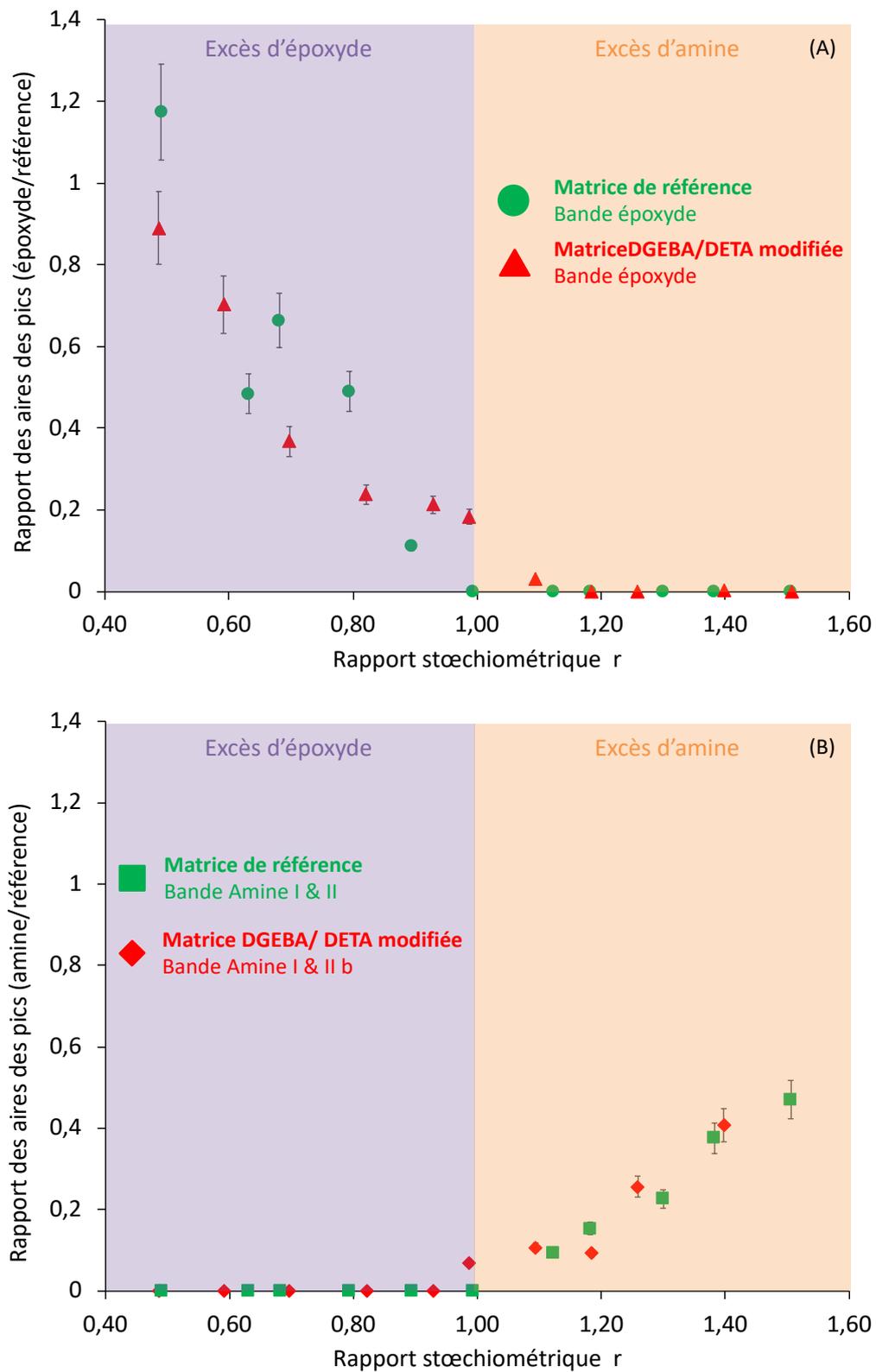


Figure II-15 : Évolution du rapport des aires des pics époxydes (A) et des pics amine (B) sur les pics de référence pour la matrice de référence (vert) et la matrice modifiée DGEBA pure/DETA modifiée (rouge) en spectrométrie infrarouge

Cette étude a été complétée en suivant en parallèle la quantité de fonctions époxyde, de fonctions amine primaire (Amine I) et de fonctions amine secondaire (Amine II) pour analyser

la réactivité de ces derniers vis-à-vis de l'eau contenue dans les fibres de lin. Les résultats de cette analyse sont présentés dans la Figure II-16. Il faut noter qu'il n'est pas possible de suivre directement la quantité des fonctions amine II mais seulement une combinaison des fonctions amine I & II alors que les fonctions amine I possèdent une bande distincte <sup>93</sup>.

L'étude de ces fonctions pour la matrice de référence est représentée Figure II-16-A. Les fonctions amine I & II apparaissent en même temps que la disparition des fonctions époxyde à la stœchiométrie pour  $r = 1,0$ . Ces résultats sont cohérents avec ce qui était attendu car les fonctions amine I & II apparaissent avec l'excès de DETA qui possède les deux types de fonctions.

Les résultats obtenus avec la DETA modifiée sont présentés dans la Figure II-16-B. Les fonctions amine I commencent à apparaître pour  $r = 1,2$ , soit pour la stœchiométrie apparente de ce système. Pour les ratios  $r = 1,0$  ;  $1,1$  et  $1,2$ , on observe donc seulement l'existence de fonctions amine secondaire non réactive dans le système. Il semblerait donc que la modification des fonctions par l'eau et/ou les fibres affecte les fonctions amine II de manière plus importante. Que ce soit pour la référence ou pour la matrice modifiée, l'apparition des fonctions amine I coïncide avec la stœchiométrie.

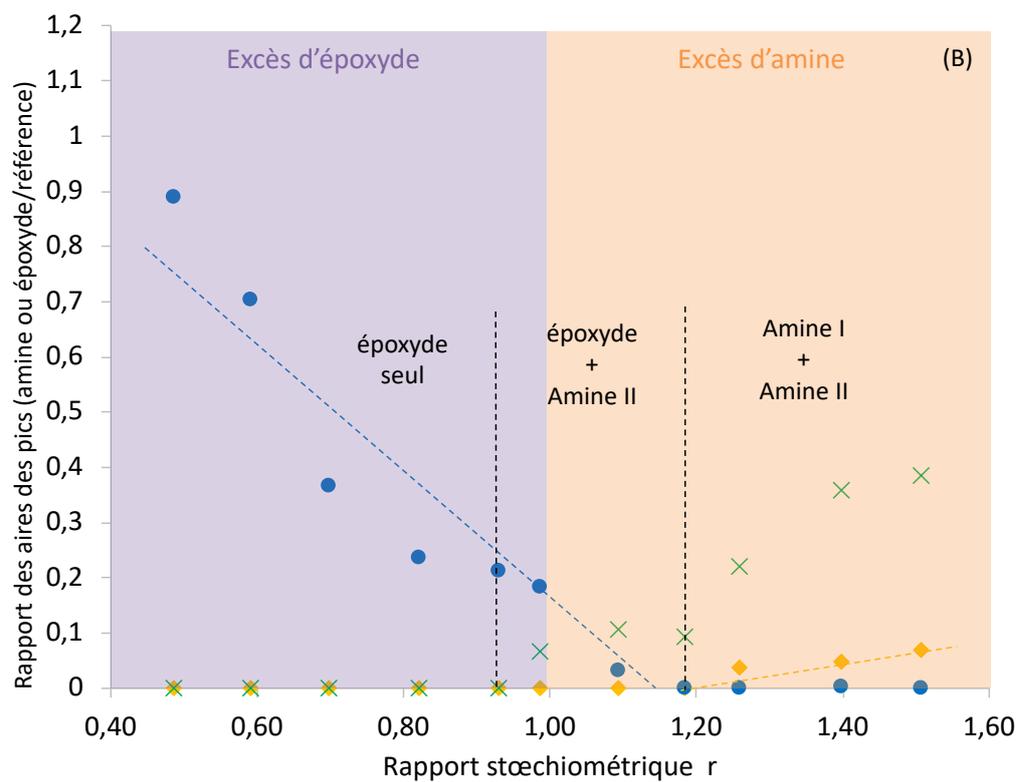
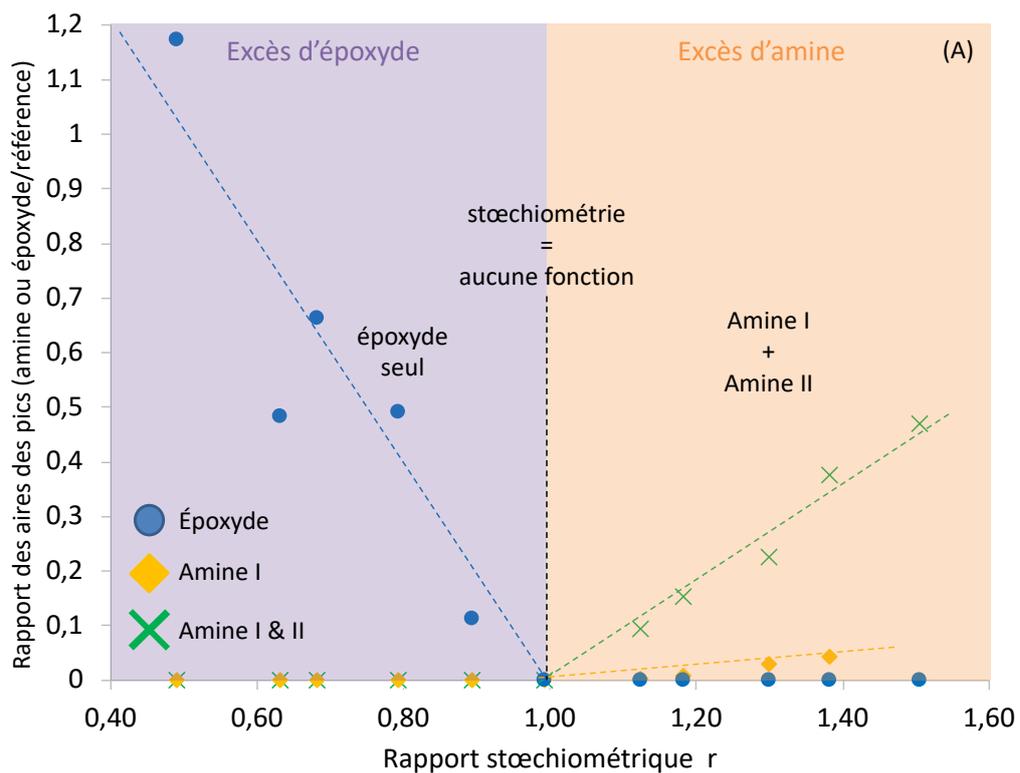


Figure II-16 : Évolution du rapport des aires des pics époxydes et des pics amine I & II sur les pics de référence pour la matrice de référence (A) et la matrice modifiées (B) en spectrométrie infrarouge

### II.1.3. Analyse de la DETA modifiée

Une étude en moyen infrarouge (MIR) sur le durcisseur modifié a été conduite sur ces échantillons pour tenter d'identifier plus précisément le phénomène mis en cause. Le spectre infrarouge de la DETA modifiée confirme l'absence d'eau extraite dans le composé, corroborant ainsi les précédentes hypothèses. Il reste cependant relativement complexe d'analyser par cette technique la présence d'espèces protonées issues de la modification de la DETA car les bandes d'absorption sont confondues. Afin de conclure sur la présence de ces espèces, la conductivité molaire de la DETA pure et de la DETA modifiée ont été mesurées avec des valeurs de  $1,1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $12,9\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  respectivement. Cette importante augmentation de conductivité prouve la présence d'une part plus importante d'espèces ioniques dans la DETA après contact avec les fibres et soutient les hypothèses avancées. Il semble à présent assez évident que l'eau contenue dans les fibres a réagi avec la DETA en modifiant ses fonctions amines.

La première hypothèse concernait l'éventuelle action de l'eau en tant que plastifiant, augmentant la mobilité des chaînes et ainsi diminuant la  $T_{g\infty}$ . Ce phénomène a été rapidement écarté car les mesures sont réalisées sur le second passage en DSC et par conséquent les échantillons ne pouvaient pas, en théorie, contenir d'eau lors de la mesure. La seconde hypothèse concerne toujours l'impact de l'eau, mais cette fois-ci en amont de la réaction DGEBA/DETA. L'eau adsorbée à la surface des fibres a pu être libérée lors de l'étape d'imprégnation en raison de l'augmentation de température de  $25^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$ . L'augmentation de température permet d'augmenter l'activité de l'eau dans les substrats celluloseux<sup>94</sup>. La transition de  $25^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$  permet de générer une désorption d'eau des fibres de l'ordre de 1% en masse (correspondant à 13% de la masse totale d'eau contenue dans les fibres, égale à 7,5% de la masse totale des fibres). Cette désorption d'eau pourrait alors être responsable de la chute de  $T_{g\infty}$  mesurée pour la matrice modifiée avec le tissu non séché à  $50^\circ\text{C}$  étant donné que l'enceinte est fermée hermétiquement avant de la chauffer à  $50^\circ\text{C}$ . Cependant, l'eau est connue pour accélérer la réaction époxyde-amine lorsque la quantité ajoutée est faible et aurait dû augmenter le taux de conversion de la réaction<sup>61</sup>. Dans notre cas, l'inverse est observé avec une chute de  $T_{g\infty}$ , ce qui implique que la quantité d'eau libérée était probablement trop importante ou bien que l'eau n'était plus présente sous sa forme initiale au moment où la DETA modifiée et la DGEBA pure furent mélangées. L'eau aurait donc pu réagir avec la DETA pendant la phase d'imprégnation pour former une grande variété de nouveaux composants par

protonation des fonctions amine <sup>95</sup> comme présenté dans la Figure II-17. Ces nouvelles espèces, potentiellement moins réactives, n'auraient pas pu permettre d'ouvrir le cycle époxyde en raison du manque de doublet non liant sur les atomes d'azote des fonctions amine de la DETA. Cette modification des fonctions des amine de la DETA par l'eau peut expliquer le défaut de fonctions amine réactives et donc le décalage de stœchiométrie observé.

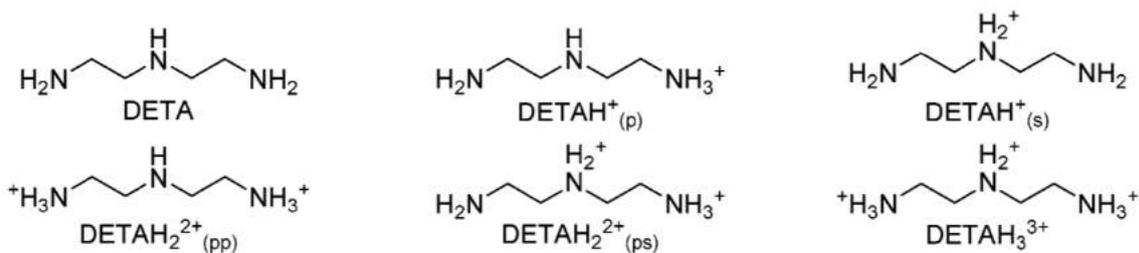


Figure II-17 : Description des espèces potentielles pouvant résulter de la réaction de la DETA avec l'eau <sup>95</sup>

#### II.1.4. Identification des interactions en présence

Tous ces résultats indiquent que le contact entre la DETA et les fibres a conduit à un décalage de la stœchiométrie de la réaction d'un rapport  $r = 1,0$  à  $r = 1,2$  couplé à une chute de  $T_{g\infty}$  de  $11^\circ\text{C}$  entre les deux maximums observés en DSC pour la matrice de référence à  $r = 1,0$  ( $T_{g\infty} = 141^\circ\text{C}$ ) et pour la matrice modifiée à  $r = 1,2$  ( $T_{g\infty} = 130^\circ\text{C}$ ). Ce ratio de 1,2 semble être ce qui se rapproche le plus du ratio stœchiométrique pour la matrice modifiée, où il y aurait autant de fonctions époxyde que de fonctions amine. Ceci indique que ce système nécessite un excès de DETA, et donc de fonctions amine, pour atteindre une réaction quasi complète comme le montre la Figure II-18. Cette observation implique qu'environ 20% des fonctions amine de la DETA ont été modifiées lors de la phase d'imprégnation qui n'ont pas pu réagir avec les fonctions époxyde. L'analyse infrarouge de la matrice modifiée a montré que les fonctions amine n'ont pas simplement été annihilées car ces fonctions coexistent avec les fonctions époxyde dans le système pour  $r = 1,0$  et  $r = 1,1$  (Figure II-16). La présence simultanée des fonctions amine et époxyde dans le système montre que la réactivité des fonctions amine a été modifiée de telle sorte qu'elles soient toujours présentes dans le système mais qu'elles ne puissent réagir avec les fonctions époxyde. L'analyse de la DETA modifiée a montré que l'eau adsorbée sur les fibres serait responsable de la modification des fonctions amine. La présence de ces fonctions modifiées, non réactives, dans le système entraîne alors la création d'un réseau thermodurcissable moins dense même si la stœchiométrie apparente laisse présumer une réaction fonction à fonction comme présentée dans la Figure II-14-B. Cette différence de

densité explique que la  $T_{g\infty}$  maximale de la matrice modifiée soit inférieure à celle de la matrice de référence.

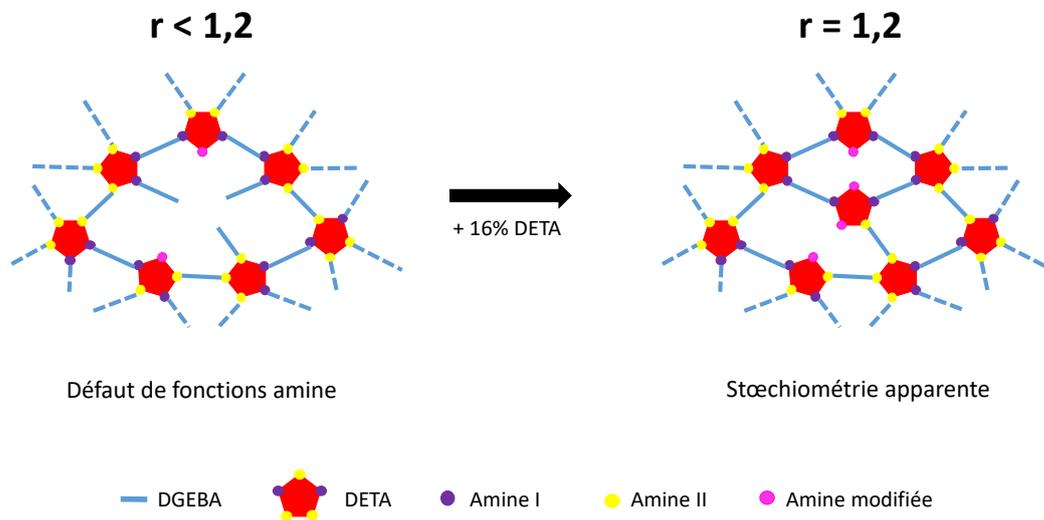


Figure II-18 : Schématisation de l'effet de l'ajout d'un excès de DETA modifiée sur la mise en place du réseau

### II.1.5. Propriétés des réseaux

L'étude des modifications stœchiométriques de la matrice induites par l'action des fibres de lin sur le durcisseur a permis d'identifier plusieurs des mécanismes réactionnels mis en jeu et de mettre en lumière un décalage de stœchiométrie permettant d'obtenir les réseaux les plus denses possible, possédant la  $T_{g\infty}$  la plus haute. Cette partie s'attachera à décrire les propriétés de ces réseaux d'un point de vue mécanique, thermique et structurel en utilisant l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour les caractériser. L'objectif principal de cette étude est de corrélérer les propriétés thermiques des matrices modifiées avec leurs propriétés mécaniques et d'essayer d'identifier la structure des différents réseaux grâce à leurs propriétés thermo-mécaniques<sup>8</sup>. Pour les besoins de l'essai, des éprouvettes ont été réalisées à partir des mêmes mélanges que ceux utilisés dans la partie précédente. Les différentes éprouvettes ont donc été testées en DMA pour mesurer les modules dynamiques, les températures de relaxation  $\alpha$  (associée à la  $T_{g\infty}$ ) ainsi que la taille et forme de pics d'amortissements. L'ensemble de ces informations permet d'obtenir des informations substantielles sur la structure des matrices réalisées.

*II.1.5.a. Analyse des modules de conservation des matrices modifiées*

Les matrices modifiées, DGEBA pure/DETA modifiée ont été testées en DMA. Les module de conservation de la matrice modifiée et de la matrice de référence sont présentés dans le Tableau 5.

Intéressons-nous d’abord aux valeurs des modules de conservation (à 180°C) sur le plateau caoutchoutique, qui est bon indicateur de la qualité des réseaux réalisés. A priori, plus ce module est élevé plus le réseau est dense. Les valeurs des modules sur le plateau caoutchoutique sont consignées dans le Tableau 5. On observe tout d’abord des différences significatives entre les valeurs de ces modules dont le plus élevé ( $r=1,2$ ) est cinq fois plus élevée que le plus faible ( $r=0,8$ ). Ceci illustre bien l’impact de la stœchiométrie sur les propriétés mécaniques d’un réseau thermodurcissable. Les valeurs de modules augmentent de  $r =0,7$  jusqu’à  $r =1,2$  avant de décroître jusqu’à  $r =1,4$ . La valeur du module de la référence reste supérieure à celui des matrices modifiées.

*Tableau 5 : Modules de conservation de la matrice de référence et de la matrice modifiée DGEBA/DETA modifiée obtenus en DMA à 180°C*

a/e	Matrice Référence E' (MPa)	Matrice modifiée DGEBA/DETA modifiée E' (MPa)
0,8	36,6	8,5
0,9	49	21,6
1	76,18	34,3
1,1	59,2	37,7
1,2	72,2	52
1,3	56,5	50,8

Ces résultats sont donc tout à fait cohérents avec les résultats de l’étude en DSC et confirment bien le décalage de la stœchiométrie. Dans cette configuration, c’est donc le ratio  $r =1,2$  qui permet d’obtenir les propriétés mécaniques dynamiques en flexion les plus intéressantes bien qu’en deçà de celles de la matrice pure.

*II.1.5.b. Analyse de la structure des réseaux*

L'analyse des pics d'amortissements (ou  $\tan \delta$ ) permet d'obtenir des informations intéressantes sur les propriétés des réseaux. Le  $\tan \delta$  est un nombre sans dimension défini comme le rapport entre le module de perte  $E''$  et le module de conservation  $E'$  et permet entre autres de caractériser le caractère viscoélastique des réseaux.

La position du sommet du pic permet d'obtenir la température de transition  $\alpha$  qui est la manifestation mécanique de la température de transition vitreuse. L'étude de la forme et de la hauteur du pic permettent de caractériser la structure et le caractère plus ou moins élastique de ces derniers <sup>8</sup>.

Les pics d'amortissement de la matrice de référence, DGEBA pure/DETA pure sont présentés dans la Figure II-19. On observe un pic relativement bien défini pour chacune des stœchiométries étudiées. Plus un pic est haut, c'est-à-dire plus le facteur d'amortissement est élevé, plus le réseau possède un comportement dissipatif traduisant un réseau peu dense et à l'inverse, plus il est faible, plus le comportement est élastique et donc plus le réseau est dense. Ici, la hauteur des pics diminue au fur et à mesure que l'on s'approche de la stœchiométrie, et donc d'un réseau dense au caractère élastique. La largeur du pic permet aussi de caractériser son homogénéité. Plus un pic est fin et symétrique, plus le réseau associé est uniforme avec une température de transition vitreuse bien définie. Un pic relativement large sera le reflet d'un réseau hétérogène possédant une  $T_g$  plus « diffuse ». Dans le cas des réseaux de référence, les pics sont relativement fins et par conséquent ces réseaux sont assez homogènes.

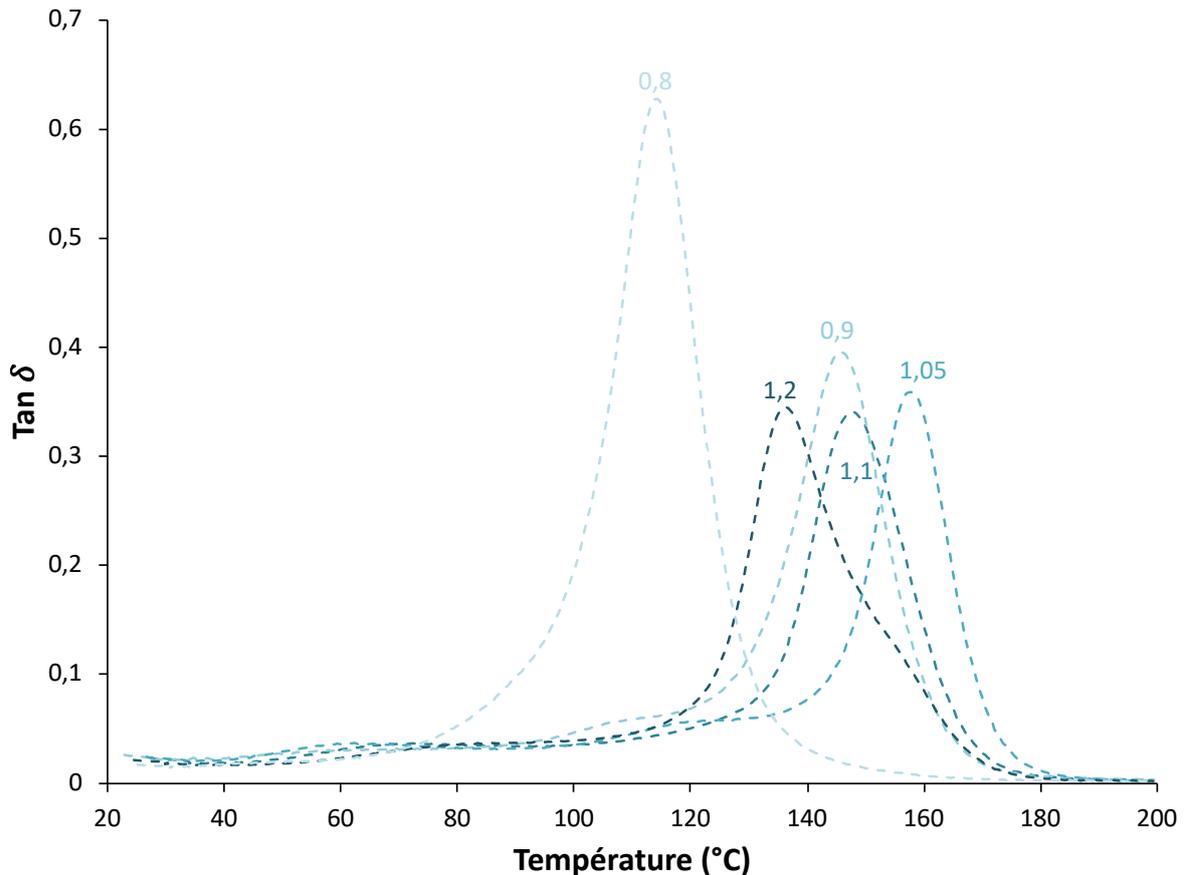


Figure II-19 : Évolution des facteurs d'amortissement de la matrice de référence pour différents ratio  $r$  en fonction de la température

La variation du facteur d'amortissement (ou  $\text{Tan } \delta$ ) en fonction de la température pour chaque rapport stœchiométrique de la matrice modifiée, DGEBA pure/DETA modifiée, est représentée dans la *Figure II-20* et la *Figure II-21*.

Le premier constat est que les différents pics présentent une certaine variété de forme, de hauteur et de largeur. On peut les classer en trois familles. On observe tout d'abord des pics dits « classiques » se présentant sous la forme d'un seul et unique pic plus ou moins large et symétrique. Cette famille comprend les pics des réseaux pour  $r = 0,8$  ;  $0,9$  et  $1,2$  et sont présentés *Figure II-20*. Le placement des pics sur le graphique fait donc état de leur température de relaxation  $\alpha$ . Les pics de la matrice modifiée pour  $r = 0,8$  et  $r = 0,9$  sont placés de manière

cohérente avec les résultats obtenus en DSC et sont, de plus, bien définis et fins. Il s'agit donc de réseaux plutôt homogènes.

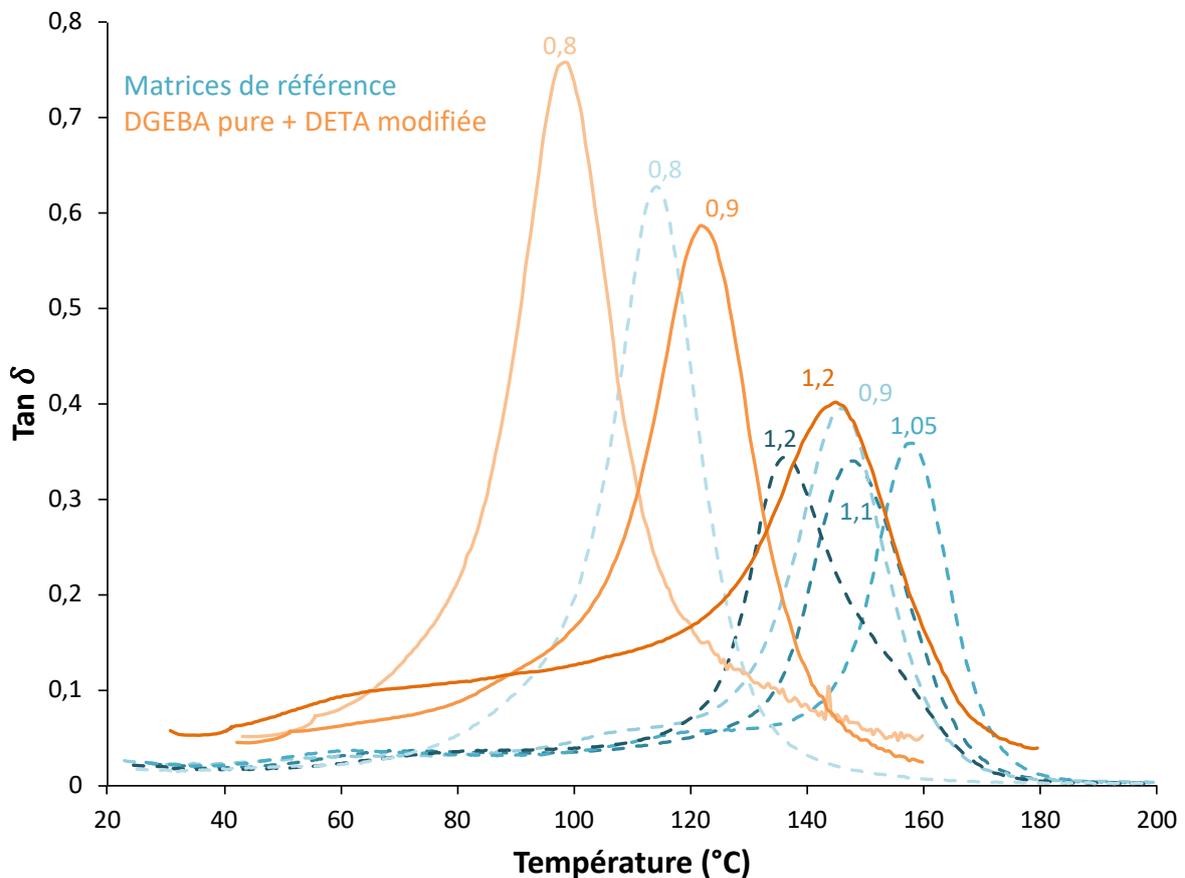


Figure II-20 : Évolution des facteurs d'amortissement de la matrice de modifiée DGEBA pure/DETA modifiée pour  $r=0,8 ; 0,9$  et  $1,2$  (orange) et des pics de référence de la matrice pure (bleu) en fonction de la température.

Ensuite on retrouve les pics asymétriques présentant généralement un épaulement comme les pics pour  $r=1,1$  et  $r=1,3$ . Enfin on retrouve de pics avec des formes plus exotiques comme celui du réseau  $r=1,0$  qui est relativement aplati et semble être constitué de deux pics distincts qui auraient « fusionnés ». Ces pics sont présentés sur la Figure II-21. Ces pics sont donc relativement plus larges et dénotent donc de réseaux plus hétérogènes. Même dans le cas où  $r=1,0$  où l'on semble presque distinguer deux pics, il serait imprudent de parler de deux réseaux distincts dans la mesure où l'étude en DSC ne fait état que d'une seule  $T_g$ . Ce phénomène est approfondi dans la partie II.3. Il est cependant intéressant de mettre cette analyse en parallèle de l'analyse infrarouge où ces réseaux présentent justement des anomalies ( $r=1,0$  et  $1,1$ ). Le suivi infrarouge montre que pour ces systèmes, il reste des fonctions amine II modifiée qui n'ont pas réagi alors que l'on se trouve avant la stœchiométrie. Il semblerait donc que ces fonctions non réactives soient responsables de l'inhomogénéité de ces réseaux. Il est aussi

intéressant de noter que les pics pour  $r = 1,1$  ;  $1,2$  ; et  $1,3$ , proches de la stœchiométrie apparente, sont les plus bas traduisant un comportement plus élastique. Cette observation est en accord avec les valeurs des modules qui sont plus importantes autour de cette stœchiométrie. Cependant, cette observation s'oppose à l'apparente inhomogénéité de ces réseaux qui devrait, en théorie, diminuer leurs propriétés mécaniques. Il serait donc a priori plus intéressant d'étudier simultanément la hauteur et la largeur du pic pour caractériser sa structure étant donné qu'un pic « fin » et bas traduit respectivement un réseau homogène et un comportement élastique. Cette analyse est présentée dans le Tableau 6. Le coefficient P représente le produit de la hauteur du pic et de sa largeur à mi-hauteur. La valeur de P la plus faible, traduisant en théorie un réseau homogène et dense, est obtenue pour  $r = 1,1$  suivie de près par  $r = 1,2$ , soit relativement proche de la stœchiométrie. Pour expliquer le fait que la valeur minimale ne soit pas atteinte pour la stœchiométrie apparente à  $r=1,2$ , il faut prendre en compte la position du pic et donc la température de transition  $\alpha$  qui est aussi un indicateur de la densité du réseau. La  $T_\alpha$  du pic  $r = 1,2$  étant plus élevée, il est logique que ce dernier soit le plus dense. Cependant, la  $T_\alpha$  ne semble pas être un indicateur absolu de la densité et de la qualité du réseau dans la mesure où les  $T_\alpha$  pour  $r = 1,0$  ;  $1,1$  et  $1,3$  sont presque confondues alors que leurs propriétés mécaniques dynamiques sont différentes. Un coefficient pondéré prenant en compte la valeur de  $T_\alpha$ , la hauteur du pic et sa largeur à mi-hauteur pourrait être un indicateur pertinent de la qualité du réseau.

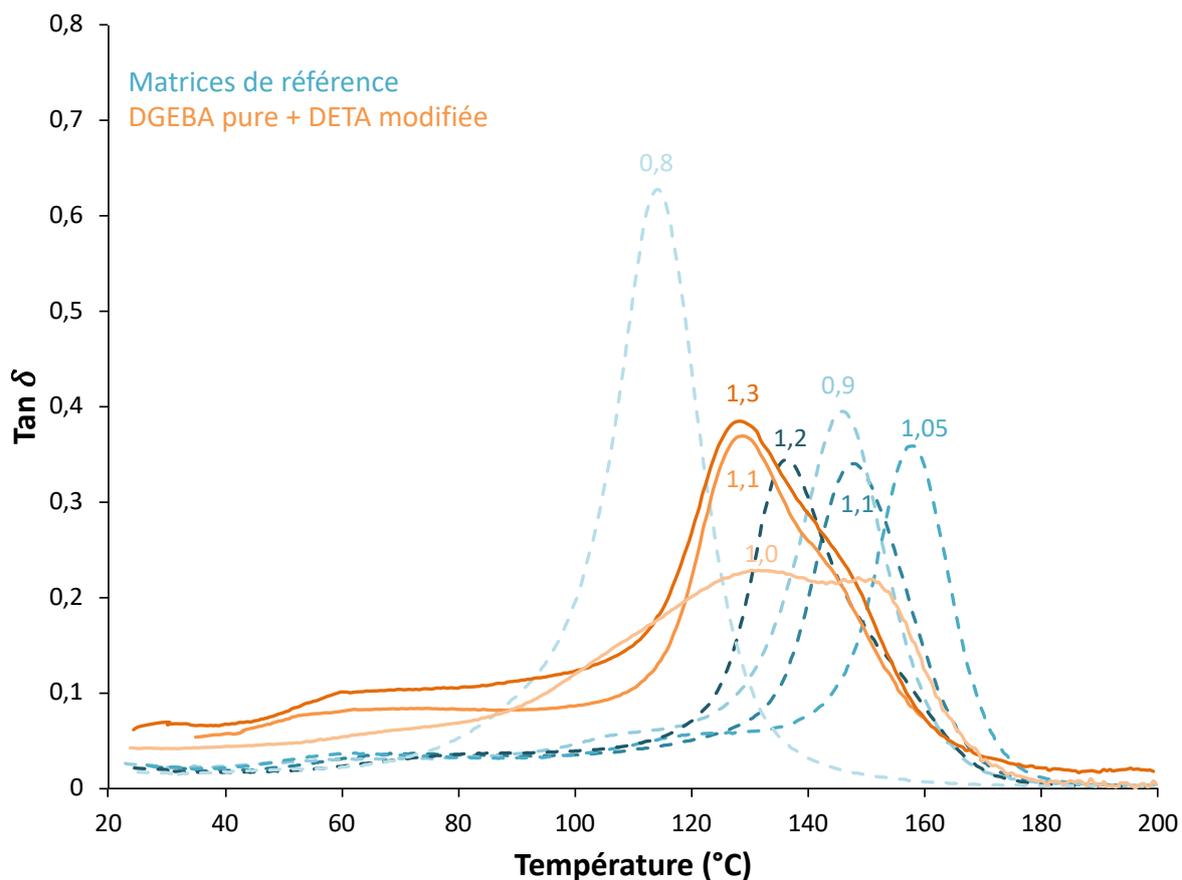


Figure II-21 : Évolution des facteurs d'amortissement de la matrice de modifiée DGEBA pure/DETA modifiée pour  $r=1,0 ; 1,1$  et  $1,3$  (rouge) en fonction de la température.

Tableau 6 : Évolution de la hauteur ( $H$ ), de la largeur à mi-hauteur ( $L(1/2)$ ) et du produit de ces deux valeurs ( $P$ ) pour les pics d'amortissement de la matrice modifiée DGEBA pure/DETA modifiée pour différents ratio  $r$ .

	Matrice DGEBA/DETA modifiée			Matrice de référence		
	Hauteur (u.a.)	Largeur 1/2 (u.a.)	P (u.a.)	Hauteur (u.a.)	Largeur 1/2 (u.a.)	P (u.a.)
a/e	H	L(1/2)	H.L(1/2)	H	L(1/2)	H.L(1/2)
0,8	0,76	21,40	16,21	0,62	17,90	11,10
0,9	0,58	22,10	12,83	0,39	19,20	7,49
1	0,23	62,70	14,31	0,36	16,60	5,98
1,1	0,37	31,60	11,56	0,34	19,60	6,66
1,2	0,40	29,90	11,95	0,34	20,90	7,11
1,3	0,38	34,50	13,27	/	/	/

### II.1.6. Conclusion sur les interactions fibres/durcisseur

L'étude de la DETA modifiée par les fibres de lin a permis de mettre en lumière différents phénomènes entrant en ligne de compte lors de la réaction résine durcisseur. Tout d'abord, ce serait l'eau contenue dans les fibres qui modifierait les fonctions amine de la DETA. La réaction de cette dernière avec l'eau entraînerait une protonation des fonctions amine qui les rendrait moins réactives, voire pas du tout réactives. Ce défaut de fonctions réactives peut cependant être potentiellement compensé par ajout en excès de durcisseur. Un rapport  $r = 1,2$  permet d'obtenir les propriétés thermomécaniques les plus intéressantes correspondant au réseau le plus dense pour ce système. La mise en place des réseaux en fonctions du rapport stœchiométrique  $r$  pour la référence et la matrice modifiée est schématisée dans la Figure II-22. Bien que l'on puisse se rapprocher de la stœchiométrie avec la DETA modifiée, le réseau restera toujours moins dense que le réseau de référence et par conséquent, les propriétés mécaniques (module de flexion dynamique) de cette matrice seront donc inférieures à celle de la matrice de référence. **Mais ce simple décalage de stœchiométrie permet d'augmenter le module de flexion dynamique sur le plateau caoutchoutique de 50% en comparaison avec le rapport initial  $r=1,0$ .** Cette analyse est donc relativement pertinente dans le cas de fibres non séchées. En effet, ce phénomène pourrait être exploité pour la mise en œuvre de composites, permettant de déterminer un rapport résine/durcisseur optimale maximisant les propriétés de la matrice.

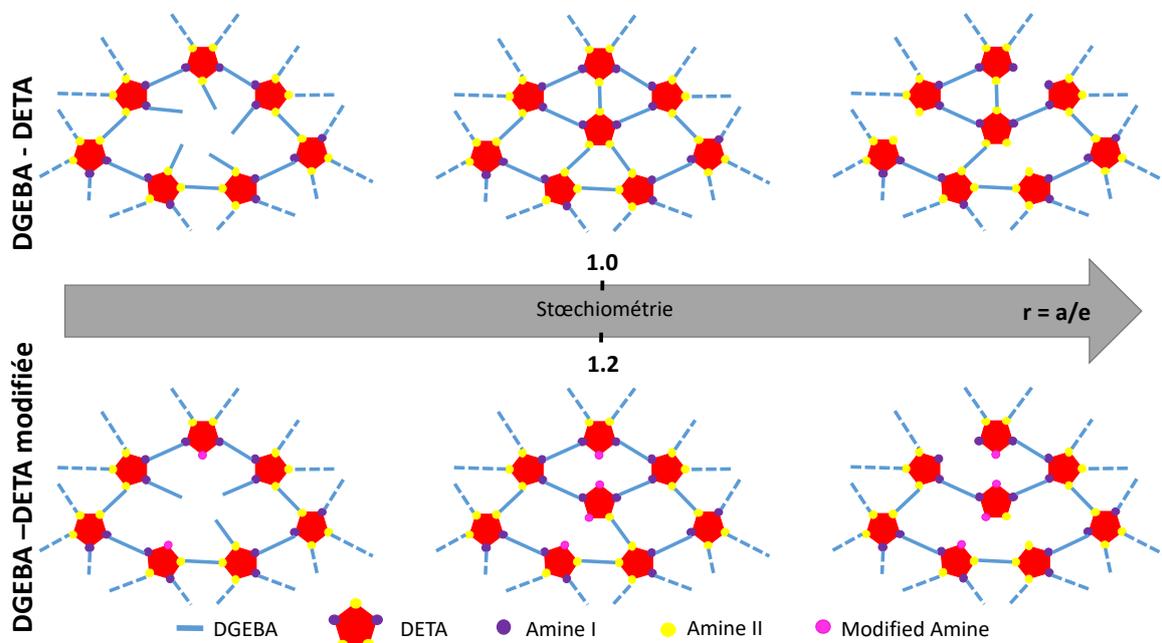


Figure II-22 : Évolution de la structure du réseau en fonction du rapport stœchiométrique  $r$  pour la matrice de référence DGEBA pure/DETA pure et la matrice modifiée DGEBA pure/DETA modifiée

## II.2. Influence des fibres sur la résine

Comme pour la DETA, l'influence des fibres sur le prépolymère DGEBA a été étudiée à l'aide du même protocole expérimental. La DGEBA est mise en contact avec le tissu de lin non séché (contenant un taux massique d'eau de 7,5%) pour une durée de 1h à 50°C. Une fois extraite, la DGEBA modifiée est mélangée avec de la DETA pure pour donner une matrice modifiée. Une matrice a été réalisée pour chaque ratio stœchiométrique  $r$  allant de 0,6 à 1,4. La  $T_{g\infty}$  de chacune de ces matrices a ensuite été mesurée en DSC et comparée au  $T_{g\infty}$  des matrices de référence pour chacun des rapports stœchiométriques. Les résultats sont présentés dans la Figure II-23. La matrice modifiée est ici comparée à la même référence utilisée dans la partie précédente.

### II.2.1. Comportement thermique des matrices modifiées

La matrice modifiée, DGEBA modifiée/DETA pure présente un comportement assez différent de la référence et de la matrice à base de DETA modifiée dans la mesure où l'on observe plusieurs  $T_{g\infty}$  pour chacun des rapports stœchiométriques étudiés. Ceci implique que différents réseaux distincts coexistent au sein d'une même matrice pour chaque rapport  $r$ . Les plus hautes valeurs de  $T_{g\infty}$  pour chaque rapport  $r$  sont relativement proches des  $T_{g\infty}$  de la référence tout en étant légèrement plus élevées<sup>4,96</sup>. Ces  $T_{g\infty}$  correspondraient donc à des réseaux relativement peu modifiés du fait des faibles écarts de  $T_{g\infty}$  et de la position de la cloche sur le rapport  $r = 1,0$ . L'absence de décalage de stœchiométrie montre qu'à l'inverse de la DETA, l'eau et/ou les fibres ne semblent pas modifier les fonctions réactives de la DGEBA, auquel cas un décalage de stœchiométrie vers les rapports  $r < 1$  aurait été observé. La première hypothèse était que les fibres puissent réagir avec les fonctions époxyde bien que celles-ci soient moins réactives que les fonctions amine. Une étude similaire avait mis en évidence cette réaction, mais en utilisant des nanofibres de celluloses<sup>51</sup>. Dans cette configuration, l'ajout de nanofibres de cellulose induisait bel et bien un décalage de stœchiométrie vers un excès de résine (vers  $r < 1$ ) couplée à une augmentation de la  $T_g$  du système. Cette différence s'explique notamment par la très importante surface spécifique offerte par les nanofibres qui permet cette réaction. Une autre étude a pu mettre cette réaction en évidence mais utilisant un temps de contact entre les fibres et la résine beaucoup plus long et sans extraire la résine des fibres<sup>97</sup>, donc non comparable à notre essai.

Dans nos conditions d'essais, il n'était finalement pas étonnant de ne pas observer de décalage de stœchiométrie au vu de la cinétique extrêmement lente de cette réaction<sup>52</sup>. De plus, la résine étant naturellement hydrophobe, sa réaction avec l'eau est défavorisée lors la manipulation.

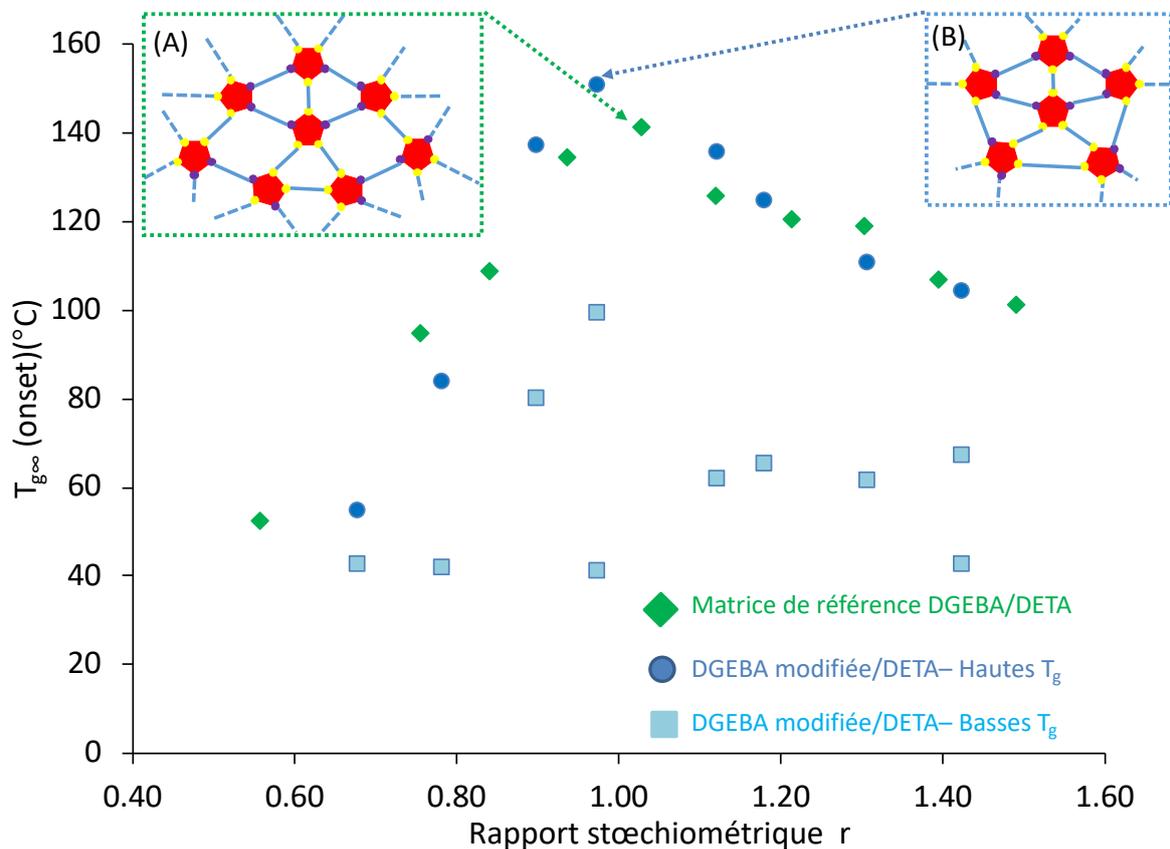


Figure II-23 : Évolution de la  $T_{g\infty}$  en fonction du rapport stœchiométrique  $r$  pour la matrice de référence DGEBA pure/DETA pure (vert) et pour la matrice modifiée DGEBA modifiée/DETA pure (bleu) ainsi qu'une représentation schématique des réseaux en présence pour la matrice pure (A) et la matrice modifiée (B).

Les autres  $T_{g\infty}$  bien plus basses, comprises entre 40°C et 100°C correspondraient quant à elles à des réseaux distincts beaucoup moins denses au sein de la matrice. Ces réseaux semblent toutefois être minoritaires si l'on compare les  $\Delta C_p$  des transitions vitreuses des réseaux en présence dans chaque matrice comme le montre la Figure II-24. Le  $\Delta C_p$  des  $T_{g\infty}$  les plus basses est en effet plus de 10 fois inférieur au  $\Delta C_p$  des  $T_{g\infty}$  les plus hautes associées au réseaux peu modifiés, démontrant leur prédominance au sein de la matrice comme le montre le Tableau 7. Les  $\Delta C_p$  des réseaux de plus basse  $T_{g\infty}$  étant largement minoritaires, ils ne devraient en théorie n'avoir qu'une influence minimale sur les propriétés générales de la matrice

Tableau 7 : Comparaison des  $\Delta C_p$  pour les hautes  $T_{g\infty}$  et les basses  $T_{g\infty}$  de la matrice modifiée

a/e	$T_g$ la plus haute		$T_g$ les plus basses			
	$\Delta C_p$ (J/(g.K))	% $\Delta C_p$ total	$\Delta C_p$ ( $T_g$ 1) (J/(g.K))	% $\Delta C_p$ total	$\Delta C_p$ ( $T_g$ 2) (J/(g.K))	% $\Delta C_p$ total
0,8	0,402	94	0,026	6	/	/
0,9	/	/	/	/	/	/
1	0,116	61	0,041	22	0,033	17
1,1	0,24	93	0,017	7	/	/
1,2	0,2	92	0,017	8	/	/
1,3	0,332	96	0,013	4	/	/

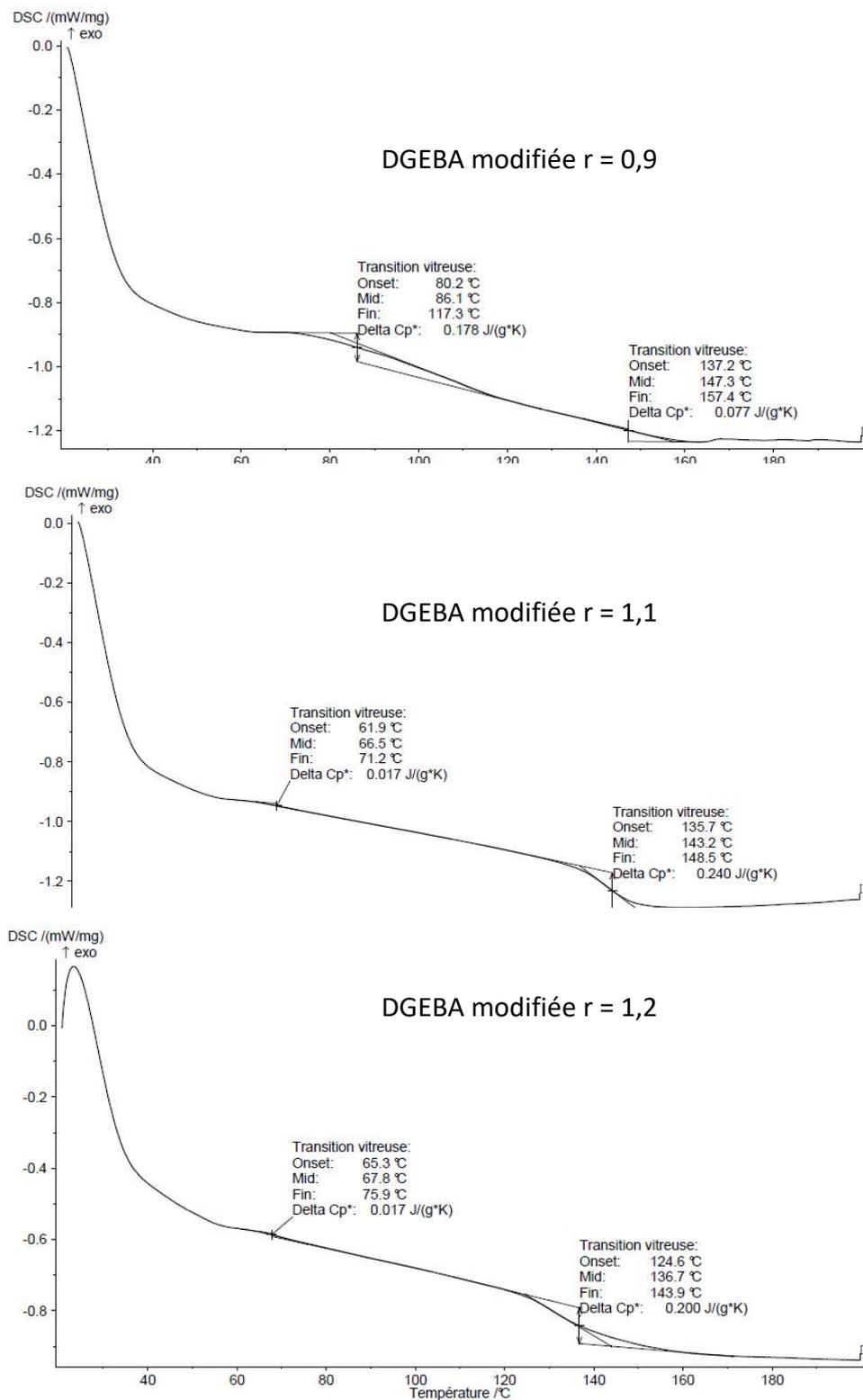


Figure II-24 : Thermogrammes d'échantillons de matrice modifiée DGEBA modifiée/DETA pure pour  $r = 0,9 ; 1,1$  et  $1,2$  obtenus en DSC

Intéressons-nous maintenant aux réseaux de plus haute  $T_{g\infty}$  dont le comportement est relativement proche de ceux de la matrice de référence. Aux abords de la stœchiométrie ( $r=1,0$ ) les  $T_{g\infty}$  de la matrice modifiée sont légèrement supérieures à celles de la référence. Cette augmentation pourrait s'expliquer par la « solubilisation » de l'eau libre, originellement adsorbée à la surface des fibres, dans la DGEBA durant la phase d'imprégnation. Les résines époxyde peuvent « solubiliser » une certaine quantité d'eau jusqu'à 3% en masse même si elles sont par nature hydrophobes <sup>63</sup>. En dessous de cette limite de saturation, l'eau est intimement mélangée à la résine et au-dessus, l'eau existe sous forme d'une phase séparée. Il a été montré qu'une faible quantité d'eau, inférieure à 3% en masse, pouvait accélérer la réaction entre la résine et le durcisseur par réaction d'ouverture des cycles des fonctions époxyde <sup>98</sup>. De plus, ce phénomène pourrait augmenter la contrainte de flexion et le module de conservation en flexion de la matrice <sup>61,63</sup> en augmentant le taux de conversion final formant un réseau légèrement plus dense comme représenté sur la Figure II-23-B.

### II.2.2. Analyse de la DGEBA modifiée

L'hypothèse est donc que la DGEBA aurait récupéré une partie de l'eau contenue dans les fibres durant la phase d'imprégnation du protocole expérimental. La présence d'eau dans la DGEBA modifiée a été étudiée par spectroscopie infrarouge (MIR). Le spectre IR de la DGEBA a été comparé au spectre de la DGEBA pure ainsi qu'au spectre de DGEBA pure contenant de l'eau volontairement ajoutée et le spectre de la DGEBA modifiée séchée pendant 12h à 103°. L'ensemble de ces spectres est présenté sur la Figure II-25. Les spectres de la DGEBA pure et de la DGBEA modifiée séchée sont similaires. La bande à 3500  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à l'étirement des liaisons O-H des groupements hydroxyles, indique la présence de dimères (ou d'espèces de masse moléculaire supérieure) <sup>93</sup>. La DGEBA modifiée et la DGEBA contenant de l'eau présentent cette même bande caractéristique à 3500  $\text{cm}^{-1}$  mais plus intense ainsi qu'une deuxième bande à 3635  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aussi à l'étirement des liaisons O-H des groupements hydroxyles <sup>98</sup>. La présence de groupe hydroxyles additionnels dans la DGEBA modifiée, la similarité de son spectre avec celui de la DGEBA volontairement contaminée ainsi que la disparition de la bande à 3635  $\text{cm}^{-1}$  lorsque la DGEBA modifiée est séchée confirment bien la présence d'eau dans la DGEBA modifiée et donc son extraction des fibres lors de la phase d'imprégnation.

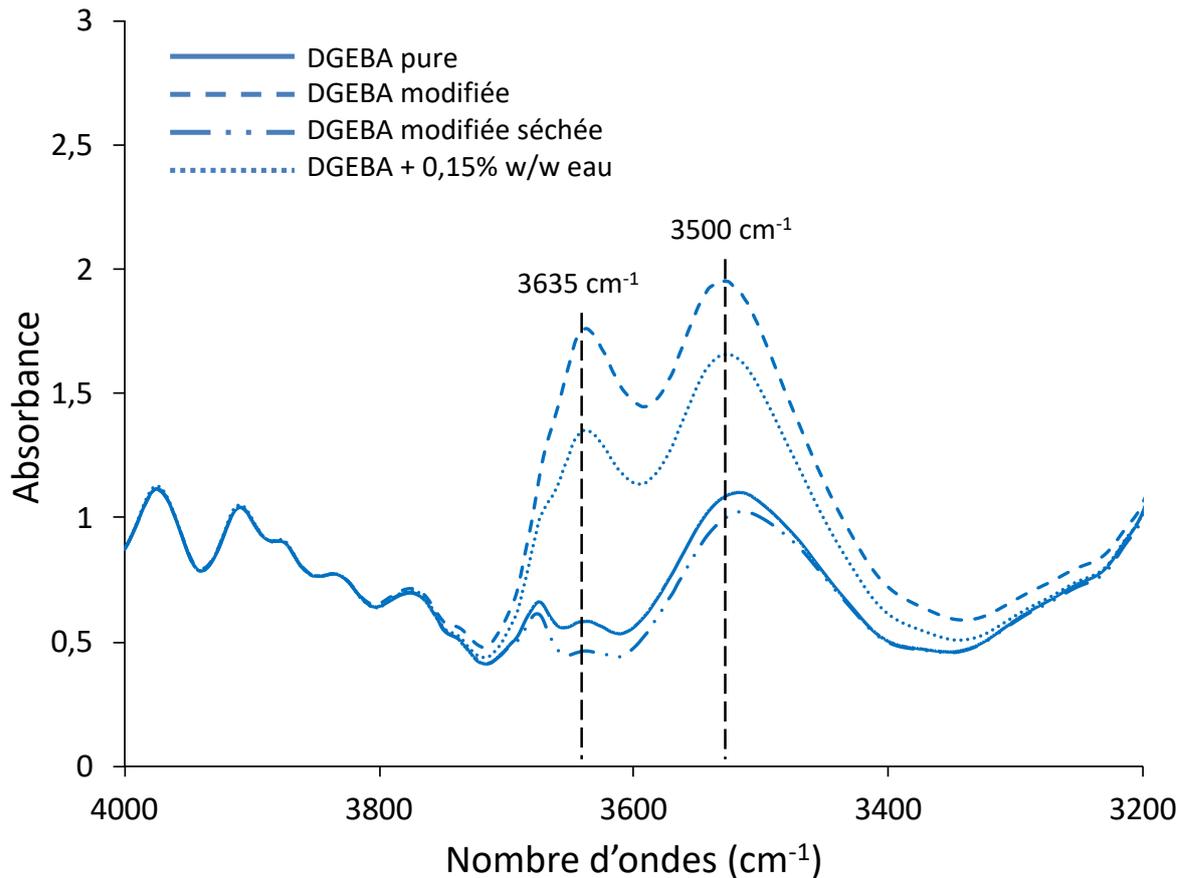


Figure II-25 : Spectres infrarouge de la DGEBA pure, DGEBA modifiée, DGEBA volontairement contaminée avec 0,15% w/w d'eau et DGEBA modifiée séchée en étuve.

La DGEBA modifiée a aussi été analysée en DSC pour détecter une éventuelle réaction d'homopolymérisation durant le contact avec les fibres. Les résultats de cette analyse montrent que la DGEBA pure et la DGEBA modifiée possèdent des  $T_g$  relativement proches autour de  $-20^\circ\text{C}$  comme le montre la Figure II-26. Cela montre que la réaction d'homopolymérisation en présence d'eau reste relativement limitée comme cela a pu être démontré dans la littérature<sup>51</sup>. La DGEBA transporte donc simplement l'eau sans réagir avec cette dernière.

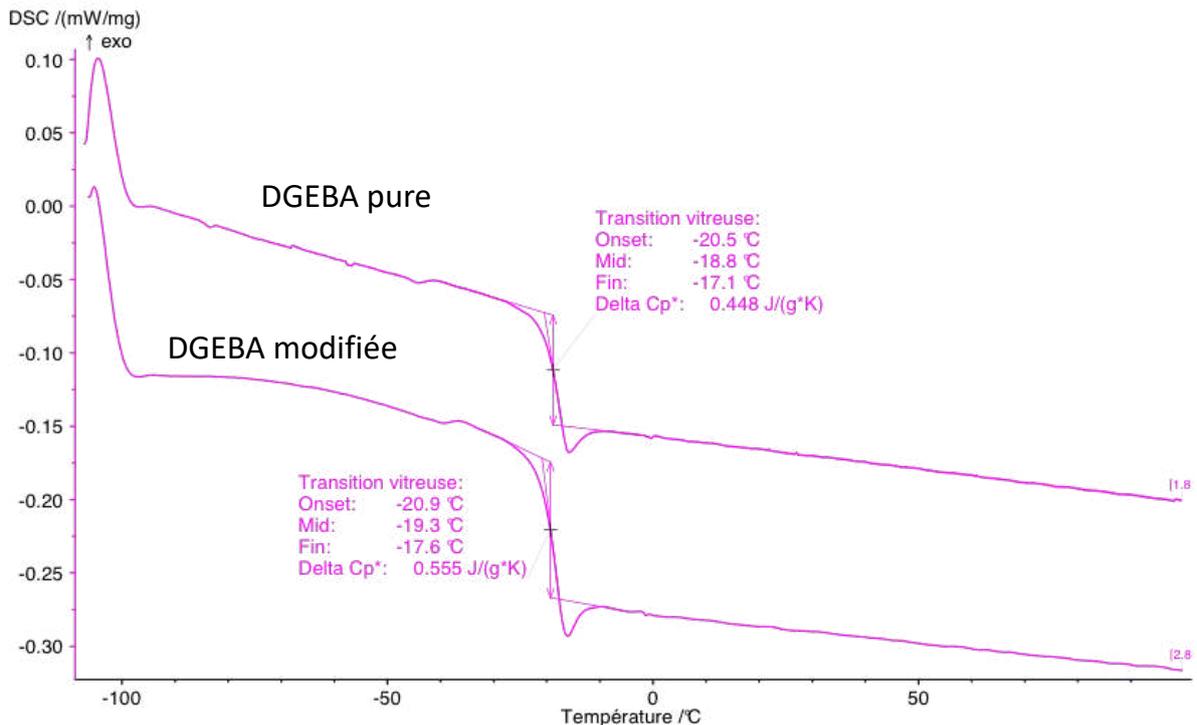


Figure II-26 : Thermogramme DSC de la DGEBA modifiée et de la DGEBA pure

### II.2.3. Étude des réseaux secondaires

La formation de réseaux distincts au sein d'une même matrice a été étudié dans la littérature. Habituellement, la formation de double réseaux résulte de l'utilisation d'un mélange de durcisseurs possédant des réactivités différentes<sup>99</sup>. Dans notre cas, un seul durcisseur a été utilisé, à savoir la DETA et, de surcroît seule la DGEBA est modifiée au cours de la manipulation. L'hypothèse avancée serait donc qu'une partie de l'eau extraite des fibres aurait agi comme accélérateur pour la réaction (donnant les réseaux de plus haute  $T_{g\infty}$ ) alors qu'un excédent d'eau aurait pu modifier, in situ, les fonctions amine du durcisseur lors du mélange résine modifiée/durcisseur donnant naissance à ces réseaux secondaires. L'absence de décalage de stœchiométrie pour ces réseaux secondaires pourrait s'expliquer par la variation de la quantité d'eau dans la réaction par rapport à la quantité de DETA pour chaque ratio. Pour les manipulations avec DETA modifiée, toute la DETA était en contact avec une certaine quantité d'eau présente dans les fibres, et donc le rapport DETA/eau était le même quel que soit le ratio stœchiométrique utilisé. Dans le cas de la DGEBA modifiée, cette dernière a extrait une certaine quantité d'eau, constante pour chaque rapport stœchiométrique, alors que la quantité de DETA variait. Ce phénomène a pu avoir un effet sur l'accélération et le taux de conversion de la réaction mais aussi sur la modification des fonctions amine de la DETA. Aussi, dans cette série de manipulations, l'eau extraite dans la DGEBA ainsi que la DGEBA ont été mises en contact

directement avec la DETA au même moment, ce qui implique que les deux réactions ont pu avoir lieu au même moment avec des cinétiques certainement différentes. Enfin, il existe parfois plus de deux  $T_{g\infty}$  pour certains rapports stœchiométriques. Dans ces conditions, il n'est possible d'associer certains points entre eux pour tracer la cloche de stœchiométrie. L'extraction des fibres de composés passifs pouvant interférer avec la réaction durant le mélange de la DGEBA modifiée avec la DETA ne pourrait pas non plus expliquer la formation de ces réseaux. Dans tous les cas, la formation de ces réseaux reste locale et minoritaire.

#### II.2.4. Suivi infrarouge de la réaction époxyde/amine

La présence des fonctions amine et époxyde dans les matrices de référence et les matrices modifiées pour chacun des ratios étudiés a été suivie par spectrométrie infrarouge (NIR) et les résultats sont présentés dans la Figure II-27.

La quantité de fonctions époxyde de la matrice modifiée décroît de la même manière que pour la référence pour  $r \in \{0,5-0,8\}$  (Figure II-27-A). Pour  $r \in \{0,8-1,2\}$ , la pente diminue jusqu'à ce que les fonctions soient entièrement consommées à  $r = 1,2$ . Ce résultat est assez surprenant si l'on compare avec l'analyse des données DSC qui, avec un pic de stœchiométrie centré sur  $r = 1,0$ , laissait présager une consommation totale de toutes les fonctions pour ce ratio.

Cette anomalie est aussi présente du côté des fonctions amine du système modifié (c'est-à-dire pour un excès d'époxyde), où les premières fonctions amines commencent à apparaître pour un ratio  $r = 0,9$  comme le montre la Figure II-27-B. Or, au regard des analyses DSC, comme pour les fonctions époxyde, les fonctions amine aurait dû commencer à apparaître pour un excès d'amine. De plus, au vu du suivi des fonctions époxyde de la matrice modifiée, les fonctions amine aurait pu apparaître à partir la consommation totale des fonctions époxyde, soit pour  $r = 1,2$ . Plus surprenant encore, la quantité de fonctions amine augmente jusqu'à un premier maximum pour  $r = 1,0$  avant de décroître légèrement jusqu'à  $r = 1,2$  pour enfin augmenter de manière relativement rapide. Cette dernière vitesse d'apparition est même supérieure à celle de la matrice de référence.

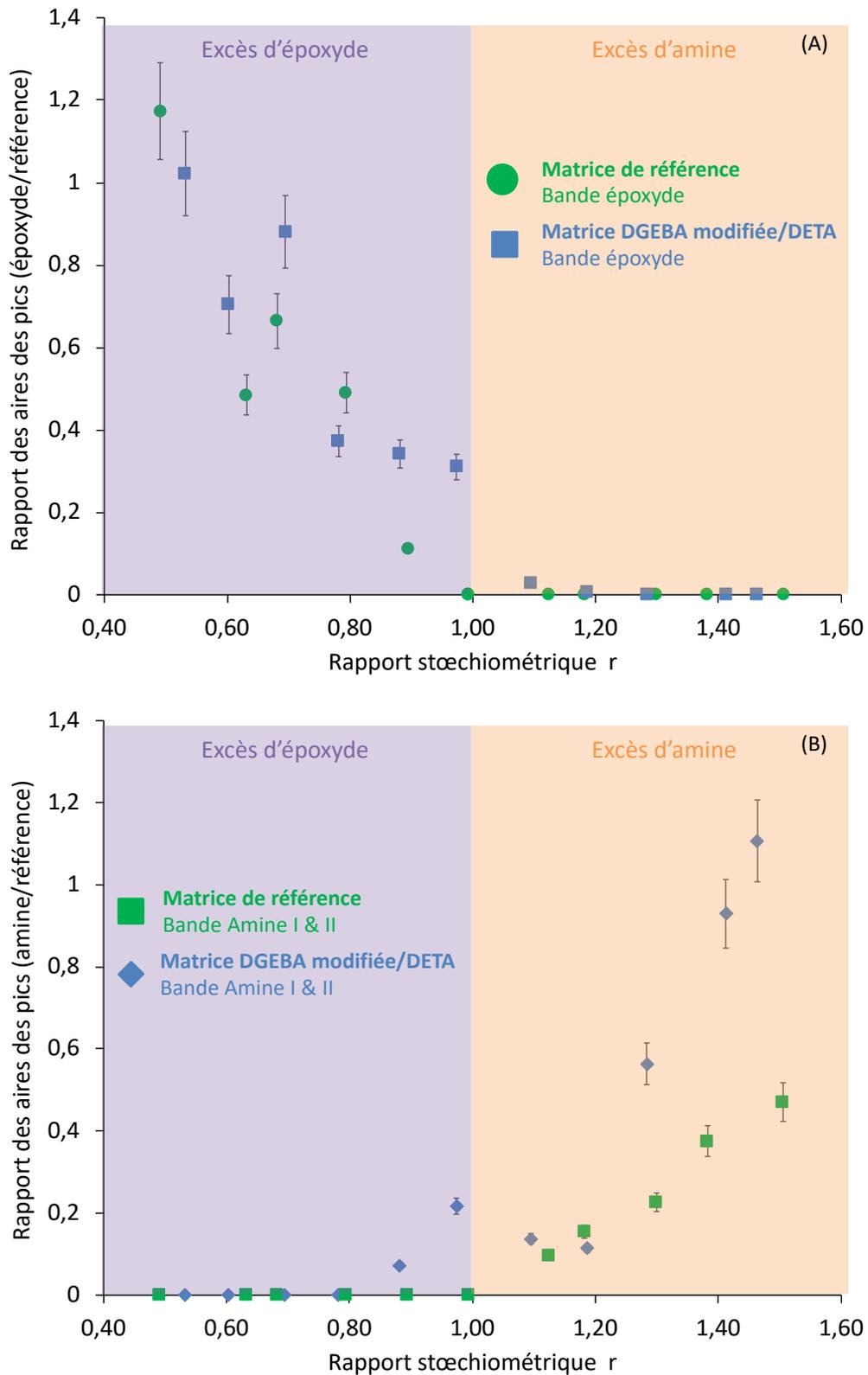


Figure II-27 : Évolution du rapport des aires des pics époxydes (A) et des pics amine (B) sur les pics de référence pour la matrice de référence (vert) et la matrice modifiée DGEBA modifiée/DETA pure (bleu) en spectrométrie infrarouge

Pour la matrice modifiée, il y a donc coexistence des fonctions amine et époxyde dans le système pour  $0,9 \leq r \leq 1,1$ . Pourtant les résultats obtenus en DSC donnent les valeurs de  $T_{g\infty}$  les

plus élevées dans cet intervalle impliquant une importante densité du réseau, elle-même synonyme d'une réaction quasi fonction à fonction et donc de stœchiométrie. Il apparaîtrait donc que les fonctions restantes, amine et époxyde, qui coexistent dans cet intervalle soient en proportion stœchiométrique pour ne pas modifier la stœchiométrie du réseau principal présentant les plus hautes  $T_{g\infty}$ . Mais il est cependant nécessaire de prendre en compte la formation des réseaux secondaires de plus basse  $T_{g\infty}$  qui ont aussi consommés des fonctions avec une stœchiométrie imparfaite qui expliquerait leur faible densité. Dès lors il faudrait considérer deux familles de fonctions. Les fonctions, époxyde et amine, dites « normales » qui auraient réagi entre elles menant à la construction du réseau principal de plus hautes  $T_{g\infty}$ . Ensuite viendrait des fonctions amine modifiées, qui aurait pu réagir de manière imparfaite conduisant à la création des réseaux secondaires.

A la vue de l'intégralité des résultats précédents, il serait plus que probable que l'eau extraite dans la DGEBA modifie les fonctions amine de la DETA lors du mélange des réactifs. Or, pour les manipulations réalisées sur la DETA modifiée, la DETA était en contact avec, a priori, une quantité d'eau bien plus importante à la surface des fibres. En conséquence, les réseaux secondaires auraient dû en toute logique avoir des  $T_{g\infty}$  supérieures dans la mesure où les fonctions amine auraient eu des interactions moindres avec l'eau en comparaison à la DETA modifiée. De plus, ces réseaux secondaires auraient dû apparaître pour les matrices réalisées à partir de DETA modifiée. Il est donc évident que la simple modification in situ des fonctions amine de la DETA par l'eau extraite par la DGEBA lors du mélange des réactifs ne peut à elle seule expliquer la formation des réseaux secondaires ainsi que de la coexistence de fonctions n'ayant pas réagi. Ce phénomène pourrait être le résultat de la somme des différentes interactions mise en jeu lors du mélange des réactifs, à savoir, la réaction époxyde/amine classique, la réaction époxyde/amine accélérée par la présence d'eau et la modification in situ des fonctions amine par l'eau. Les différentes cinétiques de ces réactions pourraient être à l'origine de ce « désordre réactionnel ».

## II.2.5. Propriétés des réseaux

### II.2.5.a. Analyse des modules de conservation des matrices modifiées

Des essais en DMA ont été menés sur la matrice modifiée, DGEBA modifiée/DETA pure, dont les résultats sont présentés dans le Tableau 8. Suite à un problème technique, l'échantillon de matrice à  $r=1,0$  n'a pas pu être testé et il était malheureusement trop chronophage de relancer l'intégralité des échantillons pour compléter cette étude. Il est cependant possible de deviner ces résultats par extrapolation des résultats précédents.

Là encore, les valeurs des modules sur le plateau caoutchoutique ( $180^{\circ}\text{C}$ ) présentent un certain écart entre la valeur maximale et la valeur minimale mais cet écart est bien moins important que dans le cas de la DETA modifiée. Le plus haut module apparaît pour  $r = 1,1$  et décroît dès que l'on s'écarte de la stœchiométrie.

Tableau 8 : Modules de conservation de la matrice de référence et de la matrice modifiée DGEBA modifiée/DETA obtenus en DMA à  $180^{\circ}\text{C}$

a/e	Matrice	Matrice modifiée
	Référence E' (MPa)	DGEBA modifiée/DETA E' (MPa)
0,8	36,6	30,7
0,9	49	37,6
1	76,18	/
1,1	59,2	56,2
1,2	72,2	49,8
1,3	56,5	52,5

### II.2.5.b. Analyse de la structure des réseaux

La structure des réseaux a aussi été étudiée à l'aide la DMA. Les thermogrammes ont été séparés dans deux graphes dans un soucis de clarté. La Figure II-28 présente les pics d'amortissement pour les stœchiométries extrêmes soit  $r = 0,8$  et  $1,3$  alors que la Figure II-29 présente les pics pour les rapports proches de la stœchiométrie.

Les pics pour  $r = 0,8$  et  $1,3$  sont cohérents avec l'étude menée en DSC ainsi qu'avec les pics de référence avec lesquels ils sont quasiment alignés, c'est-à-dire qu'ils possèdent des

températures de transition  $\alpha$  relativement proches. Cette observation corrobore l'hypothèse selon laquelle les fibres de lin et/ou l'eau adsorbée ne modifieraient pas la stœchiométrie du réseau. Concernant la présence d'autres réseaux, celle-ci est à peine, voire pas du tout, perceptible. On observe une légère augmentation du  $\text{Tan } \delta$  vers  $40^\circ\text{C}$  pour  $r = 0,8$  ainsi qu'un très léger pic vers  $60^\circ\text{C}$  pour  $r = 1,3$ . Cependant, comme l'a montré la DSC, ces réseaux secondaires sont largement minoritaires et il semble donc normal qu'il soit difficile de les détecter correctement en DMA.

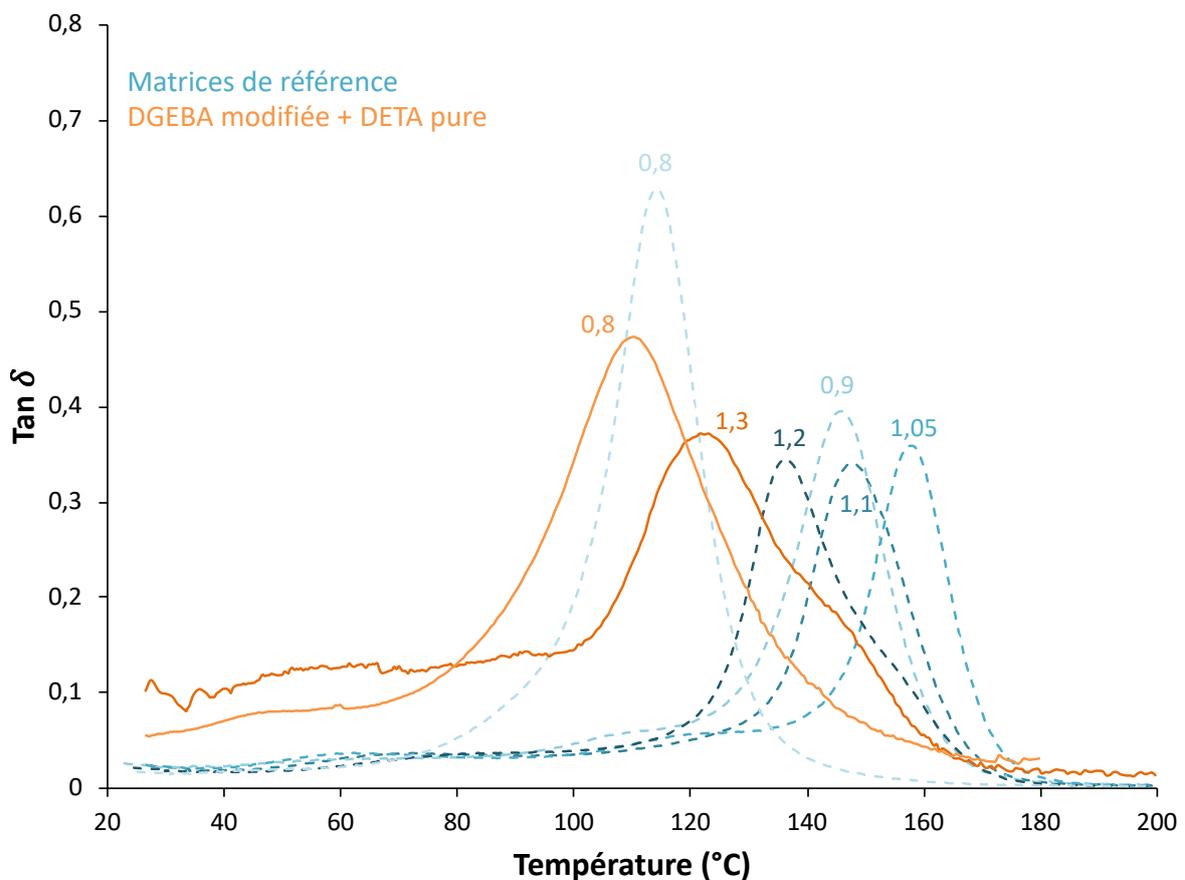


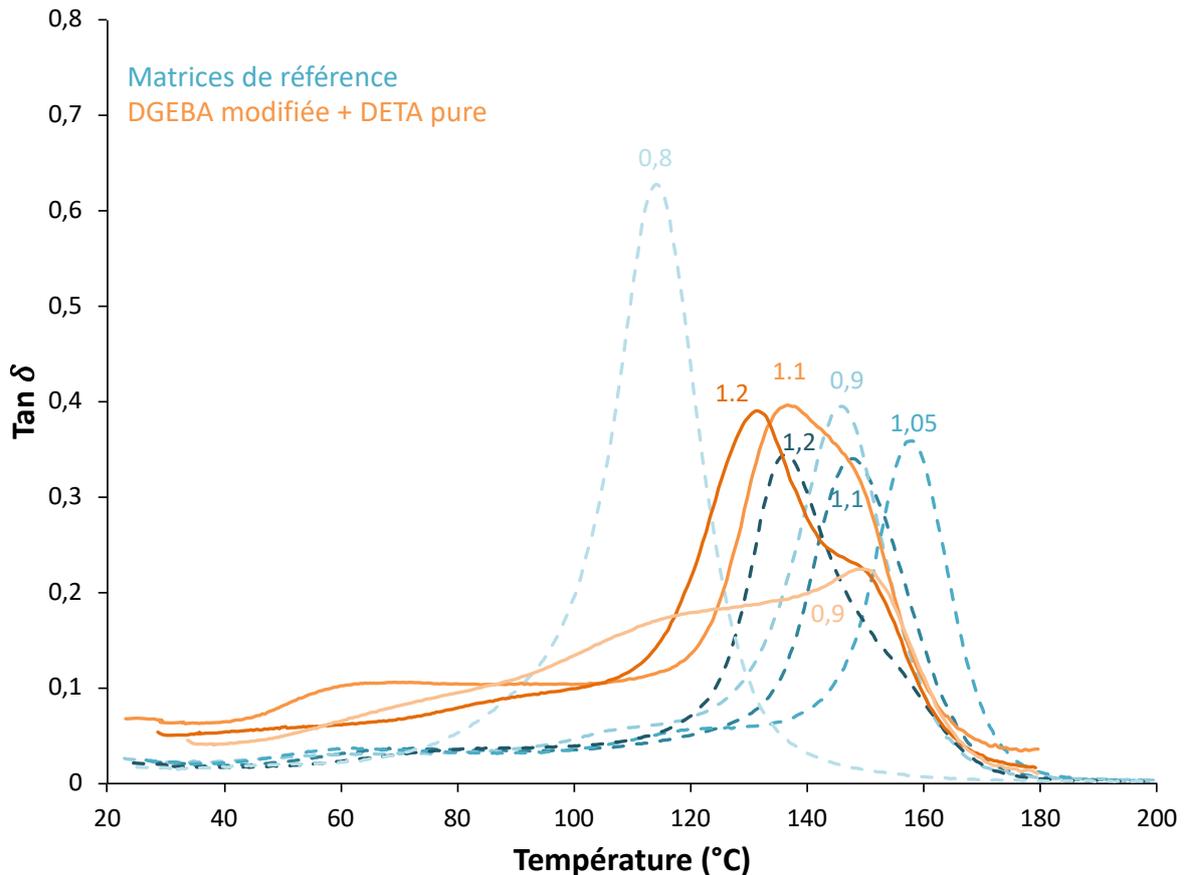
Figure II-28 : Évolution des facteurs d'amortissement de la matrice de modifiée DGEBA modifiée/DETA pure pour  $r=0,8$  et  $1,3$  (orange) en fonction de la température.

Les pics d'amortissement des matrices ayant un rapport stœchiométrique proche de  $r = 1,0$  présentent un comportement quelque peu différent. Pour  $r = 1,2$ , le sommet du pic vers  $133^\circ\text{C}$  est légèrement décalé vers la gauche en comparaison avec le réseau de référence. Il présente cependant un épaulement vers  $150^\circ\text{C}$  et l'on pourrait y voir deux pics fondus entre eux bien que la DSC ne fasse pas état de deux réseaux distincts à ces températures. Ces pics sont relativement proches et la  $T_g$  mesurée en DSC est sûrement une moyenne de ces deux transitions. Si l'on regarde les thermogrammes obtenus en DSC, on remarque que la différence

entre l'onset et l'endset est plus importante pour  $r = 1,2$  que pour  $r = 1,1$  où le pic et son épaulement sont plus resserrés comme le montre la Figure II-24. Il s'agit donc d'un réseau hétérogène principalement composé d'un réseau peu modifié et d'un réseau plus dense possédant une température de transition  $\alpha$  plus élevée qui serait le résultat de l'action de l'eau sur la réaction évoquée précédemment. Pour  $r = 1,1$ , le comportement est en tout point similaire et le sommet du pic se situe de manière cohérente à une température plus élevée. Enfin la variation du  $\tan \delta$  pour  $r = 0,9$  présente un comportement assez atypique avec le sommet du pic vers  $150^\circ\text{C}$  et un large épaulement sur la gauche vers  $120^\circ\text{C}$ . Il est assez difficile de conclure sur ce pic car son sommet est positionné à la température correspondant au réseau de référence pour  $r = 0,9$  mais correspond aussi au pic de plus haute densité mis en évidence pour  $r = 1,1$  et  $1,2$ .

Là aussi, il est possible de deviner les réseaux secondaires observés en DSC avec de faibles pics à  $60^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$  pour  $r = 1,1$  et  $r = 1,2$  respectivement. Bien que les températures de ces derniers ne correspondent pas exactement avec ce qui a été obtenu en DSC, leur ordonnancement reste toutefois cohérent. Pour  $r = 0,9$ , il est difficile d'identifier le réseau secondaire à partir de la forme générale du pic. On observe en effet une légère augmentation de  $\tan \delta$  vers  $70^\circ\text{C}$  et le large épaulement à  $120^\circ\text{C}$ . Si l'on observe le thermogramme obtenu en DSC présenté Figure II-24, on remarque que la  $T_g$  mesurée semble être une moyenne de ces deux transitions avec une  $T_{g\text{onset}}$  à  $80^\circ\text{C}$  et une  $T_{g\text{endset}}$  à  $120^\circ\text{C}$ . Il est donc assez compliqué de décrire ce réseau dans la mesure où l'identification du réseau principal, du réseau secondaire et du réseau modifié par l'eau n'est pas claire. Au vu des résultats obtenus en DMA, il semblerait logique d'attribuer le pic à  $70^\circ\text{C}$  au réseau secondaire (cohérent avec la DSC), l'épaulement à  $120^\circ\text{C}$  au réseau principal (ou fondu avec le réseau secondaire en DSC) et enfin le réseau le plus dense modifié par l'eau au pic à  $150^\circ\text{C}$ .

De manière générale, le caractère asymétrique de ces pics ainsi que leur largeur dénotent bien du caractère hétérogène de ces derniers<sup>100</sup>. Ce phénomène peut s'expliquer par l'action de l'eau sur la réaction qui ne serait pas uniforme. Localement le réseau peut être relativement dense si l'action de l'eau a été importante et l'inverse certaines zones du réseau n'ont pu être que très peu influencées, voire pas du tout et il existe bien entendu toute une palette de réseaux compris entre ces deux extrêmes.



### II.2.6. Conclusion sur les interactions fibres/résine

Lors de sa mise en contact avec les fibres, la DGEBA réagit de manière totalement différente en comparaison avec la DETA. Il aurait été en effet possible de s'attendre à une modification des fonctions époxyde de la résine perturbant la stœchiométrie de la réaction. Or dans ce cas-là, aucun décalage de stœchiométrie ni chute de  $T_g$  ne traduit ce phénomène et il se produit même l'inverse. La stœchiométrie reste centrée sur un rapport  $r = 1,0$  et l'on observe même une légère augmentation des  $T_{g\infty}$  signifiant l'obtention d'un réseau légèrement plus dense. Cette modification du réseau serait essentiellement due à l'action de l'eau adsorbée à la surface des fibres qui agirait comme un accélérateur et augmenterait le taux de conversion final de la réaction donnant ainsi naissance à un réseau plus dense comme schématisé sur la Figure II-30. Il a été démontré que lors de son contact avec les fibres, la DGEBA extrait une partie de l'eau contenue dans ces dernières mais sans réagir avec elle. L'eau agirait donc in situ lors de la réaction de réticulation. Cependant, bien que l'on observe localement un réseau légèrement plus dense les matrices modifiées n'exhibent pas pour autant des propriétés mécaniques plus

importantes. En effet, il semble que l'eau n'agisse pas uniformément sur l'ensemble du réseau entraînant la création d'un certain « gradient » de réseaux plus ou moins dense. De plus, il se peut que l'eau soit apportée en excès lors de la réaction et cet excédent d'eau pourrait aussi modifier les fonctions amine de la DETA au cours de la réaction et donc entraîner la création de réseaux modifiés moins dense (Figure II-30). Comme avec la DETA, il est donc évident que l'eau joue un rôle majeur dans la mise en œuvre du réseau, à la différence que cette fois-ci, son influence n'est pas forcément négative. Dans ces conditions, il serait donc envisageable d'utiliser cette eau non désirée, avec un dosage approprié, afin favoriser la réaction de réticulation de la matrice.

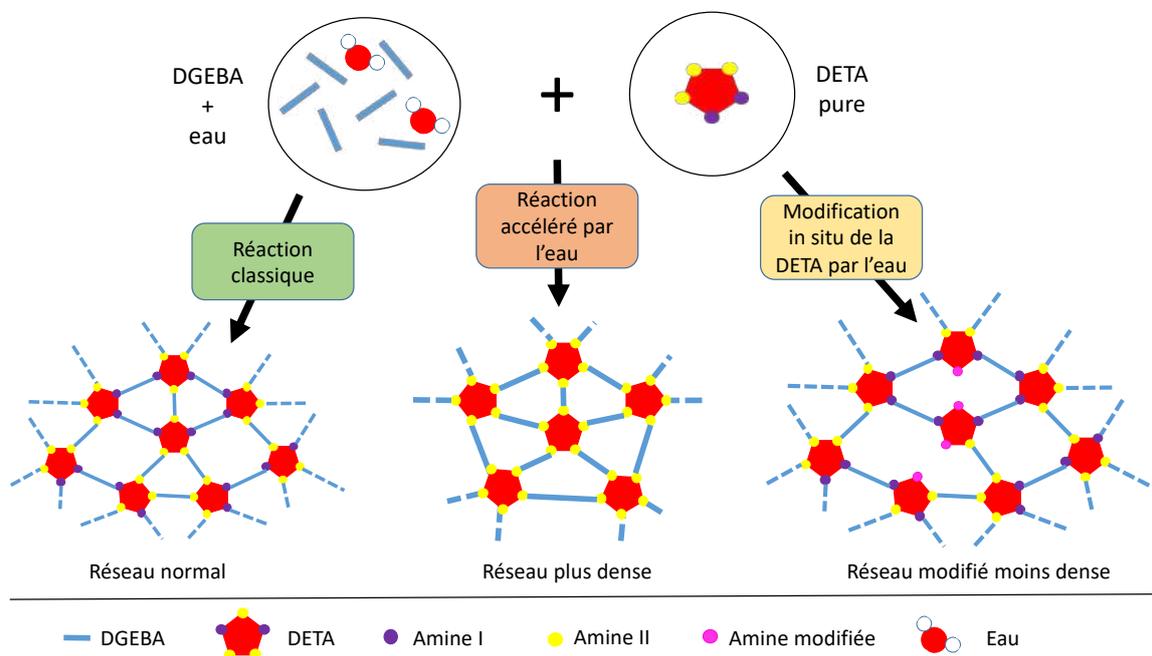


Figure II-30: Mise en place des différents types de réseaux issus du mélange de la DGEBA modifiée avec la DETA pure

### II.3. Considérations sur les techniques d'analyse

Les propriétés thermiques et mécaniques dynamiques des différents échantillons ont été mesurées dans les parties précédentes. Cette partie a pour but d'étudier la corrélation entre les propriétés thermiques des réseaux, plus particulièrement leur température de transition vitreuse, et leurs propriétés mécaniques dynamiques représentées par le module de flexion dynamique sur le plateau caoutchoutique à 180°C ainsi que la température de transition  $\alpha$ . Cette comparaison est présentée dans la Figure II-31. On s'attend à ce que le réseau le plus dense, possédant la  $T_{g\infty}$  la plus haute possède aussi le module le plus élevé <sup>6</sup>.

La Figure II-31-A met en parallèle les températures de transition vitreuse de chacun des réseaux avec leurs modules dynamique mesurés à 180°C. On observe des comportements identiques pour les deux grandeurs tant pour les matrices à base de DGEBA modifiée que pour celles à base de DETA modifiée. La  $T_{g\infty}$  d'un réseau semble donc être un bon indicateur pour caractériser rapidement ses propriétés mécaniques. L'étude mécanique dynamique reste cependant un complément important pour la caractérisation des réseaux comme l'a montré l'étude des réactifs modifiés. La mesure de la  $T_{g\infty}$  en DSC peut en effet être quelque peu trompeuse en moyennant une valeur de  $T_{g\infty}$  sur un gradient de réseaux plus ou moins large. Il est donc pertinent de prendre en compte l'écart entre la valeur à l'onset et l'endset pour caractériser l'homogénéité d'un réseau. La DMA semble donc plus pertinente pour une analyse plus précise des réseaux et de leurs structures mais reste plus chronophage que la DSC et nécessite de prendre en compte plus de paramètres comme le mode où la fréquence de sollicitation, elle demeure de ce fait plus adaptée pour des études comparatives.

La Figure II-31-B présente justement la différence entre les températures de transition vitreuse mesurées en DSC et les températures de transition alpha mesurées en DMA. Bien que ces deux méthodes donnent des résultats similaires pour les matrices étudiées, il subsiste un écart non négligeable de température entre les deux techniques pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de degrés. Cet écart est principalement dû au fait que la  $T_{\alpha}$  ne représente pas directement la  $T_g$  mais se traduit comme la manifestation mécanique de cette dernière. Dans ces conditions, pour un même échantillon la  $T_{\alpha}$  est amenée à varier en fonction des paramètres de sollicitation choisis pour l'étude en DMA. La méthode de mesure elle-même joue sur la mesure. Il a été choisi de se placer à l'onset en DSC correspondant au « début » de la transition alors que la mesure de la  $T_{\alpha}$  est réalisée au sommet du pic d'amortissement correspondant sûrement plus au midpoint utilisé en DSC. Les gradients de chauffe diffèrent aussi avec 30 °C/mm et 2 °C/mm respectivement pour la DSC et DMA et cette vitesse peut aussi influencer la mesure des transitions. Outre ces considérations, la mesure de ces températures de transition est fortement liée à l'opérateur ainsi qu'à la méthode de mesure et plus particulièrement en DSC. Il n'existe pas de règle précise concernant le placement des bornes pour la mesure et surcroît la forme de la transition peut fortement varier d'un échantillon à l'autre. Là encore, l'utilisation des méthodes en parallèle permet d'affiner les résultats en caractérisant plus précisément cette transition.

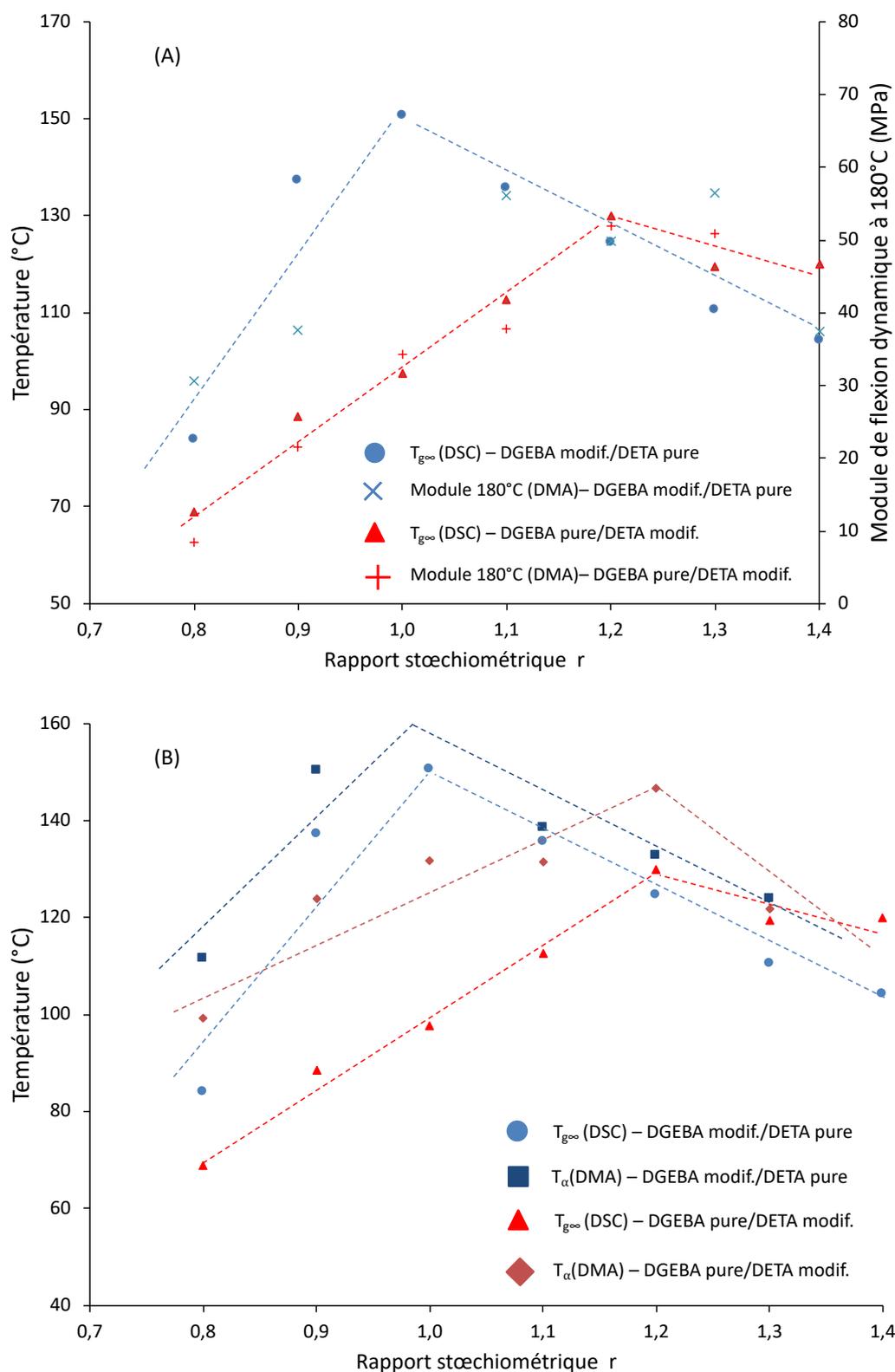


Figure II-31 : (A) Mise en parallèle des températures de transition vitreuse obtenues en DSC et des modules de flexion dynamiques (180°C) pour les matrices et modifiées et (B) comparaison des températures de transition obtenues en DMA et DSC pour les matrice modifiées.

### III. Conclusion

L'objectif de ces travaux de recherche était d'évaluer l'éventuel impact des fibres de lin sur la réaction résine/durcisseur conduisant à la formation de la matrice dans le cadre de la réalisation de composites fibres de lin/matrice époxy. Pour cela, l'influence des fibres de lin a été étudié séparément sur la résine et sur le durcisseur pour comprendre précisément les différentes interactions pouvant intervenir lorsque les fibres, la résine et le durcisseur sont mélangés simultanément. Dans cette optique, un protocole expérimental a été développé afin de pouvoir séparer et étudier individuellement les différentes interactions pouvant entrer en jeu. Il s'agissait d'étudier comment les fibres pouvaient modifier la résine ou le durcisseur et par conséquent modifier la réaction de réticulation entre la résine et le durcisseur à l'origine de la matrice. Ce protocole de modification des réactifs par les fibres fait intervenir plusieurs paramètres, à savoir le temps de contact entre les fibres et le réactif, la température de contact et le taux d'humidité contenu dans les fibres de lin. Plus le temps et/ou la température de contact avec les fibres sont élevés plus les réactifs sont modifiés. Aussi, plus les fibres contiennent d'eau, plus les réactifs sont modifiés et c'est ce paramètre qui est au centre de l'étude. Pour le durcisseur, c'est l'eau contenue dans les fibres qui va modifier les fonctions amine du durcisseur et les rendre moins réactives. Le défaut de fonctions amine ainsi généré va impacter directement la stœchiométrie du mélange résine/durcisseur et conduire à la mise en œuvre d'une matrice possédant des propriétés thermomécaniques inférieures à celles obtenues avec les réactifs purs dans les conditions normale de mélange. Il est cependant possible de corriger en partie ce défaut en ajoutant un excès de durcisseur pour pallier le manque de fonctions amine dû à la modification de ces dernières par les fibres. Ce décalage de stœchiométrie permet d'augmenter sensiblement la densité du réseau et d'augmenter le module de flexion dynamique (sur le plateau caoutchoutique) de la matrice de 50% en comparaison avec le ratio de mélange initial. Pour la résine, on observe des interactions totalement différentes avec les fibres. La résine ne réagit ni avec les fibres ni avec l'eau qu'elles contiennent. Les fonctions ne sont pas modifiées et n'induisent pas de décalage de stœchiométrie comme avec le durcisseur. Néanmoins, la résine va solubiliser une partie de l'eau contenue dans les fibres qui sera ensuite apportée lors de la réaction résine/durcisseur. Cette eau va jouer différents rôles lors de la réaction et engendrer plusieurs types de réseaux au sein d'une même matrice. L'eau peut en effet, dans une certaine mesure, accélérer la réaction de réticulation et augmenter son taux de conversion donnant naissance à des réseaux légèrement plus denses qu'avec les réactifs purs. Mais aussi, dans une

moindre mesure, l'eau apportée peut modifier les fonctions amine du durcisseur lors de la réaction et engendrer l'apparition de réseaux moins denses. Enfin, il semble qu'une partie du réseau ne soit pas affectée par l'eau et donne lieu à une réaction normale. Cette diversité de réseaux entraîne une certaine hétérogénéité des matrices mises en œuvre qui induit une baisse des propriétés mécaniques dynamiques en comparaison avec la matrice issue des réactifs purs. Il est donc évident que l'eau contenue dans les fibres joue un rôle primordial dans la réaction de réticulation entre la résine et le durcisseur. Il n'est cependant pas aisé de supprimer cette eau car d'une part, le séchage des fibres peut entraîner une perte de propriétés mécaniques de fibres et, d'autre part, une fois sèches, les fibres adsorbent leur humidité très rapidement et il est donc relativement compliqué, dans le cadre de la mise en œuvre de composite, de travailler avec des fibres totalement sèches et de contrôler leur taux d'humidité qui est extrêmement sensible aux conditions environnementales. De plus, l'objectif du projet étant de minimiser au maximum le nombre de traitements utilisés lors du procédé, il reste préférable de les utiliser telles quelles sans les sécher. Et cette étude a permis de démontrer que la présence d'eau dans les fibres n'était pas une fatalité. Premièrement, ne pas sécher les fibres de lin permet de conserver leurs propriétés mécaniques et réduire le coût économique et écologique du procédé. Deuxièmement, même si l'eau peut modifier les fonctions amine du durcisseur, il est possible de corriger la stœchiométrie du mélange pour obtenir une matrice plus performante. Enfin, cette eau peut être utilisée comme un accélérateur et augmenter le taux de conversion de la réaction de réticulation. Il reste maintenant à déterminer comment ces différentes interactions interagissent ensemble lors de la mise en œuvre d'un composite, c'est-à-dire lorsque les fibres, la résine et le durcisseur sont mélangés en mêmes temps. Dans ces conditions, les interactions mises en évidence rentrent en compétition entre elles mais aussi avec la réaction de réticulation, le tout au contact des fibres.

# CHAP. III : Étude du procédé de mise en œuvre des composites et transfert industriel

I.	INFLUENCE DE LA STœCHEIOMETRIE DU MELANGE RESINE/DURCISSEUR ET DES PARAMETRES DE MISE EN ŒUVRE SUR LE COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE D'UN COMPOSITE MODELE.....	110
I.1.	<i>Introduction</i> .....	110
I.2.	<i>Mise en œuvre des composites</i> .....	110
I.3.	<i>Résultats</i> .....	113
I.4.	<i>Conclusions</i> .....	128
II.	TRANSFERT VERS UN PROCEDE INDUSTRIEL ET UTILISATION D'UNE MATRICE COMMERCIALE .....	129
II.1.	<i>Introduction</i> .....	129
II.2.	<i>Analyse de la matrice commerciale</i> .....	129
II.3.	<i>Influence des paramètres de mise en œuvre des composites avec le système commercial</i> .....	135
II.4.	<i>Conclusion</i> .....	139
III.	DEVELOPPEMENT DU PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE DU PANNEAU OMEGA.....	140
III.1.	<i>Cahier des charges du panneau</i> .....	140
III.2.	<i>Moulage des peaux et de l'âme</i> .....	143
III.3.	<i>Assemblage du panneau</i> .....	149
IV.	CONCLUSION.....	151

## Introduction au Chapitre III

Le Chapitre II aura permis de mettre en évidence l'influence des fibres de lin sur la résine et le durcisseur modèles de manière individuelle. Les fibres de lin, et plus particulièrement l'eau qu'elles contiennent, modifient les fonctions amine du durcisseur et engendrent une modification du rapport stœchiométrique du mélange résine/durcisseur. Ce décalage pouvait alors être simplement corrigé par l'ajout d'un excès de durcisseur. Bien qu'essentiel à la compréhension d'une partie des interactions mises en jeu, le protocole expérimental avait été développé spécialement pour pouvoir isoler les différents types d'interactions pouvant intervenir lors de la mise en œuvre d'un composite pour faciliter leur étude. Nécessairement, l'étape suivante consistait donc à se placer dans le cas concret de la mise en œuvre d'un composite à base de fibres de lin et de déterminer dans quelle mesure pourraient intervenir les phénomènes observés dans le Chapitre II.

Dans ces nouvelles conditions, d'importants facteurs ont été modifiés. Tout d'abord, tous les réactifs, à savoir les fibres, la résine et le durcisseur sont mis en contact quasi-simultané. Ceci implique que les interactions fibres/résine, fibres/durcisseur et résine/durcisseur seront en compétition. Ensuite, dans chacun de ces couples pourront intervenir les interactions chimiques mais aussi des interactions physiques, comme la physisorption d'un composé par les fibres, qui avaient été mises de côté dans le Chapitre II. La résine et le durcisseur seront aussi introduits dans des proportions différentes par rapport aux fibres. Enfin, le procédé de mise en œuvre du composite fera aussi entrer en jeu d'autres paramètres comme la pression de mise en œuvre par exemple. La première partie de ce chapitre aura donc pour objectif de décrire les phénomènes intervenant dans la mise en œuvre d'un composite stratifié afin de comprendre l'influence des paramètres et de déterminer les conditions opératoires permettant d'obtenir un composite mis en œuvre avec les fibres de lin et la matrice modèle le plus performant possible. En suivant, la seconde partie de ce chapitre sera dédiée au transfert de ces différentes analyses vers un procédé de mise en œuvre des panneaux alvéolaires. Le procédé final utilisant une matrice commerciale formulée, le début de l'étude sera consacré à sa caractérisation. Ensuite, comme pour la matrice modèle, une étude du procédé de fabrication du composite et de ses paramètres sera mise en place. Enfin, il sera question du développement de la structure du panneau sandwich et de son procédé de mise en œuvre. En résumé, ce Chapitre III aura donc pour vocation de faire le pont entre les études théoriques menées au Chapitre II et le développement du procédé industriel de

mise en œuvre du panneau alvéolaire au travers de l'étude des paramètres du procédé de mise en œuvre du composite.

## **I. Influence de la stœchiométrie du mélange résine/durcisseur et des paramètres de mise en œuvre sur le comportement thermomécanique d'un composite modèle**

### **I.1. Introduction**

Cette première partie aura pour but de valider les résultats obtenus pour les matrices aux Chapitre II dans le cas concret de mise en œuvre d'un composite. Pour ce faire, les propriétés de composites mis en œuvre pour différentes stœchiométries seront étudiées pour évaluer l'influence de fibres de lin sur la réaction de polymérisation lorsque tous les réactifs (fibres, résine et durcisseur) sont mis en contact simultanément.

### **I.2. Mise en œuvre des composites**

L'étude des interactions physico-chimiques entre les fibres et la matrice dans un cas concret impliquait donc forcément la mise en œuvre de composites. Le protocole de mise en œuvre est présenté dans la Figure III-1. Chaque étape du procédé était liée à un ou plusieurs paramètres d'entrée et influait sur différentes propriétés du composite. C'est l'addition de ces différentes propriétés qui déterminera les propriétés finales du composite comme ses propriétés thermiques ou mécaniques. L'ensemble de ces paramètres et leur influence sur le composite seront explorés en détail dans la partie I.3. Cette première partie a pour objet de décrire de manière générique le procédé utilisé comme point de départ et référence.

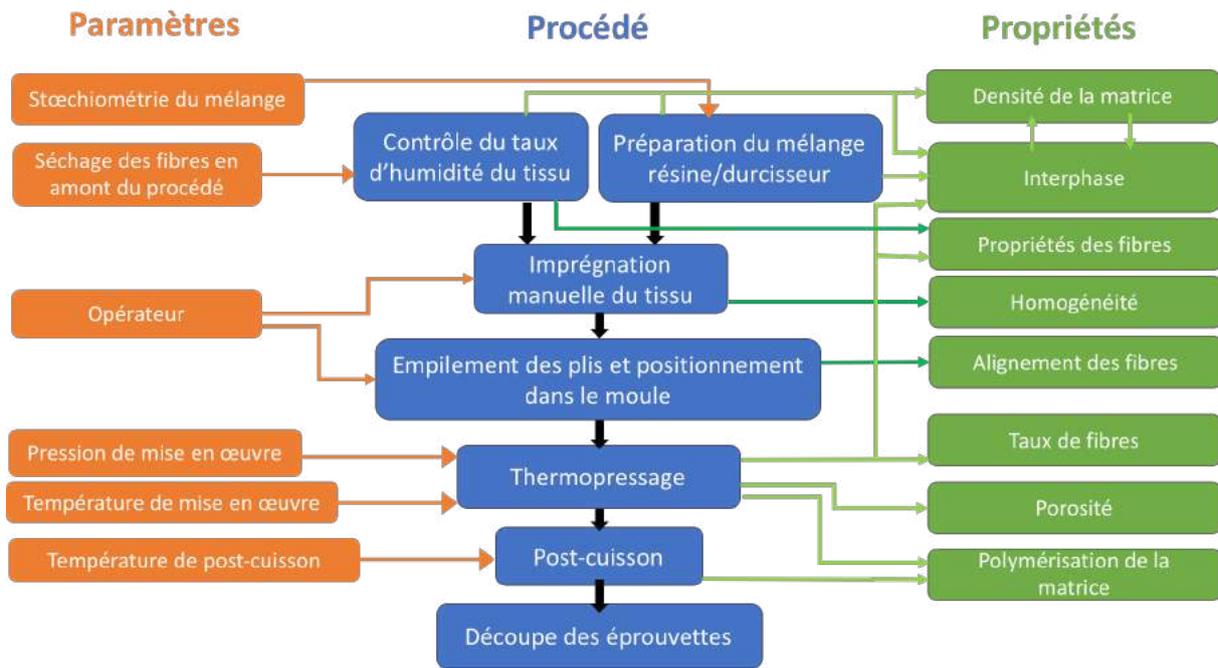


Figure III-1 : Schématisation du procédé de mise en œuvre des éprouvettes

Ce procédé peut se décomposer en trois étapes principales : l'imprégnation du tissu par la matrice, la mise en forme du composite par compression et enfin la post-cuisson et la préparation des échantillons.

La première étape du procédé concerne l'imprégnation du tissu de lin par le mélange résine/durcisseur. Les composites ont été mis en œuvre avec un empilement de 4 plis de tissus de lin. L'utilisation de 4 plis a permis d'obtenir une symétrie dans l'empilement et une épaisseur minimale avoisinant les 2 mm permettant la réalisation d'essais mécaniques tout en ne nécessitant pas trop de matière pour la fabrication des échantillons. Les plis de lin ont été imprégnés un à un avec le mélange résine/durcisseur réalisé juste avant l'imprégnation. Le mélange était réparti de manière homogène dans les plis à l'aide d'une spatule. Les plis, une fois imprégnés, sont empilés et positionnés dans le moule entre deux feuilles de Teflon®. Deux paramètres de mise en œuvre ont été identifiés dans cette étape, à savoir le taux d'humidité du tissu avant l'imprégnation et le rapport stœchiométrique utilisé pour le mélange résine/durcisseur.

La deuxième étape du procédé était liée à la mise en forme du composite et donc le procédé de thermopressage. Le cycle de pression/température ensuite appliqué sur la machine est décrit dans la Figure III-2. Les deux paramètres opératoires définissant cette étape étaient donc la pression et la température de mise en œuvre. Le cycle de température appliqué découle directement du Chapitre II où les fibres de lin étaient mises en contact avec la résine ou le

durcisseur pendant 1 h à 50 °C. Cette étape apparaît donc dans le cycle de mise en œuvre des composites afin de favoriser les interactions fibres/matrices et de se placer dans des conditions identiques aux conditions expérimentales du Chapitre II. L'application du palier à 100 °C va quant à elle permettre la polymérisation de la matrice. La pression appliquée va permettre de compacter les plis et par conséquent de chasser l'excédent de matrice ainsi que l'air présent dans le tissu imprégné.

Enfin la troisième étape du procédé consiste à réaliser une post-cuisson du composite. En effet, la température de mise en forme du composite n'excède pas 100 °C. Or, comme cela a été montré dans le Chapitre II, la  $T_{g\infty}$  maximale du système DGEBA/DETA avoisine les 150°C. Il était donc nécessaire de réaliser la post-cuisson afin d'être certains d'obtenir un réseau entièrement polymérisé ayant atteint sa  $T_{g\infty}$ . Cette étape n'a pas été directement incluse dans le cycle de thermopressage pour éviter de trop faire chauffer la thermopresse dans la mesure où son temps de refroidissement est assez lent. De plus, il n'était possible de réaliser qu'un seul composite à la fois dans la thermopresse alors qu'il était possible de post-cuire plusieurs composites simultanément dans une étuve. Cette étape permet donc un gain de temps considérable mais aussi une certaine économie d'énergie. Cette étape terminée, les composites sont découpés aux dimensions requises par les différentes analyses et placés en chambre climatique pendant au moins 7 jours à 25 °C et 60%HR.

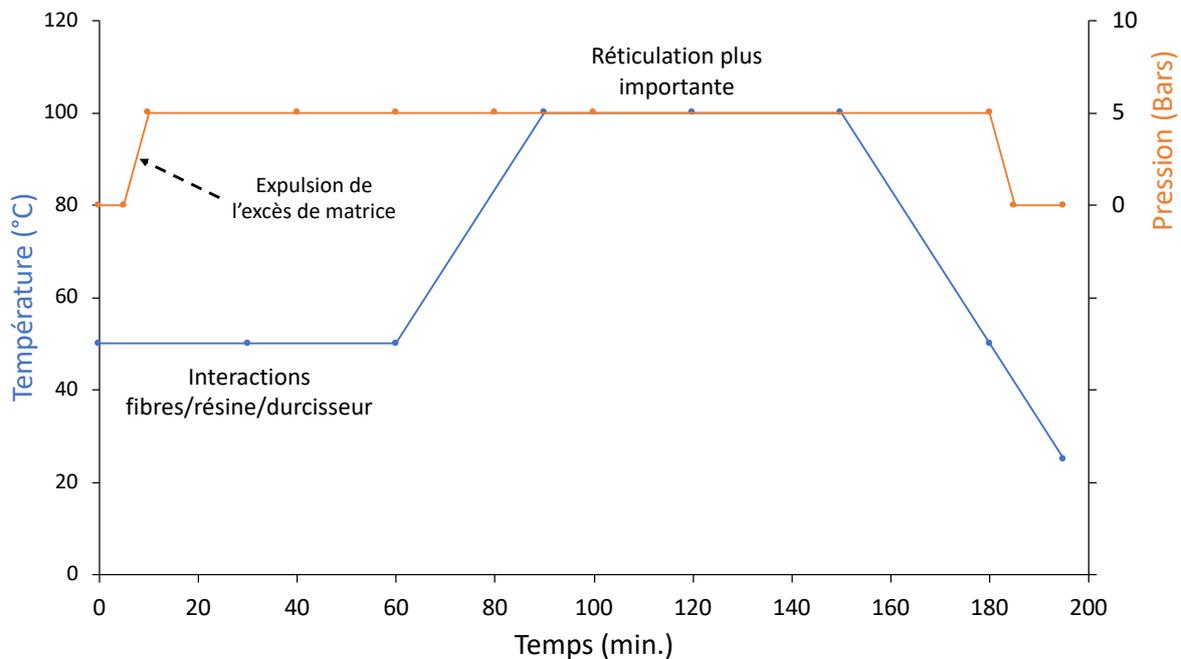


Figure III-2 : Cycle température/pression pour la mise en œuvre des composites

### I.3. Résultats

#### I.3.1. Influence de la stœchiométrie du mélange résine/durcisseur sur les propriétés du composite

Différents composites ont été mis en œuvre en suivant le même procédé de fabrication, ne faisant varier que la stœchiométrie du mélange DGEBA/DETA. Au vu des résultats obtenus au Chapitre II, la fenêtre d'étude a été réduite pour se concentrer sur la gamme de stœchiométries la plus intéressante et diminuer le nombre d'échantillons à analyser. Ainsi, un composite a été réalisé pour chaque rapport stœchiométrique  $r$  allant de 0,8 à 1,3 soit un total de 6 composites pour cette étude.

L'évolution du module de conservation  $E'$  des échantillons en fonction de la température est présenté dans la Figure III-3 et les valeurs de ces modules sur le plateau vitreux et sur le plateau caoutchoutique sont reportés dans le Tableau 9. On observe un impact important de la stœchiométrie du mélange DGEBA/DETA sur les valeurs des modules de conservation avec une variation de près de 25 % dans la zone vitreuse et de 30 % dans la zone caoutchoutique. Les modules croissent en fonction du rapport  $r$  jusqu'à atteindre un maximum pour  $r = 1,2$  et enfin diminuer pour  $r = 1,3$ . Ces résultats sont en corrélation directe avec l'étude réalisée sur les matrices modifiées où le rapport  $r = 1,2$  permettaient d'obtenir la matrice DGEBA/DETA modifiée avec la  $T_g$  et le module de conservation à  $180^\circ\text{C}$  les plus élevés.

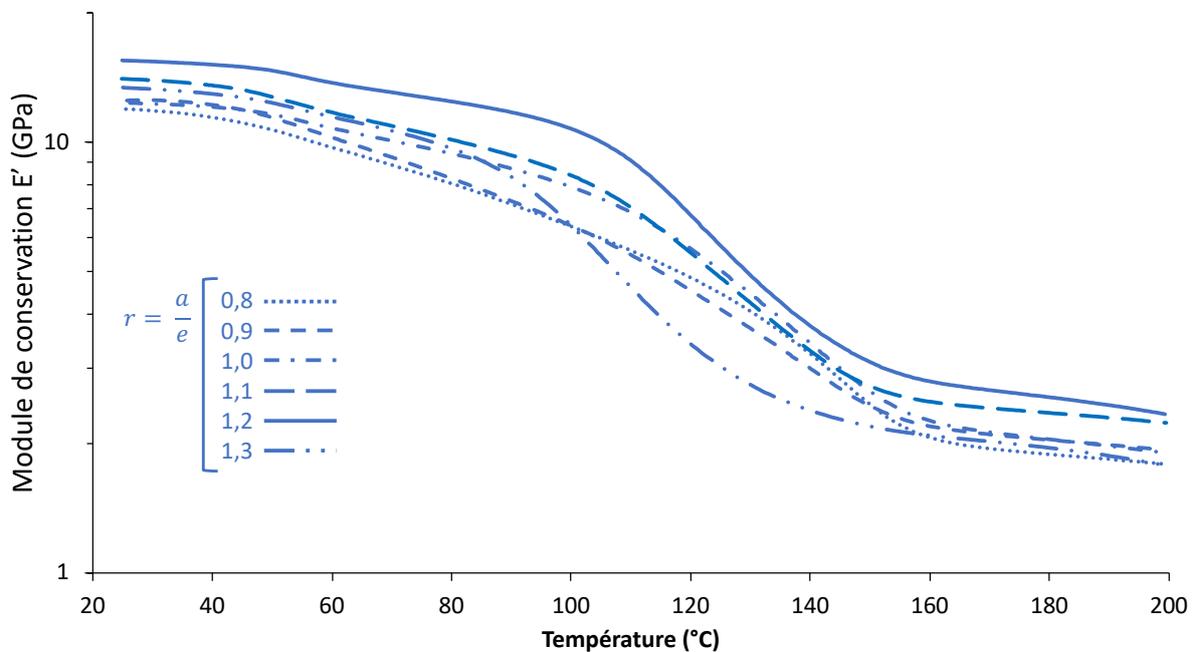


Figure III-3 : Évolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température pour des composites lin/DGEBA/DETA mis en œuvre à différents ratios  $r=a/e$  en DMA.

Tableau 9 : Valeurs des modules de conservations  $E'$  des composites lin/DGEBA/DETA sur le plateau vitreux (25 °C) et sur le plateau caoutchoutique (180 °C)

r = a/e	Module de conservation $E'$ (GPa)	
	à 25 °C	à 180 °C
0,8	11,9	1,9
0,9	12,5	2,0
1,0	12,5	2,0
1,1	14,1	2,4
1,2	15,5	2,6
1,3	13,4	1,9

Des essais en flexion trois points ont été menés sur les échantillons pour compléter les résultats obtenus en DMA. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III-4 et suivent la même tendance avec un module de flexion maximal de 13,2 GPa pour  $r = 1,2$ . En revanche, l'influence de la stœchiométrie du mélange sur la contrainte à la rupture des composites mis en œuvre reste négligeable avec une valeur avoisinant 140 MPa pour un rapport  $r$  compris entre 0,8 et 1,3.

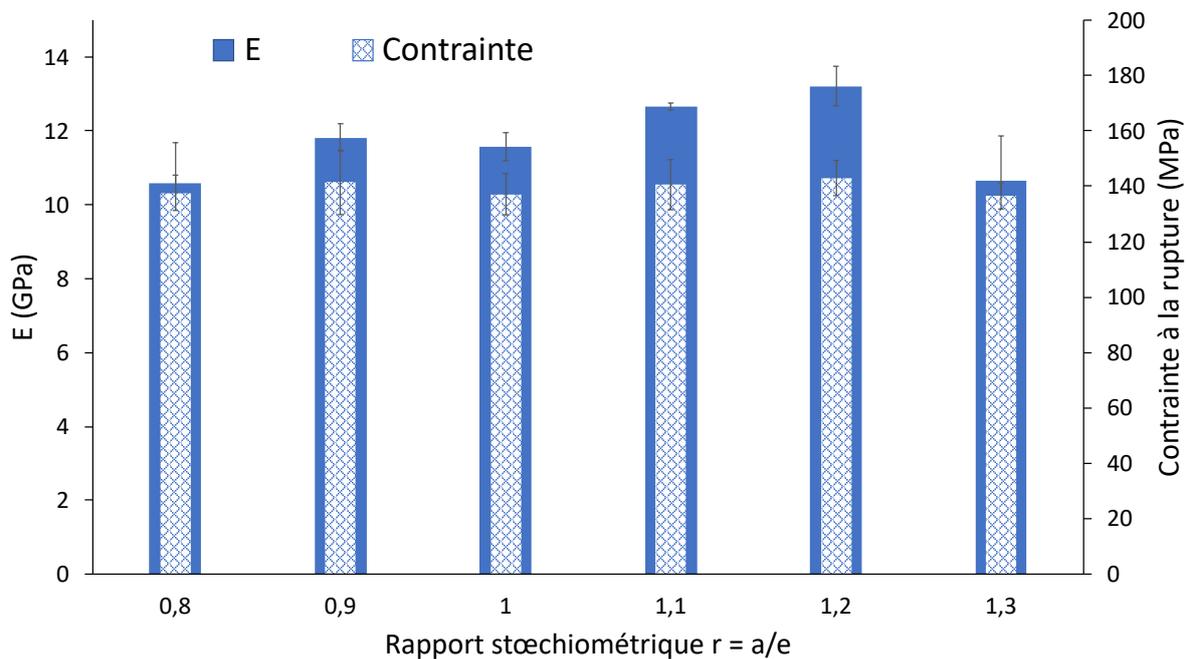


Figure III-4 : Variation du Module de flexion et de la contrainte à rupture en flexion 3 points des composites en fonction de la stœchiométrie du mélange DGEBA/DETA.

Un simple décalage de la stœchiométrie du mélange vers  $r=1,2$  en amont du procédé de mise en œuvre du composite a donc permis d'augmenter le module de conservation  $E'$  sur le plateau

vitreux (à 25 °C), sur le plateau caoutchoutique (à 180 °C) et le module de flexion statique respectivement de 24%, 25% et 14%.

Il semblerait donc que, même en réalisant le mélange DGEBA/DETA en amont de la réaction avec les fibres, la DETA puisse être modifiée dans les mêmes proportions que si elle avait été mise en contact seule avec les fibres. Cette observation permet de formuler différentes hypothèses sur les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la mise en œuvre du composite, c'est-à-dire, lors de la mise en contact quasi simultanée des fibres de lin, de la DGEBA et de la DETA.

Il pourrait y avoir un phénomène d'adsorption différentielle à la surface des fibres conduisant à une mise en contact importante entre les fibres et la DETA. Ce phénomène s'expliquerait par la différence de viscosité entre la DGEBA et la DETA qui permettrait à cette dernière de pénétrer plus facilement les fibres. De plus, le caractère hydrophobe de la DGEBA restreindrait son contact avec les fibres favorisant ainsi le contact entre les fibres de lin et la DETA. Ce phénomène d'adsorption différentielle entre la résine et le durcisseur a déjà été observé dans la littérature <sup>64,65</sup>. Il est aussi possible d'appréhender le phénomène dans l'autre sens en considérant plutôt la diffusion de l'eau présente à la surface des fibres dans le mélange DGEBA/DETA lors de leur mise en contact.

Il est aussi intéressant de constater que la proportion de DETA modifiée lors de la mise en œuvre du composite reste la même que pour le protocole expérimental de modification de la DETA du Chapitre 2 alors que les rapports fibres/durcisseurs sont différents. Dans le cas de la mise en œuvre du composite, le rapport massique est de 100:11 respectivement pour les fibres et la DETA et de surcroît les différentes interactions entre les fibres, la DETA et la DGEBA sont en compétitions. Dans le cas expérimental de la modification de la DETA, les fibres sont en contact avec une très grande quantité de DETA, largement supérieure au cas réel de mise en œuvre d'un composite avec un rapport massique de 100:167 respectivement pour les fibres et la DETA. De plus, sans DGEBA, les interactions fibres/DETA ne sont pas en compétition avec la réaction DGEBA/DETA et les fibres sont plus accessibles. Il semblerait donc que la modification de la stœchiométrie du mélange ne soit pas liée aux quantités de fibres et de DETA en présence. Le décalage de stœchiométrie de  $r=1,0$  vers  $r=1,2$  correspond à une modification de 20% des fonctions amine du durcisseur. En supposant une modification homogène, cela voudrait qu'une fonction amine par molécule de DETA serait modifiée. Les fonctions amine de la DETA possèdent différentes réactivités liées à leurs basicités. La fonction amine II est la plus basique ( $pK_{a3} = 10,02$ ), suivie des fonctions amine I ( $pK_{a2} = 9,21$ ) et enfin des fonctions amine II issues de la réaction des premières fonctions amine I ( $pK_{a1} = 4,42$ ). Au vu de ces données et

des résultats expérimentaux obtenus, il serait possible de faire l'hypothèse que seule l'amine II serait modifiée lors du contact avec les fibres. Cette réactivité différentielle permettrait d'expliquer la limitation de la réaction malgré la différence du rapport fibres/DETA.

### **I.3.2. Influence des paramètres de mise en œuvre**

Outre l'influence de la stœchiométrie du mélange DGEBA/DETA, l'influence des autres paramètres opératoires sur les propriétés thermo-mécaniques des composites a aussi été étudiée. Cette étude s'est d'abord intéressée au tissu de lin en étudiant notamment l'impact du séchage des fibres sur les propriétés du composite. Les paramètres liés au moulage, et donc à la thermopresse ont ensuite été étudiés avec l'influence de la pression et du cycle de cuisson. Enfin des essais ont été menés pour mettre en œuvre et évaluer l'apport éventuel de la préimprégnation du tissu. Le composite de l'étude précédente mis en œuvre avec  $r=1,2$  a été choisis comme référence car il présentait les propriétés mécaniques les plus intéressantes. Pour rappel, le composite a été réalisé avec le tissu de lin équilibré (25 °C, 60%HR) et mis en œuvre selon des conditions explicitées dans la partie I.2. Chaque étude a été réalisée en ne faisant varier qu'un seul paramètre. Au vu de la difficulté de faire varier certains paramètres simultanément, précisément (notamment pour le taux d'humidité des fibres) ainsi que l'incertitude de la significativité des réponses obtenues, il semblait peu pertinent de mettre en place un plan d'expériences coûteux en temps et en matière.

#### *I.3.2.a. Influence du taux d'humidité des fibres*

Comme l'a montré l'étude du Chapitre II, la quantité d'eau contenue dans les fibres de lin est un paramètre de mise en œuvre critique impactant les propriétés de la matrice et donc du composite. De plus, il s'agit d'un paramètre relativement difficile à contrôler au vu du caractère très hydrophile des fibres de lin entraînant une reprise en humidité très rapide après le séchage. De plus, un séchage trop brutal peut engendrer une diminution des propriétés mécaniques de la fibre<sup>60,70</sup>. Ici, le composite de référence a été comparé avec un composite mis en œuvre dans les mêmes conditions mais avec un tissu de lin qui a été séché au préalable. Le séchage du tissu a été réalisé en étuve à 103 °C pendant 24h. Pour limiter au maximum la reprise en eau du tissu, celui-ci a été placé dans un dessiccateur à sa sortie de l'étuve pour le refroidir avant d'être imprégné et mis en œuvre le plus rapidement possible. L'imprégnation a été réalisé pli par pli en moins de 3 minutes. Les échantillons ont ensuite été analysés en DMA dont les résultats sont présentés dans la Figure III-5.

Le séchage du tissu a entraîné une diminution du module de conservation  $E'$  de 18% sur le plateau vitreux à 25 °C. En revanche, le module augmente de 9% sur le plateau caoutchoutique à 180 °C. De plus, une hausse de la température de transition  $\alpha$  de 25 °C a été observée avec le tissu séché.

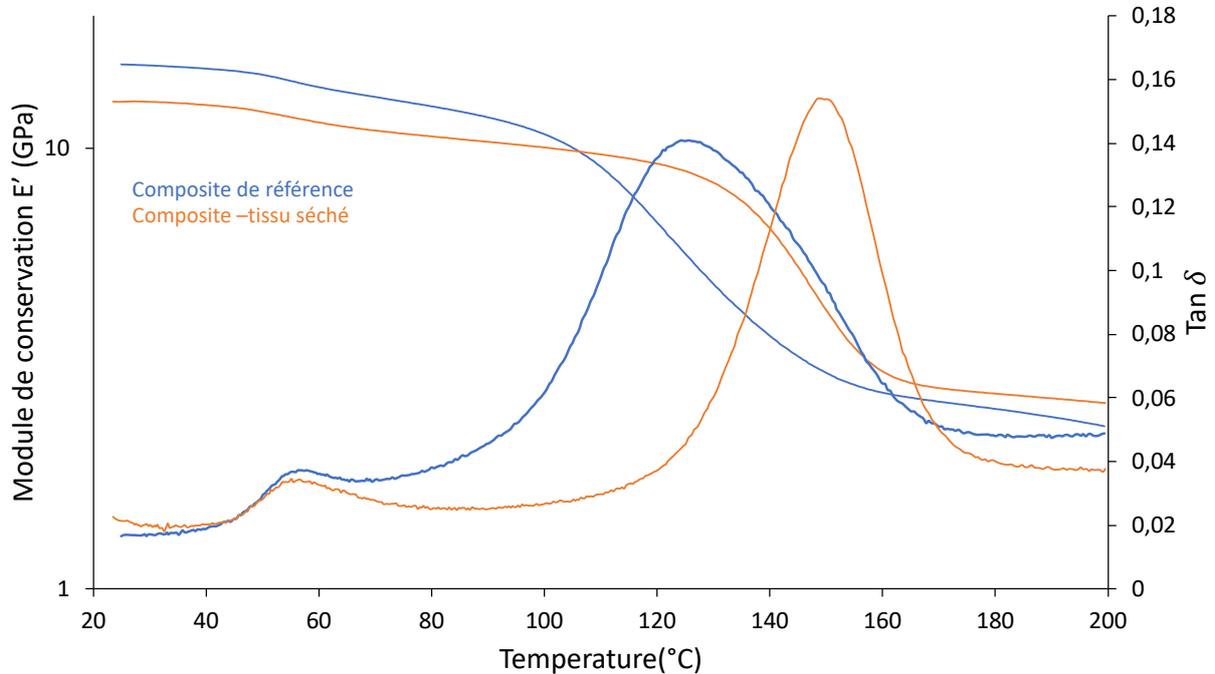


Figure III-5 : Influence du séchage des fibres sur les propriétés thermo-mécaniques des composites lin/DGEBA/DETA

Ces résultats mettent en lumière deux phénomènes distincts. D'une part, l'augmentation de la  $T_\alpha$  couplée à une augmentation du module sur le plateau caoutchoutique montre une augmentation du taux de réticulation de la matrice. Ce résultat est cohérent avec les études précédentes dans la mesure où l'eau contenue dans les fibres était la principale responsable de la dépression de  $T_g$  (correspondant ici à la  $T_\alpha$ ). Cependant, si l'on suppose une influence quasi-nulle de l'eau sur la réaction de polymérisation, le décalage de stœchiométrie à  $r=1,2$  aurait, en théorie, du provoquer la diminution de la  $T_\alpha$  si l'on se réfère à la courbe  $T_g=f(r)$  réalisée dans le Chapitre II pour caractériser le mélange DGEBA/DETA pur. Dans ces conditions, il est possible de supposer qu'une petite quantité d'eau, réabsorbée par le tissu lors du procédé de mise en œuvre, a permis de rééquilibrer légèrement le décalage de stœchiométrie. D'autre part, la diminution du module sur le plateau vitreux à 25 °C ainsi que les considérations précédentes présupposent que le séchage a endommagé les fibres, diminuant ses propriétés mécaniques.

A la lumière de ces résultats, le séchage des fibres apparaît toujours comme un paramètre prépondérant dans la mise en œuvre des composites à base de fibres de lin. Même s'il permet d'améliorer la qualité de la matrice, il induit aussi une perte mécanique importante dans la gamme de température visée pour son application à cause de la dégradation des fibres qu'il

génère. Si l'on ajoute à cela les problèmes liés au contrôle du taux d'humidité des fibres tout au long du procédé et l'utilisation d'énergie supplémentaire, il semble pertinent d'utiliser le tissu tel quel, sans séchage.

#### *1.3.2.b. Influence de la pression de mise en œuvre*

Un grand nombre de propriétés du composite sont conditionnées par la pression de mise en œuvre. Étant donné que le système moule/contre-moule utilisé était ouvert, l'excédent de matrice à l'état liquide peut s'écouler par les bords du tissu de lin lors de la mise en œuvre. Par conséquent, plus la pression est importante, plus le tissu imprégné est comprimé et donc plus la quantité de matrice expulsée est importante. Dans ces conditions, la pression impacte donc directement le rapport fibres/matrice du composite, sa masse, son épaisseur et ses propriétés mécaniques. Il peut aussi y avoir une influence sur la pénétration de la matrice dans le tissu et donc sur la qualité de l'interface fibres/matrice. La pression de référence de mise en œuvre a été fixée à 5 bars d'une part pour maximiser le taux de fibres dans le composite (en comparaison avec un procédé traditionnel comme l'infusion utilisant une pression de 1 bar) et d'autre part pour satisfaire les limitations et augmenter la précision de la thermopresse, cette dernière étant plus adaptée aux fortes pressions. Afin d'observer l'influence de la pression, un composite a été mis en œuvre avec une pression de 10 bars pour être ensuite analysé en DMA. Les résultats de cette analyse sont présentés dans la Figure III-6.

Le composite mis en œuvre à 10 bars possède un module de conservation  $E'$  supérieur, de 9% à 25 °C et de 25% à 180°C. L'augmentation de la pression provoque aussi un décalage de la température de transition  $\alpha$  vers une température plus haute comprise entre 140 °C et 160 °C. Enfin on observe une nette augmentation du taux de fibres (calculé comme le rapport entre la masse des fibres par la masse du composite) avec un taux massique de 48% à 10 bars contre 42% à 5 bars. Plusieurs phénomènes peuvent être imputables à cette amélioration des propriétés mécaniques. Tout d'abord l'augmentation du taux de fibres permet de maximiser les propriétés du composite <sup>101</sup>. La pénétration de la matrice dans les fibres a sûrement été plus importante avec une pression plus élevée et ce phénomène pourrait améliorer les propriétés mécaniques du composite <sup>102</sup>. Enfin, une pression plus élevée permet de diminuer la porosité au sein du composites et donc de minimiser les vides pouvant être responsable de défauts dans le composite ou bien d'une interface moins importante <sup>103</sup>.

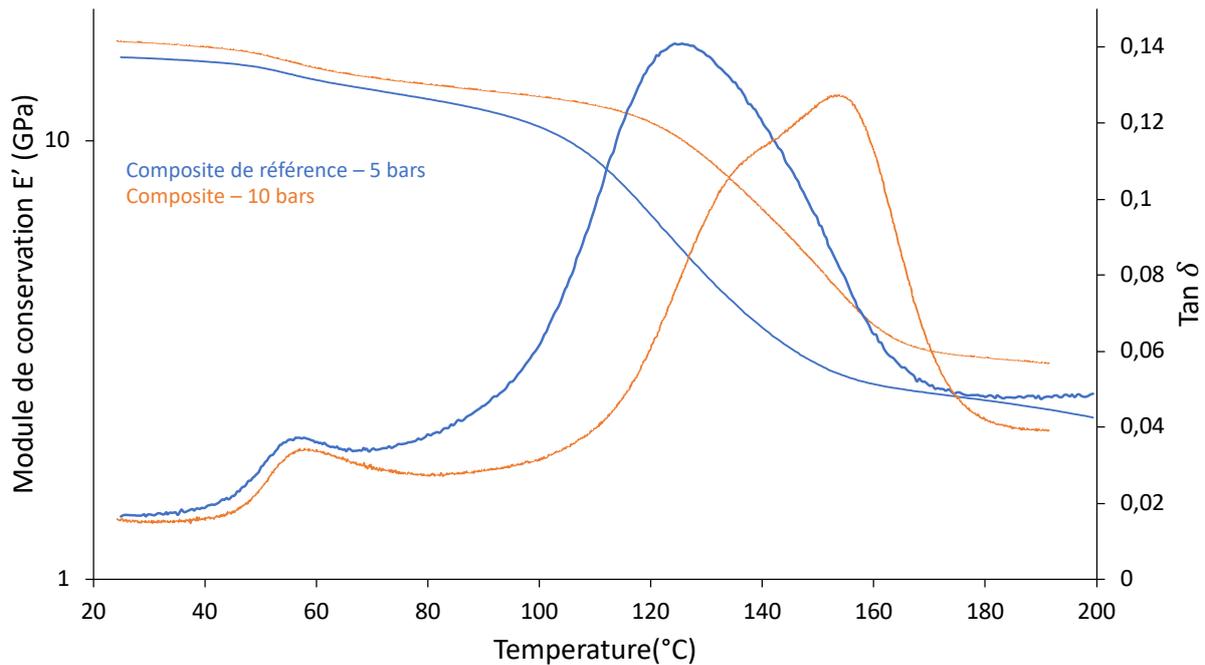


Figure III-6 : Influence de la pression de mise en œuvre sur les propriétés thermo-mécaniques des composites lin/DGEBA/DETA.

Ces essais préliminaires avaient pour but d'observer l'influence de la pression sur le composite de manière assez grossière. Une étude plus poussée a été réalisée dans la partie concernant l'étude du procédé en vue de l'industrialisation au paragraphe II.3.1.b. Il est aussi important de situer les gammes de pression étudiées par rapport aux pressions couramment utilisées pour le moulage des composites. Les procédés les plus simples utilisent une pression de l'ordre du bar et s'approchent d'une dizaine de bars pour des pièces structurales dans le secteur aéronautique. Les pressions étudiées ici sont donc relativement importante en comparaison, mais restent nécessaires pour maximiser le taux de fibres dans le composite et ainsi améliorer leurs propriétés mécaniques et profiter au maximum de leur faible densité.

### 1.3.2.c. Influence de la température de polymérisation

Le cycle de température est aussi un paramètre important du processus de mise en œuvre des composites. La température peut avoir un impact important sur la cinétique et l'avancement de polymérisation de la matrice. En outre, le cycle de température impose un certain profil de viscosité de la matrice permettant un contact plus ou moins intime avec les fibres. La température peut aussi impacter les fibres par simple dégradation à haute température ou entraîner un changement d'état de l'eau qu'elles contiennent au cours du procédé. Enfin, la température affectera bien entendu les interactions entre les fibres et la matrice comme cela a

été montré dans le Chapitre II. Cette partie s'attardera aussi sur l'effet de la post cuisson du composite en fin de procédé.

Le cycle de température utilisé pour le composite de référence est présenté sur la Figure III-2. Il comprend une première phase de 1h à 50 °C permettant de promouvoir les interactions entre les fibres et la matrice et une seconde phase de 1h à 100 °C pour accélérer la polymérisation de la matrice. Afin d'étudier l'influence de la première phase d'interactions, un composite a été mis en œuvre en supprimant le premier palier de 1h à 50 °C, en plaçant le moule directement dans la thermopresse préchauffée à 100°C afin de limiter le temps de montée en température. Les deux composites ont ensuite été analysées en DMA dont les résultats sont présentés sur la Figure III-7.

La mise en œuvre rapide entraîne une chute du module de conservation  $E'$ , plus particulièrement sur le plateau vitreux avec une diminution de 10% à 25 °C. Dans le cas de la mise en œuvre rapide et pour la référence, le pic d'amortissement associé à la transition  $\alpha$  est centré sur 125 °C. On observe cependant un pic plus large lorsque le palier à 50 °C n'a pas été réalisé. La chute de module associée à l'élargissement du pic traduit la présence d'un réseau relativement hétérogène en comparaison avec la référence. Il apparaît donc que le premier palier permet bien, en accord avec l'étude menée au Chapitre II, de favoriser les interactions fibres/matrices. D'une part, la matrice à l'état liquide a eu plus de temps pour pénétrer les fibres et ainsi améliorer la qualité de l'interface et d'autres part, les modifications induites par les fibres ont eu le temps de compenser le décalage de stœchiométrie. Même si cette étape rallonge le procédé, elle n'en demeure pas moins importante pour permettre d'obtenir une matrice homogène tant dans sa répartition que dans sa structure.

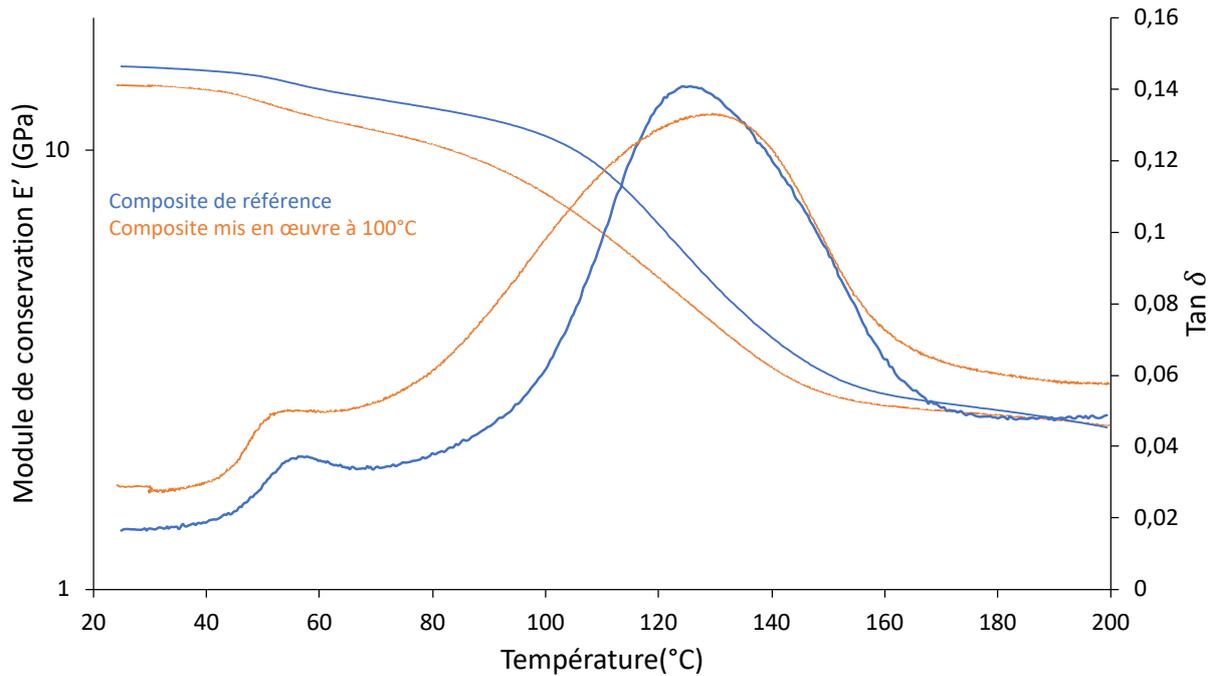


Figure III-7 : Influence de la température mise en œuvre sur les propriétés thermo-mécaniques des composites lin/DGEBA/DETA.

La post-cuisson est une étape importante du procédé permettant d'obtenir une polymérisation complète de la matrice associée à une  $T_{g\infty}$ . La post-cuisson s'effectue à 150 °C pendant 1h pour assurer la polymérisation complète du système DGEBA/DETA possédant une  $T_{g\infty}$  maximale de 141 °C (obtenue dans le Chapitre II). Il était donc question d'observer l'influence de la post cuisson sur les propriétés thermomécaniques du composite. Dans cette optique, trois échantillons ont été testés, à savoir un composite (référence) mis en œuvre sans post-cuisson, un composite ayant subi une post-cuisson de 1h à 150 °C et enfin un composite ayant subi une post-cuisson à 200 °C pour observer l'éventuel impact d'une température trop élevée sur le composite. Les résultats des analyses DMA menées sur ces échantillons sont présentés sur la Figure III-8.

En comparaison au composite de référence, le composite post-cuit à 150°C présente des modules de conservation à 25°C et à 180°C supérieurs de 20% et 26% respectivement. En outre, une augmentation de la température de transition  $\alpha$  de 20 °C a été observée.

La post-cuisson à 200° provoque, quant à elle, une légère diminution du module sur les plateaux vitreux et caoutchoutique. Cependant, elle a permis, à l'instar de la post-cuisson à 150 °C d'augmenter la  $T_{\alpha}$  de 15 °C.

Ces résultats montrent donc que la post-cuisson permet de terminer la polymérisation de la matrice entraînant ainsi une amélioration de ses propriétés mécaniques. La post-cuisson à 200 °C permet d'obtenir à peu près le même effet sur la matrice mais au prix d'une certaine

dégradation des fibres sensibles aux hautes températures, traduit ici par une chute du module de conservation du composite.

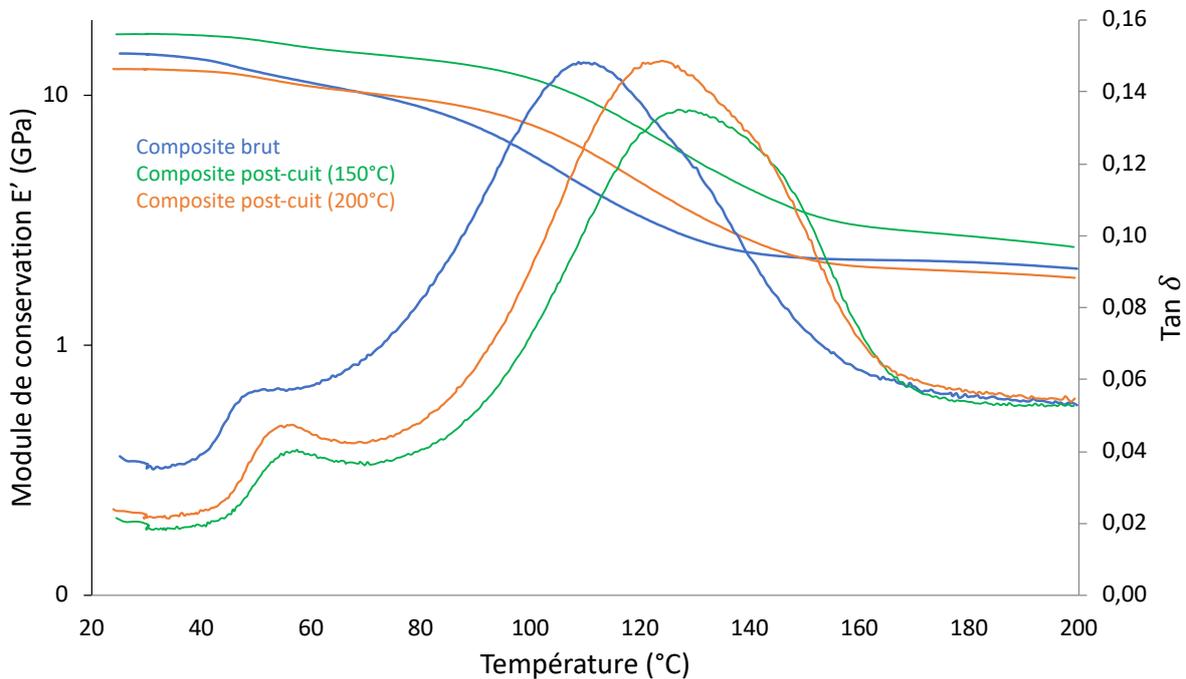


Figure III-8 : Influence de la post-cuisson sur les propriétés thermo-mécaniques des composites lin/DGEBA/DETA.

Le traitement thermique du composite tout au long du procédé de mise en œuvre est donc relativement important. Un premier palier à basse température permet de promouvoir les interactions entre les fibres de lin et la matrice, améliorant les propriétés thermomécaniques du composite. Il est tout aussi important de s'assurer de la polymérisation complète de la matrice tout en veillant à ne pas dégrader les fibres en utilisant des températures trop élevées.

### 1.3.3. Méthodes d'analyses et caractérisation des réseaux

#### 1.3.3.a. Corrélations thermo-mécaniques

Comme cela a été fait dans le Chapitre II, il semblait pertinent de comparer les comportements thermo-mécaniques du composite au travers de différentes mesures notamment pour établir des corrélations entre la température de transition de la matrice et le comportement mécanique du composite. La Figure III-9 fait le parallèle entre la  $T_\alpha$  mesurée au sommet du pic en DMA, la  $T_g$  mesurée à l'onset en DSC, le module de flexion mesuré en flexion 3 points et le module de conservation  $E'$  mesurée à 25°C en DMA.

Le comportement de la  $T_g$  et des modules sont relativement proches avec une forme de « cloche » atteignant son maximum pour  $r=1,2$ . Le comportement de la  $T_\alpha$  est quant à lui

relativement différent même si l'on observe quelques similitudes. On constate que la  $T_\alpha$  décroît lors que  $r$  augmente avec un maximum obtenu pour  $r=0,8$ . Les points obtenus pour  $r=1,2$  et  $r=1,3$ , quant à eux, correspondent très bien au comportement observé jusqu'à présent.

En partant de ce constat, il était donc légitime de se questionner sur la méthode de mesure de la  $T_\alpha$  et surtout sur sa signification et son rapport aux propriétés mécaniques du composite.

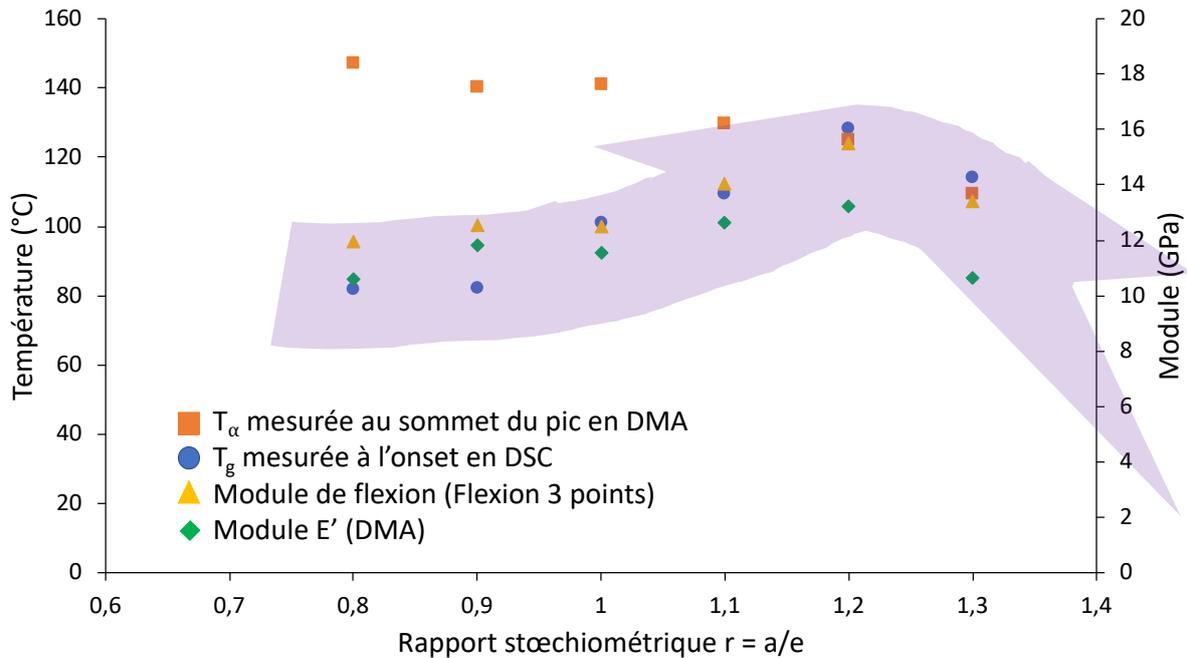


Figure III-9 : Comparaison de comportements thermomécaniques du composite lin/DGEBA/DETA

#### 1.1.1.a. Étude de la transition $\alpha$

Il est possible de s'interroger sur la structure des réseaux dans les composites par l'intermédiaire des pics d'amortissement observés en DMA présentés sur la Figure III-10.

On observe des pics relativement symétriques aux abords de la stœchiométrie soit pour  $r=1,1$  ;  $1,2$  et  $1,3$ . Dans les autres cas, les pics sont plus larges, non symétriques et semblent même parfois contenir plusieurs pics. Cette observation est cohérente dans la mesure où le contrôle de la stœchiométrie a permis d'obtenir des réseaux plus denses et homogènes. Ce critère de symétrie semblait donc assez pertinent même s'il ne peut tout expliquer dans la mesure où les pics obtenus pour  $r=1,1$  et  $r=1,3$  semble avoir une symétrie plus importante que pour  $r=1,2$ . Il en est de même pour la hauteur de ces pics qui augmente avec le rapport  $r$ . De plus, il serait assez hasardeux de s'attaquer à la mesure de la largeur des pics tant leurs formes sont variées.

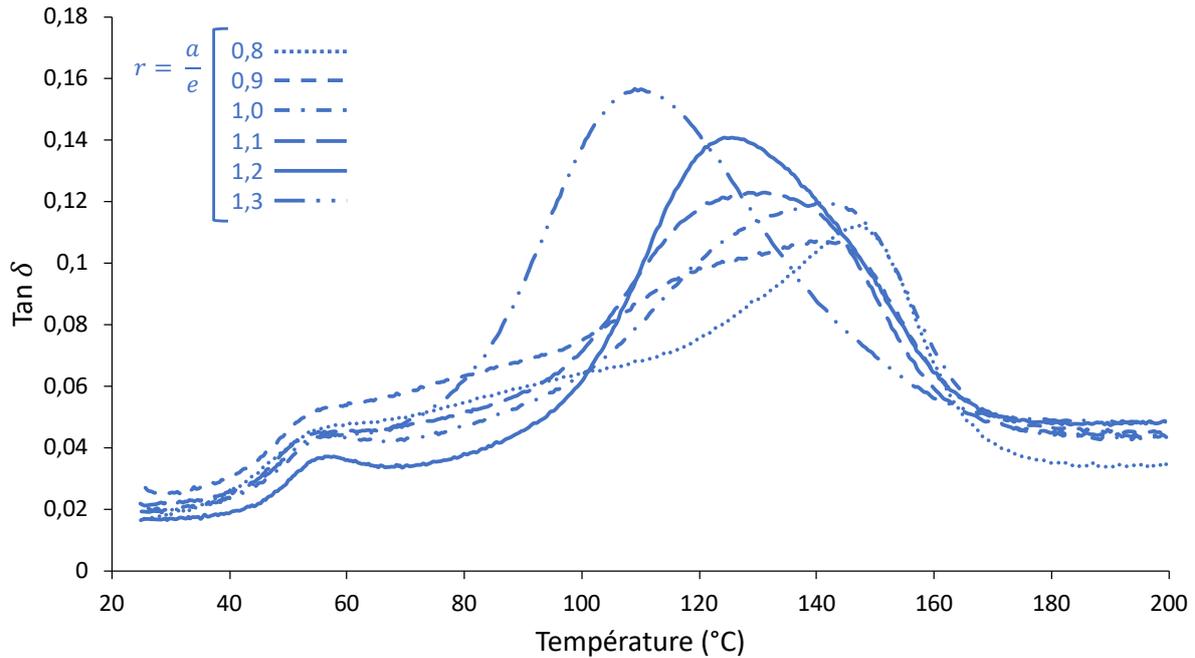


Figure III-10 : Évolution du facteur d'amortissement en fonction de la température pour des composites lin/DGEBA/DETA mis en œuvre à différents ratios  $r=a/e$ .

Il semblerait donc qu'il n'est pas possible d'attribuer simplement l'amélioration des propriétés mécaniques du composite à la qualité de son réseau comme cela avait été fait dans le Chapitre précédent. Cette situation renvoie directement au diagramme de la Figure III-1, mettant en lumière l'impact de chacun des paramètres sur une multitude de propriétés. L'explication la plus logique impliquerait, en plus de la densité de la matrice, le concours de la qualité de l'interphase sur l'amélioration des propriétés mécaniques. L'interphase est ironiquement l'un des paramètres les plus importants dans la mise en œuvre d'un composite mais aussi le plus complexe à observer. Le manque de temps et de moyens n'ayant pas permis de réaliser une analyse poussée de l'interphase, seules quelques hypothèses peuvent alors être formulées. Certains travaux ont mis en évidence un déséquilibre dans le rapport résine/durcisseur au niveau de l'interphase induit par la présence des fibres<sup>64,67,104</sup>. Il serait alors envisageable de penser que la modification du rapport stœchiométrique ait permis d'équilibrer la présence des réactifs dans l'interphase. Une autre hypothèse s'appuierait sur la modification de la viscosité du mélange résine/durcisseur induite par le changement de rapport stœchiométrique. Le durcisseur étant relativement peu visqueux devant la résine, l'ajout d'un excès de durcisseur diminue la viscosité globale du mélange. Et cette diminution de la viscosité pourrait être à l'origine d'une meilleure pénétration de la matrice dans les fibres de lin conduisant à une interphase plus importante. Quoi qu'il en soit, la mise en place de l'interphase dans ces conditions est sûrement un phénomène complexe faisant intervenir une multitude de paramètres.

1.3.3.b. Étude des transitions en présence

L'analyse en DMA des composites a révélé la présence d'un pic d'amortissement particulier et situé à une température quasi-identique de 55 °C pour l'ensemble des échantillons comme le montre la Figure III-10. Cette transition se révèle être relativement importante dans la mesure où elle entraîne une diminution du module significative comme le montre la Figure III-11. Cette transition est à l'origine d'une diminution de 18% du module de conservation entre 25 °C et 75 °C. Cette partie a donc pour objectif d'analyser cette transition et d'en comprendre la source. Pour les besoins de l'étude cette transition sera nommée transition  $\varphi$ .

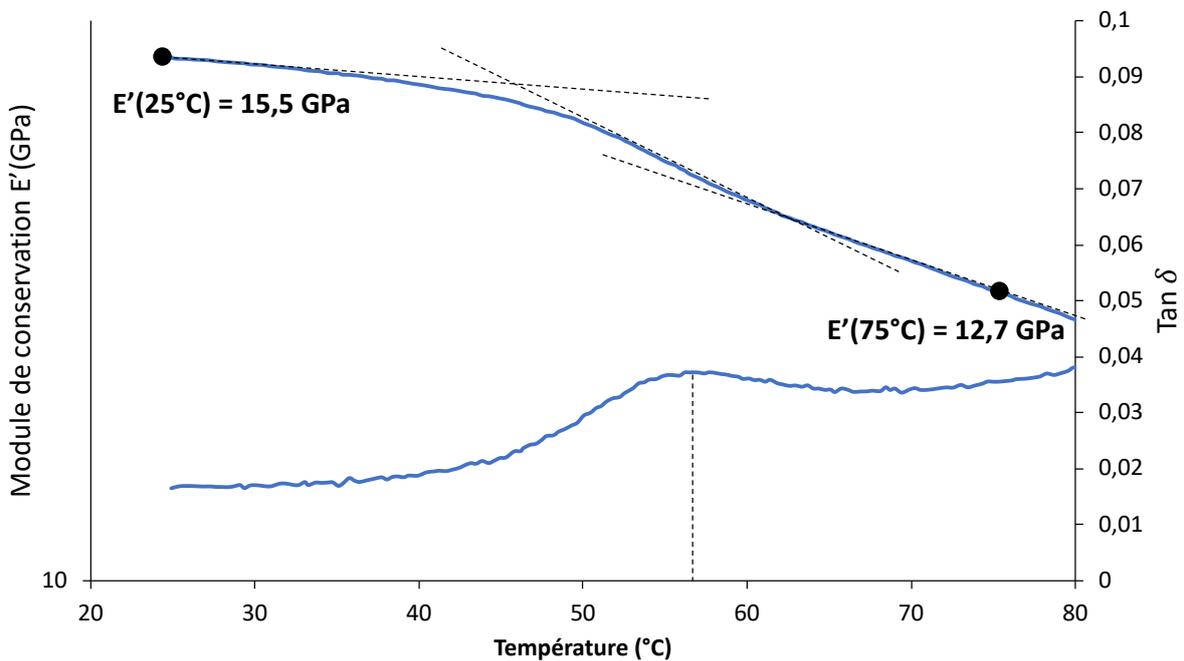


Figure III-11 : Observation d'une transition supplémentaire sur les thermogrammes des composites obtenus en DMA (pour  $r=1,2$ )

Cette transition  $\varphi$  est apparue systématiquement sur les thermogrammes en DMA relatifs aux composites et sur quelques thermogrammes associés aux matrices modifiées du Chapitre II. Le fait que cette transition ne soit pas survenue pour la matrice de référence et que sa température  $T_\varphi$  soit indépendante du rapport stœchiométrique  $r$  utilisé a donc dirigé l'étude vers les fibres de lin. Cependant, une telle transition ne renvoie à aucun composant connu des fibres naturelles comme la cellulose ou la lignine par exemple et devrait donc provenir de l'ajout d'un composé lors du procédé de fabrication du tissu. Pour vérifier cette hypothèse, une mèche du tissu de lin a été analysée en DMA. Ce composé n'étant a priori pas un des constituant de la fibre, une analyse supplémentaire a été menée sur les fibres lavées dans un mélange d'eau et d'acétone pour voir s'il était possible de le dissoudre. Ces résultats sont présentés sur la Figure III-12.

Comme attendu, les fibres issues du tissu présentent une transition  $\varphi$  vers 50 °C soit légèrement décalée par rapport à la  $T_{\varphi}$  du composite. Pour les fibres lavées, cette transition est toujours présente mais de manière beaucoup plus discrète, c'est-à-dire avec un pic d'amortissement moins important et avec un léger décalage avec une  $T_{\varphi} = 54$  °C. Ces observations valident la présence la présence d'un composé étranger dans le tissu de lin et qui plus est, soluble dans un mélange d'eau et d'acétone. Le lavage des fibres a en effet sûrement permis d'en retirer une partie importante des fibres. Par ailleurs, les mèches de fibres lavées avaient perdu de leur cohésion et les fibres qui les composaient se séparaient facilement. Ces indices laissent donc penser qu'un produit adhésif a sûrement été utilisé pour coller les fibres entre elles et les maintenir pendant le tissage. Parmi les différents produits utilisés à cette fin, les gommages naturelles sont utilisées pour leurs propriétés adhésives et leur caractère écologique en adéquation avec le développement de tissus de fibres naturelles. Dans la littérature, la gomme arabique par exemple, possède une  $T_g$  comprise entre 40 et 60 °C dépendant de l'activité de l'eau  $a_w$  qu'elle contient <sup>105,106</sup>. L'hypothèse de l'utilisation d'une gomme naturelle pour la fabrication du tissu a donc été retenue.

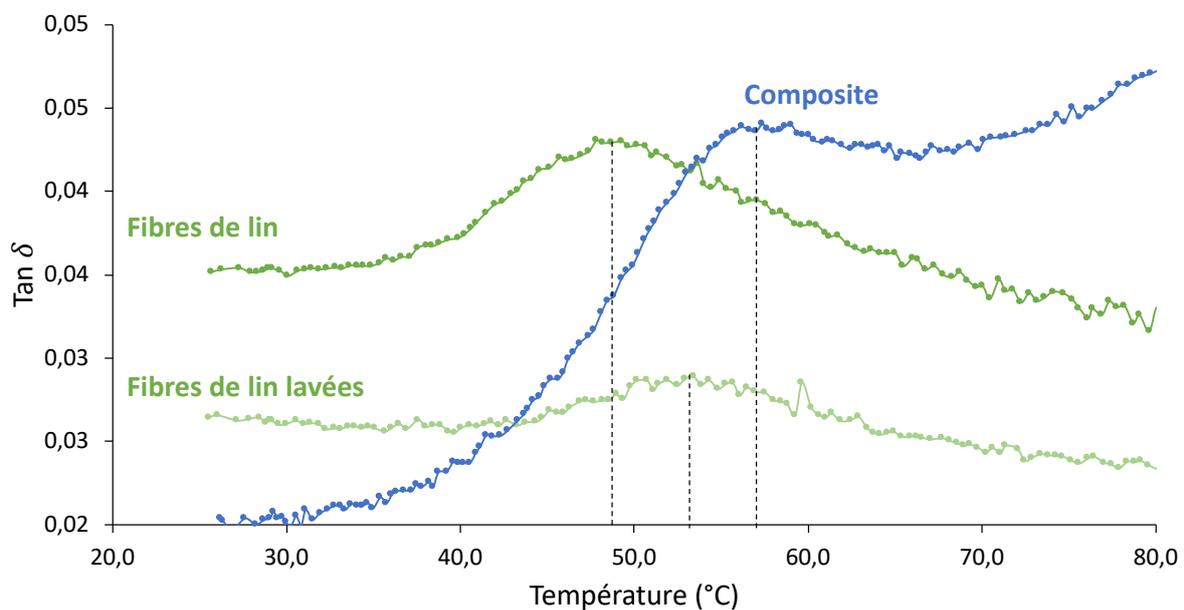


Figure III-12 : Mise en évidence de la  $T_{\varphi}$  des fibres de lin du tissu, des fibres de lin du tissu lavées et dans le composite en DMA

Dans ces conditions, la chute de module observée dans la Figure III-11 pouvait être le résultat d'une décohésion des mèches de lin ou bien d'une dégradation de l'interface fibres/matrice où la gomme naturelle serait maintenant un élément prépondérant dans la mesure où elle recouvrirait les fibres. Il pourrait donc être envisagé de laver les tissus avant la mise en œuvre

des composites pour se soustraire à cette transition et aussi promouvoir l'interface fibres/matrice. Pour ce faire, des essais de flexion 3 points ont été réalisés sur des échantillons mis en œuvre avec des fibres lavées dont les résultats sont présentés dans le Tableau 10.

Le lavage des fibres ne modifie que très peu les propriétés mécaniques du composite en flexion. Cependant on observe une augmentation de la  $T_{\alpha}$  en DMA dans le cas des fibres lavées. Il semblerait que la modification de la matrice soit donc moins importante et permette d'obtenir un réseau plus dense. À partir de ces observations il est possible de formuler certaines hypothèses. Il se pourrait que la décohésion des mèches n'ait que peu d'impact sur les propriétés mécaniques en raison de la dimension des éprouvette testées (15 mm) très inférieur devant la dimension d'une fibre de lin (500-800 mm). Une autre hypothèse serait que des effets antagonistes conduisent à cette stabilité des propriétés mécaniques. Par exemple, la perte mécanique issue de la décohésion des fibres pourrait être compensée par une densité plus élevée de la matrice ou bien par une interface plus importante et/ou de meilleure qualité.

Tableau 10 : Comparaison du module de flexion et de la contrainte à la rupture des composites mis en œuvre avec des fibres lavées et non lavées

	Module de flexion (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	$T_{\alpha}$ (°C)
Fibres non lavées	15,2 ( $\pm$ 0,8)	183 ( $\pm$ 12)	125
Fibres lavées	15.0 ( $\pm$ 0,5)	188 ( $\pm$ 5)	141

Il est donc apparu que le lavage des fibres pourrait d'un côté, être bénéfique pour certaines propriétés du composite comme son interface fibre/matrice ou bien la densité de la matrice et d'un autre côté, nuire aux propriétés du tissu en entraînant une décohésion des fibres discontinue au sein d'une mèche. Le lavage des fibres modifie peu le comportement mécanique en flexion trois points, rend difficile la manipulation du tissu à cause de la décohésion de ce dernier (et plus particulièrement sur de grandes pièces) et rajoute une étape au procédé. Il semble donc plus pertinent d'utiliser le tissu tel quel et d'adapter le procédé à ses propriétés intrinsèques.

#### **I.4. Conclusions**

L'étude des interactions fibres/matrice dans le cas concret de fabrication d'un composite aura permis de consolider les résultats obtenus dans le Chapitre II et de mettre en lumière d'autres phénomènes. Tout d'abord, l'influence du rapport stœchiométrique du mélange sur les propriétés mécaniques du composite s'est avérée tout aussi intéressante que dans le Chapitre précédent. Une simple modification des quantités du mélange résine/durcisseur en amont du procédé a permis d'améliorer certaines propriétés de manière significative avec une augmentation du module de conservation  $E'$  sur le plateau vitreux (à 25 °C), sur le plateau caoutchoutique (à 180 °C) et du module de flexion statique respectivement de 24%, 25% et 14%. De plus l'étude des paramètres de mise en œuvre a permis de déterminer leur influence sur certaines propriétés du composite. L'optimisation du cycle de thermopressage reste l'un des points d'entrée les plus simple à gérer tout en produisant une amélioration sensible des propriétés du composite. L'augmentation de pression contrôlée a permis d'augmenter le taux de fibres dans le composite et ainsi d'en améliorer ses propriétés mécaniques. Le cycle de température a permis quant à lui de contrôler la polymérisation de la matrice. Il a été observé qu'il était par exemple bénéfique pour le composite de retarder la polymérisation de la matrice pour promouvoir les interactions fibres/matrice. Le cycle de thermopressage est cependant encore largement optimisable, d'une part pour affiner les propriétés du composite et d'autre part pour diminuer son bilan énergétique. D'autres modifications comme le séchage des fibres ont présenté un potentiel important mais restent encore trop complexe à mettre en œuvre et ne s'inscrivent pas forcément dans le développement d'un procédé de mise en œuvre le plus sobre possible. S'il subsiste toutefois quelques zones d'ombre notamment en ce qui concerne la mise en place de l'interphase dans le composite, le bilan reste extrêmement encourageant dans la mesure où il a été possible d'améliorer le module  $E'$  du composite de 36 % avec de très simples modifications dans le procédé.

## **II. Transfert vers un procédé industriel et utilisation d'une matrice commerciale**

### **II.1. Introduction**

L'étude du procédé de mise en œuvre avec le système modèle DGEBA/DETA avait pour but de faciliter la compréhension des différentes interactions pouvant intervenir lors de la mise en œuvre d'un composite. La finalité du projet était cependant de développer un panneau utilisant des produits commerciaux fonctionnalisés bénéficiant d'un approvisionnement important. Dans cette optique, une matrice commerciale a été sélectionnée par l'entreprise VESO concept en réponse au cahier des charges du panneau et notamment pour sa résistance au feu. L'enjeu de cette étude était donc tout d'abord d'analyser cette matrice pour en déterminer les similitudes et les différences avec le système modèle précédemment étudié. A l'instar du système modèle, le système commercial a ensuite été soumis au protocole expérimental visant à analyser les potentielles interactions entre les fibres de lin et cette nouvelle matrice. Enfin, le procédé de mise en œuvre de composites avec la matrice commerciale a été étudié pour déterminer l'influence des paramètres mais aussi et surtout pour développer le procédé permettant d'obtenir les composites les plus performants afin de le transposer à la mise en œuvre des panneaux.

### **II.2. Analyse de la matrice commerciale**

Afin de pouvoir comprendre au mieux le comportement de la matrice commerciale, il était nécessaire de tenter d'analyser ses composants pour pouvoir établir des comparaisons avec le système modèle DGEBA/DETA.

#### *II.2.1.a. Présentation du système commercial*

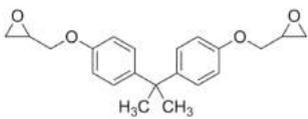
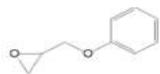
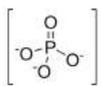
Le système commercial utilisée a été formulé par SICOMIN® et se compose de la résine SR 1126 et du durcisseur SD 8202. Ce système était composé d'une résine blanche de viscosité relativement importante et d'un durcisseur plus liquide. La viscosité supérieure de la résine s'explique notamment par la présence de charges anti-feu couramment utilisées pour ce type d'applications. La fiche technique préconisait un ratio de mélange massique de 100 : 21, respectivement pour la résine et le durcisseur. Une fois le procédé de mise en œuvre réalisé, en fonction du mode de cuisson, la matrice devait atteindre une  $T_{g\infty}$  comprise entre 73 et 83 °C.

Ces quelques données ont constitué la base de travail avec cette matrice dans la mesure où les autres informations fournies ne concernaient que les propriétés mécaniques de cette matrice ou son temps de polymérisation. En effet, aucune donnée n'était réellement disponible en ce qui concerne sa composition.

### II.2.1.b. Caractérisation des prépolymères

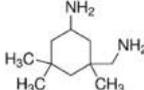
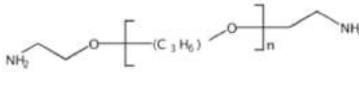
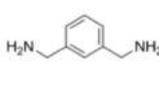
La résine commerciale (ResC) a donc été analysée afin de déterminer sa composition et les différents éléments détectés sont présentés dans le Tableau 11. Le composé majoritaire qui a été détecté n'est autre que la DGEBA qui avait été utilisée dans le système modèle. D'autres composés minoritaires de type époxyde ont été détectés grâce à des analyses RMN mais leur fonction dans le système reste inconnue. La charge présente dans le système a pu être analysée et s'avère être du phosphate d'ammonium qui est une charge anti-feu couramment utilisée. La résine est composée à 38% en masse de cette charge (mesuré par ATG). Cette valeur est cohérente avec des données obtenues par des fabricants de charges dans le cadre d'autres projets de l'entreprise VESO Concept. Il est nécessaire d'avoir un taux de charges relativement élevé afin que celles-ci soient efficaces.

Tableau 11 : Composition chimique de la résine commerciale.

Nom	DGEBA	1,6-Bis-(2,3-epoxypropoxy) hexane	Produit de réaction supposé – Oligomère du 1-Chloro-2,3 époxyp propane avec un phénol	Phosphate d'ammonium
Formule				
Fonction	prépolymère époxyde (Composé majoritaire)	prépolymère époxyde ?	?	Charge anti-feu

De la même manière, le durcisseur commercial (DurC) a été analysé et les résultats sont présentés dans le Tableau 12. Ici aussi, plusieurs composés ont été identifiés dans le durcisseur avec une prédominance de l'isophorone diamine (IPDA) qui est un durcisseur couramment utilisé et qui possède une fonctionnalité  $f_a=4$ . Le durcisseur est donc différent de la DETA utilisée dans le système modèle.

Tableau 12: Composition chimique du durcisseur commercial

Nom	Isoprophone diamine (IPDA)	1,6-Bis-(2,3-epoxypropoxy) hexane	m-phenylenebis (méthylamine)
Formule			
Fonction	prépolymère amine (Composé majoritaire)	?	?

La grande variété de composés utilisés dans la formulation de la ResC et du DurC n'a donc pas permis d'établir le rapport stœchiométrique, c'est-à-dire les quantités nécessaires permettant d'obtenir un mélange avec une réaction fonction à fonction. Dans ces conditions, le rapport préconisé par le fabricant (100:21 respectivement pour la résine et durcisseur, en masse) a été arbitrairement fixé pour  $r=1,0$  dans la mesure où il devrait théoriquement permettre d'obtenir la matrice la plus dense possible.

### II.2.1.c. Influence de la stœchiométrie du mélange sur les propriétés thermo-mécaniques de la matrice

Afin de déterminer l'influence de la stœchiométrie du mélange ResC/DurC sur les propriétés thermiques de la matrice (comme pour le système modèle DGEBA/DETA) la courbe  $r T_g = f(r)$  a été tracée et est représentée sur la Figure III-13. On observe un comportement en cloche typique de ce type de système. Il est cependant possible d'observer d'importantes différences si l'on compare avec le système DGEBA/DETA. Tout d'abord, le système ResC/DurC ne présente pas un net sommet de cloche, c'est-à-dire pas de rapport stœchiométrique précis permettant d'obtenir une  $T_{g\infty}$  maximale. Il s'agit en effet plus d'un plateau de stœchiométrie compris entre  $r=1,0$  et  $r=1,2$  ayant une  $T_{g\infty}$  autour de  $89^\circ\text{C}$ . Ensuite, la  $T_{g\infty}$  maximale de  $89,3^\circ\text{C}$  de ce système est bien plus basse que celle du système modèle DGEBA/DETA de  $141^\circ\text{C}$ . Et enfin, la variation de  $T_{g\infty}$ , c'est-à-dire l'écart entre la  $T_{g\infty}$  maximale et la  $T_{g\infty}$  minimale d'un même système pour cette gamme de stœchiométries, est relativement réduite en comparaison au système DGEBA/DETA. Pour ce dernier, on observe une variation de près de  $90^\circ\text{C}$  entre  $r=0,6$  et  $r=1,0$  alors que pour le système commercial, la variation n'est que de  $40^\circ\text{C}$  entre  $r=0,6$  et  $r=1,1$ .

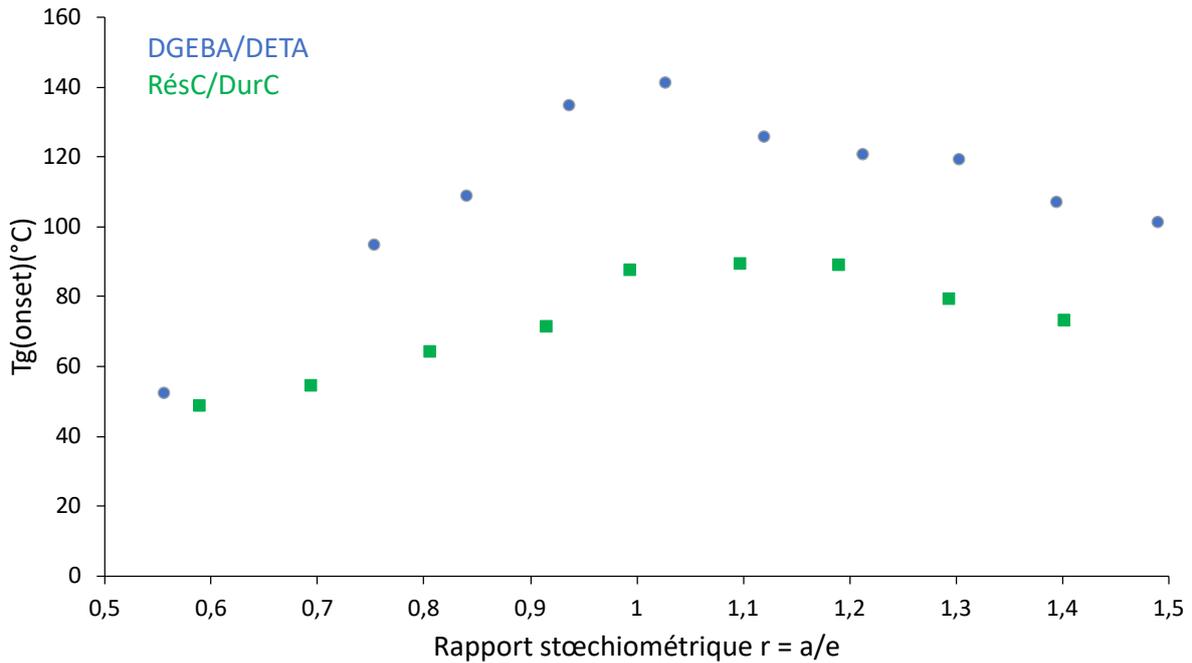


Figure III-13 : Évolution de la  $T_{g\infty}$  en fonction du rapport stœchiométrique  $r$  pour la matrice de référence DGEBA/DETA (bleu) et pour la matrice commerciale ResC/DurC (vert)

L'analyse de ces résultats a permis de mettre en lumière différents points pour explorer ce phénomène mais surtout envisager les implications pour la suite du projet. Il a donc été observé que la  $T_{g\infty}$  du système variait peu, voire pas du tout sur le plateau, en fonction de la stœchiométrie du mélange. Ce phénomène peut s'expliquer par la  $T_{g\infty}$  maximale relativement basse (89 °C) qui ne permet pas d'avoir un delta de  $T_{g\infty}$  très important. La présence du plateau, pourrait quant à elle s'expliquer par un désir du fabricant de fournir un système relativement stable permettant d'avoir une certaine répétabilité sur les propriétés de la matrice malgré de légers écarts de stœchiométrie pouvant être occasionnés lors du mélange par les opérateurs. Les résultats obtenus dans les parties précédentes sur le décalage de stœchiométrie après modification s'appuyaient fortement sur les chutes importantes de  $T_{g\infty}$  hors de la stœchiométrie. Le système commercial étant peu sensible aux variations de stœchiométrie, il est fort probable que ce dernier soit peu sensible aux modifications induites par les fibres de lin et par conséquent que la marge de correction et d'amélioration des propriétés thermo-mécaniques de la matrice soit minimisée.

#### II.2.1.d. Influence des charges anti-feu sur les propriétés de la matrice

Afin d'étudier l'éventuel impact de l'utilisation de charges sur la stœchiométrie d'un mélange résine/durcisseur, un échantillon du système DGEBA/DETA contenant 40 % de phosphate

d'ammonium a été analysé en DMA. Bien que cette composition ne soit pas identique à celle du système commercial, elle reste toutefois proche car les deux systèmes possédaient une base commune (la DGEBA) et que la charge était identique. La Figure III-14 présente l'évolution de la  $T_\alpha$  en fonction du rapport stœchiométrique  $r$  pour le système DGEBA/DETA pure et les système DGEBA/DETA chargé.

Le système DGEBA/DETA de référence présente un comportement classique en « cloche » centré sur  $r=1,0$  avec une différence de température importante pouvant atteindre  $30\text{ °C}$  entre  $r=0,9$  et  $r=1,0$ . Le système chargé présente un comportement similaire à la différence que les variations de température sont bien moins importantes avec une différence de seulement  $3\text{ °C}$  entre  $r=0,9$  et  $r=1,0$ . Ces résultats sont cohérents avec les observations réalisées sur le système commercial. Il semblerait donc que la présence de charges en grandes quantités puisse niveler la cloche de stœchiométrie. Bien que le phénomène mis en cause reste inexpliqué, cette analyse a permis d'apporter de premiers éléments de réponse quant à la présence d'un plateau de stœchiométrie pour le système commercial.

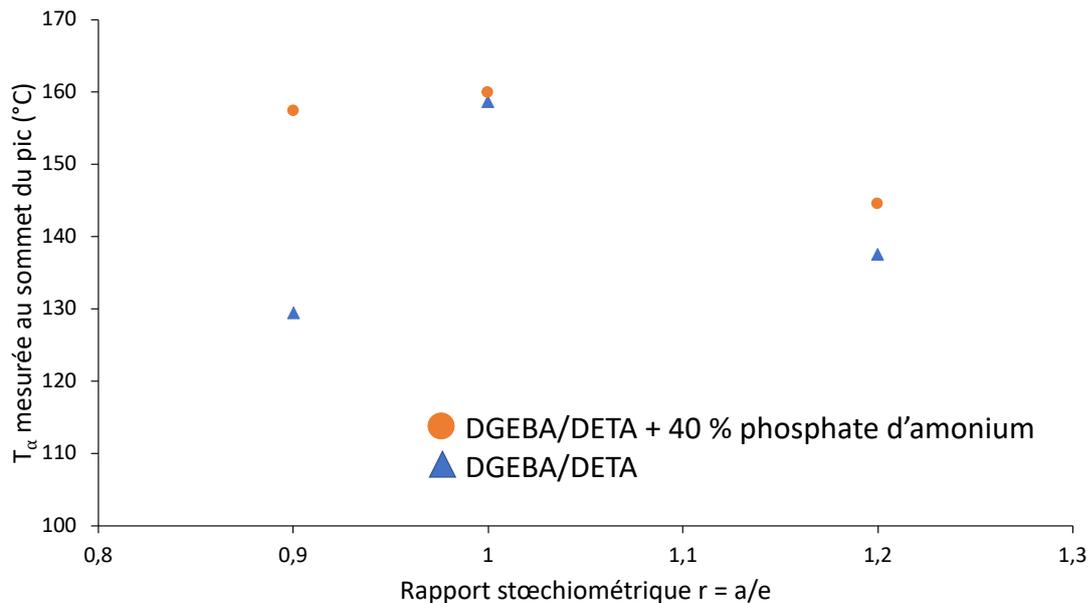


Figure III-14 : Évolution de la  $T_\alpha$  en fonction du rapport stœchiométrique  $r$  pour le système DGEBA/DETA et le système DGEBA/DETA contenant 40 % de phosphate d'ammonium

## II.2.2. Influence des fibres sur la stœchiométrie du mélange ResC/durC

### II.2.2.a. Influence des fibres de lin sur le système résine/durcisseur commerciale

Comme pour le système modèle DGEBA/DETA, une étude a été réalisée pour déterminer l'influence des fibres de lin sur la stœchiométrie du mélange ResC/DurC. Le protocole expérimental suivi est identique à celui mis en place dans le Chapitre II et ne sera donc pas explicité ici. Les résultats de cette étude sont présentés dans la Figure III-15.

Le comportement de la référence ResC/DurC a été décrit précédemment dans la partie II.2.1.b. Pour la matrice modifiée ResC modifiée/DurC pur, on observe une légère diminution de la  $T_{g\infty}$  pour la majorité des ratios stœchiométriques. Il semble aussi que le palier soit légèrement décalé vers un excès de durcisseur, soit entre  $r=1,1$  et  $r=1,3$ . De plus, on observe, comme pour le système DGEBA/DETA, l'apparition de réseaux secondaires de plus basse  $T_{g\infty}$ . Il reste difficile de conclure sur les phénomènes impliqués dans la mesure où les décalages sont relativement faibles et que, de surcroît, la composition de matrice n'est que partiellement connue. Toutefois, il semble tout de même que ces observations soient en accord avec les résultats obtenus avec la matrice modèle.

Concernant la matrice modifiée ResC pure/DurC modifié, on n'observe là aussi que peu de modifications entre  $r=0,7$  et  $r=1,1$ . En revanche, à partir de  $r=1,2$ , on observe une nette chute de  $T_{g\infty}$  par rapport à la référence. Il semblerait donc que dans ce cas-là, un excès de durcisseur entraîne une chute des propriétés thermiques de la matrice. La  $T_{g\infty}$  maximale a été obtenue pour un ratio  $r=1,0$ , ce qui correspond au ratio fourni par le fabricant. Ces observations différant du modèle, couplées avec l'incertitude sur la composition de la matrice, ne permettent pas de conclure sur les mécanismes mis en jeu pour ces réactions.

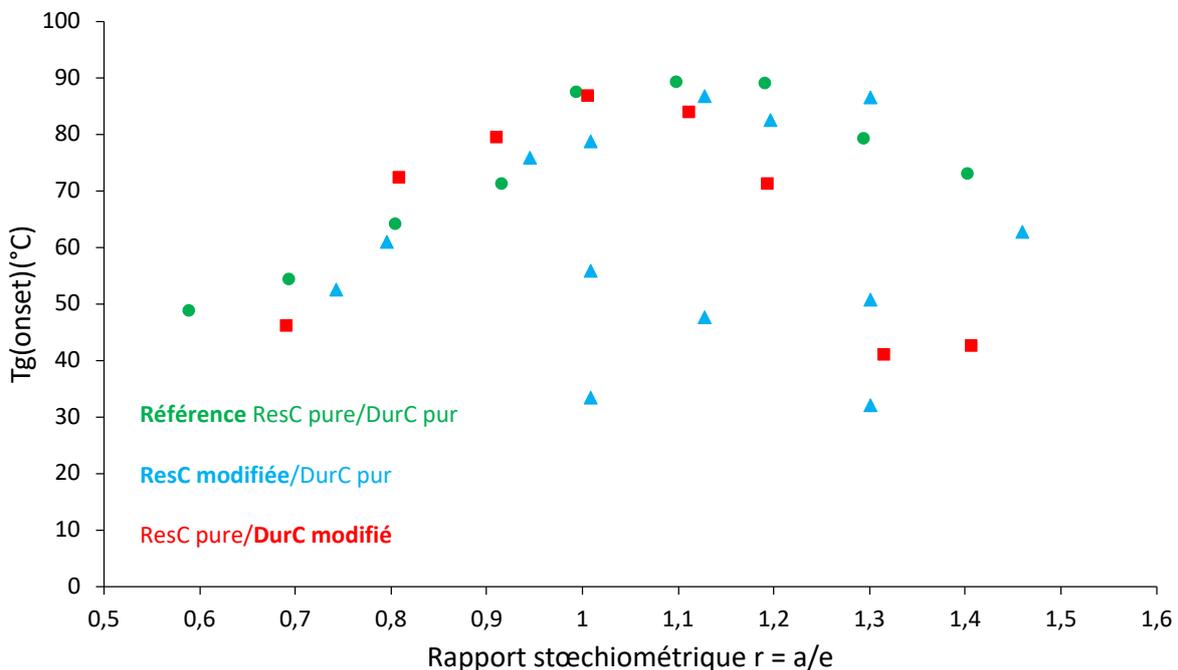


Figure III-15 : Évolution de la  $T_{g\infty}$  en fonction du rapport stœchiométrique  $r$  pour la matrice commerciale ResC pure/DurC pur (vert), pour la matrice modifiée ResC modifiée/DurC pur (bleu) et pour la matrice modifiée ResC pure/DurC modifié (rouge).

Malgré les difficultés pour conclure, il semble tout de même raisonnable de se concentrer sur les ratios  $r=1,0$  et  $r=1,1$  qui, dans tous les cas de figure, donnent les  $T_{g\infty}$  les plus élevées. Il était

donc nécessaire de réaliser une étude mécanique sur les composites pour déterminer le ratio optimal.

### **II.3. Influence des paramètres de mise en œuvre des composites avec le système commercial**

Comme pour les composites mis en œuvre avec le système modèle, les paramètres de fabrication des composites lin/ResC/DurC ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de mise en œuvre qui pourront être utilisées pour la réalisation du panneau. Cette étude s'appuie sur la base des résultats obtenus avec le système modèle et sur les résultats des analyses de la matrice commerciale. En ce sens, certains paramètres n'ont pas été étudiés de manière exhaustive. Par exemple, au vu des résultats obtenus pour les matrices modifiées, il semblait chronophage et peu pertinent d'étudier une large gamme de rapports stœchiométrique alors que les modifications n'étaient pas significatives. Le principe de mise en œuvre est identique à celui utilisé avec le système modèle à quelques différences près. Les composites ont été mis en œuvre avec quatre plis de tissu imprégnés manuellement avec le mélange résine/durcisseur. Pour le cycle de thermopressage, la pression de référence a été fixée à 10 bars et le cycle de cuisson a été modifié. Les résultats obtenus sur l'analyse de la matrice commerciale ne justifiaient plus l'emploi d'une étape destinée à promouvoir les interactions fibres/matrice et a donc été supprimée. De plus, étant donné que la  $T_{g\infty}$  de la matrice commerciale était inférieure au palier de 100 °C utilisé dans le procédé, l'étape de post cuisson a elle aussi été supprimée. Ces modifications ont donc malgré tout permis de simplifier le procédé en supprimant des étapes énergivores.

#### *1.1.1.b. Impact de la stœchiométrie du mélange sur le comportement mécanique des composites*

Bien que l'influence de la stœchiométrie de la matrice commerciale sur les propriétés des matrices modifiées n'ai pas été significative, il restait toutefois intéressant de réaliser quelques points sur le plateau de stœchiométrie pour déterminer s'il était préférable de se placer au centre de ce dernier pour limiter les erreurs opératoires ou bien de se conformer au ratio donné par le fournisseur.

Les composites réalisés avec le système commercial ont été mis en œuvre pour des ratios  $r=1,0$  et  $r=1,1$  conformément aux observations précédentes et ont été testés en DMA et en flexion

trois points. Les résultats de l'étude en DMA et des essais de flexion 3 points sont présentés dans le Tableau 13.

On observe une diminution du module de conservation  $E'$  de 9% sur le plateau vitreux à 25°C et de 15% sur le plateau caoutchoutique à 180°C pour le ratio  $r=1,1$  par rapport au ratio  $r=1,0$ . Ces résultats indiquent donc qu'il est préférable de se placer sur un rapport  $r=1,0$  pour maximiser le module de conservation  $E'$ .

Concernant la flexion 3 points, on remarque que l'influence de la stœchiométrie sur les propriétés mécaniques en flexion des composites est minime. Le module de flexion est indépendant du ratio et la contrainte à la rupture est supérieure de 6% pour  $r=1,1$ . La ratio n'avait donc ici que peu d'influence sur les propriétés du composite ce qui reste cohérent avec l'observation du plateau de stœchiométrie sur l'étude de la matrice.

Tableau 13 : Propriétés thermo-mécaniques des composites mis en œuvre pour  $r=1,0$  et  $r=1,1$  pour le système ResC/DurC.

	Flexion 3 points		DMA		
	Module E (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Température $T_\alpha$ (°C)	Module $E'$ à 25 °C (GPa)	Module $E'$ à 180 °C (GPa)
1,0	10,7 ( $\pm$ 0,5)	161 ( $\pm$ 7)	88	9,11	1,30
1,1	10,6 ( $\pm$ 0,2)	170 ( $\pm$ 7)	88	8,27	1,11

### II.3.1.a. Influence du taux d'humidité des fibres

Bien que les fibres n'aient pas été modifiées pour le composite mis en œuvre avec la matrice commerciale, une étude de l'influence du séchage des fibres a été réalisée pour ce système afin consolider les résultats obtenus avec la matrice modèle. Ces derniers montraient que le séchage des fibres à 100°C permettait d'augmenter la  $T_{g\infty}$  de la matrice mais diminuait les propriétés mécaniques intrinsèques des fibres. Dans cette optique, trois types de séchages différents ont été étudiés. En plus du cas de référence avec les fibres équilibrées (25 °C, 60%HR), un cas intermédiaire, où les fibres sont séchées à 60°C pendant 12 h pour ne pas modifier leur structure tout en éliminant une partie de l'eau qu'elles contiennent, a été étudié. Les résultats des essais mécaniques sont présentés dans le Tableau 14.

Le composite réalisé avec les fibres non séchées possède une température de transition  $\alpha$  de 87°C avec de modules de conservation de 8,5 GPa et 1,1 GPa respectivement à 25 °C et 180

°C. Dans les cas des fibres séchées à 60 °C, la température de transition  $\alpha$  augmente légèrement pour atteindre 91 °C. Les modules de conservation ont aussi augmenté avec une augmentation de 6 % sur le plateau vitreux à 25°C et de 17% sur le plateau caoutchoutique à 180 °C. Il semblerait donc qu'un séchage moins important puisse être un compromis intéressant pour supprimer une partie de l'eau contenue dans les fibres, et ainsi améliorer la qualité de la matrice et/ou de l'interphase, tout en conservant les propriétés mécaniques des fibres de lin. Le séchage n'entraîne que très peu de modification avec une très légère augmentation du module de flexion. Ces résultats restent toutefois cohérents avec l'étude en DMA ainsi qu'avec les considérations précédemment évoquées sur la « passivité » de la matrice commerciale. De plus, l'étape de séchage allonge considérablement la durée totale du procédé de mise en œuvre.

Tableau 14 : Propriétés thermo-mécaniques des composites mis en œuvre avec différents modes de séchage des fibres pour le système ResC/DurC.

	Flexion 3 points		DMA		
	Module E (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Température $T_\alpha$ (°C)	Module E' à 25 °C (GPa)	Module E' à 180 °C (GPa)
séchage 60°C	10,7 ( $\pm$ 0,5)	161 ( $\pm$ 7)	91	9,10	1,30
non séché	10,4 ( $\pm$ 0,5)	162 ( $\pm$ 4)	87	8,48	1,11

### II.3.1.b. Influence de la pression de mise en œuvre

La pression de mise en œuvre reste un paramètre relativement important qui influe fortement sur les propriétés des composites. Dans ces conditions, trois pressions ont été étudiées pour déterminer plus précisément comment cette dernière influe sur les propriétés mécaniques des composites. Les résultats de l'analyse DMA et des essais de flexion 3 points sont présentés dans le Tableau 15.

Augmenter la pression à 10 bars a permis d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques du composite avec une augmentation de 17%, 11%, 45% et 57% respectivement pour le module de flexion, la contrainte à la rupture, le module E' à 25°C et à 180°C. En outre, le taux de fibre a augmenté passant de 37% à 42%, entraînant une diminution de la masse du composite. Cette amélioration est cohérente avec ce qui avait été observé avec la matrice modèle. La pression a

en effet permis d'augmenter le taux de fibres de lin qui assurent en grande partie la résistance mécanique du composite mais aussi de diminuer le taux de porosité dans le composite. De plus, une pression plus importante permettrait d'améliorer la pénétration de la matrice dans les fibres améliorant ainsi la qualité de l'interface.

Si l'on augmente encore cette pression de mise en œuvre jusqu'à 20 bars, les propriétés mécaniques diminuent à l'exception du module de conservation sur le plateau caoutchoutique qui augmente de 36%. Il semblerait donc qu'une pression trop importante puisse altérer la structure du tissu et des fibres. Au niveau du tissu, les différentes mèches sont comprimées les unes sur les autres, ce qui peut entraîner l'apparition de défaut dans les zones où les fibres discontinues sont liées en elles <sup>107</sup>. Les fibres ayant une structure creuse, pourraient aussi être sensibles à la pression. Enfin il est possible d'imaginer qu'à un certain point, la compaction du tissu puisse empêcher la matrice de pénétrer les fibres, diminuant la qualité de l'interface.

Tableau 15 : Propriétés thermo-mécaniques des composites mis en œuvre avec différentes pressions pour le système ResC/DurC.

Pression (bars)	Flexion 3 points		DMA		
	Module E (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Température T $\alpha$ (°C)	Module E' à 25 °C (GPa)	Module E' à 180 °C (GPa)
5	10,4 ( $\pm$ 0,5)	162 ( $\pm$ 4)	88	8,51	1,11
10	12,2 ( $\pm$ 0,4)	180 ( $\pm$ 2)	91	12,32	1,73
20	11,8 ( $\pm$ 0,4)	171 ( $\pm$ 5)	93	11,17	2,30

Au vu de ces résultats, il semble évident que l'augmentation de la pression de mise en œuvre est bénéfique pour le composite mais jusqu'à une certaine limite. Il est aussi important de noter que les pressions les plus importantes utilisées dans le secteur aéronautique n'excèdent rarement 10 bars en autoclave. De plus, l'utilisation d'une pression plus importante nécessite un apport d'énergie plus important entraînant des coûts et un impact sur l'environnement plus important. À partir de ces considérations, il semble raisonnable de se positionner sur une pression de 10 bars pour maximiser les propriétés mécaniques du composite tout en restant dans une gamme de pression conventionnelle pour limiter les coûts.

## II.4. Conclusion

L'étude du procédé de mise en œuvre des composites avec le système commercial était nécessaire pour se confronter à l'utilisation de produits commerciaux et comparer leur comportement avec le modèle mis en place. L'analyse de la matrice commerciale a mis en lumière de nombreuses différences avec le système modèle. Bien que certains composés soient similaires, la présence importante de charges anti-feu et de différents durcisseurs semble modifier considérablement le comportement de la matrice. Cette dernière était en effet relativement passive vis-à-vis des fibres mais aussi des paramètres de mise en œuvre du composite. Dans ces conditions, la modification stœchiométrique du mélange ou encore le séchage des fibres n'ont eu que très peu d'effet sur les propriétés du composite. Seule la pression de mise en œuvre a permis d'obtenir des résultats sur les propriétés du composite. Ces résultats ont aussi permis de renforcer les observations faites sur le système modèle et indiquent qu'il existe une pression optimale permettant d'obtenir les performances mécaniques les plus importantes et au-delà de laquelle, a été observée une dégradation des propriétés du composite. Même s'il peut être frustrant de ne pas avoir pu appliquer les résultats obtenus avec le système modèle sur la matrice commerciale, cette étude reste pertinente car elle permet de renforcer le lien qui peut exister entre le comportement thermomécanique d'une matrice et le comportement du composite. Dans cette optique, le simple tracé des courbes  $T_{g\infty} = f(r)$  pourrait permettre d'obtenir nombre d'informations quant aux modifications possibles que peuvent entraîner le contact avec des fibres naturelles mais aussi et surtout la capacité à pouvoir les corriger. Il est aussi nécessaire de rappeler que cette matrice commerciale permet d'ajouter une fonction essentielle aux composites pour l'application visée : la protection vis-à-vis du feu. Les paramètres du procédé de mise en œuvre du composite ayant été définis dans cette partie, l'étape suivante consistait à développer le procédé de mise en œuvre du panneau alvéolaire.

### **III. Développement du procédé de mise en œuvre du panneau oméga**

#### **III.1. Cahier des charges du panneau**

Le développement du panneau est basé sur un cahier des charges précis s'appuyant essentiellement sur les propriétés des panneaux aéronautiques existants. Le panneau sera bien entendu mis en œuvre à partir de fibres de lin que ce soit pour les peaux ou pour l'âme. Les caractéristiques de ce panneau devraient s'approcher au maximum de celles des panneaux existants que ce soit en termes de fonctionnalités, de dimensions et de masse. En termes de fonctionnalités, le panneau devra présenter une résistance mécanique équivalente ou supérieure à celle des panneaux existants et être aux normes aéronautiques notamment au niveau de l'inflammabilité du matériau. L'épaisseur du panneau devra approcher une douzaine de millimètre pour se rapprocher au maximum des standard utilisés dans le secteur aéronautique. Enfin en ce qui concerne la masse, le panneau mis en œuvre a pour objectif d'être plus léger que les panneaux présents sur le marché afin de diminuer la masse totale de l'avion et ce dans le but de diminuer les coûts et l'impact environnemental liés à la consommation de carburant. C'est d'ailleurs cet aspect particulier qui a motivé l'utilisation de fibres naturelles comme le lin pour leur faible densité, 45% inférieure à celle des fibres de verres traditionnellement utilisées.

##### **III.1.1. Fonctionnalités du panneau**

Le panneau sandwich a pour vocation d'être utilisé pour l'habillage intérieur d'avions commerciaux. Ces pièces semi-structurelles doivent avoir une importante résistance mécanique et à l'impact. Les propriétés mécaniques visées sont détaillées dans la Chapitre IV consacré aux essais mécaniques sur les panneaux sandwichs. Pour atteindre cet objectif, les peaux du panneau seront mises en œuvre avec un renfort de fibres lin au lieu de fibres de verres et en utilisant la matrice commerciale présentée précédemment. Les plus gros changements structurels surviennent pour la mise en œuvre de l'âme. Les âmes le plus fréquemment utilisées dans ce secteur sont de type Nid d'abeille, constituées généralement en matériau composite utilisant des matrices phénoliques. L'enjeu principal était donc de fournir une structure comparable mais entièrement à base de fibres de lin. Cependant, la fabrication d'une structure en Nid d'abeille à base de fibres de lin s'avère être très complexe et les procédés existants ne le permettaient pas. Une structure d'un autre type, adaptée à l'utilisation d'un tissu de lin a donc été développée. Il s'agit d'une structure alvéolaire de type oméga. Ce type de structure est déjà largement utilisé

dans le secteur aéronautique comme raidisseur et permet d'augmenter sensiblement la résistance mécanique des pièces tout en minimisant leur masse. La structure de ce nouveau type de panneau est présentée sur la Figure III-16. De par sa structure, ce panneau ne possèdera donc pas des propriétés isotropes étant donné que les structures oméga sont orientées. Il sera donc important de les orienter judicieusement en fonction de l'application visée. Cependant cette structure pourrait ajouter de nouvelles fonctionnalités non présentes dans les panneaux existants. Les fibres de lin possèdent d'excellentes propriétés d'amortissement qui permettraient d'améliorer l'absorption acoustique des panneaux qui pourraient donc avoir une double fonction dans les avions commerciaux <sup>108</sup>. De plus, cette structure alvéolaire particulière pourrait aussi permettre l'insertion d'éléments dans le panneau ou le passage de câbles.

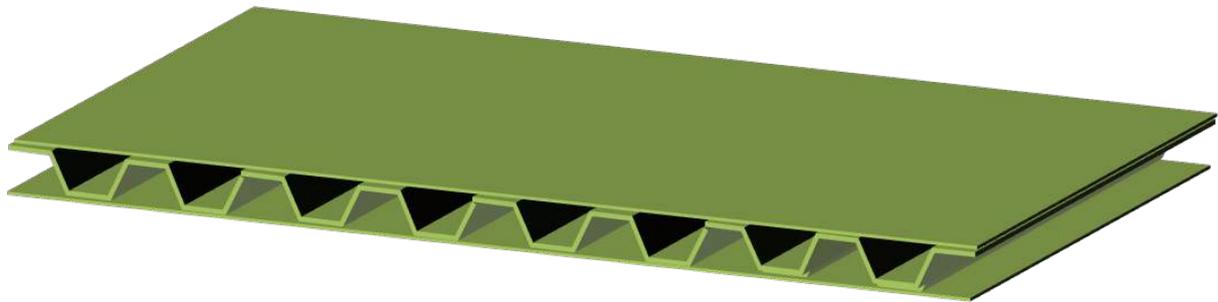


Figure III-16 : Représentation schématique du panneau à âme oméga

Outre les considérations structurelles, le panneau devra aussi être résistant au feu pour s'adapter aux normes de sécurité utilisées dans les avions commerciaux et notamment la norme FAR 25 concernant l'inflammabilité des matériaux. Pour le projet et étant donné la nature inflammable des fibres végétales, il a été décidé d'utiliser une matrice commerciale anti-feu. Le choix de cette matrice s'inscrivant aussi dans la volonté d'utiliser des produits commerciaux disponibles en vue de l'industrialisation du procédé.

### III.1.2. Masse et dimensions du panneau

Le panneau oméga développé ayant pour objectif de remplacer les panneaux existants sur le marché, ses dimensions doivent se rapprocher de celles couramment utilisées. Ces panneaux ont une épaisseur d'environ 12 mm une fois assemblés. Les dimensions de l'âme oméga sont présentées dans la Figure III-17.

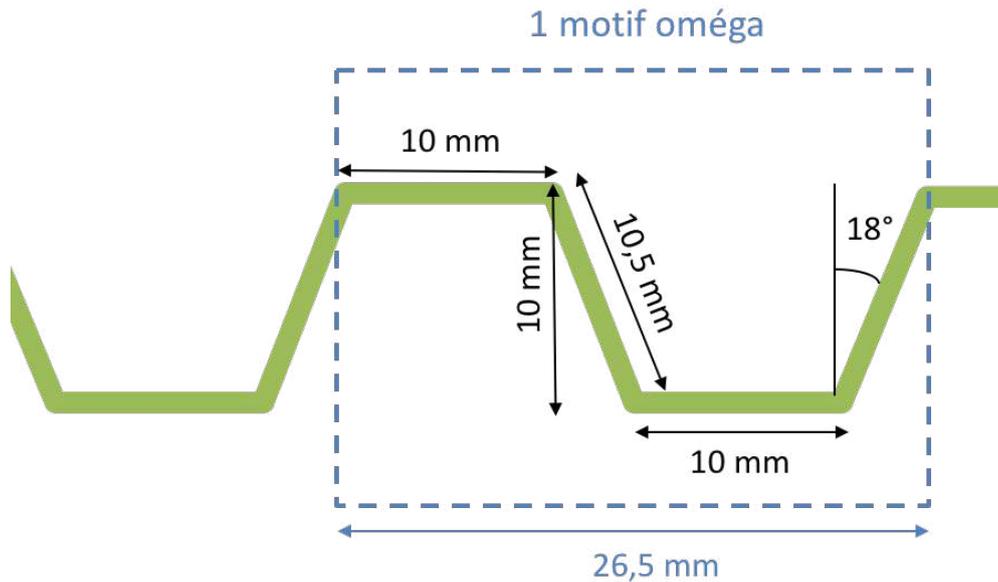


Figure III-17 : Dimensions de l'âme oméga

La masse est un critère prépondérant pour la mise en œuvre du panneau. Ainsi, le nombre de plis utilisés pour sa réalisation a été conditionné par la masse surfacique d'un panneau commercial : **2,54 kg/m<sup>2</sup>** correspondant à la masse des panneaux commerciaux. Dans cette optique il était tout d'abord nécessaire de calculer la masse de tissu minimale permettant de réaliser un panneau. Le calcul de cette masse basée sur la dimension de l'âme oméga est présenté sur la Figure III-18. Dans le cas le plus simple, c'est-à-dire avec un seul pli de tissu de lin pour les peaux et l'âme, il fallait 3,54 m<sup>2</sup> de tissu pour réaliser un panneau de 1 m<sup>2</sup>. Le tissu de lin utilisé ayant une masse de 360 g/m<sup>2</sup>, la réalisation d'un panneau de 1 m<sup>2</sup> nécessite au moins 1,28 kg de tissu. Ensuite, avec un taux théorique massique de fibres de 40%, la mise en œuvre du panneau nécessiterait 1,92 kg de matrice. Le panneau pèserait donc au total **3,2 kg/m<sup>2</sup>** (sans compter l'ajout de colle pour l'assemblage de l'âme et des peaux). La masse du panneau sera donc forcément supérieure à l'objectif d'environ 25%. N'ayant pas la possibilité d'utiliser un tissu plus léger, ce sera donc cette configuration minimale d'un pli par partie qui sera utilisée pour la suite. Avec un taux massique de fibres de 50%, l'objectif aurait pu être atteint avec un panneau pesant 2,56 kg/m<sup>2</sup>. Cette observation souligne une fois de plus l'impact du taux de fibres sur les propriétés du composite. Une variation du taux massique de fibres de 10% entraîne une variation de 25% de la masse du composite.

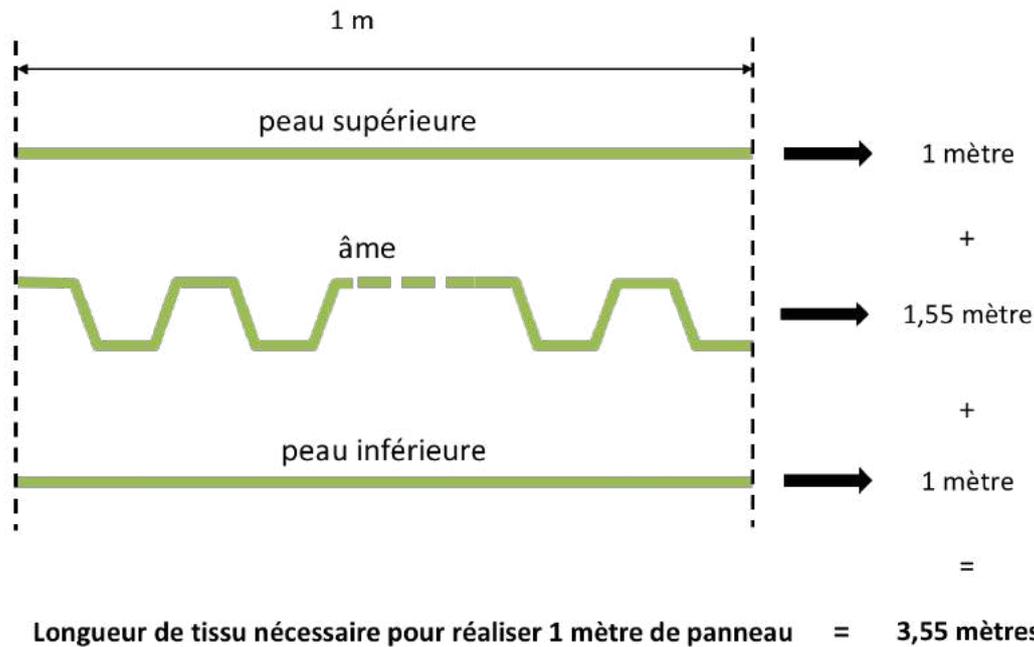


Figure III-18 : Schématisation de la quantité de tissu nécessaire pour réaliser un panneau de 1 mètre.

## III.2. Moulage des peaux et de l'âme

### III.2.1. Moulage de peaux

Le procédé de moulage des peaux est identique à celui utilisé dans les paragraphes précédents. Un seul pli de lin est imprégné manuellement avec un mélange de résine et de durcisseur commercial avec un ratio  $r = 1,1$ . Le plis imprégné a ensuite été placé dans un système moule/contre-moule recouvert de Teflon® et placé dans la thermopresse comme le montre la Figure III-19. Le cycle de température/pression est présenté dans la Figure III-19. Le système subit une montée en température à  $2\text{ °C/min}$  jusqu'à atteindre un palier à  $100\text{ °C}$  pendant une heure pour ensuite refroidir jusqu'à température ambiante pour le démoulage. Le composite a été mis en œuvre à 10 bars. Aucune post-cuisson n'a été réalisée car le cycle de thermopressage à  $100\text{ °C}$  permettait d'obtenir une réticulation complète. De plus, une post-cuisson intervenait plus tard dans le procédé pour assurer le collage des éléments. Dans ces conditions, les peaux mises en œuvre avaient une épaisseur de  $0,62\text{ mm}$  en moyenne avec un taux de fibres massique de 40%.

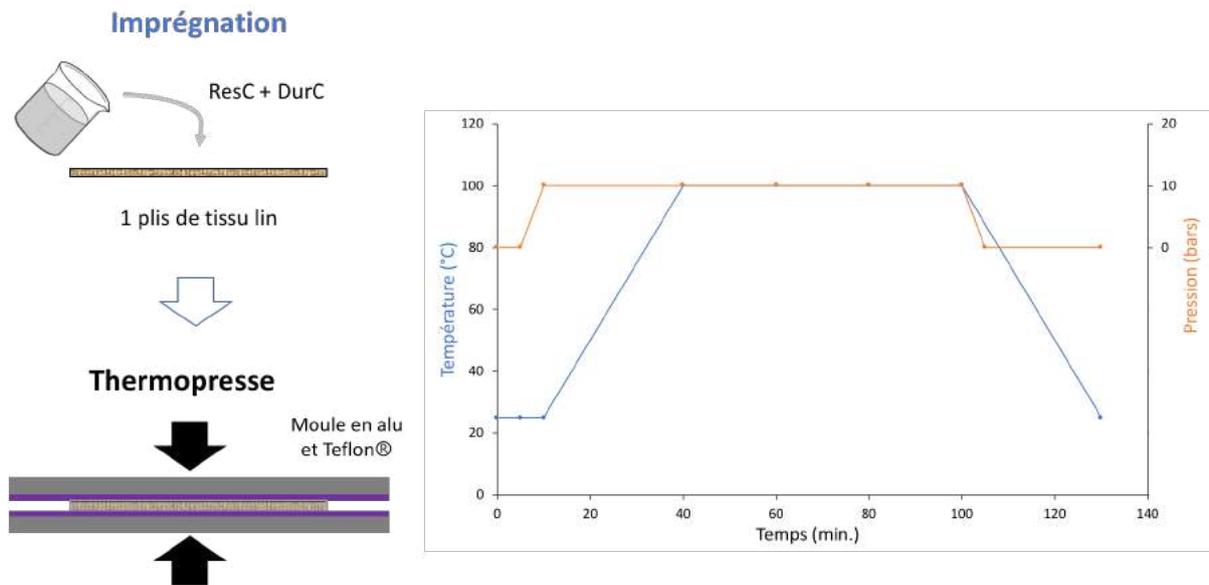


Figure III-19 : Procédé de moulage des peaux et cycle température/pression de la thermopresse

### III.2.2. Moulage de l'âme

Des essais préliminaires ont permis de mettre en lumière différents verrous techniques pour la mise en forme de l'âme. Les premiers essais ont été menés en plaçant simplement le tissu imprégné entre le moule et le contre-moule pour ensuite appliquer la pression et ainsi plaquer le tissu contre les parois du moule. Ces essais ont montré que le tissu imprégné ne glissait pas correctement dans le moule provoquant sa mise en tension. Cette tension entraînait l'apparition de nombreux défauts dans le tissu présentés dans la Figure III-20

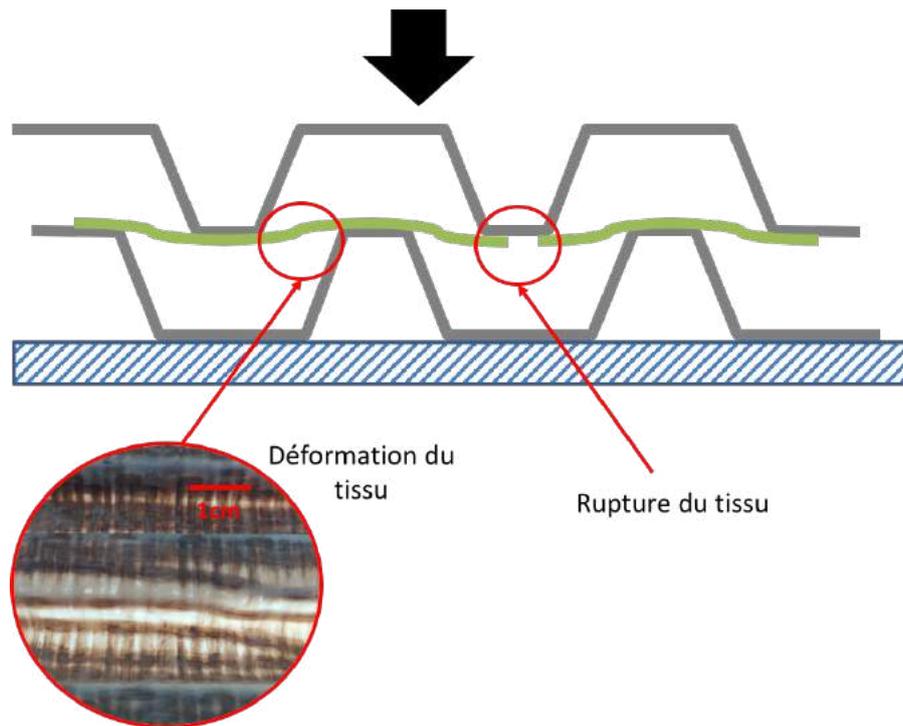


Figure III-20 : Verrous techniques de mise en œuvre de l'âme oméga

Il était donc nécessaire que le tissu soit initialement plaqué dans le moule pour éviter ce phénomène. Le tissu étant relativement épais et rigide ( $360\text{g/m}^2$ ), il n'était pas possible de le plaquer à la main en utilisant l'adhérence de la résine pour le maintenir en place, le tissu revenant systématiquement à sa forme initiale. Tout l'enjeu de la mise en forme était donc de pouvoir maintenir le tissu imprégné dans le moule tout en permettant de pouvoir utiliser le contre-moule inox rigide. Différentes pistes ont été explorées comme l'utilisation d'un contre-moule flexible en silicone permettant de plaquer le tissu dans les omégas un à un en « déroulant » le contre-moule sur le tissu. Ces essais ont été infructueux à cause de la rigidité du tissu trop importante et de la déformation importante du silicone lors de la mise en pression. Une autre idée consistait à utiliser un contre-moule en plusieurs parties, c'est-à-dire une partie par motif oméga, et de les verrouiller un par un sur le moule. Cette solution était malheureusement difficile à réaliser techniquement et aurait nécessité un ajustement très précis pour que les différents éléments du contre-moule coïncident parfaitement.

Une méthode de mise en œuvre manuelle, mais dont le principe reste applicable de manière industrielle, a donc été développée. Il s'agit ici de positionner le tissu imprégné dans le moule de façon à ce qu'il épouse la forme de ce dernier lors de la mise en pression sans détériorer le tissu, c'est-à-dire sans qu'il soit mis en tension. Ce procédé de moulage de l'âme décrit sur la Figure III-21 suit le déroulé suivant :

- (1) Le tissu imprégné est tout d'abord positionné sur le moule horizontalement. Des élastiques plats en tissus viennent ensuite encercler le moule et le tissu au niveau des creux du moule oméga. Les élastiques sont serrés au maximum mais leur tension n'est pas suffisante pour contraindre le tissu dans le moule comme le montre la Figure III-21-1.
- (2) Le tissu est ensuite plaqué dans le creux du premier motif oméga à l'aide d'un tube en inox en prenant soin que l'élastique associé se retrouve au fond du creux. Le tissu n'étant retenu que par les élastiques, il peut aisément glisser sur le moule pour prendre la forme du premier oméga.
- (3) Tout en maintenant manuellement la pression sur le tube inox dans le premier oméga, un second tube vient contraindre le tissu dans le second oméga, là aussi en prenant soin de venir positionner l'élastique associé au fond du creux. Il est primordial de maintenir fermement le premier tube inox sans quoi le tissu glisserait des deux côtés entraînant son retrait du premier oméga.
- (4) Le tube inox est retiré du premier oméga tout en maintenant la pression sur le tube dans le second oméga. Il est ensuite placé dans le troisième oméga pour y contraindre le tissu de la même manière. Là encore, le tube inox qui est maintenu sert de point de blocage pour le tissu pour que ce dernier ne glisse dans le moule que d'un côté comme le montre la flèche verte sur le schéma.
- (5) L'étape (4) est répétée sur toute la longueur du moule jusqu'à obtenir le nombre d'oméga requis.
- (6) Lorsque le positionnement a été effectué, les tube en inox sont retirés. Comme évoqué précédemment, la tension des élastiques n'est pas suffisante pour plaquer le tissu contre le moule mais suffit pour maintenir sa position horizontalement et l'empêcher de glisser. Dans cette configuration, la longueur de tissu disponible pour chaque motif oméga correspond aux dimensions de chaque motif du moule et par conséquent, le tissu ne sera pas mis en tension lors de la mise en pression avec le contre moule.
- (7) Le contre-moule est positionné sur le tissu avec une masse permettant de maintenir le tissu en place dans l'ensemble.
- (8) Les élastiques sont coupés et retirés du système. Lors de cette étape, la masse utilisée sur le contre moule permet de conserver le positionnement du tissu lors du retrait des élastiques. Sans la masse de maintien et malgré la présence du contre-moule, le tissu reprendrait sa forme initiale lors du retrait des élastiques. L'intégralité du système est ensuite mise en place dans la thermopresse. Le cycle température/pression utilisé est

analogue à celui utilisé pour les peaux (Figure III-19). L'âme est légèrement plus épaisse que les peaux avec une épaisseur de 0,75 mm. Cette différence s'explique par la géométrie du moule et de la pièce qui rend assez difficile le contrôle de la pression notamment sur les parties obliques de l'oméga.

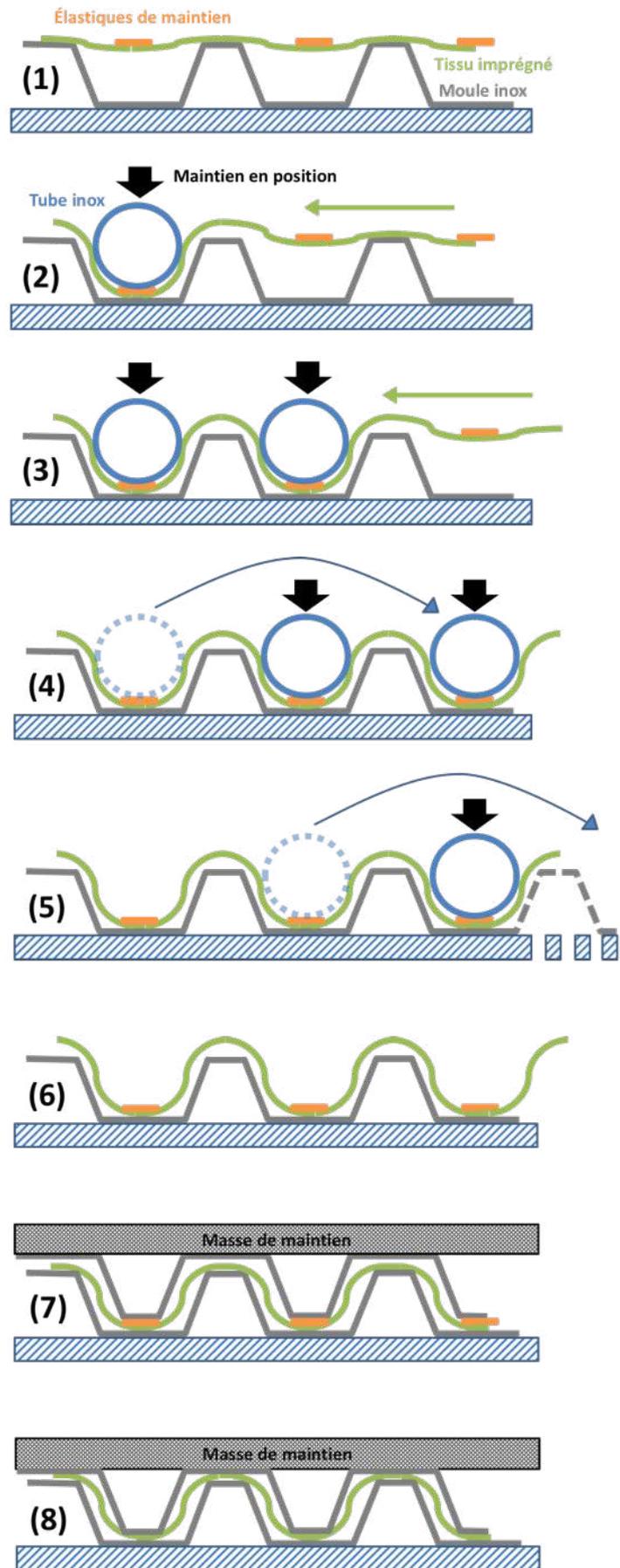


Figure III-21 : Procédé de mise en œuvre de l'âme oméga

### III.3. Assemblage du panneau

Une fois l'âme et les peaux réalisées, elles ont été assemblées par collage. Les différentes étapes de préparation des surfaces et du collage sont présentées dans la Figure III-22. En premier lieu, les surfaces à coller des peaux et des omégas ont été poncées avec du papier abrasif (150 grains par  $\text{cm}^2$ ). Ces surfaces ont ensuite été dégraissées à l'acétone avant de dégazer 20 minutes à température ambiante pour éliminer l'excédent d'acétone. Pour le collage, un mélange de résine et de durcisseur commercial a été réalisé avec un rapport  $r=1,0$ , c'est-à-dire correspondant au rapport massique préconisé par le fabricant. Ce rapport a été choisi, car dans ces conditions, il semble peu probable que la stœchiométrie de la réaction soit modifiée d'une quelconque façon. Le mélange a ensuite été appliqué sur les parties à coller de la face supérieure de l'oméga à l'aide d'une spatule. La peau supérieure est ensuite apposée sur l'oméga en exerçant une légère pression pour chasser l'excédent de colle. Cet excédent est ensuite essuyé à l'aide d'un coton tige en passant entre l'oméga et la peau. L'ensemble est ensuite retourné pour réaliser l'opération sur l'autre face de l'oméga puis placé sous une masse de 2 Kg pour le maintenir en position pendant 24 h à température ambiante. Enfin le panneau a été post-cuit dans une étuve à 100 °C pour terminer la polymérisation. La Figure III-23 présente une photo du panneau oméga assemblé.

Il avait été envisagé de réaliser cet assemblage en co-cuisson, c'est-à-dire de limiter la polymérisation de la matrice lors de l'étape de moulage des peaux et de l'âme en réalisant un moulage à une température plus basse, pour ensuite terminer cette polymérisation une fois l'assemblage terminé pour que les joints de colle et une partie de la matrice réticulent simultanément. Cependant, les âmes oméga mise en œuvre à plus basse température présentaient énormément de défauts, qui les rendaient inutilisables.

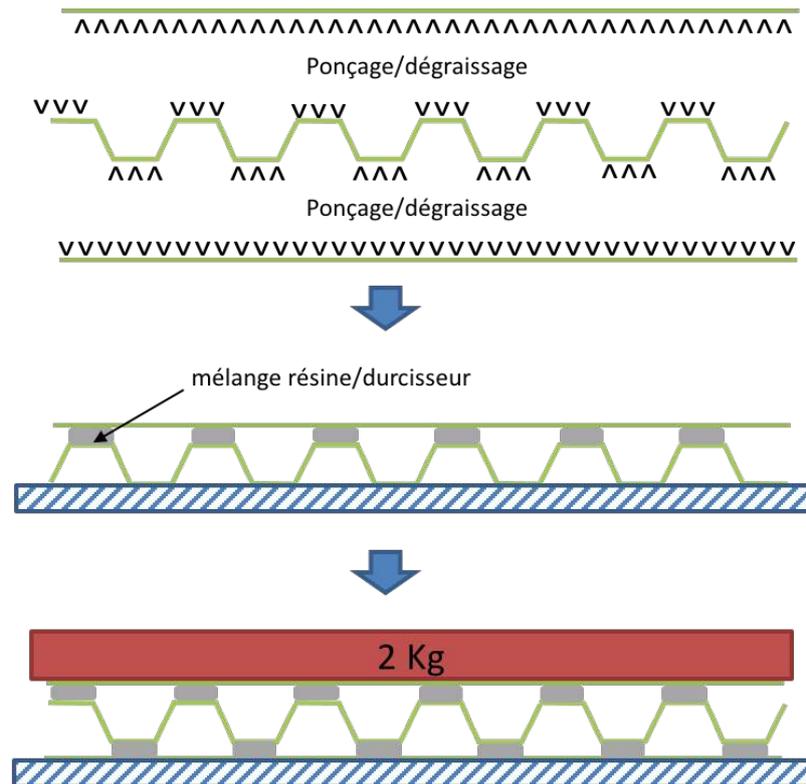


Figure III-22 : Préparation et collage de l'âme et des peaux



Figure III-23 : panneau oméga assemblé

## IV. Conclusion

Ce chapitre III aura permis de faire le pont entre l'étude théorique sur les interactions fibres/matrice du Chapitre II et la réalisation du panneaux oméga avec des produits commerciaux. Dans le cadre du système modèle, les résultats obtenus avec les composites étaient cohérents avec ceux obtenus avec les matrices modifiées dans le Chapitre II. Même dans le cas concret de mise en œuvre des composites, un décalage de stœchiométrie a été observé et a pu être, en partie, corrigé par un ajout d'un excès de durcisseur. Cette seule manipulation a permis d'augmenter sensiblement les propriétés mécaniques du composite. L'étude des paramètres de mise en œuvre comme le séchage du tissu, la pression opératoire ou encore le cycle de cuisson ont permis de quantifier leur influence et de déterminer les conditions opératoires les plus bénéfiques pour les performances du composite. Grâce à de simple modifications du procédé, le module  $E'$  à 25 °C du composite a pu être augmenté de 36%. La suite de l'étude était consacrée à l'étude du procédé de mise en œuvre avec une matrice commerciale en vue de son industrialisation. Il s'est avéré relativement complexe de raisonner avec la matrice commerciale dans la mesure où certains de ces composés restaient inconnus. Cependant, cette matrice s'est montrée relativement peu sensible aux modifications pouvant être induites par les fibres. Dans ces conditions, l'essentiel des améliorations apportées par la correction de la stœchiométrie avec le système modèle n'ont pu être transposée dans ce cas précis. Toutefois, la méthodologie d'étude utilisée semble pertinente afin de caractériser des couple fibres/matrice. Là aussi, l'étude des paramètres de mise en œuvre a permis de développer un procédé adapté à la mise en œuvre des panneaux. La mise en œuvre de ces derniers s'est avérée être un véritable challenge technique. Il a cependant été possible de développer un procédé répétable et transposable à grande échelle permettant de mettre en œuvre les panneaux oméga. Maintenant que les panneaux ont été mis en œuvre, les Chapitres suivants s'attarderont à les analyser et les tester pour déterminer s'ils peuvent concurrencer les panneaux existants sur le marché.



## CHAP. IV : Comportement mécanique et modélisation à l'échelle du pli

I.	COMPORTEMENT MECANIQUE DU PLI COMPOSITE FIBRE DE LIN/MATRICE COMMERCIALE .....	155
I.1.	<i>Partie expérimentale</i> .....	155
I.2.	<i>Résultats</i> .....	156
II.	MODELISATION DU COMPORTEMENT A L'ECHELLE DU PLI .....	165
II.1.	<i>Comportement élastique</i> .....	165
II.2.	<i>Modèle d'endommagement</i> .....	169
II.3.	<i>Conclusion</i> .....	184
III.	CONCLUSION .....	185

## Introduction au Chapitre IV

Les panneaux oméga à base de fibres de lin ayant été mis en œuvre, la dernière étape du projet consistait à caractériser et modéliser leur comportement mécanique pour pouvoir les positionner par rapport aux panneaux sandwichs à base de fibres de verre présents sur le marché.

La caractérisation de tels matériaux n'est pas simple de par leur structure mais aussi et surtout de par l'utilisation des fibres végétales qui présentent un comportement mécanique non linéaire, c'est-à-dire que leur matrice de rigidité n'est pas constante durant la phase de sollicitation. Il existe bien entendu un point à partir duquel le matériau va subir une rupture où la rigidité va diminuer brusquement, mais avant durant la phase de sollicitation, la rigidité varie notamment à cause de la dégradation partielle du matériau contrairement aux métaux isotropes (ou du moins, dans une moindre mesure). Dans ces conditions, l'objectif principal de cette caractérisation était de mettre en place un modèle d'endommagement capable de reproduire le comportement de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à des charges statiques ou dynamiques. Ces deux types de charges seront étudiés au travers d'essais de flexion 3 points et de tests à l'impact à basse vitesse respectivement pour la partie statique et la partie dynamique. Pour cela, différents stratifiés ont été mis en œuvre avec le tissu de lin et la matrice commerciale dans différentes formes et différentes configurations pour être testés selon différentes méthodes. Ces modèles d'endommagement pourront ensuite être confrontés avec des modèles créés dans un programme FEM (Méthode par Éléments Finis), équivalent aux cas expérimentaux. Le logiciel ABAQUS\_a été utilisé pour cette étude car il permettait une implémentation aisée de la caractérisation de différents types de matériaux au travers de routines développées dans différents langages informatiques comme le C ou le FORTRAN. Les résultats obtenus pourront ensuite être comparés avec les résultats expérimentaux pour valider le degré d'approximation avec la réalité du modèle d'endommagement choisi.

## I. Comportement mécanique du pli composite Fibre de lin/matrice commerciale

### I.1. Partie expérimentale

#### I.1.1. Fabrication des plaques stratifiées

L'ensemble des éprouvettes a été réalisé au laboratoire. Les plaques utilisées (cf. Figure IV-1) pour la découpe des éprouvettes ont été réalisées à partir du tissu de lin et de la matrice commerciale utilisée pour le projet. Ces stratifiés sont composés d'un empilement de quatre plis de tissu de lin imprégnés manuellement du mélange résine/durcisseur. Pour ce faire, les plis ont d'abord été découpés suivant l'orientation désirée et à la dimension souhaitée. Les plis ont ensuite été imprégnés manuellement avec le mélange résine durcisseur pour un rapport en masse  $r = 1,1$ . L'empilement des plis est ensuite réalisé et placé entre deux plaques en aluminium recouverte de papier Teflon®. La compaction et la cuisson sont ensuite effectuées à l'aide d'une thermopresse pour une pression de 10 bars pendant 1h à 100°C. Afin de d'assurer une bonne tenue des éprouvettes dans la machine d'essais, des talons en fibre de verre ont été collés sur la plaque avant la découpe aux dimensions souhaitées. L'ensemble de ces procédures est détaillé en annexe.



Figure IV-1 : Stratifié Lin/matrice commerciale (4 plis)

#### I.1.2. Préparation des éprouvettes

Les dimensions des éprouvettes utilisées pour tous les essais de traction sont présentées Figure IV-2. Afin de mesurer les déformations de l'éprouvette lors de l'essai de caractérisation, des jauges de déformation ont été utilisées. Deux jauges ont été collées au centre de l'éprouvette, une pour mesurer la déformation longitudinale  $\epsilon_x$  et l'autre pour mesurer la déformation

transversale  $\varepsilon_y$ . La longueur de la grille des jauges a été choisie suffisamment importante pour que la mesure englobe les déformations du motif élémentaire du tissu de l'ordre de 10 mm.

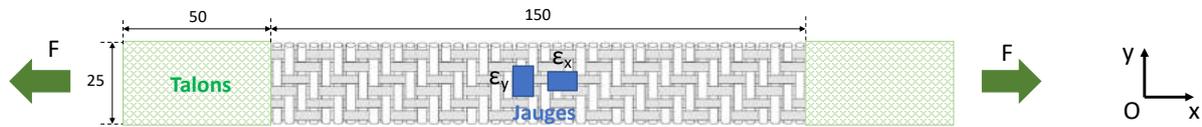


Figure IV-2 : Schéma d'une éprouvette instrumentée

Les dimensions des éprouvettes utilisées pour tous les essais de traction sont présentées Figure IV-2. Afin de mesurer les déformations de l'éprouvette lors de l'essai de caractérisation, des jauges de déformation ont été utilisées. Deux jauges ont été collées au centre de l'éprouvette, une pour mesurer la déformation longitudinale  $\varepsilon_x$  et l'autre pour mesurer la déformation transversale  $\varepsilon_y$ . La longueur de la grille des jauges a été choisie suffisamment importante pour que la mesure englobe les déformations du motif élémentaire du tissu de l'ordre de 10 mm.

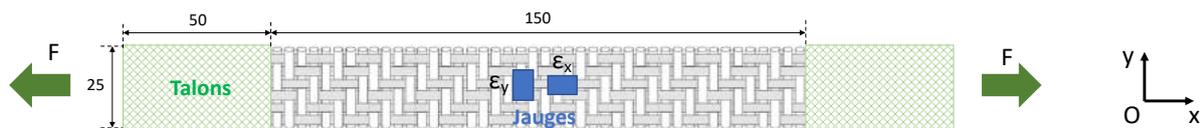


Figure IV-3 : Schéma d'une éprouvette instrumentée

### I.1.1. Protocole expérimental

L'ensemble des essais a été réalisé sur la machine d'essais Instron (Norwood, États-Unis) d'une capacité de 100 KN. La vitesse de sollicitation a été fixée à 2 mm/min. Certains des essais sont sollicités par un cycle de charge-décharge permettant l'identification des modèles d'endommagement.

## I.2. Résultats

### I.2.1. Traction sur les stratifiés $[0^\circ]_4$

Les essais de traction sur les stratifiés  $[0^\circ]_4$  ont pour but de caractériser le comportement mécanique du composite dans le sens chaîne. Cet essai a permis de déterminer différentes grandeurs à savoir, le module d'Young  $E_{11}^0$ , la contrainte à la rupture  $\sigma_{11}^R$ , la déformation à rupture  $\varepsilon_{11}^R$  et le coefficient de Poisson  $\nu_{12}$ . Pour ces essais, la configuration des éprouvettes utilisées est présentée Figure IV-4. Ici, la direction de sollicitation ( $\vec{x}$ ) correspond au sens longitudinal des plis ( $\vec{1}$ ) (sens chaîne). Les équations utilisées pour le calcul du module et du

coefficient de Poisson sont présentées ci-dessous. Le module  $E_{11}^0$  a été mesuré entre  $\sigma = 5$  et 15 MPa.

$$E_{11}^0 = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon_{11}} \quad \text{et} \quad \nu_{12} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}$$

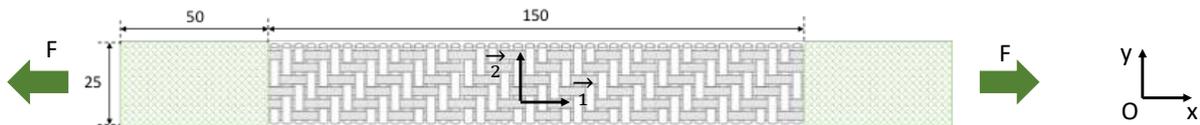


Figure IV-4 : Orientation et géométrie d'une éprouvette  $[0^\circ]_4$

Deux éprouvettes ont été testées dans cette configuration, une en traction simple et une en cyclage. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans la Figure IV-5. Le module d'Young du composite est calculée à partir de la raideur mesurée entre 10% et 20% de la contrainte à la rupture des éprouvettes. La raideur des stratifiés diminue avec la déformation et l'on observe un comportement bilinéaire caractéristique des composites à base de fibres végétales avec une modification du module intervenant vers  $\varepsilon_{11} = 0,3\%$  conformément à la littérature <sup>21,24-26</sup>. Ce comportement est essentiellement gouverné par la structure des fibres de lin qui se réorganisent avec la sollicitation mécanique imposée [26]. La rupture intervient brutalement dans la seconde partie linéaire de la courbe et permet de mesurer  $\varepsilon_{11}^R$  et  $\sigma_{11}^R$ . On observe une différence notable de déformation à la rupture entre les deux essais réalisés.

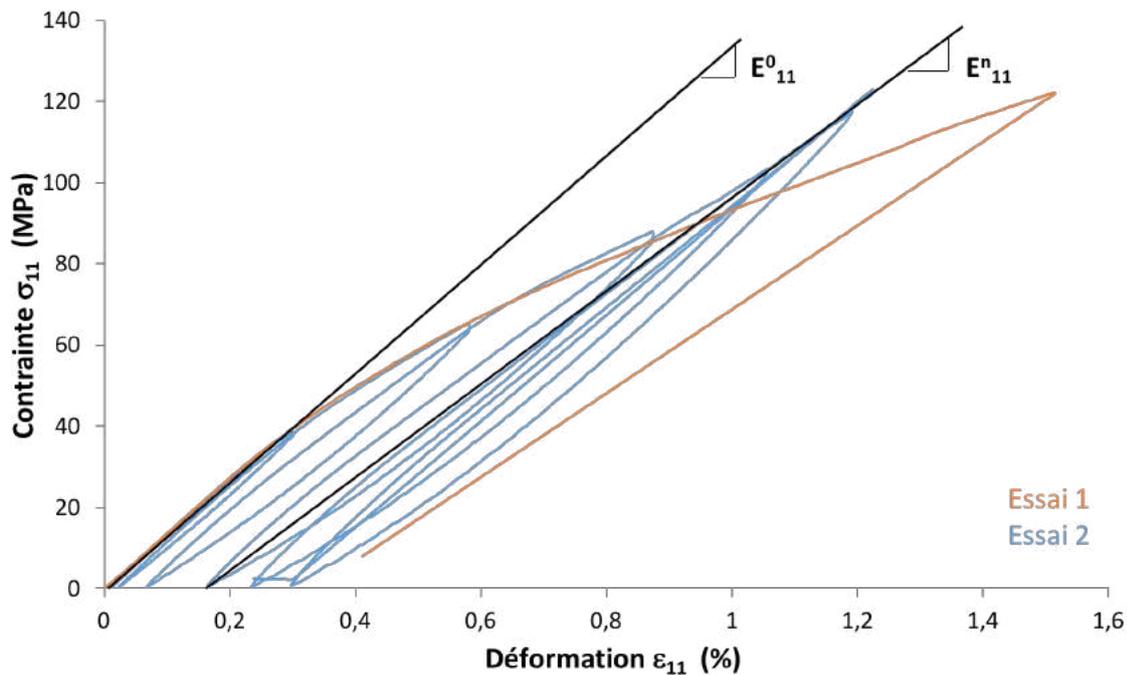


Figure IV-5 : Courbe  $\sigma_{11}(\epsilon_{11})$  issue des essais de cyclage sur le stratifié  $[0^0]_4$

L'analyse des courbes des essais montre une diminution de la raideur au fil des cycles couplée à augmentation de la déformation résiduelle. Cet endommagement est sûrement dû à la discontinuité des fibres de lin entraînant des déformations résiduelles liées à des frottements internes.

De plus, on observe un écart relativement important de la déformation à la rupture entre les deux essais. Il n'est cependant pas étonnant d'observer cette dispersion dans la mesure ou la dimension de la jauge est assez proche de la dimension de mèche du tissu. Dans ces conditions, la localisation de la jauge sur le stratifié joue un rôle important pour la mesure de la déformation. L'ensemble des grandeurs mesurées sont répertoriées dans le Tableau 16.

La courbe utilisée pour la mesure du coefficient de Poisson  $\nu_{12} = f(\epsilon_{11}^R)$  est présentée sur la Figure IV-6. On constate que la valeur de ce coefficient varie de manière non linéaire avec la déformation en raison de l'endommagement. Afin de caractériser les éprouvettes hors endommagement, la valeur du coefficient de poisson retenue correspond au maximum de la courbe  $\nu_{12} = f(\epsilon_{11}^R)$ . L'observation des faciès de rupture présentées Figure IV-7 montre rupture

localisée sans être nette notamment à cause du caractère discontinu des fibres et de l'endommagement.

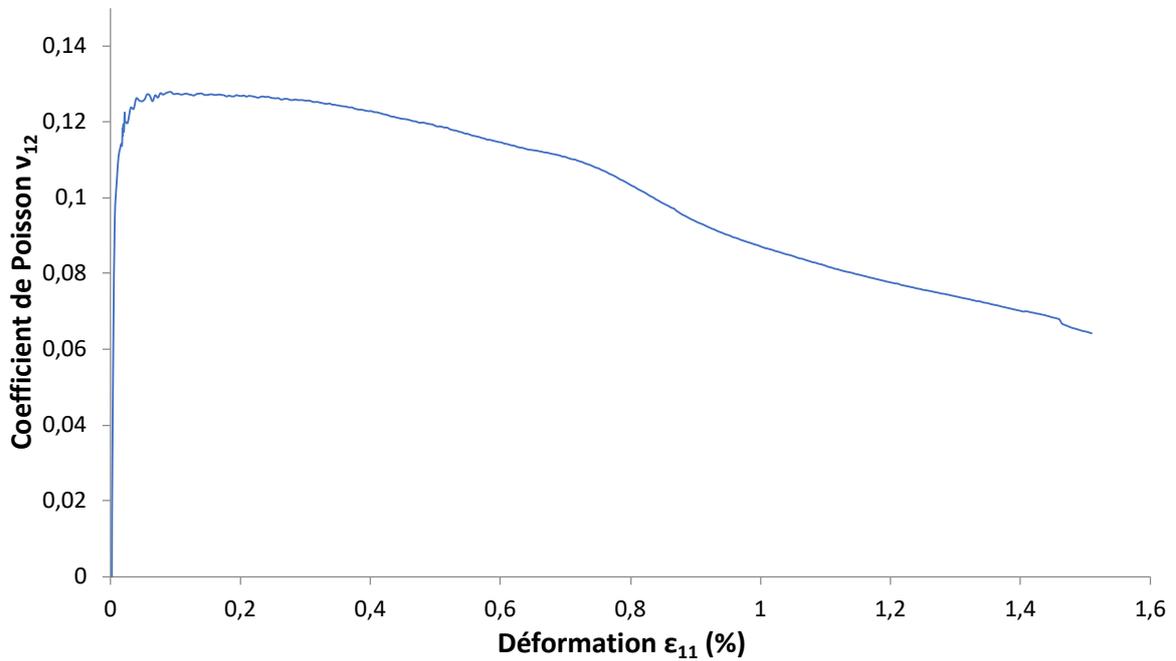


Figure IV-6 : Courbe nu11(epsilon11) issue des essais de cyclage sur le stratifié [0°]4

Tableau 16 : Caractéristiques mécaniques du stratifié [0°]4

$E_{11}^0$ (GPa)	$\sigma_{11}$ (MPa)	$\epsilon_{11}$ (%)	$\nu_{12}$
$13,87 \pm 0,47$	$122 \pm 1$	$1,37 \pm 0,21$	0,13

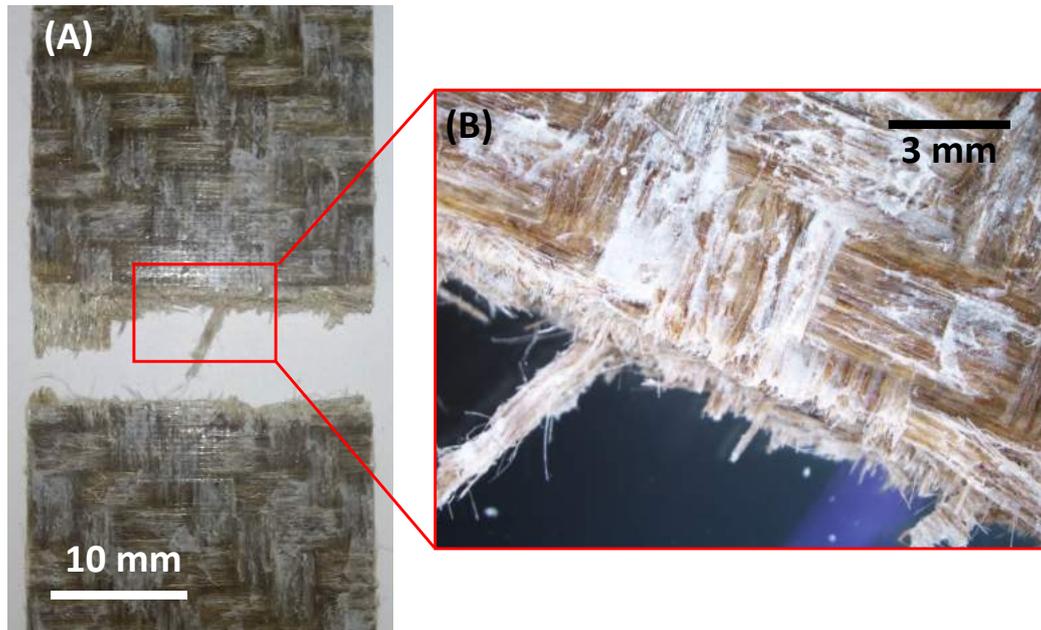


Figure IV-7 : Faciès de rupture des éprouvettes de traction  $[0^\circ]_4$ , (A) vue de face et (B) observé à la loupe binoculaire ( $\times 7,5$ )

### 1.2.2. Traction sur les stratifiés $[90^\circ]_4$

Les essais de traction sur les stratifiés  $[90^\circ]_4$  ont pour but de caractériser le comportement mécanique du composite dans le sens trame. Cet essai a permis de déterminer différentes grandeurs à savoir, le module d'Young  $E_{22}^0$ , la contrainte à la rupture  $\sigma_{22}^R$ , la déformation à rupture  $\varepsilon_{22}^R$  et le coefficient de Poisson  $\nu_{21}$ . Pour ces essais, la configuration des éprouvettes utilisées est présentée Figure IV-8. Ici, la direction de sollicitation ( $\vec{x}$ ) correspond au sens transversal des plis ( $\vec{2}$ ) (sens trame). Les équations utilisées pour le calcul du module et du coefficient de Poisson sont présentées ci-dessous. Le module  $E_{22}^0$  a été mesuré entre  $\sigma = 5$  et 15 MPa.

$$E_{22}^0 = \frac{\sigma_{22}}{\varepsilon_{22}} \quad \text{et} \quad \nu_{21} = -\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_{22}} = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y}$$

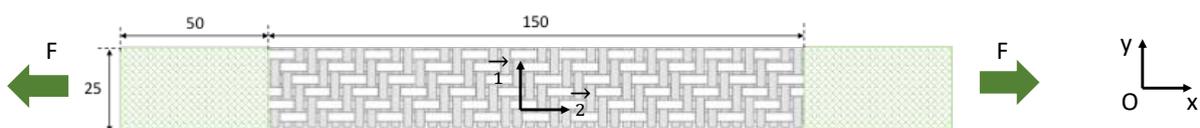


Figure IV-8 : Orientation et géométrie d'une éprouvette  $[90^\circ]_4$ .

Comme pour les essais à  $[0^\circ]_4$ , deux éprouvettes ont été testées dans cette configuration, mais cette fois uniquement en cyclage. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans la Figure IV-9 et sont très similaires à ceux obtenus dans la configuration  $[0^\circ]_4$  avec un comportement bilinéaire, un module  $E^0$ , une contrainte à la rupture  $\sigma^R$  et une déformation à la rupture  $\varepsilon^R$  relativement proches. Les valeurs obtenues pour ces essais sont reportées dans le Tableau 17. Dans ces conditions, il est possible de considérer le composite, mis en œuvre avec le tissu de lin, comme orthotrope pour un essai de traction. En conséquence pour la suite de l'étude, seule une des deux configurations sera étudiée pour la modélisation.

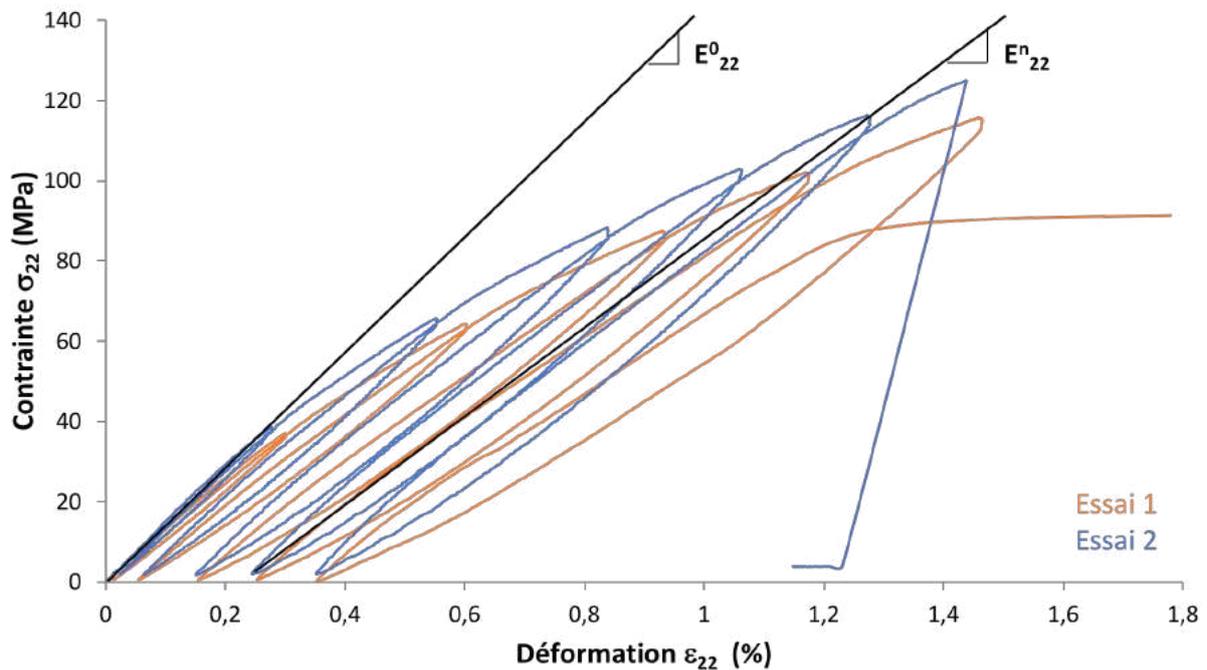


Figure IV-9 : Courbe  $\sigma_{22}(\varepsilon_{22})$  issue des essais de cyclage sur le stratifié  $[90^\circ]_4$

Ici aussi, on observe un endommagement assez important des éprouvettes avec un décalage des  $d$  et une diminution de la raideur.

Tableau 17 : Caractéristiques mécaniques du stratifié  $[90^\circ]_4$

$E^0_{22}$ (GPa)	$\sigma_{22}$ (MPa)	$\varepsilon_{22}$ (%)	$\nu_{21}$
$13,96 \pm 1,15$	$121 \pm 6$	$1,45 \pm 0,01$	0,10

### I.2.3. Traction sur les stratifiés $[\pm 45^\circ]_4$

Les essais de traction sur les stratifiés  $[\pm 45^\circ]_4$  ont pour but de caractériser le comportement mécanique du composite en cisaillement. Cet essai a permis de déterminer différentes grandeurs à savoir, le module d'Young  $G_{12}^0$ , la contrainte de cisaillement à la rupture  $\tau_{12}^R$ , la déformation à rupture  $\gamma_{12}^R$ . Pour ces essais, la configuration des éprouvettes utilisées est présentée Figure IV-10. Ici, la direction de sollicitation ( $\vec{x}$ ) est décalée de  $45^\circ$  par rapport sens longitudinal des plis ( $\vec{1}$ ). Les équations utilisées pour le calcul du module et du coefficient de Poisson sont présentées ci-dessous. Le module  $G_{12}^0$  a été mesuré entre  $\sigma = 5$  et  $15$  MPa.

$$\gamma_{12}^{+45^\circ} = \varepsilon_y - \varepsilon_x, \quad \gamma_{12}^{-45^\circ} = \varepsilon_x - \varepsilon_y, \quad \tau_{12}^R \cong \frac{\sigma_{xx}}{2}$$

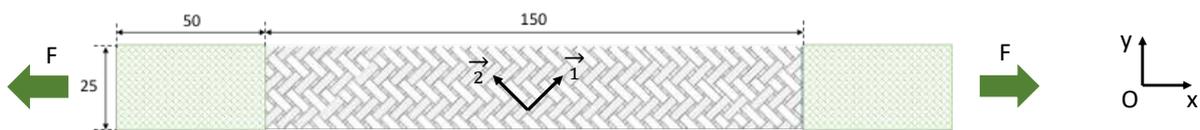


Figure IV-10 : Orientation et géométrie d'une éprouvette  $[\pm 45^\circ]_4$

Les résultats des essais menés en cyclage sur les deux éprouvettes à  $[\pm 45^\circ]_4$  sont présentés dans la Figure IV-11. Les courbes des deux essais sont relativement proches et mettent en évidence un important phénomène d'endommagement. Le caractère fortement non linéaire des courbes est le résultat d'une importante sollicitation de la matrice dans ces conditions.

Les caractéristiques mécaniques mesurées sont explicitées dans le Tableau 18. L'observation des faciès de rupture présentée dans la Figure IV-12 montre une rupture des fibres mais aussi un déchaussement caractéristique de ce type d'essais.

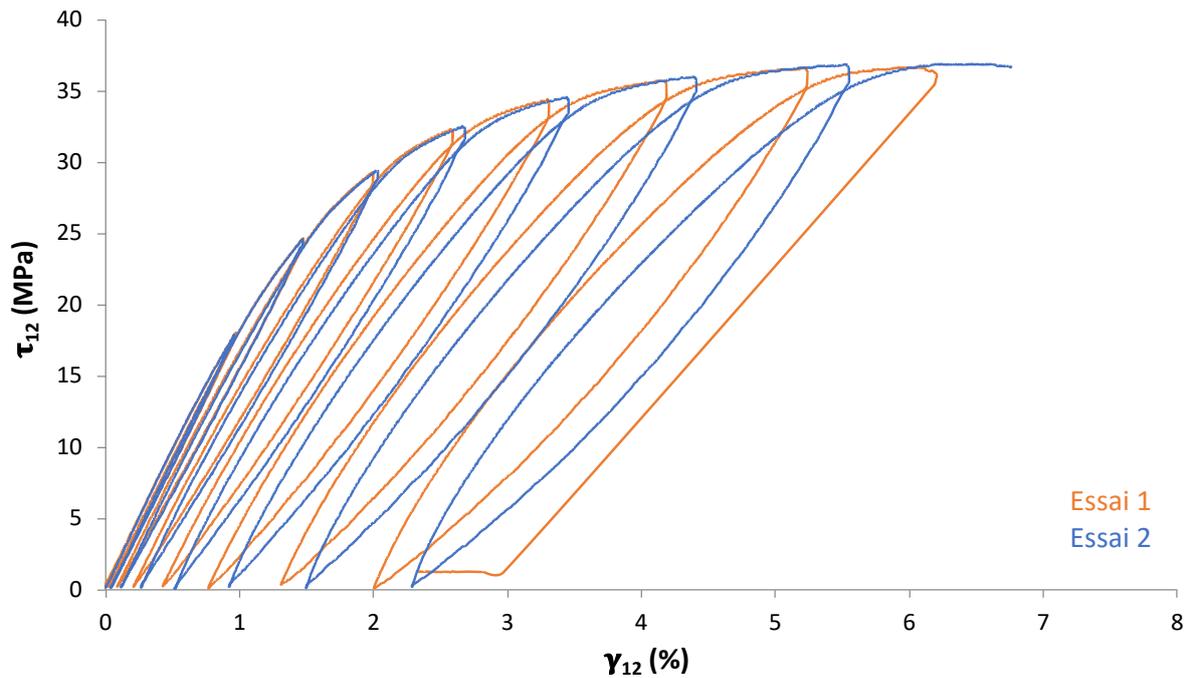


Figure IV-11 : Courbe  $\tau_{12}$  ( $\gamma_{12}$ ) issue des essais de cyclage sur le stratifié  $[\pm 45^\circ]_4$

Là encore, on observe un endommagement  $d_{12}$  important qui dépend essentiellement du cisaillement et de contrainte de traction provoque généralement l'apparition de microfissures à l'interface fibre/matrice entre la chaîne et la trame. La présence de ces fissures a pu être observée directement sur les éprouvettes par l'intermédiaire de craquelure apparues sur le mouchetis comme le montre la Figure IV-13.

Tableau 18 : Caractéristiques mécaniques du stratifié  $[\pm 45^\circ]_4$

$G_0$ (GPa)	$\tau_{12}$ (MPa)	$\gamma_{12}$ (%)
$2,05 \pm 0,16$	$36,46 \pm 0,31$	$6,48 \pm 0,39$

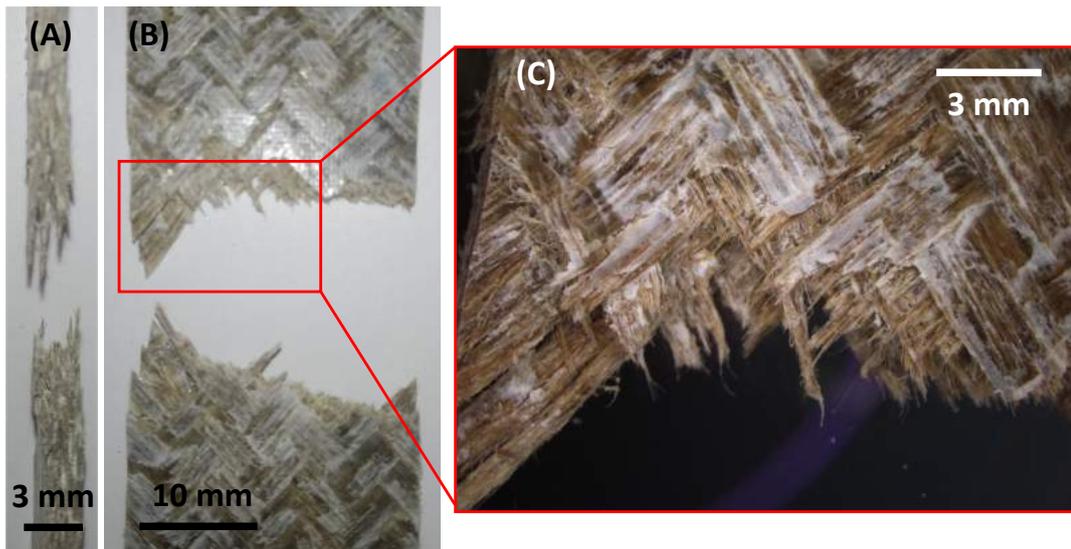


Figure IV-12 : Faciès de rupture des éprouvettes de traction  $[\pm 45^\circ]_4$ , (A) vue latérale, (B) vue de face et (C) observé à la loupe binoculaire (x 7,5)



Figure IV-13 : Observation de fissures sur le mouchetis d'une éprouvette sollicitée en traction

## II. Modélisation du comportement à l'échelle du pli

Une fois les essais expérimentaux réalisés, les résultats des analyses ont été utilisés pour modéliser le comportement à l'échelle du pli de notre composite. Les différentes étapes liées à la réalisation de ce modèle sont explicitées dans cette partie. Le comportement est modélisé en trois phase ; une phase orthotrope élastique, une phase endommageable avant rupture et une phase modélisant la rupture. Ces lois d'endommagement seront ensuite identifiées grâce aux résultats expérimentaux obtenus dans la partie précédente. Enfin, les résultats expérimentaux et les résultats numériques seront comparés afin de valider le modèle.

### II.1. Comportement élastique

Afin de décrire le comportement élastique de notre matériau la loi de Hooke peut être formulée de la manière suivante :

$$\vec{\sigma} = \bar{\bar{C}} : \vec{\epsilon}$$

Équation IV.1

Avec  $\bar{\bar{C}}$  étant une matrice 6x6 pour le cas en trois dimensions de la contrainte. Plusieurs notations peuvent être utilisée pour  $\vec{\sigma}$  :

$$\vec{\sigma} = \{\sigma_1 \ \sigma_2 \ \sigma_3 \ \sigma_4 \ \sigma_5 \ \sigma_6\}^T = \{\sigma_{11} \ \sigma_{22} \ \sigma_{33} \ \tau_{12} \ \tau_{13} \ \tau_{23}\}^T$$

Équation IV.2

Et de la même manière pour  $\vec{\epsilon}$  :

$$\vec{\epsilon} = \{\epsilon_1 \ \epsilon_2 \ \epsilon_3 \ \epsilon_4 \ \epsilon_5 \ \epsilon_6\}^T = \{\epsilon_{11} \ \epsilon_{22} \ \epsilon_{33} \ \gamma_{12} \ \gamma_{13} \ \gamma_{23}\}^T$$

Équation IV.3

Il est aussi important de rappeler que :

$$\epsilon_4 = \gamma_{12} = 2\epsilon_{12} \quad \epsilon_5 = \gamma_{13} = 2\epsilon_{13} \quad \epsilon_6 = \gamma_{23} = 2\epsilon_{23}$$

Équation IV.4

Étant donné que l'objectif est de modéliser l'endommagement et les non linéarités, il apparaît évident que la matrice finale ne sera pas constante et en conséquence, des changements dans

la loi de Hooke devront être introduits en multipliant les termes de la matrice constante  $\bar{\bar{C}}$  par des facteurs non constants, donnant ainsi la matrice  $\bar{\bar{C}}_D$  ou matrice de rigidité endommagée. Cela sera détaillé plus tard.

Les matériaux composites font partie des matériaux orthotropes dont les propriétés varient selon de trois axes orthogonaux. Il s'agit d'un sous-groupe des matériaux anisotrope, dans la mesure où leurs propriétés varient en fonction de la direction de mesure.

En se basant sur la structure d'un stratifié décrite en amont, le composite est assimilé à un matériau orthotrope avec trois axes perpendiculaires (même si des modifications interviendront plus tard) : un dans le sens chaîne, un dans le sens trame et un troisième perpendiculaire à ce plan correspondant à la direction d'empilement des plis et contenant la matrice époxy.

La matrice de rigidité non endommagée se présente sous la forme :

$$\bar{\bar{C}} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

Équation IV.5

Et dépendra uniquement des neuf constantes indépendantes suivantes :

$$E_1 \quad E_2 \quad E_3 \quad \nu_{12} \quad \nu_{13} \quad \nu_{23} \quad G_{12} \quad G_{13} \quad G_{23}$$

Équation IV.6

Il faut aussi rappeler que l'expression suivante est toujours vraie :

$$\frac{E_i}{\nu_{ij}} = \frac{E_j}{\nu_{ji}}$$

Équation IV.7

La forme des différents termes sera la suivante :

$$C_{11} = \frac{1 - \nu_{23}\nu_{32}}{E_2 E_3 \Delta}$$

$$C_{12} = \frac{\nu_{21} + \nu_{31}\nu_{23}}{E_2 E_3 \Delta} = \frac{\nu_{12} + \nu_{32}\nu_{13}}{E_1 E_3 \Delta}$$

$$C_{13} = \frac{\nu_{31} + \nu_{21}\nu_{32}}{E_2 E_3 \Delta} = \frac{\nu_{13} + \nu_{12}\nu_{13}}{E_1 E_2 \Delta}$$

$$\begin{aligned}
 C_{22} &= \frac{1 - \nu_{13}\nu_{31}}{E_1 E_3 \Delta} \\
 C_{23} &= \frac{\nu_{32} + \nu_{12}\nu_{31}}{E_1 E_3 \Delta} = \frac{\nu_{23} + \nu_{21}\nu_{13}}{E_1 E_2 \Delta} \\
 C_{33} &= \frac{1 - \nu_{12}\nu_{21}}{E_1 E_2 \Delta} \\
 C_{44} &= G_{12} \\
 C_{55} &= G_{13} \\
 C_{66} &= G_{23}
 \end{aligned}$$

Équation IV.8

Avec  $\Delta$  :

$$\Delta = \frac{1 - \nu_{12}\nu_{21} - \nu_{23}\nu_{32} - \nu_{31}\nu_{13} - 2\nu_{21}\nu_{32}\nu_{13}}{E_1 E_2 E_3}$$

Équation IV.9

1. La rigidité dans la direction chaîne et la direction trame sont quasi-identiques, permettant l'approximation suivante :

$$E_1 = E_2$$

D'après l'Équation IV.7, le coefficient de Poisson donnera :

$$\nu_{12} = \nu_{21}$$

2. Les modules de cisaillement dans le plan 23 et 13 seront considéré identique dans la mesure où ils ne diffèrent que très peu l'un de l'autre.

$$G_{13} = G_{23}$$

Cas en 2D

Dans le cas de la contrainte dans le plan, pour une coque, les vecteurs de contraintes et de déformation seront :

$$\vec{\sigma} = \{\sigma_{11} \ \sigma_{22} \ \tau_{12}\}^T$$

Équation IV.10

$$\vec{\epsilon} = \{\epsilon_{11} \ \epsilon_{22} \ \gamma_{12}\}^T$$

Équation IV.11

Le système reste donc comme dans l'Équation IV.1 :

$$\vec{\sigma} = \bar{\bar{C}} : \vec{\epsilon}$$

Afin d'obtenir une matrice de rigidité qui puisse rendre compte des vecteurs de contraintes et de déformation, il sera nécessaire de réaliser une condensation de la matrice de rigidité précédemment calculée pour le cas 3D.

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & 0 \\ H_{21} & H_{22} & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix}$$

Équation IV.12

Avec :

$$\begin{aligned} H_{11} &= C_{11} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \\ H_{22} &= C_{22} - \frac{C_{23}^2}{C_{33}} \\ H_{12} &= C_{12} - \frac{C_{13}C_{23}}{C_{33}} \\ H_{33} &= C_{44} \end{aligned}$$

Équation IV.13

Avec  $C_{11}$   $C_{12}$   $C_{22}$   $C_{13}$   $C_{23}$   $C_{44}$  identiques au cas 3D.

Enfin, le Tableau 19 présente les valeurs des différents paramètres élastiques utilisés.

Tableau 19 : Propriétés des composites mis en œuvre avec les fibres de lin et la matrice commerciale

Propriété	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$G_{12}$	$G_{13}$	$G_{23}$	$\nu_{12}$	$\nu_{13}$	$\nu_{23}$
Valeur	17500 MPa	17500 MPa	8000 MPa	1900 MPa	1500 MPa	1500 MPa	0,06	0,06	0,06

Ces valeurs ont été obtenues grâce à différents essais mécaniques pour différentes directions de sollicitation. Cependant, les résultats d'essais montrent un comportement sens chaîne, sens trame et en cisaillement plan fortement non linéaire. Un modèle d'endommagement est présenté dans le paragraphe suivant pour prendre en compte ces non linéarités

## II.2. Modèle d'endommagement

Afin de modéliser correctement le comportement mécanique des composites à base de fibres de lin et plus particulièrement leur comportement non linéaire, il est nécessaire d'introduire une modélisation correcte de l'endommagement.

Cette partie a pour objectif de décrire les différentes théories qui ont été adaptées pour la modélisation de l'endommagement, les différents types d'endommagement qui ont été considérés et les éléments nécessaires pour leur application.

Le code de calcul par éléments finis ABAQUS a été choisi pour ces fonctionnalités permettant d'introduire des sous-routines (en langage FORTRAN) afin de modifier les propriétés et le comportement des matériaux. Dans cette optique, une routine UMAT (calcul non linéaire statique) et VUMAT (calcul non linéaire en dynamique explicite) ont été choisies respectivement pour mener l'analyse statique et les essais dynamiques.

### II.2.1. Types d'endommagement

Pour l'analyse statique, trois types d'endommagement ont été pris en compte, à savoir l'endommagement diffus, l'endommagement à la rupture et régularisation visqueuse.

L'analyse des essais mécaniques a permis de décrire le comportement mécanique dans la zone d'endommagement (endommagement diffus) et dans la zone de rupture (endommagement à la rupture) présentés dans la Figure IV-14.

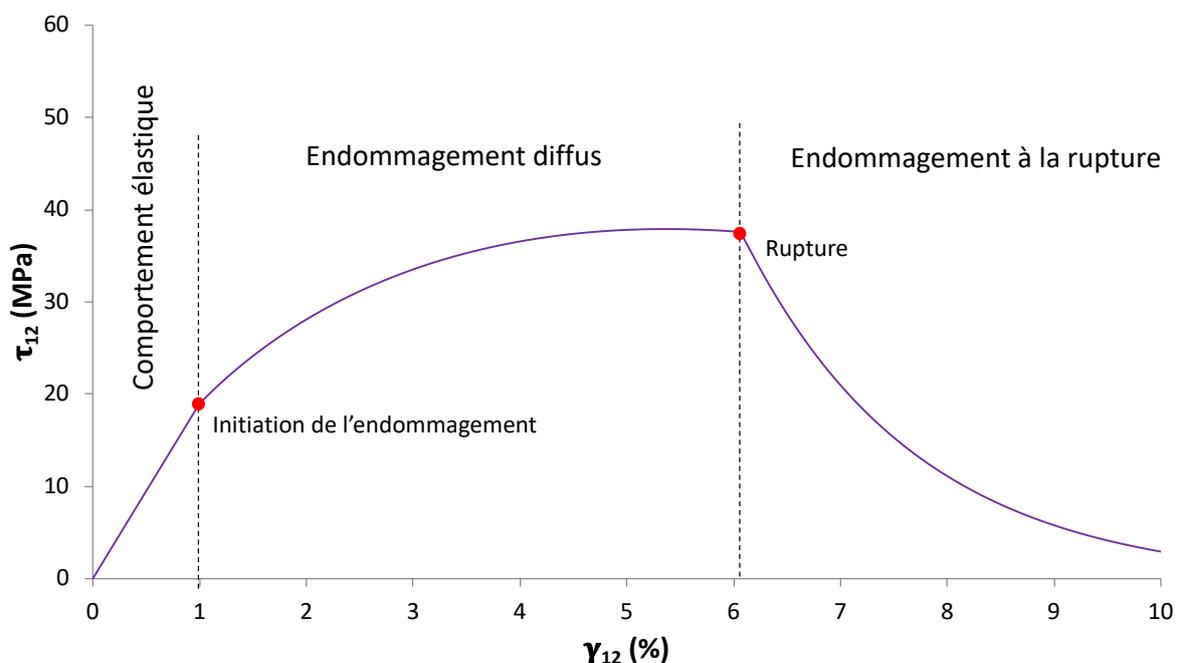


Figure IV-14 : Présentation du comportement mécanique et des zones d'endommagement du composite

### *II.2.1.a. Endommagement diffus*

L'endommagement diffus est un mode d'endommagement qui détériore la matrice de rigidité durant la phase de sollicitation, créant de ce fait les non linéarités présentes dans la courbe contrainte-déformation caractéristique des fibres de lin. Bien qu'aucun matériau n'ait réellement une rigidité constante durant la phase de sollicitation étant donné que tous les matériaux contiennent de petites imperfections qui détériorent la matrice de rigidité, les détériorations induites par les fibres de lin sont beaucoup plus importantes que dans le cas d'un métal par exemple. Il sera montré plus tard que la forme des courbes durant la phase de sollicitations pourra être approché par une fonction logarithmique.

L'endommagement diffus est le premier à survenir au sein du pli en dégradant la matrice, induisant ainsi le comportement non linéaire durant la phase de sollicitation. La diminution de la rigidité est due à la présence de nœuds dans les fibres de lin. Cependant, cet endommagement n'apparaît pas dès le début. Dans le modèle, une série de conditions doit être satisfaite pour que ce mode d'endommagement soit activé. Le modèle d'endommagement qui a été utilisé pour la programmation de la routine est basé sur le modèle de Ladeveze-LeDantec <sup>109</sup>.

Dans un premier temps, afin de comprendre le mode d'action de ce mode d'endommagement, des essais expérimentaux ont été menés en laboratoire et ont été décrit précédemment. L'analyse des courbes a montré qu'après une brève phase linéaire intervenait une zone non linéaire où la pente diminuait progressivement traduisant une diminution de la rigidité. Ce phénomène peut être modélisé par l'endommagement «  $d$  » qui affectera le terme de rigidité dans cette direction sous la forme  $\sigma = E(1 - d)\epsilon$ . Cette zone d'endommagement «  $d$  » peut alors être approchée par une fonction logarithmique qui dépendra de l'énergie élastique et de certaines constantes permettant d'approcher la courbe expérimentale.

Premièrement, il faut remarquer les essais ont été menés jusqu'à la rupture des éprouvettes, intervenant vers 1,5% de déformation dans les sens chaîne et trame ( $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 0,015$ ) et 6% pour la déformation en cisaillement dans le plan 12 ( $\gamma_{12} = 0,06$ ).

Deuxièmement, la rigidité non endommagée peut être calculée dans la première phase linéaire avant l'initiation de l'endommagement diffus et correspondant aux modules calculés dans la partie expérimentale. Les valeurs de rigidité alors obtenus dans les sens chaîne et trame avoisinaient 13 GPa. Cependant, dans un second temps d'autres essais ont été effectués sur des éprouvettes mises en œuvre avec une pression (10 bars au lieu de 5 bars) plus importante permettant d'obtenir un module de 17,5 GPa. Et c'est cette dernière valeur qui a été utilisée pour la modélisation.

La description de la modélisation de l'endommagement s'appuiera sur la courbe contrainte-déformation obtenue pour les éprouvettes mises en œuvre dans la configuration  $[\pm 45^\circ]_4$  présentée dans la Figure IV-15. Lors de l'essai, la charge a été appliquée 8 fois, en augmentant à chaque fois. De ce fait, 8 points maximums et 8 points minimums (correspondants aux points de reprise de charge) peuvent être observés.

La modélisation a été effectuée dans deux cas, à savoir le cas élastique donc sans plasticité et le cas prenant en compte la plasticité.

Dans le cas élastique, le modèle a été inspiré du modèle de P.Ladeveze & E. LeDantec <sup>109</sup>. L'endommagement peut être modélisé au travers du terme  $d$  qui influencera la matrice de rigidité de la manière suivante :

$$E_d = E(1 - d)$$

Énergie élastique est donnée par :

$$Y = \frac{1}{2} E \epsilon^2$$

Et la contrainte par :

$$\sigma = E_0(1 - d)\epsilon$$

Cependant  $Y$  peut aussi s'exprimer par :

$$Y = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E_0(1 - d)^2}$$

Et l'endommagement par :

$$d = 1 - \frac{E_i}{E_0}$$

Avec  $E$  la rigidité dans cette direction. Les différents modules de rigidité  $E_i$  dans la direction de sollicitation sont calculés de la manière suivante.

$$E_i = \frac{\sigma_{maximum_i}}{\epsilon_{reprise_i}}$$

Le calcul des modules  $E_i$ , dans le cas élastique sans plasticité et dans le cas avec plasticité est illustré dans la Figure IV-15.

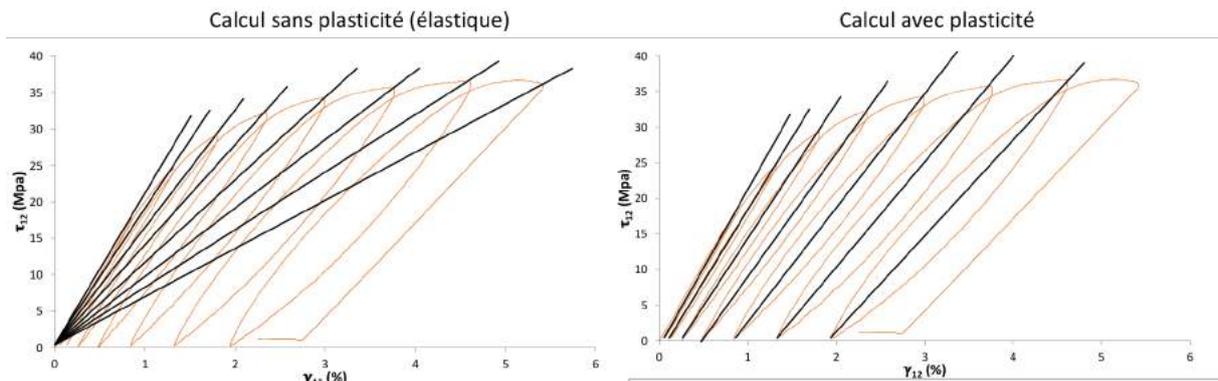


Figure IV-15 : Schématisation du calcul des modules  $E_i$  dans le cas sans plasticité et avec plasticité.

Ces valeurs de modules ont alors permis de calculer l'endommagement.

#### *Résultats de l'identification pour les essais dans le sens chaîne/trame*

La même analyse a été menée pour le cas  $0^\circ/90^\circ$  dont les résultats sont présentés dans le Tableau 20.

Tableau 20: Valeurs des coefficients 0/90

	#	Module (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon_T$	$\varepsilon_p$	$d$	$p$	$Y$
Sans plasticité	0	13147						
	1	12327	37,0	0,300	0,015	0,062	0,014	0,243
	2	10577	64,2	0,607	0,056	0,195	0,045	0,492
	3	9428	87,4	0,927	0,155	0,283	0,111	0,752
	4	8726	102,1	1,170	0,254	0,336	0,168	0,949
	5	7932	115,7	1,459	0,358	0,397	0,216	1,183
Avec plasticité	0	13147						
	1	12951	37,0	0,300	0,015	0,015	0,014	0,231
	2	11976	66,0	0,607	0,056	0,089	0,051	0,447
	3	11308	87,3	0,927	0,155	0,140	0,133	0,626
	4	11144	102,1	1,170	0,254	0,152	0,215	0,743
	5	10515	115,7	1,459	0,358	0,200	0,287	0,892

L'évolution de l'endommagement  $d_2$  en fonction du taux d'énergie élastique ( $Y$ ) est représentée sur la Figure IV-16. L'évolution de l'endommagement a été mesurée sans plasticité et avec plasticité et a pu être interpolée respectivement par une fonction logarithmique et une fonction affine. La courbe  $R + R0(p)$  interpolée par une fonction de type  $K.p^y$  est également représentée sur la Figure IV-17.

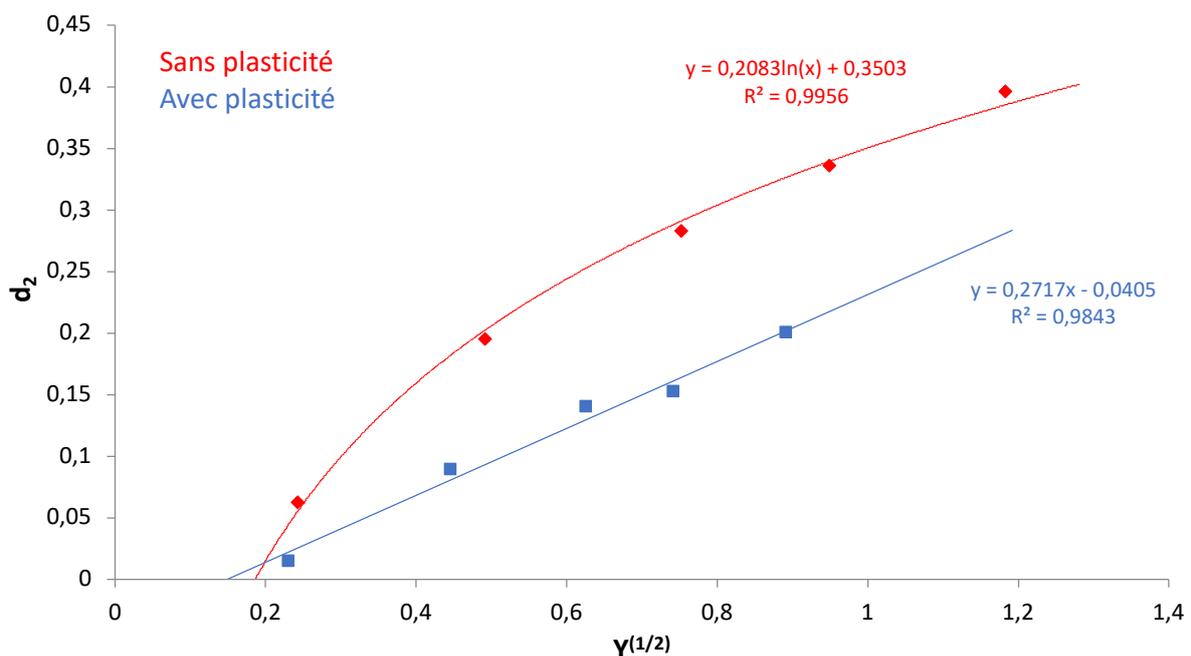


Figure IV-16 : Courbes  $d(Y)$  sans plasticité (rouge) et avec plasticité (bleu) déterminées à partir des essais de cyclage sur le stratifié  $[90^{\circ}]_4$

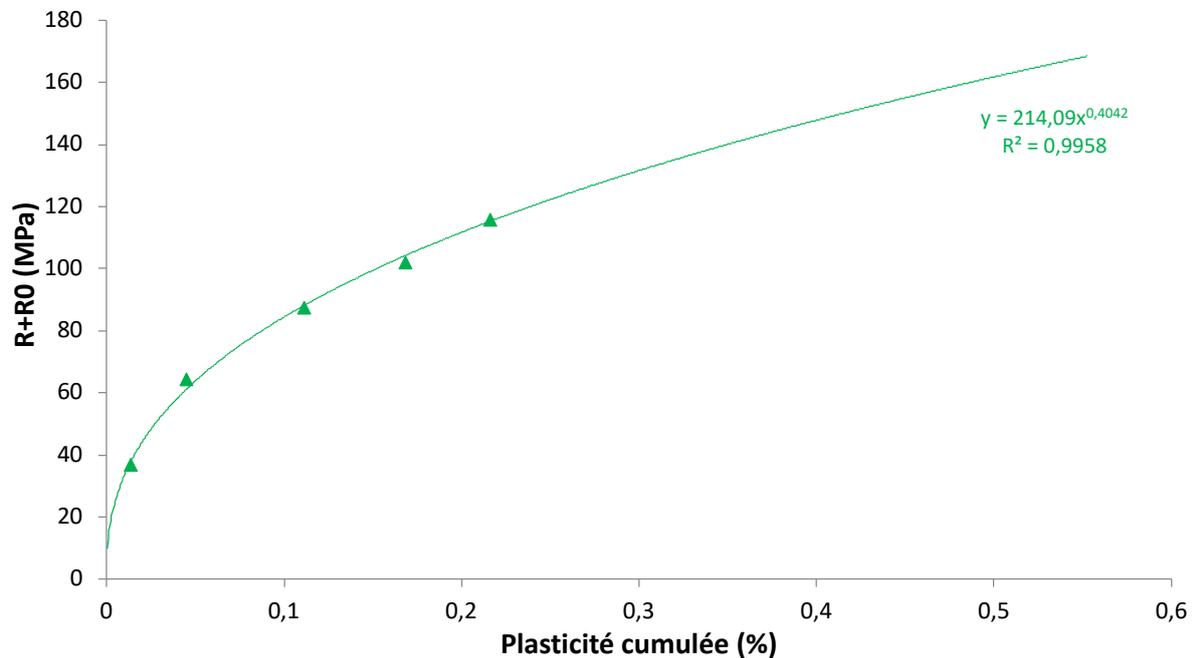


Figure IV-17 : Courbe  $R + R0 (p)$  (vert) déterminée à partir des essais de cyclage sur le stratifié  $[90^{\circ}]_4$

#### Résultats de l'identification pour les essais à $[\pm 45^{\circ}]_4$

L'ensemble des valeurs calculées utilisées pour l'identification de la loi d'endommagement sont présentées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Présentation des paramètres de la loi d'endommagement

	#	Module (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon_T$	$\varepsilon_p$	$d$	$p$	$Y$
Sans plasticité	0	1905						
	1	1845	17,9	0,970	0,024	0,031	0,023	0,299
	2	1642	24,3	1,480	0,091	0,138	0,078	0,457
	3	1480	29,3	1,980	0,207	0,223	0,161	0,611
	4	1263	32,2	2,550	0,426	0,337	0,282	0,787
	5	1044	34,4	3,290	0,768	0,452	0,421	1,015
	6	860	35,5	4,130	1,320	0,549	0,596	1,275
	7	707	36,6	5,180	2,020	0,629	0,749	1,599
Avec plasticité	0	1905						
	1	1892	17,9	0,970	0,024	0,007	0,024	0,292
	2	1749	24,3	1,480	0,091	0,082	0,084	0,429
	3	1653	29,3	1,980	0,207	0,132	0,180	0,547
	4	1516	32,2	2,550	0,426	0,204	0,339	0,655
	5	1362	34,4	3,290	0,768	0,285	0,549	0,778
	6	1263	35,5	4,130	1,320	0,337	0,875	0,867
	7	1158	36,6	5,180	2,020	0,392	1,228	0,975

L'évolution de l'endommagement  $d_2$  en fonction du taux d'énergie élastique ( $Y$ ) est représentée sur la Figure IV-18. L'évolution de l'endommagement a été mesurée sans plasticité et avec plasticité et a pu être interpolée respectivement par une fonction logarithmique et une fonction affine. La courbe  $R + R0(p)$  interpolée par une fonction de type  $K.p^n$  est également représentée sur la Figure IV-19.

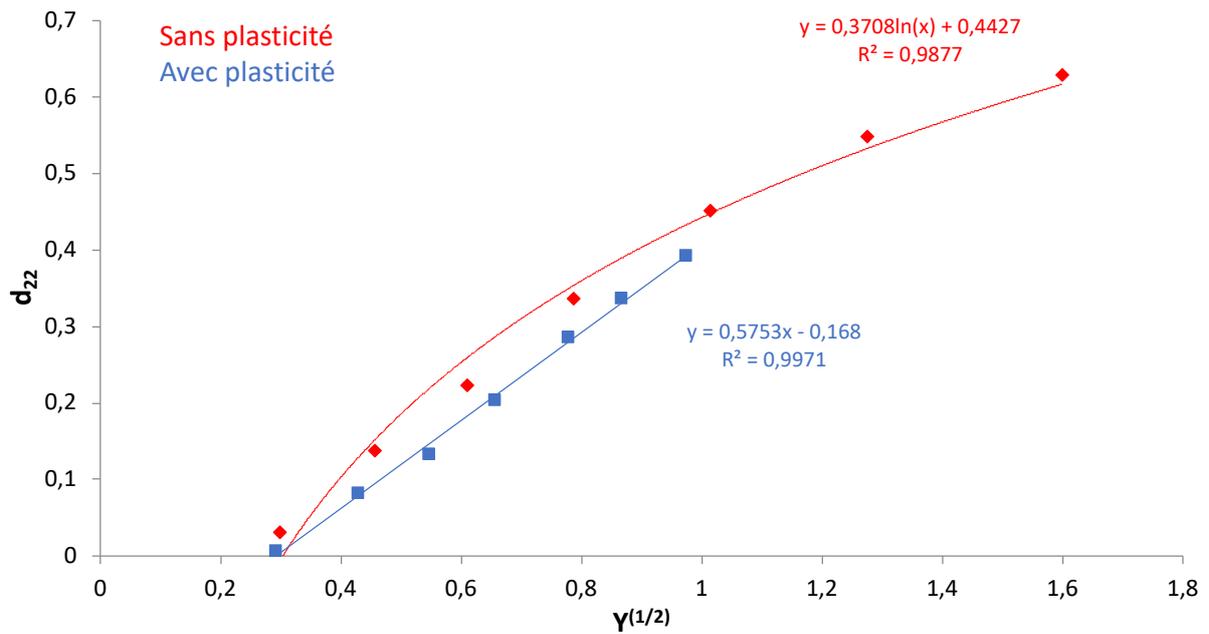


Figure IV-18 : Courbes  $d(Y)$  sans plasticité (rouge) et avec plasticité (bleu) déterminées à partir des essais de cyclage sur le stratifié  $[\pm 45^\circ]_4$

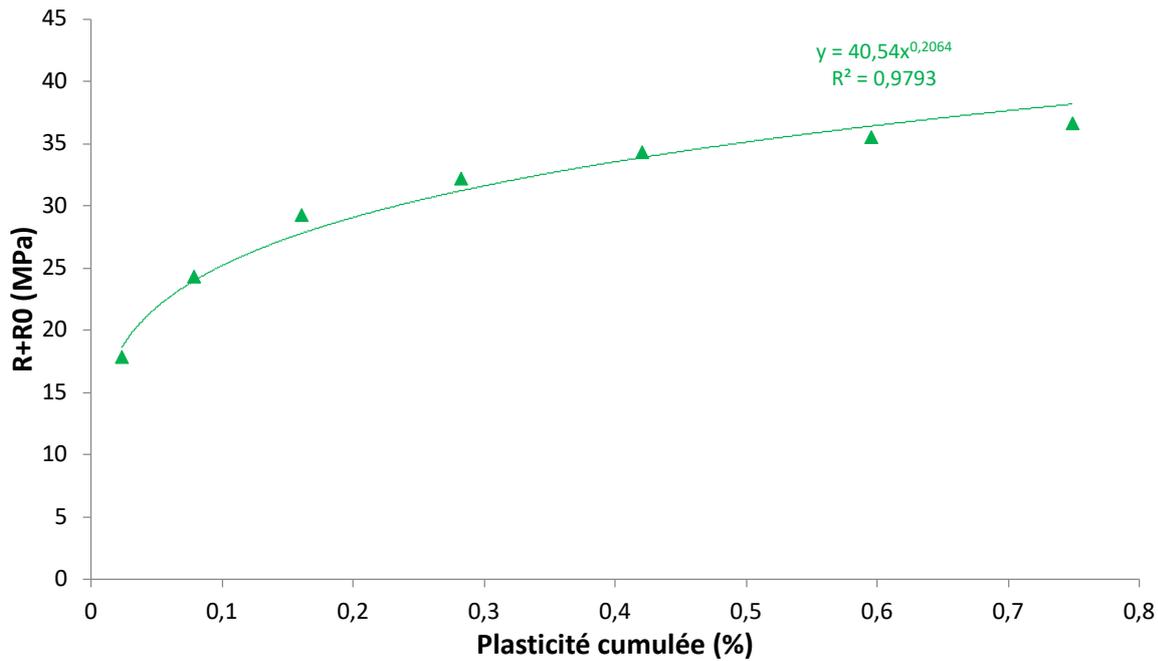


Figure IV-19 : Courbe  $R + R_0(p)$  déterminée à partir des essais de cyclage sur le stratifié  $[\pm 45^\circ]_4$

Cette évolution de l'endommagement est valide tant que la déformation est comprise entre un minimum et un maximum. La valeur minimale de déformation peut être obtenue par l'énergie élastique lorsque l'endommagement est égal à zéro alors que la valeur maximale peut être obtenue au point de rupture observé lors de l'essai, c'est-à-dire lorsque l'endommagement à la rupture est initié.

L'activation de l'endommagement est basée sur un seuil pour la valeur d'endommagement. Si l'une de relation suivante est satisfaite, l'endommagement sera initié dans la direction associée :

$$\begin{aligned}
 FD_1 &= \text{fibrefailuredirection1} \\
 &= \frac{1}{2} \varepsilon_1^2 C(1,1) > FD_{01} \\
 FD_2 &= \text{fibrefailuredirection2} \\
 &= \frac{1}{2} \varepsilon_2^2 C(2,2) > FD_{02} \\
 FD_3 &= \text{matricfailureinshear} \\
 &= \frac{1}{2} \varepsilon_4^2 C(4,4) > FD_{03}
 \end{aligned}$$

$FD_{01}$ ,  $FD_{02}$  et  $FD_{03}$  peuvent être associées aux valeurs minimales d'énergies de déformation au-delà desquelles l'endommagement diffus commence à agir. Ces seuils minimums ont été obtenus par l'interpolation de la fonction logarithmique.

Ensuite, l'endommagement est calculé (si la valeur seuil est atteinte dans cette direction) de la manière suivante :

$$\begin{aligned} D_{d1} &= c_0 + c_1 * \ln(\sqrt{FD_1}) \\ D_{d2} &= c_2 + c_3 * \ln(\sqrt{FD_2}) \\ D_{d3} &= c_4 + c_5 * \ln(\sqrt{FD_3}) \end{aligned}$$

Comme évoqué précédemment,  $c_0, c_1, c_2, c_3, c_4$  et  $c_5$  sont des constantes d'ajustement dont la valeur dépend des unités étudiées et qui variera entre l'analyse statique et dynamique.

En considérant uniquement l'endommagement diffus, la matrice  $\bar{\bar{C}}_D$  devient :

$$C_{\bar{\bar{D}}} = \begin{bmatrix} (1 - D_{d1})C_{11} & (1 - D_{d2})C_{12} & (1 - D_{d2})C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & (1 - D_{d2})C_{22} & (1 - D_{d2})C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (1 - D_{d3})C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

Il est nécessaire de formuler deux remarques au regard du comportement de l'endommagement diffus. Tout d'abord, l'endommagement diffus possède une « mémoire », c'est-à-dire que même si ça la déformation diminue, l'endommagement lui ne diminue pas et par conséquent, la rigidité perdue dans une direction l'est de manière irréversible. Ensuite, lorsque la déformation atteint le point d'initiation de la rupture, l'endommagement diffus n'augmente plus malgré l'augmentation de la déformation.

### *II.2.1.b. Endommagement après rupture*

Dans ce paragraphe une variable d'endommagement est introduite pour modéliser le comportement adoucissant du matériau, simulant ainsi la rupture. Le modèle utilisé est basé sur celui implémenté par Linde et al. <sup>110</sup>. Les auteurs considèrent que le matériau est endommagé par deux variables, à savoir l'endommagement dans la fibre et l'endommagement dans la matrice. Dans notre cas, le modèle a été adapté de manière à utiliser trois types d'endommagement, dans la direction chaîne, dans la direction trame et un pour la rupture de la matrice en cisaillement. Les critères d'initiation de la rupture sont donnés par les équations suivantes.

$$\begin{aligned}
 FF_1 &= \text{fibrefailuredirection1} \\
 &= \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2}{\tilde{\varepsilon}_{T1}\tilde{\varepsilon}_{C1}} + \frac{\varepsilon_1(\tilde{\varepsilon}_{C1} - \tilde{\varepsilon}_{T1})}{\tilde{\varepsilon}_{T1}\tilde{\varepsilon}_{C1}}} > 1 \\
 FF_2 &= \text{fibrefailuredirection2} \\
 &= \sqrt{\frac{\varepsilon_2^2}{\tilde{\varepsilon}_{T2}\tilde{\varepsilon}_{C2}} + \frac{\varepsilon_2(\tilde{\varepsilon}_{C2} - \tilde{\varepsilon}_{T2})}{\tilde{\varepsilon}_{T2}\tilde{\varepsilon}_{C2}}} > 1 \\
 FF_3 &= \text{matricfailureinshear} \\
 &= \frac{\gamma}{\tilde{\gamma}} > 1
 \end{aligned}$$

Avec  $\tilde{\varepsilon}_{T1}$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{C1}$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{T2}$ ,  $\tilde{\varepsilon}_{C2}$  et  $\tilde{\gamma}$ , les déformations à rupture sens chaîne, trame et en cisaillement plan respectivement. Les indices « T » et « C » indiquent les valeurs en traction et compression respectivement. Alors que les critères pour le sens chaîne et le sens trame restent conformes au modèle de Linde et al. celui utilisé pour l'initiation de la rupture en cisaillement est simplement un critère en déformation maximale. Lorsque les critères de rupture sont supérieurs ou égal à 1, les variables d'endommagement sont alors calculées par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 D_{f1} &= 1 - \frac{e^{\frac{(1-FF_1)C(1,1)\tilde{\varepsilon}_{T1}^2 CELENT}{G_{fib}}}}{FF_1} \\
 D_{f2} &= 1 - \frac{e^{\frac{(1-FF_2)C(2,2)\tilde{\varepsilon}_{T2}^2 CELENT}{G_{fib}}}}{FF_2} \\
 D_{f3} &= 1 - \frac{e^{\frac{(1-FF_3)C(4,4)\tilde{\varepsilon}_{T2}^2 CELENT}{G_{mat}}}}{FF_3}
 \end{aligned}$$

Une forme exponentielle est utilisée pour représenter la chute de la courbe après la rupture (Figure IV-14).

Il est nécessaire de détailler deux grandeurs apparaissant dans l'évolution de l'endommagement :

- Le taux d'énergie libérée  $G$  représente l'énergie libérée lorsqu'une fissure se propage. Cette grandeur sera expliquée dans un paragraphe suivant où des essais seront présentés pour déterminer sa valeur. Le matériau composite étudié possédant des propriétés orthotropes, la grandeur  $G$  n'est pas la même dans toutes les directions. Il y aura donc une valeur pour les fibres dans le sens chaîne et le sens trame  $G_{fib}$  et une valeur pour la matrice en cisaillement  $G_{mat}$ . Les valeurs utilisées sont présentées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Valeurs utilisées pour les taux d'énergie libérée <sup>110</sup>

Grandeur	Valeur (N/mm)
$G_{fib}$	10
$G_{mat}$	0,5

- Le paramètre « *CELENT* » représente, quant à lui, la longueur caractéristique de chaque élément dans le modèle numérique. Dans le cas idéal, en accord avec la théorie de la mécanique de la rupture, cette longueur doit correspondre à la longueur de l'élément perpendiculaire à la direction des fibres et à la direction d'empilement. Cependant ABAQUS utilise une longueur par défaut qui ne correspond pas et qui est la racine cubique d'un volume pour un élément 3D ou la racine carrée d'une surface pour un élément 2D.

Afin d'obtenir un *CELENT* correct par ABAQUS, la meilleure stratégie reste de mailler l'ensemble du modèle avec des éléments cubiques parfaits, dont la racine cubique est égale à chacun des coté. Cependant, il est assez rare de pouvoir mettre en œuvre cette méthode dans la mesure où l'ensemble des parties ne sont pas modélisées avec la même densité de maillage et utiliser un maillage dense pour l'ensemble du modèle augmenterait considérablement les temps de calcul sans gain de précision.

En résumé, une petite partie de code a été programmée pour obtenir un *CELENT* plus réaliste que celui donné par ABAQUS. Pour cela, la valeur de *CELENT* a été calculée à l'aide d'un algorithme utilisant les coordonnées des nœuds des éléments.

Dans les cas où l'endommagement se propagerait dans toutes les directions et en considérant seulement l'endommagement à la rupture, la matrice de rigidité endommagée devient alors :

$$C_{\bar{D}} = \begin{bmatrix} (1 - D_{f1})C_{11} & (1 - D_{f1})(1 - D_{f2})C_{12} & (1 - D_{f1})C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & (1 - D_{f2})C_{22} & (1 - D_{f3})C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (1 - D_{f1})(1 - D_{f2})(1 - D_{f3})C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

### II.2.1.c. Régularisation Visqueuse

La régularisation visqueuse est une procédure utilisée pour la stabilisation des simulations numériques basée sur un amortissement artificiel <sup>111</sup>. L'analyse par éléments finis, comme toute procédure numérique, peut présenter des problèmes de convergence dans la résolution, surtout pour des comportements fortement non linéaires. Bien souvent, les problèmes de convergence

dans une analyse structurale proviennent de variations soudaines de la rigidité, comme cela se produit lorsque l'on observe un changement important de la pente sur la courbe contrainte-déformation, ce qui est le cas lors de la modélisation de la rupture.

Un exemple particulier est donné pour la modélisation du délaminage par une loi cohésive bilinéaire. Ce type de loi est similaire à celle utilisée dans notre routine pour la modélisation de l'endommagement à la rupture et peut être utilisée pour illustrer le fonctionnement de la régularisation visqueuse. Avec cette loi, si l'on représentait la traction de l'interface en fonction de la séparation de l'interface, la pente initiale représenterait le comportement linéaire élastique de l'interface. Lorsque le pic en traction est atteint pour une certaine séparation, l'endommagement est initié et la réponse en traction-séparation est représentée par une pente descendante. Cette courbe est présentée sur la Figure IV-20.

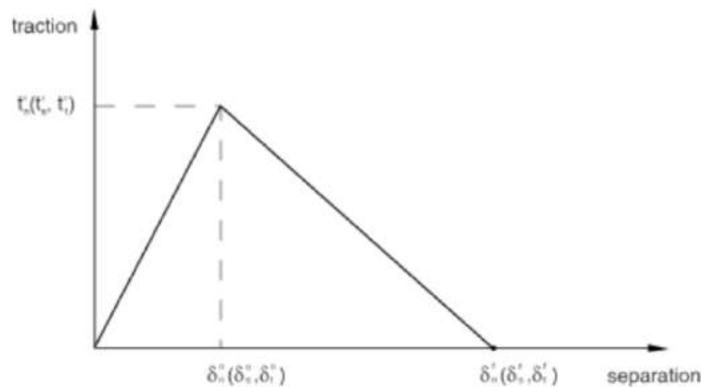


Figure IV-20 : Courbe contrainte-déformation avec une loi cohésive

Cet adoucissement de la pente peut finalement conduire à une séparation maximale, à partir de laquelle l'interface est rompue et peut s'ouvrir librement. La loi cohésive bilinéaire utilise le paramètre d'endommagement  $d$  pour définir l'état actuel de l'interface <sup>112</sup>. Lors de l'initiation de l'endommagement, ce dernier est nul et au fur et à mesure que la séparation augmente, l'endommagement augmente jusqu'à atteindre la valeur de rupture. En tout point l'adoucissement de la courbe, la rigidité réduite de l'interface endommagée est égale à  $(1-d)K$ , où  $K$  est la rigidité élastique non endommagée. Même si le modèle cohésif bilinéaire peut être un outil utile pour la modélisation de la délamination, le changement soudain de rigidité au niveau du pic ainsi que le changement de pente induit entraînent des problèmes de convergence. C'est là que régularisation visqueuse permet de fournir une forme de stabilité à la solution numérique. En régularisation visqueuse, la loi de traction-séparation permet aux contraintes de dépasser les limites fixées par la loi. Ceci implique que la matrice de rigidité tangente du matériau peut être positive pour des incréments de temps suffisamment courts.

La valeur de l'endommagement visqueux  $d_v$  peut être calculée à partir de l'endommagement actuel  $d$  ; le paramètre de viscosité et l'échelle de temps utilisée dans l'analyse  $d_t$ . La valeur de l'endommagement visqueux est ensuite substituée par une valeur d'endommagement normale pour calculer les nouvelles tractions, et est aussi utilisée pour mettre à jour la matrice de rigidité tangente. Avec une petite valeur du paramètre de viscosité  $\eta$ , le taux de convergence est amélioré sans compromis sur la qualité et la validité des résultats. De plus, l'énergie de dissipation visqueuse est aussi disponible comme une quantité permettant de comparer l'énergie de déformation et ainsi vérifier que la procédure d'amortissement n'ajoute pas de rigidité artificielle au système.

### II.2.1.d. Matrice de raideur finale

Il est possible d'écrire la matrice de rigidité finale  $C_{\bar{D}}$  en prenant en compte les différents types d'endommagement à savoir l'endommagement diffus et l'endommagement à la rupture dans les trois directions.

$$C_{\bar{D}} = \begin{bmatrix} (1-D_{f1})(1-D_{d1})C_{11} & (1-D_{f1})(1-D_{f2})(1-D_{d2})C_{12} & (1-D_{f1})(1-D_{d2})C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & (1-D_{f2})(1-D_{d2})C_{22} & (1-D_{f3})(1-D_{d2})C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (1-D_{f1})(1-D_{f2})(1-D_{f3})(1-D_{d3})C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

Les valeurs requises pour le calcul de  $C_d$  et pour sa Jacobienne (nécessaire à l'algorithme de calcul de NEWTON-RAPHSON), sont les trois rigidité  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ , les trois modules de cisaillement  $G_{12}$ ,  $G_{13}$  et  $G_{23}$  les trois coefficients de Poisson  $\nu_{12}$ ,  $\nu_{13}$  et  $\nu_{23}$ . Ces valeurs ont été présentées dans le Tableau 19. Les valeurs de taux d'énergie libérée pour la fibre et la matrice sont aussi nécessaires et sont présentées dans le Tableau 22. Ensuite les valeurs de déformation à la rupture sont aussi nécessaires  $\tilde{\epsilon}_{T1}$ ,  $\tilde{\epsilon}_{C1}$ ,  $\tilde{\epsilon}_{T2}$ ,  $\tilde{\epsilon}_{C2}$  et  $\tilde{\gamma}$  et sont présentées dans le Tableau 23. Ces valeurs ont été déterminées par essais. Enfin, la valeur du paramètre de viscosité  $\eta$ , utilisée pour la régularisation visqueuse a été fixée à  $\eta=0,001$ .

Tous ces paramètres sont directement introduits dans ABAQUS, dans la définition du matériau. Les sous-routines UMAT (calcul non linéaire statique) et VUMAT (calcul non linéaire en dynamique explicite) ont été développées pour introduire le comportement décrit précédemment. Il est aussi important de noter que le système d'unités utilisé dans l'analyse

statique et dynamique explicite n'est pas le même (mm, MPa, N, Kg en statique et mm, GPa, KN, Kg, ms en dynamique)

Tableau 23 : Valeurs utilisées pour les déformations à la rupture

Grandeur	$\tilde{\epsilon}_{T1}$	$\tilde{\epsilon}_{C1}$	$\tilde{\epsilon}_{T2}$	$\tilde{\epsilon}_{C2}$	$\tilde{\gamma}$
Valeur (N/mm)	0.0145	0.0145	0.0145	0.0145	0.06

### II.2.2. Validation du modèle numérique et comparaison avec les résultats expérimentaux

L'identification des lois d'endommagement a permis de modéliser numériquement le comportement mécanique des composites en traction. Tout d'abord, il est nécessaire de tester le modèle sur un ou quelques éléments afin de vérifier l'implémentation du modèle. Étant donné que le code est écrit à la fois pour des éléments 2D et 3D, le test a été effectué pour des éléments de coque S4/S4R et en élément de volume C3D8/C3D8R. Le test a été réalisé sur un élément solide maillé, un cube composé de 27 éléments C3D8R, en traction dans la direction X en imposant le déplacement. Le déplacement total est présenté sur la Figure IV-21 et les contraintes de Von Mises sur la Figure IV-22. Ces essais ont permis de vérifier la stabilité des calculs et la cohérence des variables.

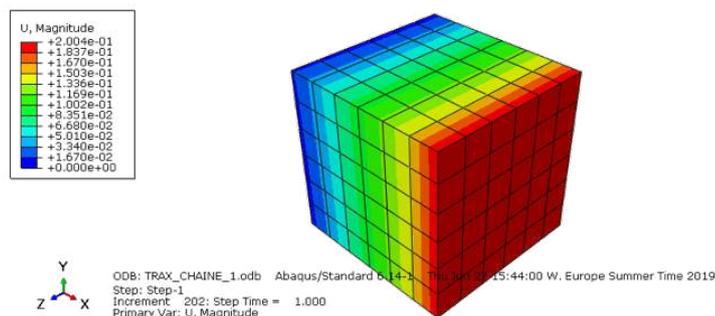


Figure IV-21: Déplacement total sur un cube élémentaire en traction dans la direction 1

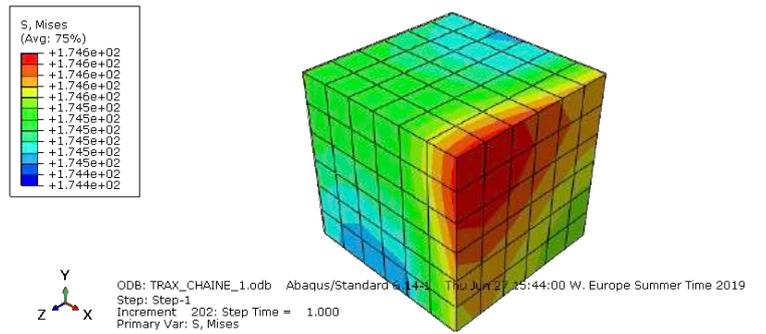


Figure IV-22 : Contraintes de Von Mises sur le cube élémentaire

Les courbes issues du modèle numérique sont comparées avec les courbes issues des essais expérimentaux dans la Figure IV-23 et la Figure IV-24. Dans les deux cas, le modèle numérique coïncide relativement bien avec les résultats expérimentaux.

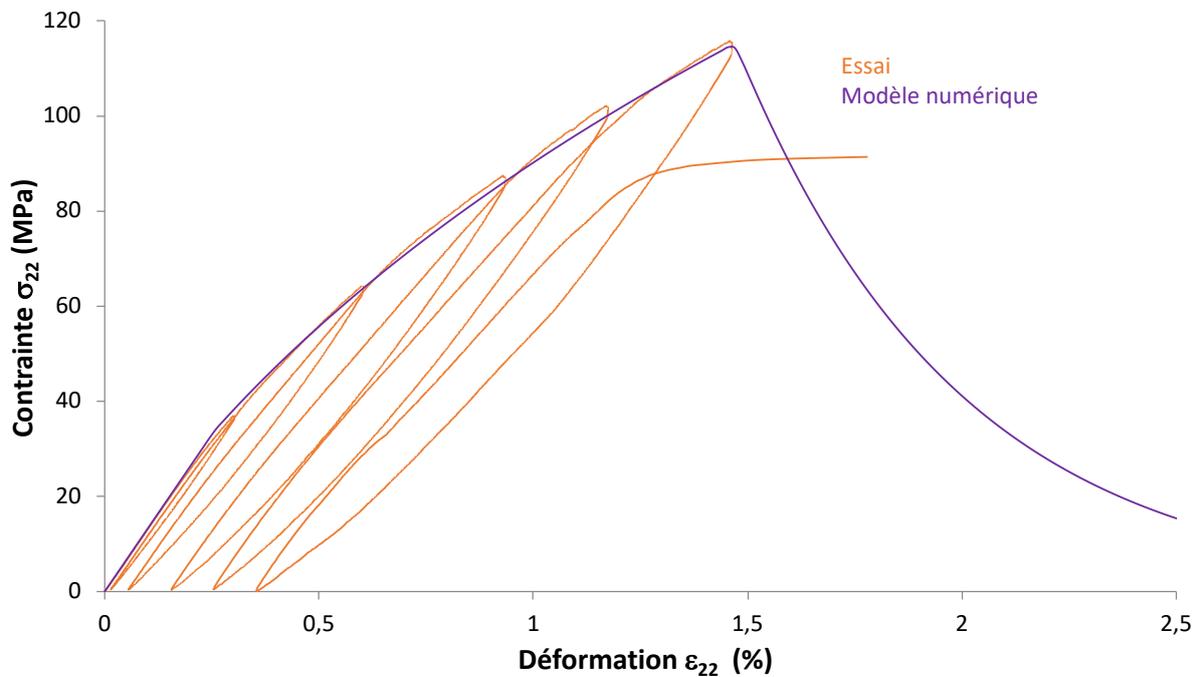


Figure IV-23 : Comparaison entre la courbe issue des essais expérimentaux et la courbe du modèle numérique  $\sigma_{22}(\epsilon_{22})$  pour le stratifié  $[90^{\circ}]_4$

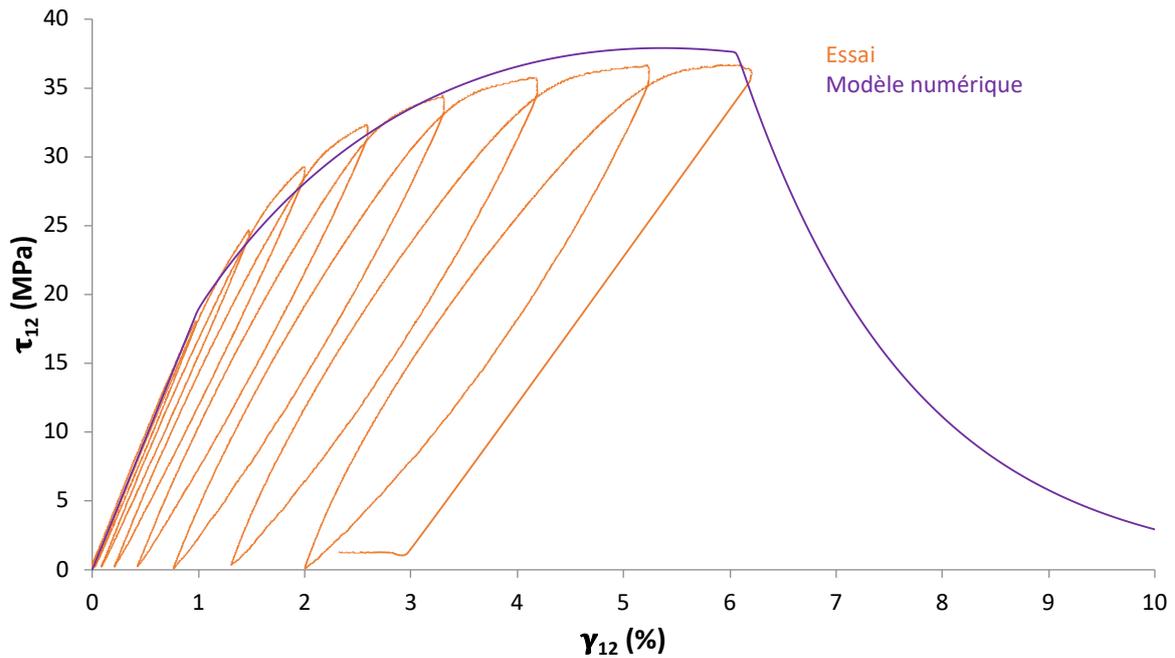


Figure IV-24 : Comparaison entre la courbe issue des essais expérimentaux et la courbe du modèle numérique  $\tau_{12}(\gamma_{12})$  pour le stratifié  $[\pm 45^\circ]_4$

### II.3. Conclusion

La modélisation numérique du comportement des composites a été réalisée dans cette partie. Les résultats expérimentaux ont permis dans un premier temps d'identifier les lois d'endommagement associées aux composites testés nécessaire à la réalisation du modèle. Une fois le modèle numérique validé, les essais expérimentaux ont été comparés avec les essais numériques. Dans les différentes directions étudiées, les essais concordent et permettent de valider le modèle numérique mis en place.

### **III. Conclusion**

Ce chapitre a permis d'étudier le comportement mécanique à l'échelle du pli des composites mis en œuvre avec les fibres de lin et la résine commerciale. Les essais expérimentaux ont permis de mettre en lumière un comportement fortement non linéaire avec un endommagement important. Ce comportement complexe est divisé en trois phases avec tout d'abord une phase linéaire élastique, suivie d'une phase d'endommagement diffus dans le composite et enfin une phase de rupture. Ce comportement non linéaire et majoritairement dû à l'utilisation de fibres végétales et plus particulièrement à cause de la discontinuité de ces dernières mais aussi de leur structure qui évolue lors de la sollicitation. Ces essais expérimentaux ont permis, en plus de caractériser mécaniquement le composite, d'identifier les lois d'endommagement nécessaires à la mise en place d'un modèle numérique. L'implémentation de ces lois dans le logiciel ABAQUS a permis de proposer un modèle numérique prenant en compte les différents effets précédemment évoqués. Ce modèle a ensuite pu être testé et comparé aux résultats expérimentaux et permet de modéliser fidèlement le comportement de nos composites dans les différentes directions étudiées. Ce modèle sera donc utilisé dans le chapitre suivant pour la modélisation du comportement de la structure du panneau oméga.



# CHAP. V : Application à la prévision de la tenue mécanique des panneaux oméga en statique et dynamique

I.	COMPORTEMENT STATIQUE DES PANNEAUX SANDWICH EN FLEXION 3 POINTS .....	189
I.1.	<i>Expérimentation</i> .....	189
I.2.	<i>Résultats</i> .....	192
I.3.	<i>Modélisation par éléments finis</i> .....	199
I.4.	<i>Conclusion</i> .....	207
II.	COMPORTEMENT DYNAMIQUE A L'IMPACT BASSE VITESSE, BASSE ENERGIE.....	208
II.1.	<i>Expérimentation</i> .....	196
II.2.	<i>Résultats</i> .....	209
II.3.	<i>Modélisation par éléments finis</i> .....	215
II.4.	<i>Conclusion</i> .....	221
III.	CONCLUSION .....	222

## Introduction au Chapitre V

Suite à la caractérisation et la modélisation du comportement mécanique des stratifiés fibres de lin/matrice commerciale, les panneaux sandwich à structure oméga ont été mis en œuvre pour caractériser leur comportement mécanique au travers d'essais de flexion 3 points et de tests d'impact à basse vitesse respectivement pour la partie statique et la partie dynamique. Pour la partie statique, la caractérisation du panneau oméga en flexion a été réalisée dans le sens longitudinal et dans le sens transversal. De plus, le comportement mécanique en flexion du panneau oméga a été comparé avec d'autres panneaux sandwichs de composition différentes et présents sur le marché afin d'identifier le rôle de la structure dans le comportement mécanique du panneau et de pouvoir positionner le panneau oméga par rapport à des panneaux commerciaux. Le comportement du panneau oméga en flexion a ensuite été modélisé, en utilisant les résultats obtenus au chapitre précédent, et comparé aux résultats expérimentaux. Pour la partie dynamique, la caractérisation du panneau oméga à l'impact a été réalisée en étudiant différents paramètres comme l'influence de la zone d'impact sur le panneau ou encore l'énergie d'impact. Comme pour les essais de flexion, le comportement mécanique dynamique du panneau a été comparé avec des panneaux commerciaux. Là encore, le comportement a été modélisé et comparé aux résultats expérimentaux.

## I. Comportement statique des panneaux sandwich en flexion 3 points

### I.1. Expérimentation

#### I.1.1. Fabrication des éprouvettes

Les éprouvettes sont directement découpées dans les panneaux oméga mis en œuvre à l'aide d'une scie à main. Les dimensions des éprouvettes sont présentées dans la Figure V-1. Pour les éprouvettes dans le sens transversale (Figure V-1-B), la découpe est réalisée de telle sorte que l'éprouvette soit symétrique par rapport au motif oméga.

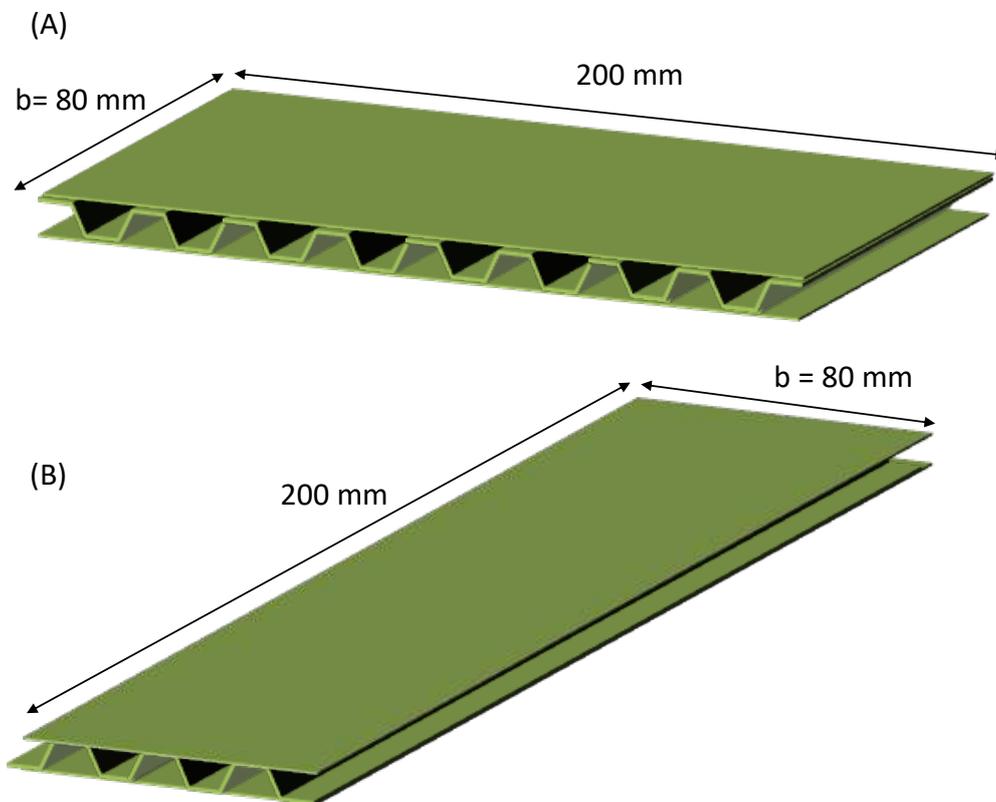


Figure V-1 : Dimensions des éprouvettes de panneau oméga en (A) sens travers et (B) sens long pour les essais de flexion 3

#### I.1.2. Essai de Flexion 3 points

Les essais de flexion 3 points ont été réalisés sur une machine d'essais Instron (Nordwood, États-Unis) de capacité de 10 KN. La force est mesurée grâce à la cellule de charge. Le déplacement est suivi par capteurs LVDT (Linear Variable Differential Transformer) placé au plus près du poinçon central. Les dimensions des appuis et la configuration de l'essai dans le

cas longitudinal et transverse sont présentées Figure V-2. Une cale chanfreinée de 10 mm de large a été utilisée en dessous de l'appui supérieur pour éviter les phénomènes de poinçonnement local. Pour les essais dans le sens transverse (Figure V-2-A), l'éprouvette a été systématiquement placée dans la configuration présentée, soit de manière centrée sur un créneau de l'oméga avec la double épaisseur peau/âme vers le haut. Il a été observé un poinçonnage systématique dans l'autre sens ne permettant pas d'obtenir des données fiables. La vitesse de l'essai a été fixée à 6 mm/min.

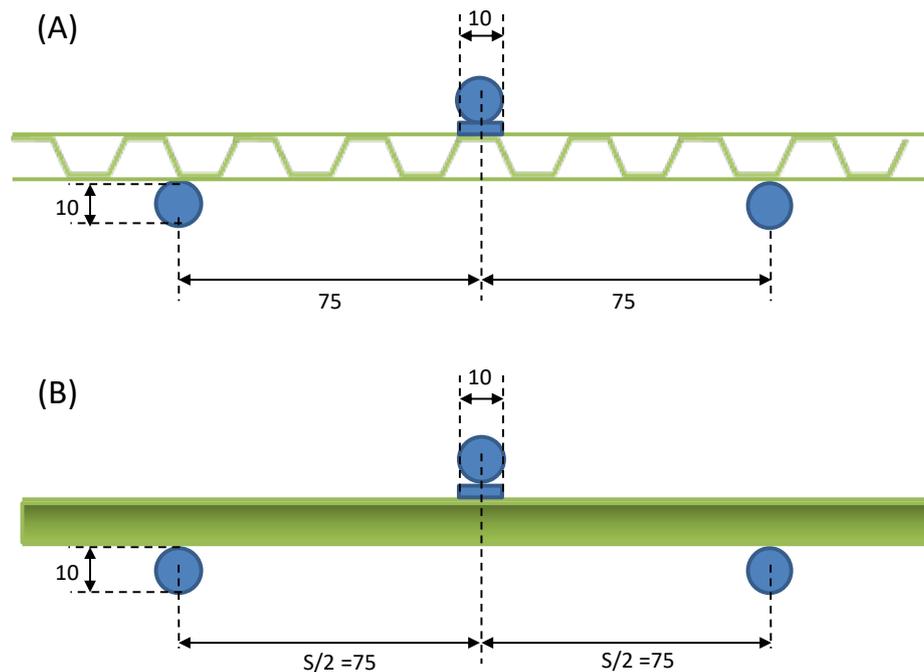


Figure V-2 : Essai de flexion 3 points sur un panneau oméga, A) configuration transversale, B) configuration longitudinale

### I.1.3. Détermination des contraintes à rupture

Les contraintes maximales de traction/compression dans les peaux et les contraintes de cisaillement dans l'âme OMEGA sont calculées par équivalence à un matériau Sandwich à âme homogène dans l'objectif de les comparer avec des panneau sandwichs (âme Nomex®). La charge et le déplacement de l'appui supérieur ont été mesurés au cours de l'essai. Les autres grandeurs calculées découlent de ces données à partir des formules suivantes. Les dimensions des panneaux utilisées pour les calculs sont explicitées dans la Figure V-3.

La raideur  $K$  est calculée à partir des courbes de flexion  $F = f(\text{dépl})$  dans la partie linéaire (pour un déplacement inférieur à 1,5 mm)

$$F = K \cdot \text{dépl}$$

F : Force en Newtons

K : Raideur en N/mm

Dépl : Déplacement en mm

La contrainte à rupture de la peau  $\sigma_{rp}$  est calculée à partir de la formule suivante :

$$\sigma_{rp} = \frac{FS}{2t(d+c)b}$$

Où

$\sigma_{rp}$  : La contrainte à rupture de la peau en MPa

F : Force à la rupture en Newtons

t : Épaisseur de la peau en mm

c : Épaisseur de l'âme en mm

d : Épaisseur du panneau en mm

S : Distance entre les appuis en mm

b : Largeur de l'éprouvette en mm

La contrainte à rupture en cisaillement dans l'âme  $\tau$  est donnée par :

$$\tau = \frac{F}{(d+c)b}$$

$\tau$  : Contrainte à rupture en cisaillement dans l'âme en MPa

F : Force à la rupture en Newtons

c : Épaisseur de l'âme en mm

d : Épaisseur du panneau en mm

b : Largeur de l'éprouvette en mm

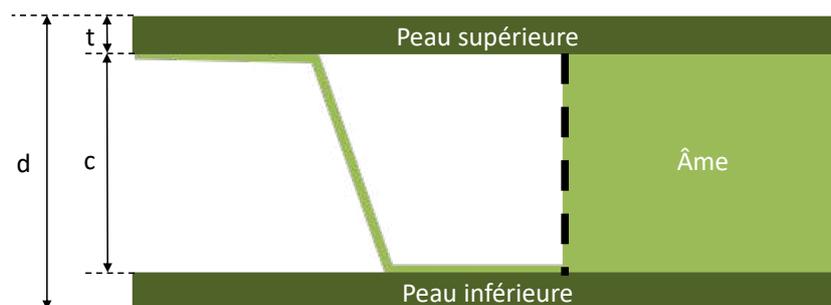


Figure V-3 : Dimensions du panneau utilisées pour les calculs des essais de flexion 3 points

## I.2. Résultats

### I.2.1. Flexion 3 points sur les panneaux oméga dans le sens longitudinal

Les courbes charges/déplacement issues de ces essais sont présentées dans la Figure V-4. Dans le sens longitudinal, les panneaux oméga présentaient un comportement mécanique proche de ce qui a été décrit dans la littérature <sup>113</sup>. Cependant, deux types de comportement mécaniques ont été mis en évidence sur les différentes éprouvettes testées.

Les courbes orange (Figure V-4) présentent tout d'abord une légère augmentation de la raideur, suivie par une phase quasi linéaire et enfin une décroissance progressive de la raideur jusqu'à une rupture nette vers 2240 N. Le faciès de rupture associé à ces courbes, présenté sur la Figure V-5-A montre une rupture de la peau inférieure en traction ainsi qu'une rupture de l'âme parallèlement au sens d'application de la charge (mode de rupture qualifié de mode 1). Les courbes marrons exhibent un comportement relativement similaire mais qui diffère au niveau de la rupture. La rupture de ces éprouvettes est intervenue de manière plus irrégulière avec des décrochements partiels ainsi qu'une forte diminution de charge sans rupture. La charge supportée par ces éprouvettes était aussi inférieure avec une charge maximale d'environ 1980 N. Les éprouvettes associées présentaient aussi un faciès de rupture différent (Figure V-5-B). Ici, il n'a pas été observé de rupture mais un flambement partiel de la peau supérieure accompagné d'un décollement de l'âme aux abords de la zone d'application de la charge (mode de rupture qualifié de mode 2). Ce phénomène rend bien compte de la disparité du mode de déformation de l'âme et des peaux induit par leur structure géométrique.

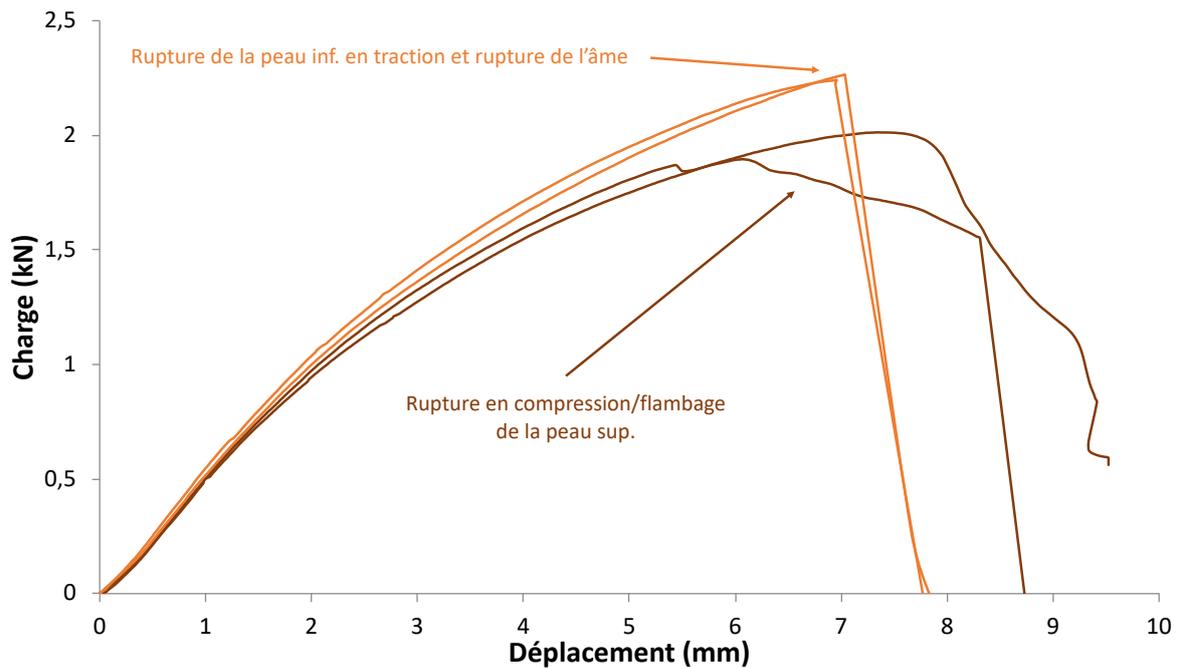


Figure V-4 : Courbes Force/déplacement des essais de flexion trois points sur les panneaux oméga en sens longitudinal

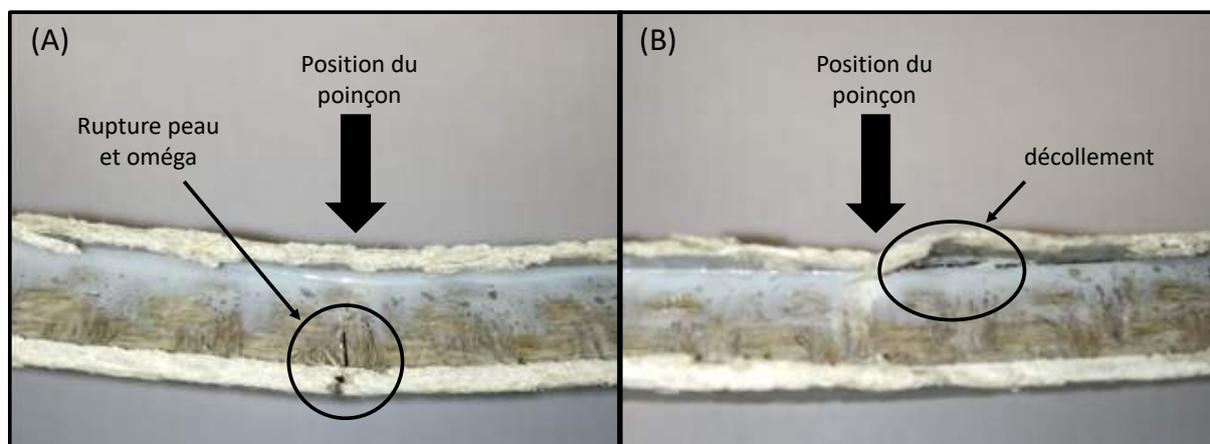


Figure V-5 : Photographie des panneaux oméga post essais de flexion présentant deux comportements différents, (A) une rupture de la peau inférieure et de la structure oméga et (B) un décollement de la peau.

Ces différences de comportement mécanique s'expliquent notamment par la mise en œuvre des éprouvettes. Les éprouvettes qui présentaient un décollement de la peau étaient issues de l'un des premiers panneaux réalisés où la qualité opérationnelle du collage était inférieure. Le décollement de la peau serait dû à la présence de défauts de collage localisés<sup>114</sup>. À l'inverse, les éprouvettes qui présentaient une rupture nette provenaient de panneaux qui bénéficiaient d'une qualité de mise en œuvre supérieure due à la réalisation d'un grand nombre de panneaux.

Les résultats de cette étude illustrent bien l'importance du procédé de fabrication et a fortiori de qualité du collage et de l'interface entre les peaux et l'âme.

### **I.2.2. Flexion 3 points sur les panneaux oméga dans le sens transversal**

La caractérisation du comportement mécanique du panneau oméga nécessitait l'étude du panneau dans le sens transverse en raison de l'orthotropie de la structure oméga. Les omégas sont en effet utilisés pour raidir des structures dans un sens précis, perpendiculairement à la sollicitation. Ce cas correspond à l'étude des panneaux dans le sens longitudinal. Dans le sens transverse, l'âme en oméga n'est censée apporter que peu de rigidité.

Les essais de flexion trois points ont été réalisés sur les panneaux oméga en sens transverse et les courbes charges/déplacement issues de ces essais sont présentées dans la Figure V-6. L'étude de ses courbes révèle une première phase où la raideur augmente avec la charge puis dans une seconde phase elle diminue et enfin la charge diminue sans rupture nette. Le premier constat est que la raideur et la charge maximale du panneau dans le sens transverse sont bien inférieures à celles du panneau dans le sens longitudinal. Le mode de déformation du panneau dans cette configuration est présenté dans la Figure V-7 et montre une déformation très importante de la peau supérieure et de la structure oméga. Cette déformation était systématiquement localisée dans la cellule adjacente à la cellule en contact avec l'appui central. La déformation la plus importante intervenait donc dans la peau supérieure et plus précisément dans la zone « la plus fine », c'est-à-dire où la peau n'est pas collée à l'âme et donc la zone la moins résistante.

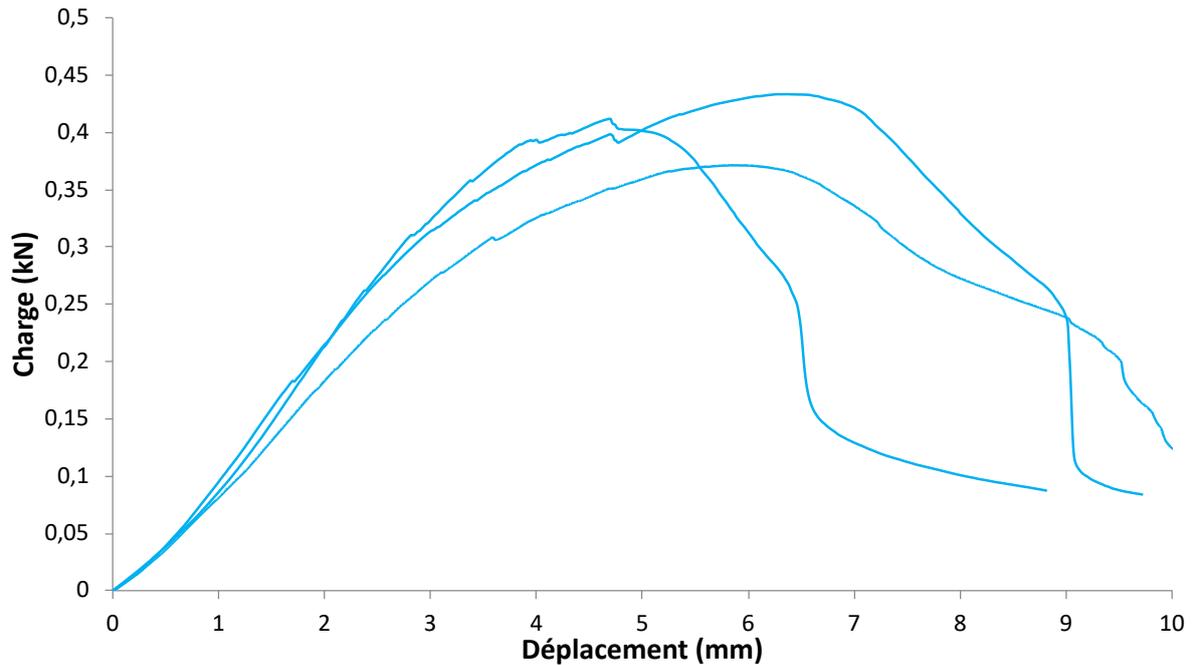


Figure V-6 : Courbes Force/déplacement des essais de flexion trois point sur les panneaux oméga en sens transversal



Figure V-7 : Essais de flexion sur panneau oméga en sens transversal

### I.2.3. Comparaison avec d'autres types de panneaux sandwich

Le comportement en flexion 3 points de notre panneau oméga a été comparé à trois panneaux sandwich à âme en nid d'abeilles Nomex. Deux sont composés de peaux en fibres de verre de deux fournisseurs différents. Le troisième possède des peaux en fibres de lin identiques à celles de notre panneau oméga et fabriquée dans le cadre de notre étude en co-cuisson. La structure de ces panneaux est présentée sur la Figure V-8.



Figure V-8 : Structure des panneaux sandwich testés pour l'étude comparative

Dans un premier temps, le comportement mécanique des différents panneaux sera analysé individuellement. Dans un second temps, les panneaux commerciaux et le panneau lin/NIDA seront comparés pour évaluer l'influence des peaux, et plus particulièrement de l'utilisation des fibres de lin comme substitut aux fibres de verre pour des panneaux à âme NIDA. Dans un troisième temps, seront comparés les panneaux lin/NIDA et les panneaux oméga/lin afin d'étudier l'influence de l'âme sur les propriétés mécaniques du panneau. Enfin, il s'agira de positionner les performances du panneau oméga/lin par rapport aux panneaux commerciaux. Les courbes force-déplacement de chacun des panneaux obtenues lors des essais de flexion sont reportées dans la Figure V-9. Les caractéristiques des panneaux ainsi que les résultats associés aux essais de flexion sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Résultats des essais de flexion trois points sur les panneaux

	Épaisseur (mm)	Masse surfacique (kg/m <sup>2</sup> )	Force à rupture (N)	$\sigma$ peau (MPa)	$\tau$ âme (MPa)	EC (%)	raideur K (N/mm)	EC (%)	$F_{rupt}/M_s$ (N/kg.m <sup>2</sup> )
Panneau Commercial C1	12,70	2,54	2099	181,0	1,16	1,8	542	2,4	826,4
Panneau Commercial C2	12,70	2,9	2353	200,7	1,34	2,3	562	0,9	811,4
NIDA/lin	12,04	2,9	1608	150,8	0,94	13,3	675	2,8	554,5
Panneau oméga	11,27	3,1	2240	174,3	1,27	9,4	577	1,8	722,6

Le comportement mécanique du panneau oméga a été décrit dans la partie I.2.1. ( en sens longitudinal uniquement).

Les deux panneaux commerciaux C1 et C2 présentent un comportement mécanique tout fait similaire et cohérent avec la littérature <sup>113</sup>. Les courbes présentent une phase linéaire relativement importante suivie d'une décroissance de la raideur jusqu'à la rupture. Les deux panneaux possédaient des raideurs équivalentes mais le panneau C2 présentait une charge à la rupture plus élevée (Tableau 24). En s'appuyant sur les masses et les contraintes à rupture des peaux des deux panneaux, cette différence pourrait s'expliquer par la différence de résistance des peaux.

Le panneau lin/NIDA exhibe quant à lui, une phase linéaire très réduite et sa raideur diminue fortement avec la force appliquée jusqu'à la rupture. C'est pourtant le panneau qui possède initialement la raideur la plus importante (Tableau 24). La charge à la rupture est inférieure de 30% en moyenne à celle des autres panneaux, ce qui en fait le panneau le moins résistant.

Les comportements mécaniques des panneaux commerciaux et du panneau lin/NIDA, qui diffèrent essentiellement par leurs épaisseurs et par la composition de leurs peaux respectivement en fibres de verres et en fibres de lin, ont été comparés en flexion. Tout d'abord, les panneaux NIDA/lin présentent une raideur 20% supérieure à celle des panneaux NIDA/fibres de verre. Cet écart s'explique par les propriétés intrinsèques des fibres utilisées pour la mise en œuvre des panneaux. La fibres de lin possèdent en effet un module d'Young spécifique supérieur à celui des fibres de verre d'environ 20% <sup>115</sup>. Concernant la force à la rupture, les panneaux NIDA/fibres de verre sont les plus performants avec un écart d'environ 30 %. Là encore, cette différence peut s'expliquer par une contrainte à la rupture plus élevée des fibres de verre. L'utilisation des fibres de lin permet donc dans ces conditions d'augmenter la raideur du panneau mais au détriment de la contrainte à la rupture. L'utilisation des fibres de lin dans les peaux d'un panneau reste donc pertinente selon les applications.

Si l'on compare les performances du panneau NIDA/lin et du panneau oméga, il apparaît que le panneau oméga possède une force à la rupture plus importante et une raideur un peu plus faible. Étant donnée la composition identique des peaux sur les deux panneaux, cet écart de propriétés s'explique essentiellement par la différence de raideur de l'âme

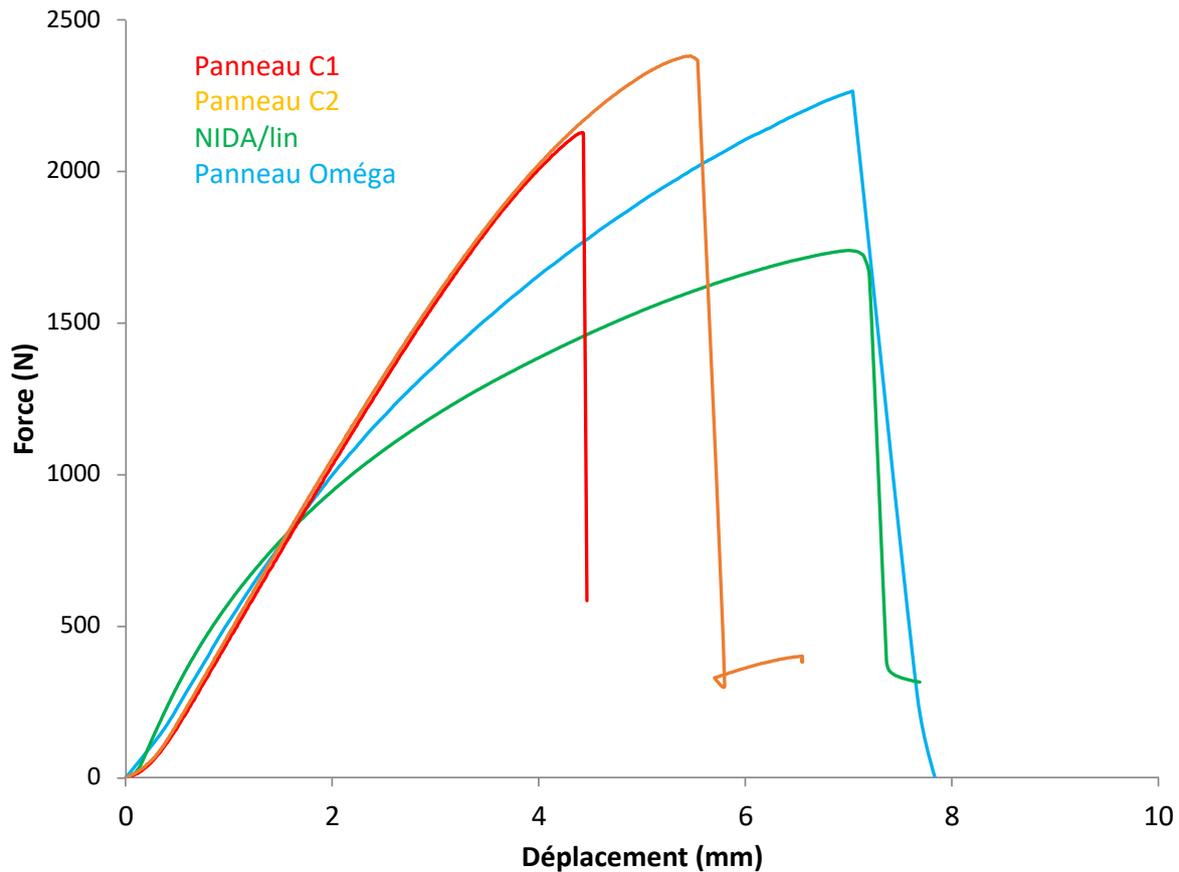


Figure V-9 : Courbes Force/déplacement des essais de flexion trois points sur les panneaux commerciaux, le panneau NIDA/lin et le panneau oméga

Enfin, si l'on compare le panneau oméga aux panneaux commerciaux avec peaux en fibres de verre, on constate qu'il présente des propriétés équivalentes tant en effort à la rupture qu'en terme de raideur. Son principal inconvénient reste sa masse supérieure de 7 % par rapport au panneau C2 et de 20% par rapport au panneau C1. Toutefois, il reste encore une marge conséquente d'amélioration et d'optimisation du panneau oméga pour limiter sa masse. Tout d'abord, il serait possible d'utiliser des tissus de lin possédant une masse moins importante et plus adaptée à la structure du panneau. Ensuite, le ratio fibres/matrice a aussi un impact très important sur la masse du panneau. Le taux massique actuel de fibres de lin dans le composite est de 40%. Augmenter ce taux de seulement 5% ou 10% permettrait de diminuer la masse du panneau respectivement de 10% ou 25%. Obtenir un tel taux massique de fibres est tout à fait envisageable dans la mesure où ce taux a été obtenu avec la matrice modèle dans le Chapitre 3. Par conséquent, un choix judicieux de matrice couplé à un procédé de mise en œuvre optimisé permettrait de diminuer sensiblement la masse du panneau pour être compétitif avec les panneaux commerciaux. Enfin, il serait aussi possible de travailler l'architecture du panneau oméga pour diminuer sa masse tout en conservant des propriétés mécaniques acceptables. Au

vu de la marge de progression, les propriétés du panneau oméga mis en œuvre sont donc très encourageantes.

### I.3. Modélisation par éléments finis

Comme dans le chapitre précédent, le comportement mécanique du panneau en flexion a été modélisé numériquement par éléments finis. Dans un premier temps, le modèle FEM utilisés sera présenté. Ensuite les résultats obtenus avec le modèle seront comparés aux résultats expérimentaux d'un point de vu global (force-déplacement). Enfin les résultats obtenus avec les modèles numériques seront analysés d'un point de vue local (endommagement et rupture).

#### I.3.1. Modèle FEM

Cette partie a pour objectif de présenter le modèle qui a été réalisé dans ABAQUS afin de simuler les essais de flexion trois points. Le modèle a été réalisé en utilisant la géométrie mesurée des éprouvettes. Le maillage du modèle utilise des éléments volumiques C3D8.

Le modèle étudié correspond au panneau sandwich oméga. Le modèle est présenté dans la Figure V-10.

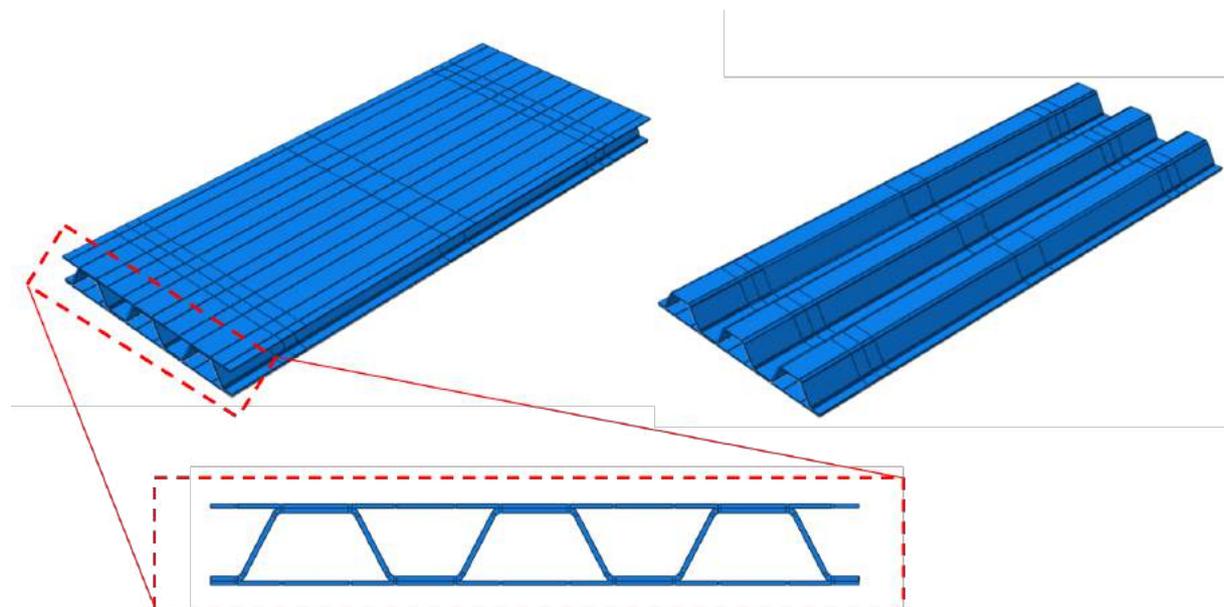


Figure V-10 : Vue générale du modèle FEM du panneau sandwich pour les essais de flexion 3 points

Les mesures du modèle sont données dans le Tableau 25.

## Chap. V : Application à la prévision de la tenue mécanique des panneaux oméga en statique et dynamique

Tableau 25 : Mesures du panneau utilisées pour la modélisation du panneau en flexion 3 points

Mesures	longueur	largeur	hauteur	épaisseur de la peau	épaisseur de l'âme
Valeur (mm)	200	80	10,1	0,5	0,6

La Figure V-11 présente la configuration de l'essai de flexion 3 points. Les appuis et le poinçon central ont été maillés en éléments rigides.

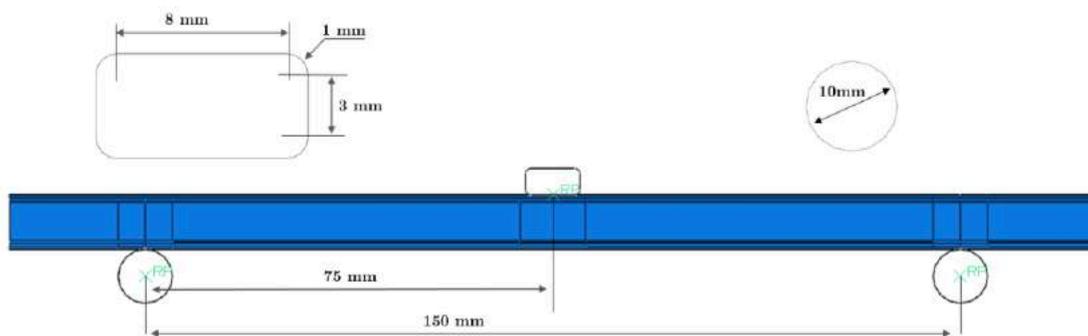


Figure V-11 : Dimensions utilisées pour l'essai de flexion 3 points

Une étude du raffinement de maillage a été réalisée. Deux éléments ont été utilisés dans l'épaisseur des peaux et l'âme oméga. Un rapport d'élançement de 5 des éléments finis a été respecté dans le sens long du panneau.

Le modèle a été maillé avec des éléments volumique de type C3D8. Le maillage est présenté sur la Figure V-12.

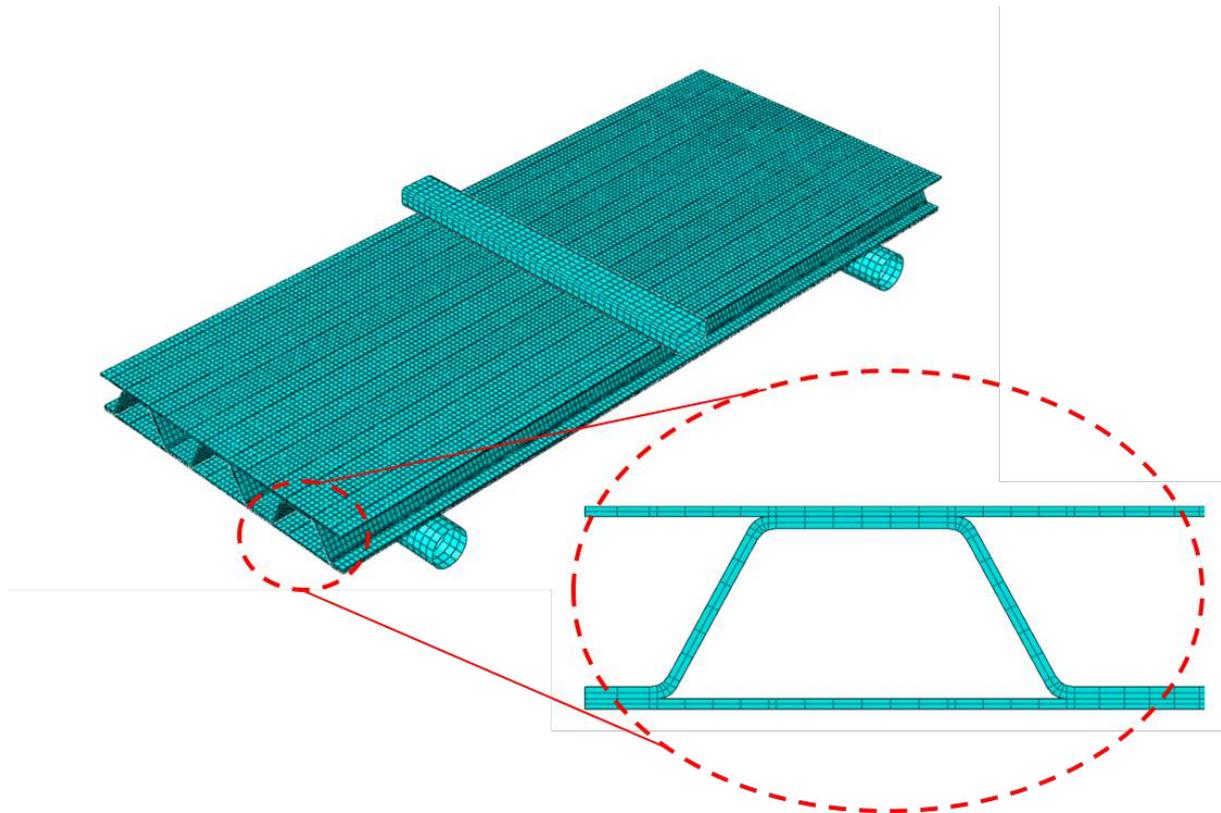


Figure V-12 : Vue générale du maillage utilisé pour la modélisation de la flexion 3 points

### I.3.2. Comportement global force-déplacement

La Figure V-13 montre le déplacement maximal obtenu à la fin de la simulation. La déformée est conforme à l'essai de flexion 3 points.

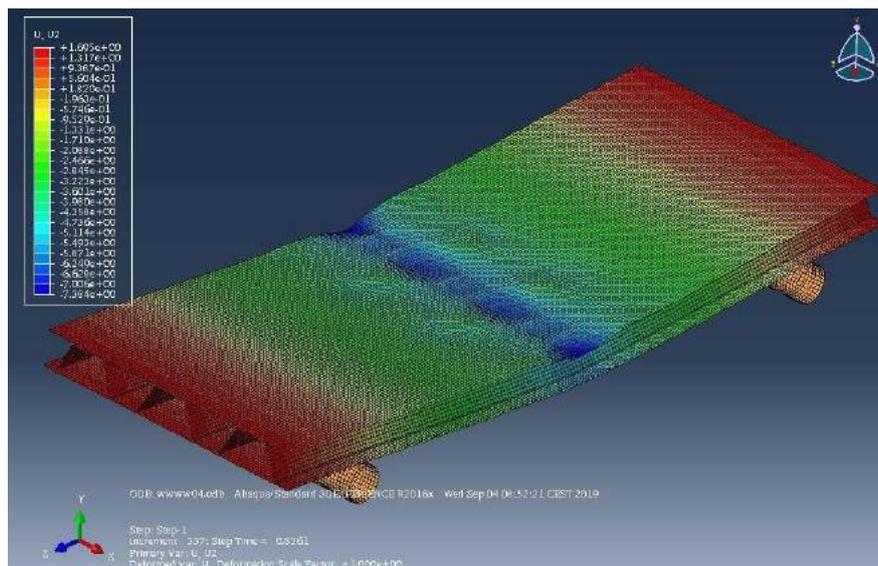


Figure V-13 : Simulation du panneau oméga soumis à la déformation maximum

La comparaison des courbes force-déplacement entre le modèle et les essais expérimentaux est présentée sur la Figure V-14. Le modèle décrit bien le comportement force-déplacement jusqu'à 1,8 KN. On retrouve une partie linéaire et une partie non linéaire jusqu'à la rupture. Cependant, concernant la prévision de l'effort à rupture, le modèle est plus proche du comportement observé pour les essais avec décollement de la peau supérieure (mode de rupture qualifié de mode 2) que celui observée lors de la rupture en traction de la peau inférieure (mode de rupture qualifié de mode 1). Ce modèle reste donc conservateur et permet de prévoir le comportement du panneau dans le cas le plus défavorable.

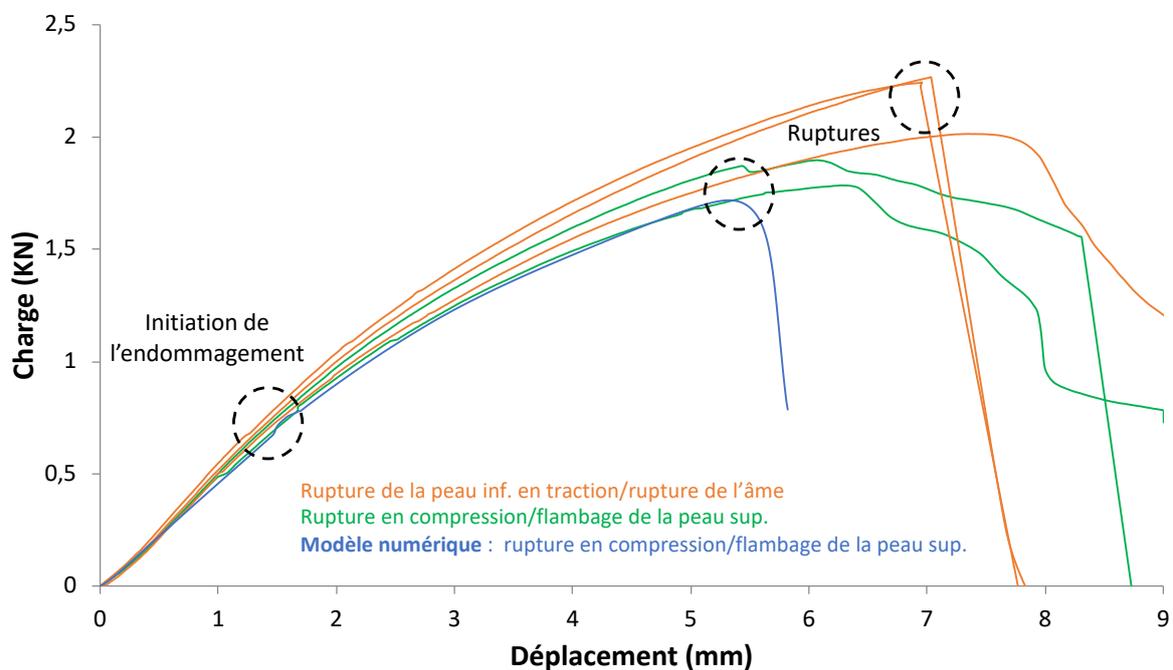


Figure V-14 : Comparaison entre les essais expérimentaux et le modèle numérique pour le panneau oméga en flexion 3 points

### III.1.1. Comportement local/endommagement

La Figure V-15 montre l'état de contrainte dans le sens chaîne, orienté dans le sens long du panneau, lors de la phase adoucissante en zone post-rupture. Des flambements locaux sont observés sur la peau supérieure avec en rouge la traction de la peau dans la zone de simple épaisseur (peau supérieure uniquement) et en bleu la compression sur la zone de double épaisseur (âme et peau supérieure collées). Cette déformée locale est plus conforme à celle observée lors de la rupture en mode 2 (flambement de la peau supérieure). Cependant notre modèle n'incluant pas la possibilité de décollement entre les peaux et l'âme oméga, le mode de rupture 2 observé expérimentalement n'est pas reproduit. Une amélioration possible serait

d'introduire ce mode de rupture par l'introduction d'éléments cohésifs . La différence traction/compression du tissu n'a pas été identifiée expérimentalement et la prise en compte de ce comportement pourrait expliquer le mode de rupture observé. Une étude des variabilités géométriques et matériau pourrait permettre d'identifier l'apparition des différents modes de rupture observés.

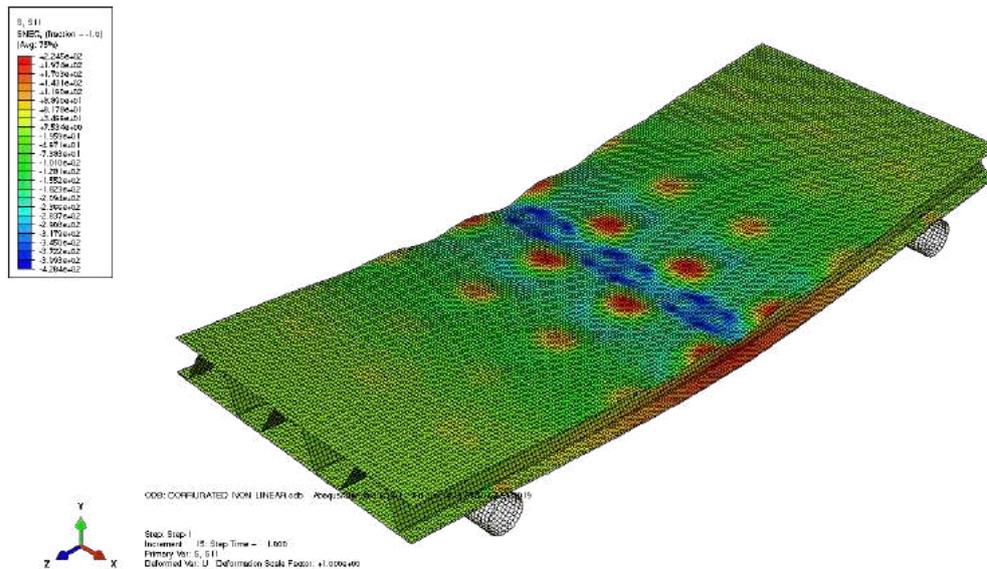


Figure V-15 : Contrainte S11 en analyse non linéaire pour un déplacement de 7 mm

La Figure V-16 montre l'étendue des endommagement diffus et de rupture en sens chaîne, sens trame et cisaillement plan lors de la phase post-pic du comportement force-déplacement. Concernant l'endommagement diffus, l'étendue de ces dommages sens chaîne est naturellement plus étendue (zone rouge Figure V-16-A). L'endommagement sens trame est très localisé sur les bords de l'âme oméga en contact avec la peau supérieure (Figure V-16-B). L'endommagement en cisaillement est aussi relativement étendu et principalement localisé dans l'âme (Figure V-16-C). La validité de ces résultats pourrait être confortée par des observation en tomographie X par exemple.

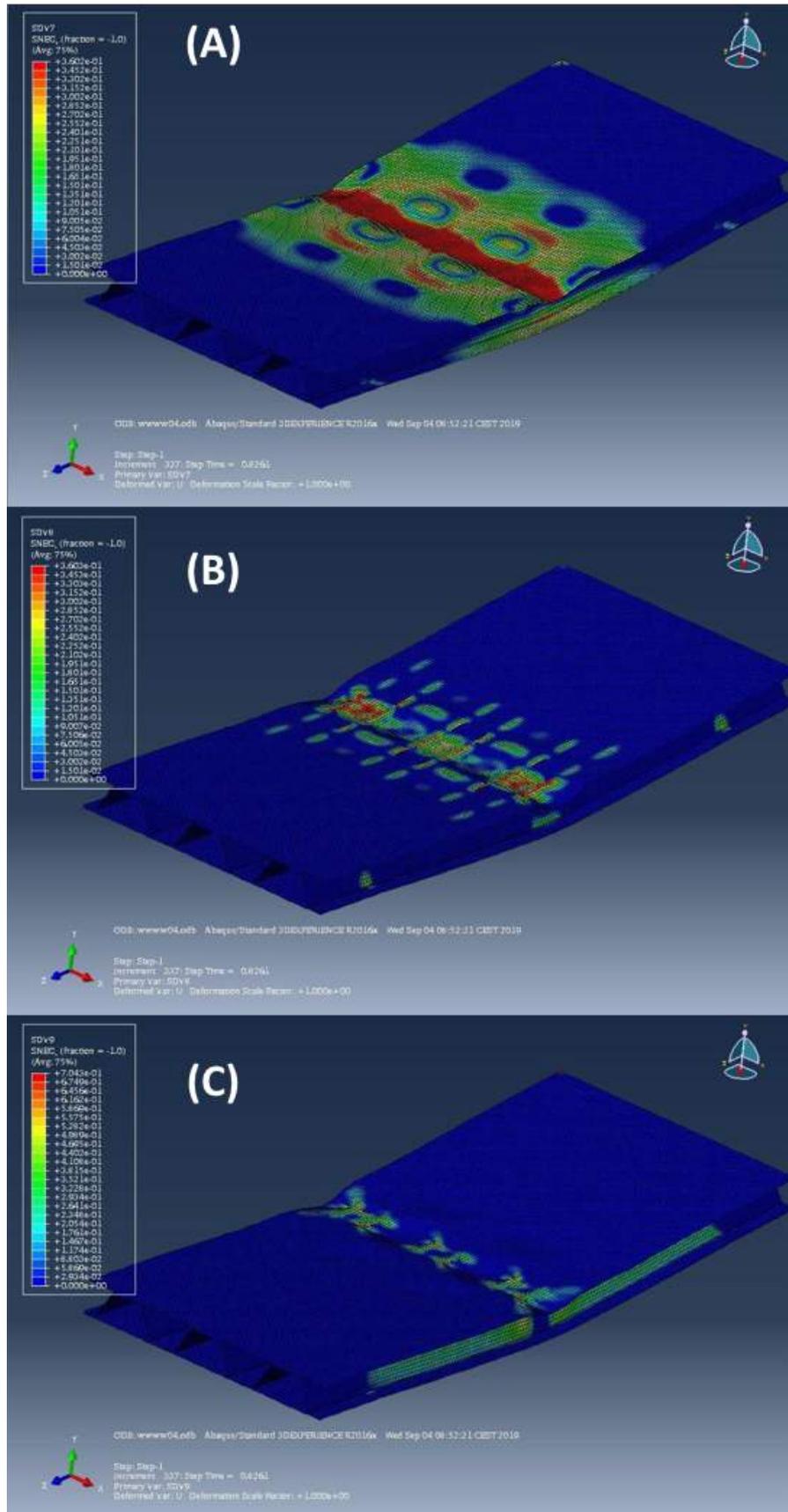


Figure V-16 : Endommagement diffus de la peau supérieure pour (A) la direction 1, (B) la direction 2 et (C) la direction 12

Les endommagements de rupture sont représentés sur la Figure V-17. L'endommagement sens chaine (Figure V-17-A) est principalement localisé de part et d'autre du poinçon central dans la peau supérieure à la jonction entre la peau et l'âme de l'oméga au niveau des arêtes de cette dernière. La rupture sens trame (Figure V-17-B) est localisée longitudinalement sur la jonction peau oméga (de part et d'autre du haut de l'oméga). Ces ruptures entraînent aussi la rupture en cisaillement aux mêmes positions (Figure V-17-C). Là encore une observation en tomographie X permettrait de valider la qualité de ces modèles.

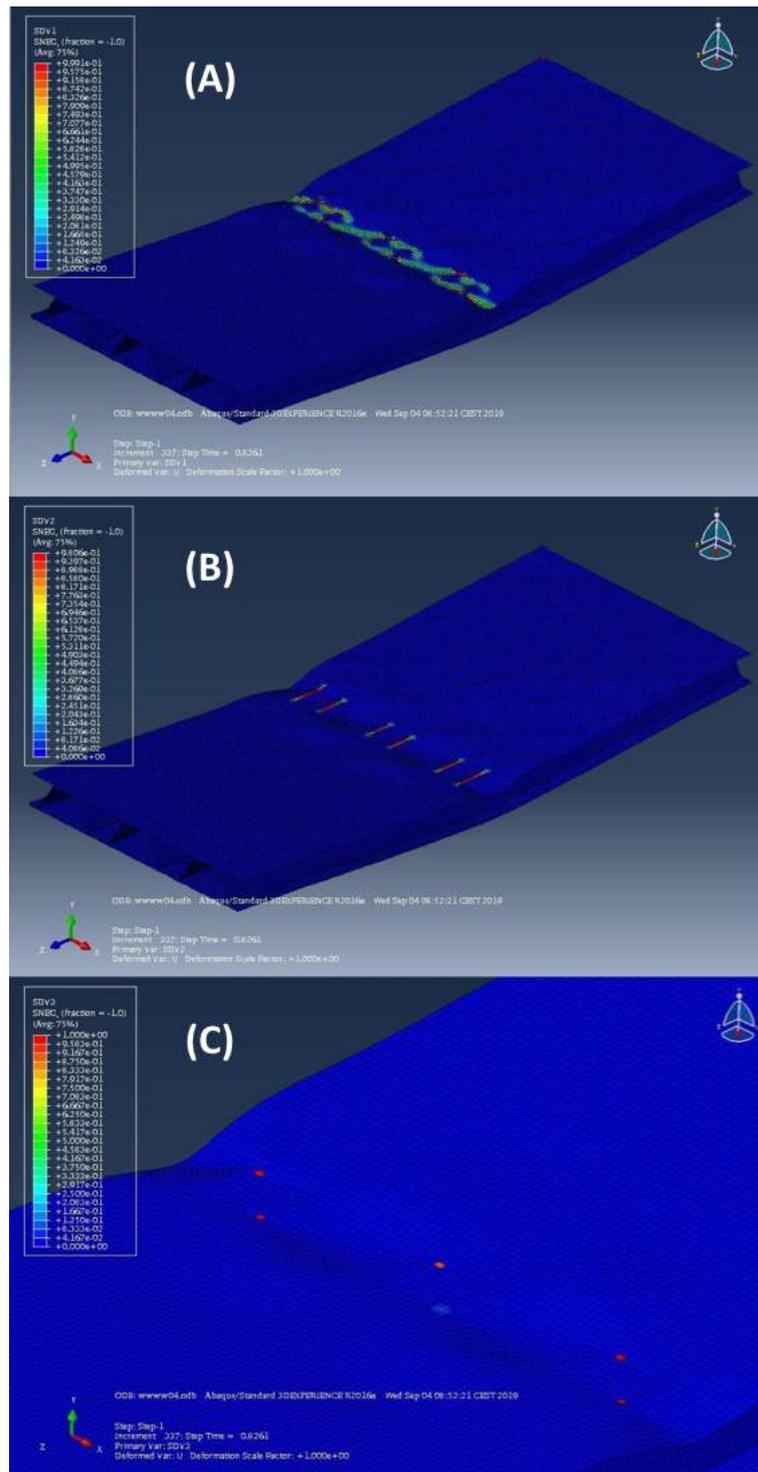


Figure V-17 : Endommagement à rupture de la peau supérieure pour (A) la direction 1, (B) la direction 2 et (C) la direction

#### **I.4. Conclusion**

Cette étude statique a permis de caractériser le comportement mécanique en flexion du panneau oméga. Dans le sens longitudinal, deux modes de rupture différents ont pu être observés. Dans le premier cas (ou mode de rupture 1), la rupture intervient en traction dans la peau inférieure et dans l'âme et présente la force à rupture la plus élevée. Dans le deuxième cas, un flambement de la peau supérieure avec décollement de l'âme (ou mode de rupture 2) a été observé présentant une force à rupture inférieure. Dans les deux cas, le comportement endommageable identifié dans le chapitre précédent se répercute sur le comportement mécanique du panneau. Dans le sens transverse, comme attendu, les propriétés mécaniques du panneau oméga en flexion sont très inférieures à celles du sens longitudinal en raison de la structure orthotrope de l'âme oméga. La comparaison de ses propriétés avec d'autres panneaux sandwich dont les panneaux commerciaux visés pour cette application a montré que le panneau oméga présente un comportement mécanique comparable avec une raideur et une force à rupture équivalente à celle des panneaux commerciaux. Le panneau oméga possède toutefois une masse légèrement supérieure à celle de ses homologues commerciaux. Cependant cet écart de masse pourrait être comblé en optimisant la composition et la structure du panneau. La modélisation du comportement du panneau a permis de décrire le comportement non linéaire du panneau en flexion 3 point. Le comportement décrit semble s'approcher du comportement observé lors du flambement de la peau (en mode de rupture 2). Ce modèle pourrait être amélioré en ajoutant des éléments cohésifs au modèle pour décrire ce comportement particulier.

## II. Comportement dynamique à l'impact basse vitesse, basse énergie

### II.1. Préparation des essais

#### II.1.1. Fabrication des éprouvettes

Le protocole de fabrication des panneaux est identique à celui présenté dans la partie précédente. Les dimensions des éprouvettes sont présentées dans la Figure V-19.

#### II.1.2. Essais à l'impact

Les essais d'impact ont été réalisés en accord avec la norme ASTM D7136/D713M, et en utilisant la tour de chute présentée sur la Figure V-18. L'impacteur est composé d'un cylindre et d'une extrémité de forme hémisphérique possédant un diamètre de 16 mm. La tête de l'impacteur contient une cellule piézoélectrique permettant d'enregistrer les données : ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 26.

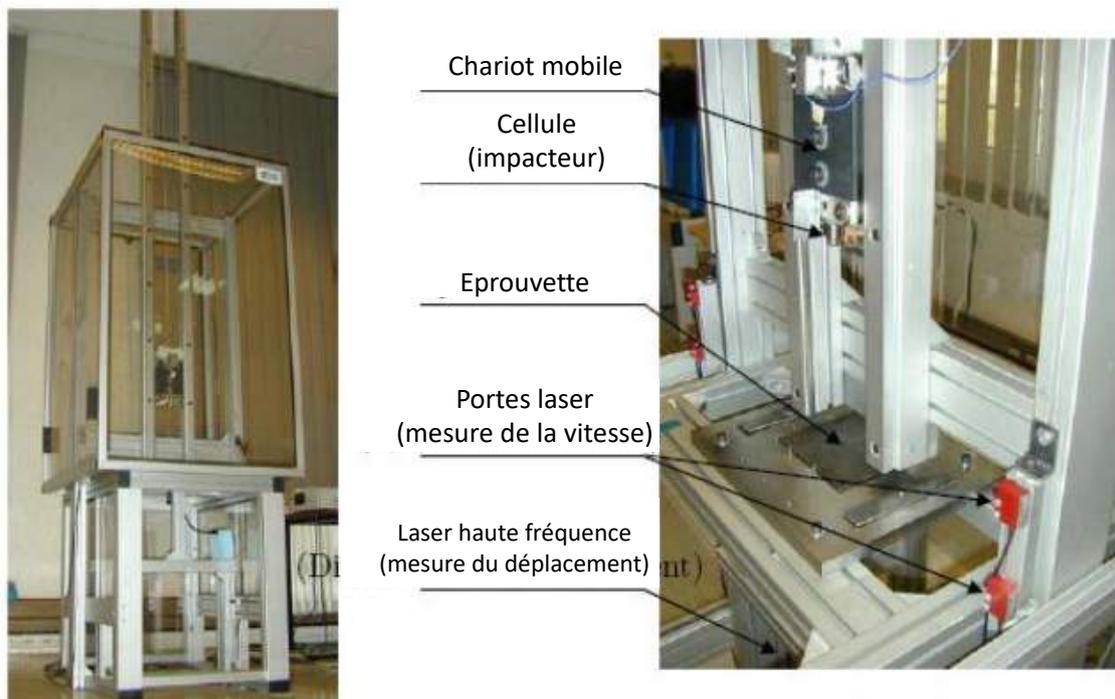


Figure V-18 : Machine d'impact à poids tombant

La configuration des éprouvettes dans la tour de chute est présentée sur la Figure V-19. Le détecteur de vitesse est placé quelques centimètres au-dessus de la plaque d'impact. La fréquence d'acquisition a été fixée à 40 kHz avec une période de 2 s. Tous les essais ont été

réalisés avec une masse de 2,368 kg. La hauteur de chute et les vitesses qui en découlent sont présentés dans le Tableau 27.

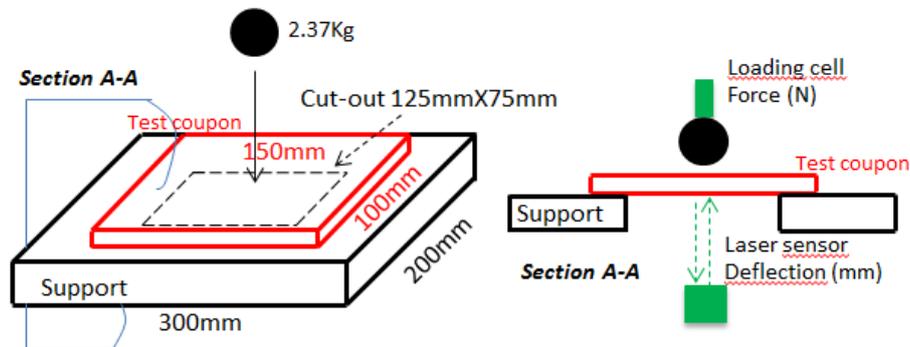


Figure V-19 : Description du support d'essai pour les essais basse vitesse et basse énergie

Les essais ont été réalisés à des vitesses n'excédant pas 3 m/s.

Tableau 26 : Paramètres de l'accéléromètre

Sensibilité	224,8 (mV/kN)
Gamme de mesure	22.24 (kN)
Force maximale	44.48 (kN)
Fréquence max. limite	25 (kHz)
Sortie	5 (V)

Tableau 27 : Énergies de chute pour une masse de 2,368 kg

Énergie d'impact(J)	Hauteur de chute (m)	Vitesse d'impact(m/s)
5	0,215	2,054
7,5	0,322	2,516
20	0,43	2,906

## II.2. Résultats

### II.2.1. Observations préliminaires

La structure du panneau oméga mis en œuvre n'est pas homogène en raison de la forme de l'âme. Dans ces conditions, il a été possible d'identifier différentes zones sur le panneau possédant des structures différentes susceptibles de réagir différemment aux essais d'impact. Les trois zones identifiées sont présentées dans la Figure V-20. Pour la première surface

d'impact, la peau supérieure est doublée par l'âme en oméga, agissant ainsi comme une double peau. La structure oméga de l'âme est en position « entonnoir retourné ». La seconde surface d'impact est composée uniquement de la peau supérieure du panneau avec l'oméga en position « d'entonnoir » en dessous. Enfin, la troisième surface d'impact se situe entre les deux précédentes et possède donc les caractéristiques de ces deux dernières. Il existe bien entendu une infinité de positions entre ces trois cas de figure qui n'ont pas été étudiées.

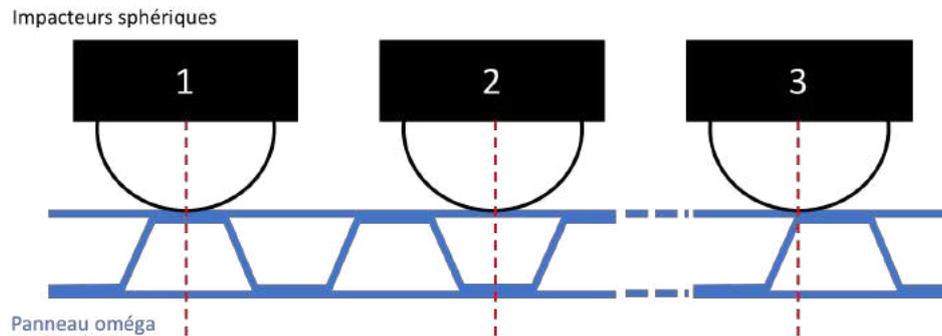


Figure V-20 : Différentes zones d'impact sur le panneau oméga

### II.2.2. Influence de la zone d'impact

Ces trois surfaces ont été testées et les résultats sont présentés dans la Figure V-21. La courbe associée à l'impact sur la première surface présente un seul pic en forme de cloche. Sur le panneau, seule la peau supérieure (doublée avec la structure oméga) est endommagée avec une rupture des fibres dans les deux sens. La structure oméga en « entonnoir retourné » est à peine endommagée. La perforation sur la peau supérieure possède un diamètre de 12 mm (Figure V-21-1) qui est inférieur au diamètre de l'impacteur. La présence d'un seul pic assez large traduit bien l'impact sur la peau sans perforation complète. De plus le pic comporte un décrochement qui est associé à la rupture des fibres dans la peau supérieure et a une perforation non complète. C'est la double épaisseur de la peau supérieure et la structure de l'oméga en entonnoir retourné qui apporte de la résistance à l'ensemble. Pour la seconde position composée d'une peau simple et de l'oméga en position « entonnoir » le comportement est différent. On observe deux pics distincts de hauteurs différentes mais toutes deux inférieures à celle du pic obtenu avec la première position. L'analyse du panneau après essais a montré une rupture marquée de la peau supérieure avec un diamètre d'impact de 15 mm (perforation quasi-complète). La structure oméga a, elle aussi, été endommagée sur toute sa hauteur. Enfin, la peau inférieure n'a été que très légèrement touchée avec une légère fissuration apparue dans la

matrice entre deux mèches de tissu comme le montre la Figure V-21-2. Le premier pic correspond donc à la rupture de la peau supérieure et le second pic correspond à l'impact avec la peau inférieure. La différence de hauteur des deux pics peut s'expliquer par la différence d'épaisseur des peaux <sup>116</sup> et l'action de la structure oméga. Sous la peau supérieure, la structure oméga est plus écartée avec un écart de 17 mm, laissant donc passer l'impacteur sans trop de résistance au travers de l'unique peau. A l'inverse au niveau de la peau inférieure, la structure est plus resserrée avec un écart de seulement 10 mm et la peau est doublée par la structure oméga. Celle-ci oppose donc plus de résistance et explique pourquoi le second pic est plus haut que le premier. De plus l'évolution de l'effort ne possède pas de chute brutale, ce qui montre bien que l'endommagement de la peau inférieure n'est que mineur. Enfin, pour la troisième position d'impact, correspondant au cas intermédiaire, deux pics distincts ont été observés ainsi qu'un plateau après le second pic sur la courbe effort/temps. Il a aussi été observé un important déplacement sur la courbe charge/déplacement en comparaison aux deux premiers cas. Ici aussi, la rupture de la peau supérieure a été brutale et possède une perforation d'un diamètre de quasiment 16 mm. La structure oméga a aussi subi un endommagement important. Il y a eu une importante rupture de la peau inférieure en forme de croix comme le montre la Figure V-21-3, rupture classique lors d'impact de peaux tissées <sup>117</sup>. Ces différents éléments ont montré que cette configuration était la moins résistante des trois. En effet, les pics de charges étaient les plus faibles et l'importance du déplacement a montré que l'impacteur a traversé le panneau sans trop de difficulté. Cette différence ne peut s'expliquer par l'épaisseur des peaux qui, en moyenne, est identique aux deux autres cas. Ce serait donc l'action de la structure oméga qui serait responsable de ces différences de comportement. Dans cette configuration, l'impacteur n'a rencontré qu'une seule paroi de l'âme oméga contrairement aux cas précédents où deux parois étaient impactées symétriquement. C'est donc la structure oméga en « entonnoir » (et « entonnoir retourné ») qui a permis d'absorber une grande partie de l'impact lors de l'essai. Il est aussi intéressant de noter qu'aucun délaminage entre les peaux et l'âme n'a été observé pour les trois essais. Pour ce type de panneau, l'impact provoque simplement une perforation du panneau et ne semble pas affecter la structure du panneau en dehors de la zone d'impact <sup>118</sup>. Une observation en tomographie permettrait de vérifier si l'étendue des endommagements est localisée autour de l'impact ou non.

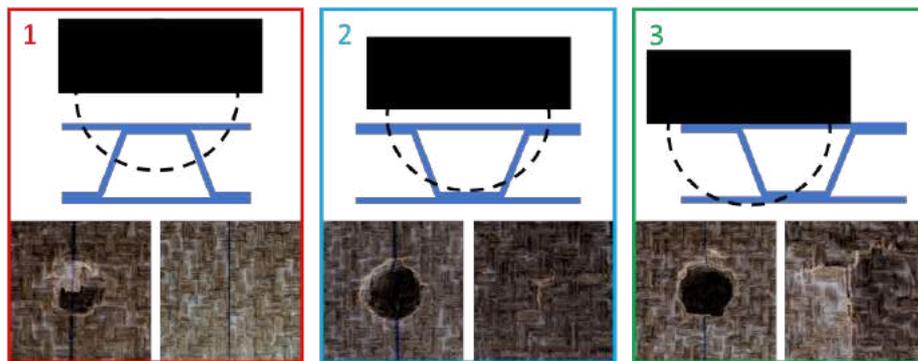
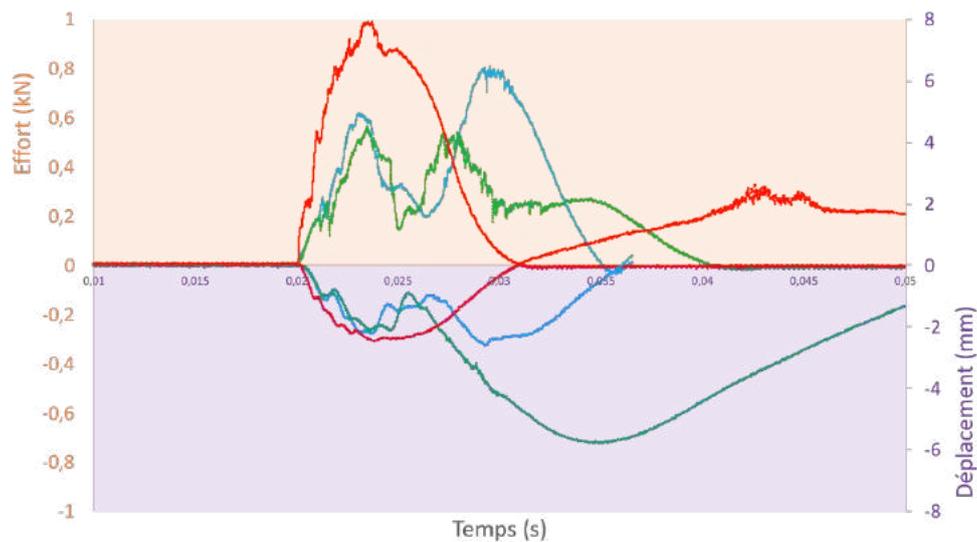


Figure V-21 : Comparaison du comportement effort-temps et déplacement-temps pour les trois positions d'impact étudiées à 5 Joules ; Faciès de rupture des peaux supérieures et inférieures des panneaux après essais.

### II.2.3. Influence de l'énergie d'impact

Les panneaux oméga ont été testés pour différentes énergies d'impact pour mesurer l'influence de l'énergie sur la réponse du panneau mais aussi pour déterminer l'énergie nécessaire pour endommager le panneau. Dans cette optique, trois essais ont été réalisés à 5, 7,5 et 10 Joules. C'est la première configuration (Figure V-20), la plus résistante, qui a été utilisée pour ces essais. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure V-22.

Le comportement du panneau soumis à une énergie d'impact de 5 joules a été décrit dans la partie précédente. Lorsque l'on augmente l'énergie d'impact à 7,5 Joules, le comportement de la courbe effort/temps est assez similaire. Un large pic a été observé exhibant une charge plus importante ainsi qu'un décrochement de la courbe plus visible. Sur le panneau, un impact plus large a été observé sur la peau supérieure avec une rupture des fibres. La peau inférieure n'a, quant à elle, pas été endommagée. Cette importante rupture des fibres se traduit sur la courbe

par les décrochements présents au sommet du pic. La courbe déplacement-temps indique aussi que l'impacteur est rentré plus profondément dans la peau supérieure du panneau. Enfin, pour une énergie de 10 joules, un comportement différent a été observé avec deux voire trois pics bien séparés (Figure V-22). Le panneau présente une perforation égale au diamètre de l'impacteur avec une rupture totale des fibres de la peau supérieure du panneau. La structure de l'âme ainsi que la peau inférieure ont aussi été endommagées.

Les décrochements présents sur le premier pic P1 traduisent la rupture des fibres de la peau supérieure. Le second pic P2 correspond à l'endommagement de la structure oméga de l'âme. Le troisième pic P3 correspond à l'impact sur la peau inférieure du panneau et donc à son endommagement. Enfin le pic P4 correspondant à un déplacement important de la plaque est le fait du talonnement de l'épaulement de la partie finale de l'impacteur sur la peau supérieure. Cette sollicitation ne crée aucun endommagement mais simplement une flexion plus importante de la plaque.

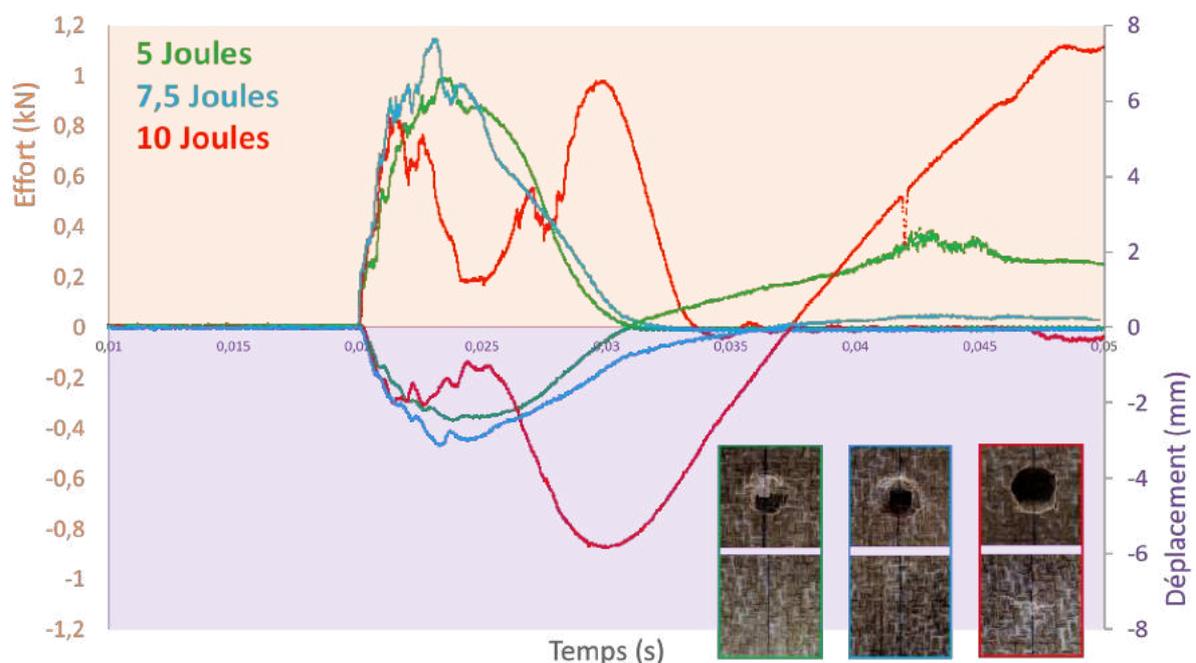


Figure V-22 : Influence de l'énergie d'impact sur les courbes charge/temps et déplacement/temps dans la configuration la plus résistante

#### II.2.4. Comparaison avec les panneaux lin/NIDA

Des panneaux sandwich lin/NIDA Nomex® ont aussi été testés pour comparer l'influence de l'âme sur les essais à l'impact avec la structure oméga. Les essais ont été réalisés à 5 joules et les résultats sont présentés dans la Figure V-23. Le comportement des panneaux oméga dans les deux configurations étudiées est présenté dans la partie II.2.2.

La courbe effort/temps du panneau avec l'âme en NIDA Nomex® présente un premier pic suivi d'un plateau avant de décroître. Le premier pic est similaire aux pics observés pour les panneaux oméga mais présente une raideur plus importante. L'analyse du panneau post-essais a montré une importante perforation de la peau supérieure d'un diamètre de 15mm avec une rupture totale des fibres. Dans cette zone, le NIDA a été complètement écrasé par l'impacteur se traduisant par la présence du plateau et l'on observe une légère rupture des fibres sur la peau inférieure comme le montre la Figure V-24. La raideur plus élevée de la peau supérieure observée sur le premier pic est certainement due à la structure de l'âme avec ses alvéoles plus petites (3mm) en comparaison aux distances entre les parois de l'âme oméga (17mm). Le plateau observé correspond quant à lui au flambement du NIDA sous l'effet de l'impact. La légère augmentation de la courbe en fin de plateau correspond au talonnement de l'écrasement des cellules du Nomex® puis à l'impact sur la peau inférieure. Le panneau ne semble pas avoir subi de dommage en dehors de la zone de perforation comme pour les panneaux oméga.

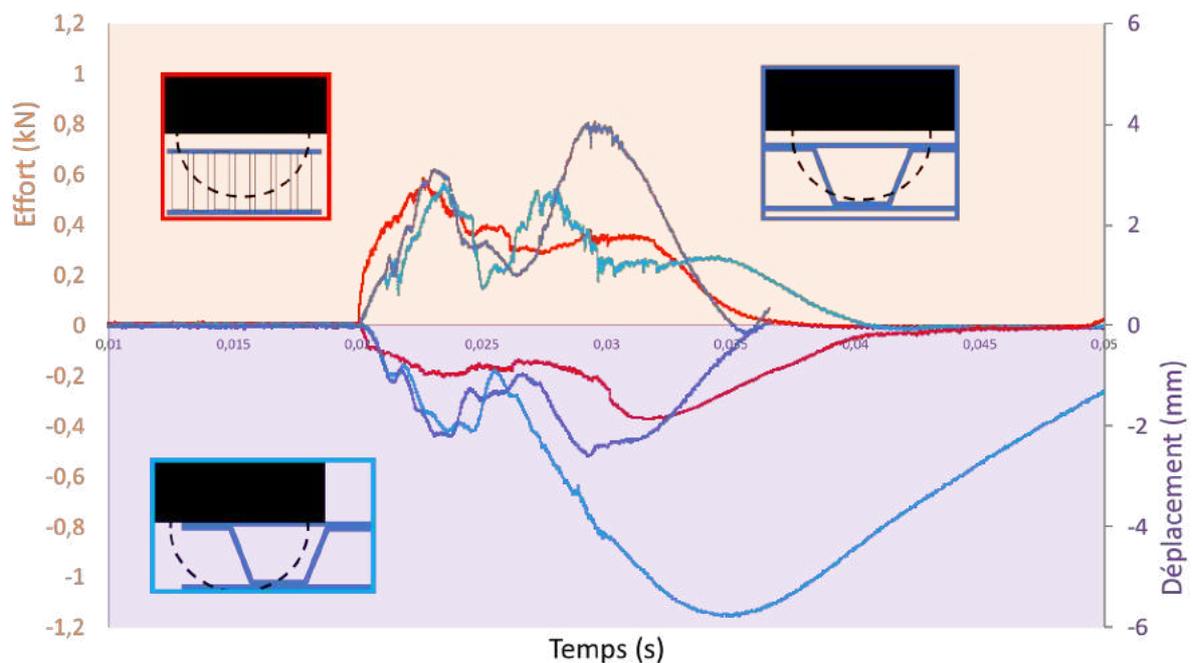


Figure V-23 : Comparaison des courbes charge/temps et charge/déplacement des essais à l'impact pour le panneau oméga et le panneau sandwich lin/NIDA Nomex®

On observe donc un comportement différent du NIDA et de l'oméga pour les essais d'impact. Un flambement du NIDA a été observé alors que la structure du panneau oméga a été fissurée. Si l'on se réfère simplement aux courbes effort/déplacement et à l'observation visuelle des panneaux, le NIDA Nomex® se comporte comme le panneau oméga dans la configuration 2 (peau simple et oméga en entonnoir). Dans ces conditions la résistance des deux panneaux à

l'impact est assez proche tant par le mode d'endommagement que par les dommages observés sur le panneau.

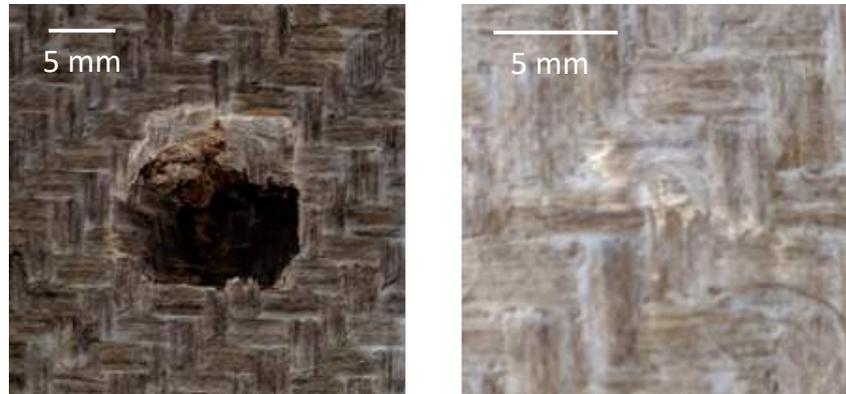


Figure V-24 : Photographie de la peau supérieure et de la peau inférieure du panneau lin/NIDA Nomex® après essai à l'impact à 5 J

### II.3. Modélisation par éléments finis

Cette partie a pour objectif de présenter une première étude numérique de l'impact des panneaux oméga pour prévoir leur comportement à la perforation.

#### II.3.1. Modèle FEM

Le modèle éléments finis du panneau oméga utilisé est similaire à celui réalisé pour la flexion 3 points avec des mesures et géométries spécifiques adaptées aux éprouvettes d'impact. Le maillage du panneau utilise des éléments volumique C3D8R (8 nœuds, 3 ddl par nœuds, à intégration réduite). L'impacteur hémisphérique ainsi que le support sont modélisés par des éléments rigides. Des conditions de contact sont imposées entre l'impacteur et le panneau mais aussi entre le panneau et le support. Le modèle est présenté sur la Figure V-25. Les dimensions des panneaux sont données dans le Tableau 29.

Tableau 28 : Système d'unité utilisé pour l'analyse

Propriété	Longueur	Force	Masse	Temps	Contrainte	Énergie	Densité
Unité	mm	kN	kg	ms	GPa	J	Kg/mm <sup>3</sup>

Tableau 29 : Mesures du panneau utilisées pour la modélisation des essais à l'impact

Mesures	Longueur	Largeur	hauteur	ép. peau	ép. âme
Valeur (mm)	100	100	10,1	0,5	0,6

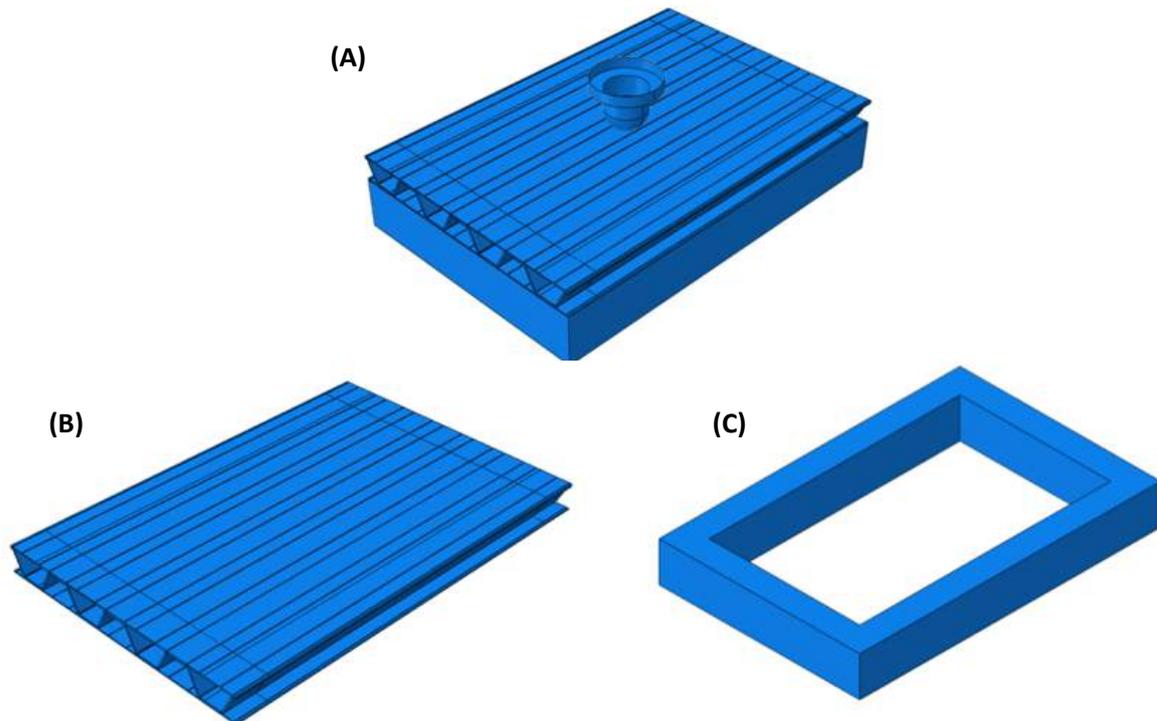


Figure V-25 : (A) Vue générale du modèle FEM de l'essai à l'impact, (B) Vue du modèle FEM du panneau pour les essais à l'impact et (C) Vue du modèle FEM de la base utilisée pour les essais à l'impact

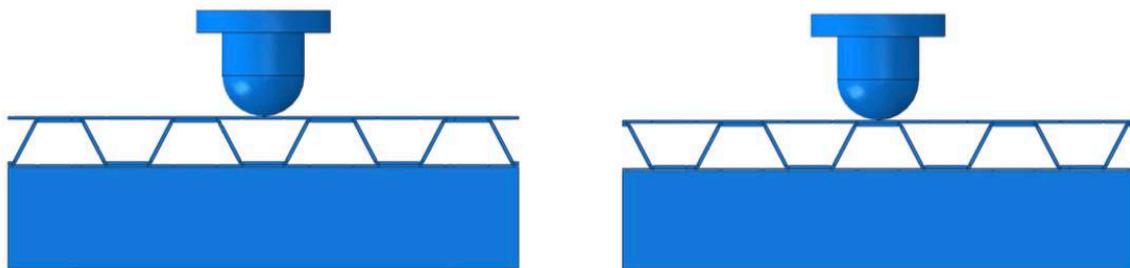


Figure V-26 : Vue en coupe du modèle FEM de l'essai à l'impact dans les deux configurations étudiées

Le comportement élasto-plastique endommageable du pli tissé détaillé dans le chapitre 4 est introduit ici dans une routine utilisateur spécifique à l'algorithme explicite (VUMAT de ABAQUS). Cette routine est quasi-identique à celle développée en statique (UMAT). Seule la matrice jacobienne n'est pas calculée. La routine VUMAT diffère de la UMAT par l'introduction de l'endommagement et de la rupture sur les cisaillements hors plan dans les directions 13 et 23. En première approche, ces comportements sont identiques à celui modélisé dans le plan direction 12. Le comportement dans la direction 33 du pli est linéaire élastique. Lors du calcul explicite, le pas de temps de stabilité est choisi automatiquement. Le système d'unité choisi pour ces modèles diffère de ceux en statique (Tableau 28).

En considérant l'endommagement dans ces directions de cisaillement, les éléments  $C_{d_{55}}$  et  $C_{d_{66}}$  modifient la matrice de rigidité endommagée et devient :

$$\begin{bmatrix} (1-D_{f1})(1-D_{d1})C_{11} & (1-D_{f1})(1-D_{f2})(1-D_{d2})C_{12} & (1-D_{f1})(1-D_{d2})C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & (1-D_{f2})(1-D_{d2})C_{22} & (1-D_{f3})(1-D_{d2})C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (1-D_{f1})(1-D_{f2})(1-D_{f3})(1-D_{d3})C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55}(1-D_{f1})(1-D_{f2})(1-D_{f4})(1-D_{d4}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66}(1-D_{f1})(1-D_{f2})(1-D_{f5})(1-D_{d5}) \end{bmatrix}$$

Pour éviter l'arrêt des calculs par distorsion importante des éléments, un critère d'érosion a été ajouté. Ce critère est basé sur le calcul du module des déformation du pli. La suppression apparaîtra lorsque le module des déformations sera supérieur à 25%.

### II.3.2. Comparaison essais-calculs

La Figure V-27 montre une vue générale des déplacements hors plan lors de de l'impact sur le panneau dans la configuration 1. On visualise la perforation de la peau supérieure à 5 ms en comparaison avec celle obtenue expérimentalement. Dans les deux cas, on observe un affaissement de la peau supérieure dans la direction de l'oméga.

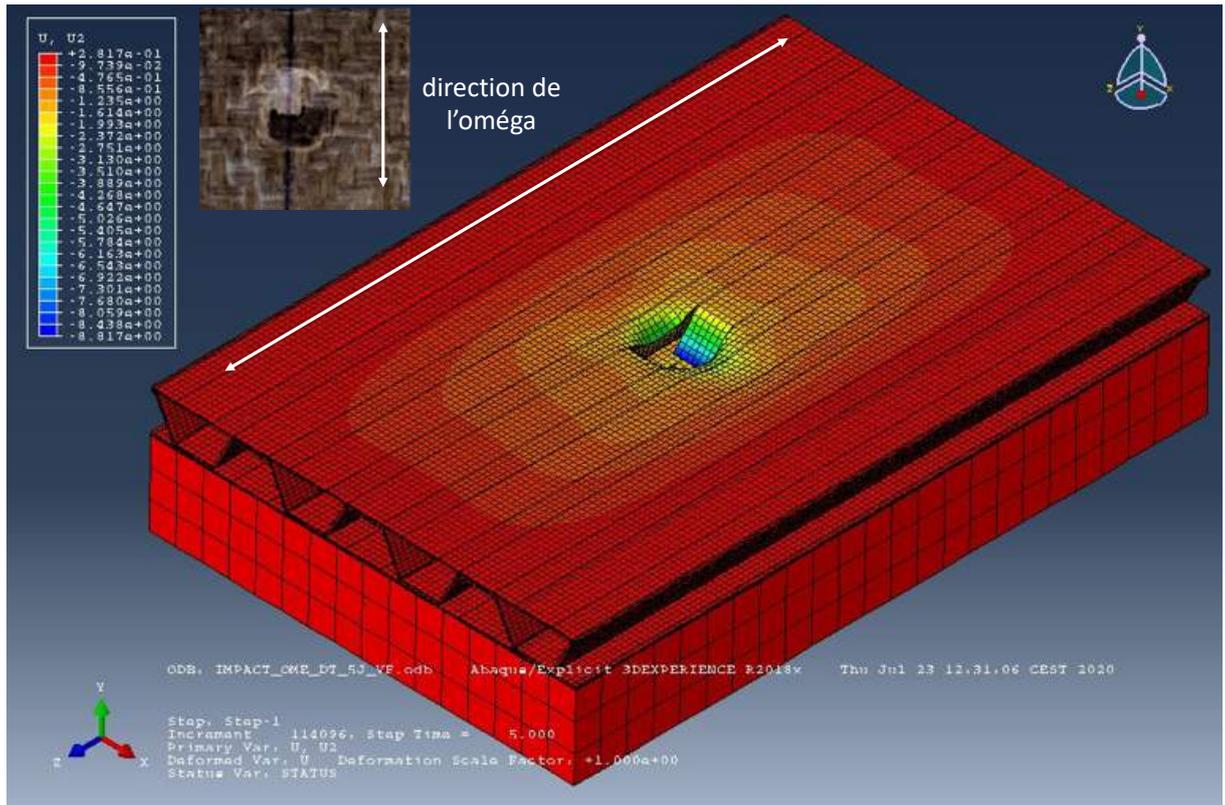


Figure V-27 : Vue générale de la modélisation de l'impact dans la configuration 1 à 5 ms

La Figure V-28 présente la comparaison essais-calculs sur l'évolution de l'effort-temps et déplacement-temps pour les impacts en configuration 1 (cf. Figure V-20).

Dans cette configuration, le comportement du modèle suit relativement bien le comportement expérimental (effort et déplacement) jusqu'au point de perforation intervenant vers 1,6 ms après l'impact. À partir de ce point, le comportement à la perforation de la peau supérieure du panneau s'initie (Figure V-29). La chute de l'effort à partir de ce point montre l'évolution de la perforation de la peau. Aux environs de 3 ms, l'effort augmente de nouveau comme sur les courbes expérimentales. Cette phase du comportement est retranscrite par le modèle numérique et se traduit physiquement par le contact entre l'impacteur et les parois inclinées de l'âme en oméga. La deuxième chute de l'effort après 4 ms est due à la rupture locale des plan inclinés de l'oméga sous l'impacteur (Figure V-29). Le modèle retranscrit une chute légèrement prématurée et un peu plus brutale de l'effort. Cette différence peut être imputée au critère de perforation implémenté. Dans les deux cas, la rupture est survenue dans la même gamme de force avec environ 900 N pour le modèle et 1000 N pour le cas expérimental. Une étude paramétrique notamment sur la déformation maximale du critère d'érosion pourrait aussi être

## Chap. V : Application à la prévision de la tenue mécanique des panneaux oméga en statique et dynamique

envisagée pour améliorer les résultats. Les déplacements globaux obtenus sont aussi proches des déplacements expérimentaux.

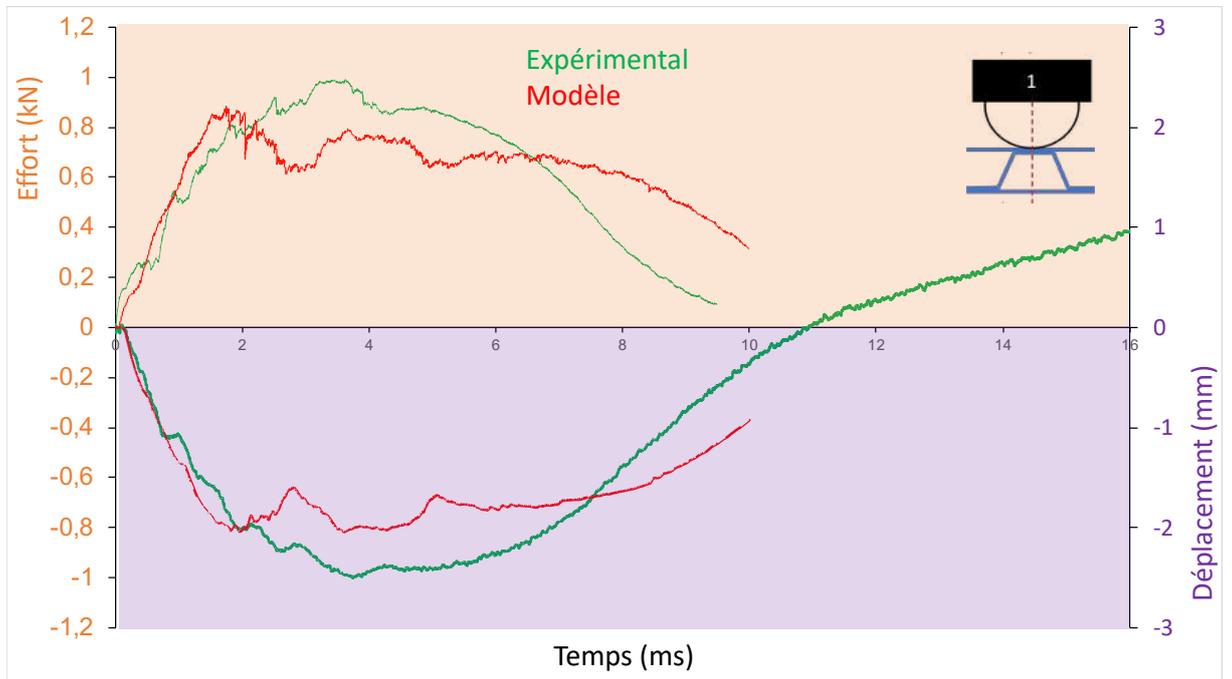


Figure V-28 : Comparaison des courbes effort-temps et déplacement-temps des résultats expérimentaux et du modèle ABAQUS dans la configuration 1 à 5 joules

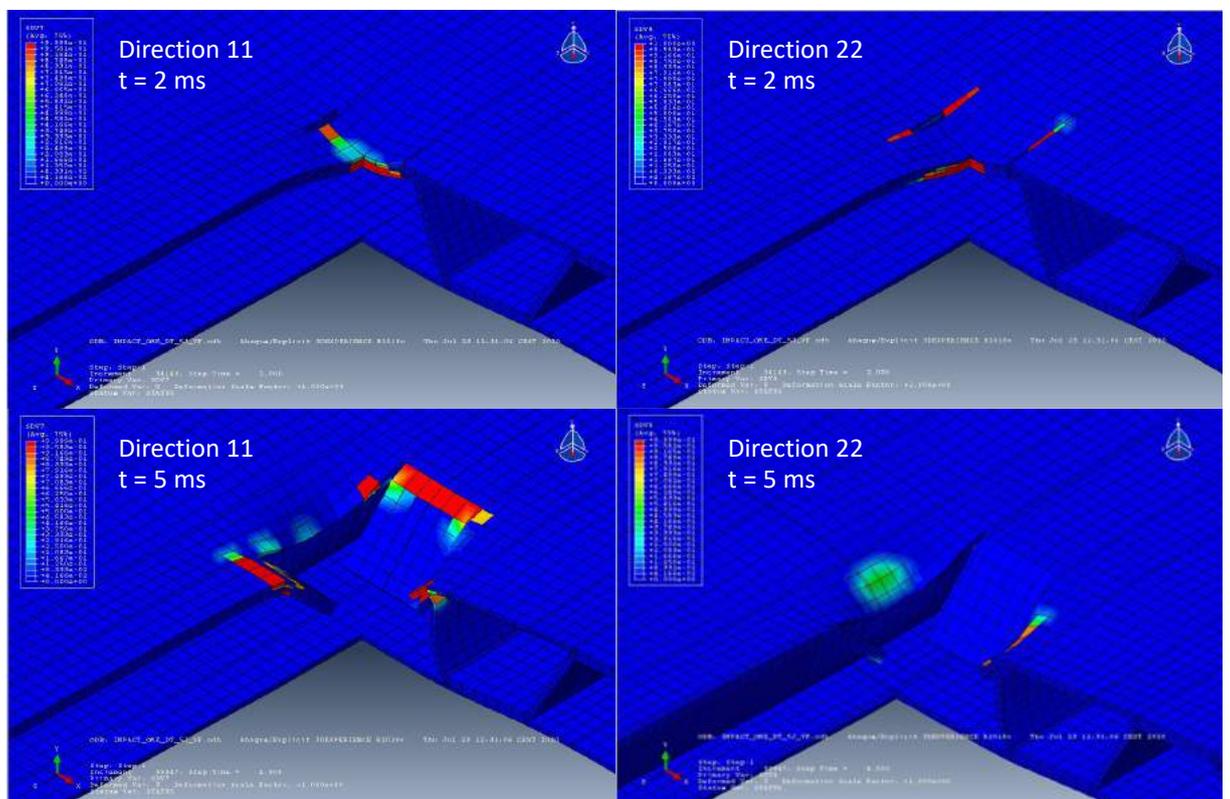


Figure V-29 : Paramètre d'endommagement à la rupture sens chaîne et sens trame pour 2 ms et 5 ms

Concernant la configuration 2, les modèles n'ont pas donné entière satisfaction et ne sont donc pas présentés.

La Figure V-30 montre une vue en coupe du panneau au niveau de la zone d'impact pour différents instants, à savoir  $t=2$  ms,  $t=5$  ms afin d'observer l'endommagement du panneau au fur et à mesure que l'impacteur s'enfonce (ce dernier n'a pas été représenté pour plus de clarté).

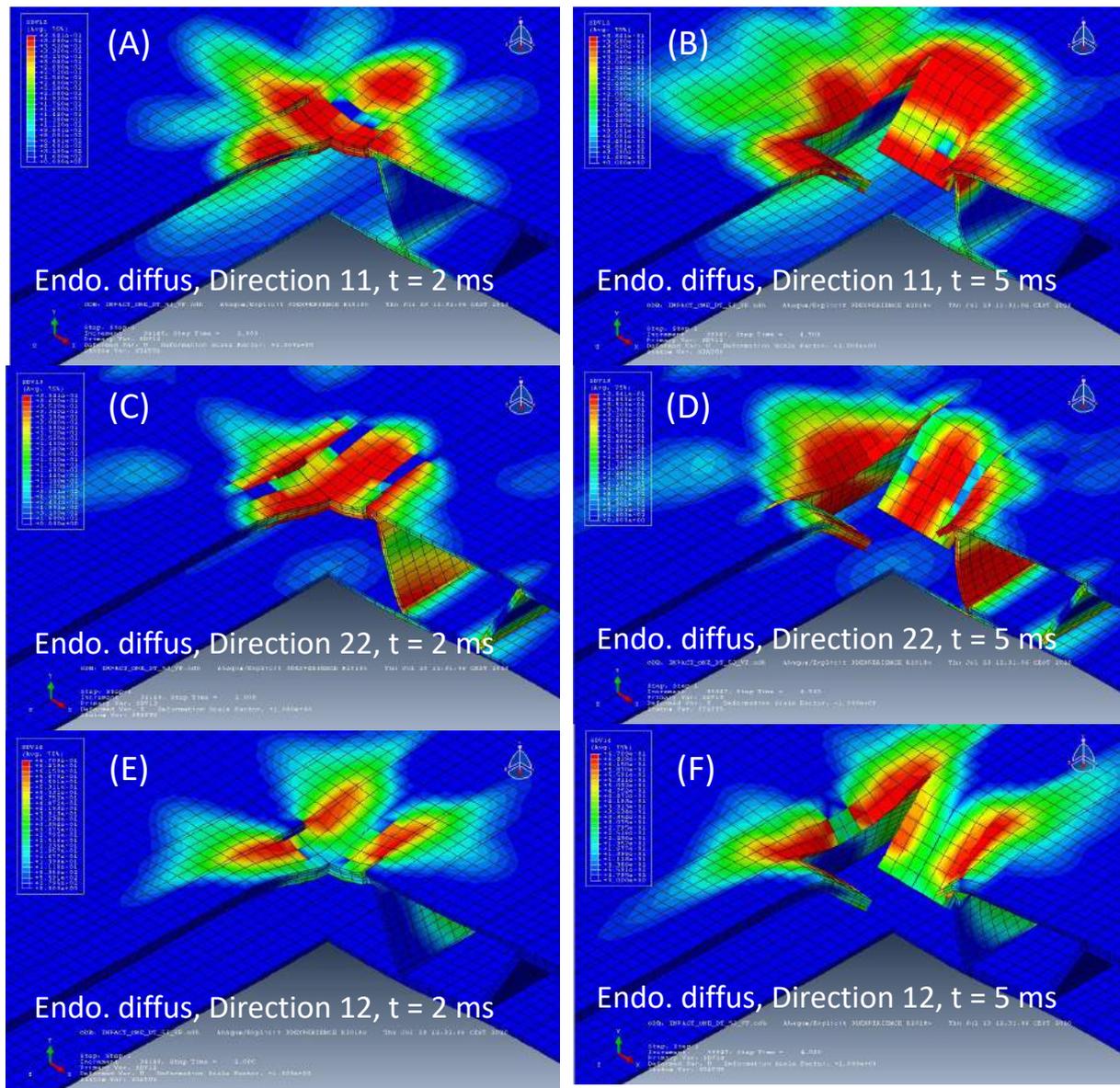


Figure V-30 : Vue en coupe de l'impact à différents instants avec (A)  $t=0,6$  ms, (B)  $t=2,1$  ms et (C)  $t=6$  m

## II.4. Conclusion

Une étude mécanique dynamique a été réalisée sur les panneaux oméga par le biais d'essais d'impact à basse vitesse. Lors de la campagne expérimentale, différents paramètres ont été testés comme la localisation de l'impact sur le panneau ou l'énergie de l'impact. L'étude de la localisation de l'impact découle de l'hétérogénéité du panneau due à l'âme en oméga induisant des zones de différentes épaisseurs dans le panneau. Cette étude a permis d'identifier les zones les plus résistantes du panneau et les zones les plus défavorables. Dans ces conditions, la tenue du panneau à l'impact dépend essentiellement de l'épaisseur de la peau et de la structure de l'oméga dans la zone considérée. Le panneau a été testé pour différentes énergies d'impact, pour 5, 7,5 et 10 J. La peau inférieure du panneau conserve son intégrité jusqu'à 7,5 joules mais subit des dommages conséquents pour 10 joules. Enfin le panneau oméga a été comparé avec le panneau commercial fibres de verre/Nomex®. Bien que les comportements observés soient différents de par la différence de structure d'âme utilisée, de manière générale, les panneaux offrent des résistances à l'impact relativement proches. La modélisation de ces essais a aussi été réalisée et le modèle numérique a été comparé aux essais expérimentaux. Le modèle correspond relativement bien aux essais expérimentaux jusqu'à une certaine limite où l'on observe une divergence importante. Cette divergence est essentiellement due à un défaut du modèle numérique où les conditions de contact doivent être redéfinies.

### III. Conclusion

Ce chapitre a permis d'explorer les performances mécaniques du panneau oméga en statique et en dynamique. L'objectif de cette étude était d'un part de caractériser le panneau oméga d'un point de vue mécanique et d'autre part de comparer ses performances à celles d'autres panneaux sandwich présents sur le marché. En outre, le comportement du panneau a été modélisé numériquement afin de prévoir son comportement tant en statique qu'en dynamique. Concernant la partie statique en flexion 3 points, le panneau oméga présente deux modes de rupture différents associés à des types de ruptures différents. Les performances du panneau dans cette configuration sont relativement proches de celles observées pour les panneaux commerciaux et démontrent ainsi la pertinence de l'utilisation d'une telle structure. La modélisation du comportement mécanique en flexion 3 points concorde bien avec les essais expérimentaux dans un mode de rupture donné. Le modèle reste toutefois perfectible, notamment avec l'introduction d'éléments cohésifs permettant de décrire au mieux les modes de rupture observés. Pour la partie dynamique en essais d'impact à basse vitesse, le panneau oméga a été étudié dans différentes configurations afin de décrire au mieux l'hétérogénéité de sa structure. Cette étude a permis de déterminer les cas les plus favorables et défavorables d'impact pour le panneau. Là encore, le panneau reste compétitif en termes de performances avec les panneaux commerciaux étudiés. La modélisation de l'impact donne de premiers résultats intéressants mais reste cependant perfectible pour décrire le comportement du panneau en dynamique. Cette étude aura donc permis de positionner les performances du panneau oméga par rapport aux panneaux commerciaux présents sur le marché. Le panneau oméga reste donc compétitif sous certaines conditions comme la direction de sollicitations ou la zone d'impact. Il possède toutefois une masse légèrement plus importante que ses homologues commerciaux mais qui pourrait être facilement comblé par une optimisation de sa structure et de son procédé de mise en œuvre. Ces résultats, pour un premier prototype, sont donc très encourageants.

## Conclusion Générale

Les matériaux composites issus de fibres végétales comme le lin sont en plein essor notamment pour leurs intéressantes propriétés spécifiques ainsi que pour leur caractère renouvelable. De par leur faible densité, les fibres végétales semblent être toutes indiquées pour une utilisation dans le secteur du transport où la masse joue un rôle prépondérant. Cependant les fibres végétales restent relativement complexes à utiliser dans les procédés de mise en œuvre actuels des composites à cause de leur fort caractère hydrophile les rendant naturellement peu compatibles avec les matrices polymériques hydrophobes mais aussi fortement sensibles à l'humidité. En outre, il existe une grande variété d'interactions, souvent méconnues, entre les fibres végétales et les composants d'une matrice époxy pouvant survenir lors de la mise en œuvre d'un composite.

L'influence des fibres de lin sur la polymérisation des réactifs d'une matrice époxy a été étudiée et a permis de mettre en lumière différents phénomènes. Plus le temps et/ou la température de contact avec les fibres sont élevés plus les réactifs sont modifiés et plus les fibres contiennent d'eau, plus les réactifs sont modifiés. Cette eau contenue dans les fibres modifie les fonctions amines du durcisseur et ainsi provoque un décalage de la stœchiométrie du mélange résine/durcisseur associée à une perte de propriétés mécaniques de la matrice. Un excès de durcisseur permet de retrouver une stœchiométrie apparente et d'augmenter sensiblement le module dynamique de la matrice (jusqu'à 50 %). Les fonctions chimiques de la résine sont, quant à elles, peu impactées par les fibres de lin mais elle peut solubiliser une partie de l'eau qu'elles contiennent. Cette eau peut, par la suite, perturber la réaction résine/ durcisseur conduisant à l'apparition de différents réseaux indépendants au sein d'une même matrice.

Ces résultats sur les matrices ont été observés dans le cas réel de fabrication d'un composite avec un décalage similaire de la stœchiométrie du mélange qui a pu être en partie corrigé par l'ajout d'un excès de durcisseur. Cette simple modification a permis d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques du composite. De plus, l'influence des paramètres opératoires comme le séchage du tissu, la pression opératoire ou encore le cycle de cuisson a été étudiée et a permis de déterminer les conditions optimales de mise en œuvre des composites. Là encore de simples modifications du procédé ont par exemple permis d'augmenter le module de conservation de 36 %.

Cette étude sur une matrice modèle a ensuite été transposée sur une matrice commerciale de formulation inconnue en vue d'une industrialisation du procédé. Cependant, cette matrice s'est

montrée relativement peu sensible aux modifications pouvant être induites par les fibres. Ce phénomène a cependant permis de prouver la pertinence de la méthodologie employée pour caractériser les matrices pour leur utilisation dans les composites. Une étude paramétrique a été réalisée permettant mettre en place le procédé de mise en œuvre le plus adapté à cette nouvelle matrice. Ces travaux ont ensuite permis de développer un procédé spécifique de mise en œuvre des panneaux oméga transposable à grande échelle.

Les composites mis en œuvre avec la formulation commerciale ont été caractérisés dans le but de mettre en place un modèle de prédiction numérique. Les fibres de lin induisent un comportement mécanique fortement non linéaire. Ce comportement complexe est divisé en trois phases avec tout d'abord une phase linéaire élastique, suivie d'une phase d'endommagement diffus dans le composite et enfin une phase de rupture. L'identification des lois d'endommagement a pu être réalisée grâce aux résultats expérimentaux obtenus permettant la mise en place d'un modèle numérique.

Enfin l'ensemble de ces résultats ont été appliqués pour la modélisation du comportement mécanique du panneau oméga à base de fibres de lin. L'objectif de cette étude était, d'une part, de caractériser le panneau oméga d'un point de vue mécanique et, d'autre part, de comparer ses performances à celles d'autres panneaux sandwich présents sur le marché. Il s'avère que les performances de notre panneau sont similaires à celles des panneaux actuellement utilisés. La modélisation du comportement du panneau a aussi donné de bons résultats bien qu'étant perfectible.

En conclusion, ces travaux de recherches auront permis tout d'abord de mettre en lumière différents phénomènes liés à la mise en œuvre des composites et plus particulièrement l'influence des fibres végétales sur les matrices époxy mais aussi de développer un panneau innovant à base de fibres de lin compétitif avec les panneaux présents sur le marché à base de fibre de verre. En outre, ces travaux constituent une base solide permettant l'étude et le développement de composites à base de fibres végétales qui pourra être utilisée pour concevoir des matériaux composites plus légers et plus respectueux de l'environnement.

# Références

1. Paluvai, N. R., Mohanty, S. & Nayak, S. K. Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **53**, 1723–1758 (2014).
2. Pascault, J.P., Sautereau, H, Verdu, J & Williams, R.J.J. Chemistry of crosslinked polymer synthesis in *Thermosetting polymers* (New York : Marcel Dekker, 2002).
3. Riccardi, C. C., Adabbo, H. E. & Williams, R. J. J. Curing reaction of epoxy resins with diamines. *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 2481–2492 (1984).
4. Aufray, M. Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métalliques et de leurs constituants. Thèse pour l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
5. Paz-Abuin, S., Lopez-Quintela, A., Varela, M., Pazos-Pellin, M. & Prendes, P. Method for determination of the ratio of rate constants, secondary to primary amine, in epoxy-amine systems. *Polymer* **38**, 3117–3120 (1997).
6. Pascault, J.-P. & Williams, R. J. J. General Concepts about Epoxy Polymers. in *Epoxy Polymers* (eds. Pascault, J.-P. & Williams, R. J. J.) 1–12 (Wiley-Weinhein, Germany)
7. Gillham, J. K. Formation and properties of thermosetting and high Tg polymeric materials. *Polym. Eng. Sci.* **26**, 1429–1433 (1986).
8. Saba, N., Jawaid, M., Alothman, O. Y. & Paridah, M. T. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. *Constr. Build. Mater.* **106**, 149–159 (2016).
9. Charlesworth, J. M. Effect of crosslink density on the molecular relaxations in diepoxide-diamine network polymers. Part 1. The glassy region. *Polym. Eng. Sci.* **28**, 221–229 (1988).

10. Ochi, M., Okazaki, M. & Shimbo, M. Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with aliphatic diamines. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **20**, 689–699 (1982).
11. Keenan, J. D., Seferis, J. C. & Quinlivan, J. T. Effects of moisture and stoichiometry on the dynamic mechanical properties of a high-performance structural epoxy. *J. Appl. Polym. Sci.* **24**, 2375–2387 (1979).
12. Planetoscope - Statistiques : Production mondiale de fibre de lin.(2020) <https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/1311-production-mondiale-de-fibre-de-lin.html>.
13. FRD. FIBRES RECHERCHE DEVELOPPEMENT - Memento 2017. <https://www.f-r-d.fr/etudes/memento-2017/> (2017).
14. Zimmermann, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Adv. Eng. Mater.* **6**, 754–761 (2004).
15. Yan, L., Chouw, N. & Jayaraman, K. Flax fibre and its composites – A review. *Compos. Part B Eng.* **56**, 296–317 (2014).
16. Lefeuvre, A. *et al.* Analysis of the role of the main constitutive polysaccharides in the flax fibre mechanical behaviour. *Ind. Crops Prod.* **76**, 1039–1048 (2015).
17. Bourmaud, A. *et al.* Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. *Ind. Crops Prod.* **44**, 343–351 (2013).
18. Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P. & Sain, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 1552–1596 (2012).
19. Lefeuvre, A., Bourmaud, A., Morvan, C. & Baley, C. Tensile properties of elementary fibres of flax and glass: Analysis of reproducibility and scattering. *Mater. Lett.* **130**, 289–291 (2014).
20. Charlet, K., Eve, S., Jernot, J. P., Gomina, M. & Breard, J. Tensile deformation of a flax fiber. *Procedia Eng.* **1**, 233–236 (2009).

21. Mahboob, Z., El Sawi, I., Zdero, R., Fawaz, Z. & Bougherara, H. Tensile and compressive damaged response in Flax fibre reinforced epoxy composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **92**, 118–133 (2017).
22. Karine Charlet, Jean-Paul Jernot, Moussa Gomina, Laurent Bizet & Joël Bréard. Mechanical Properties of Flax Fibers and of the Derived Unidirectional Composites. *J. Compos. Mater.* **44**, 2887–2896 (2010).
23. Finch, C. A. Cellulose chemistry and its applications edited by T. P. Nevell and S. H. Zeronian, Ellis Horwood, Chichester, 1985. pp. 552, price £55.00. ISBN 0-85312-463-9. *Br. Polym. J.* **17**, 321–321 (1985).
24. Ravandi, M., Teo, W. S., Tran, L. Q. N., Yong, M. S. & Tay, T. E. The effects of through-the-thickness stitching on the Mode I interlaminar fracture toughness of flax/epoxy composite laminates. *Mater. Des.* **109**, 659–669 (2016).
25. Liu, Q. & Hughes, M. The fracture behaviour and toughness of woven flax fibre reinforced epoxy composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **39**, 1644–1652 (2008).
26. George, J. & Verpoest, J. I., I. Mechanical properties of flax fibre reinforced epoxy composites. *Angew. Makromol. Chem.* **272**, 41–45 (1999).
27. Bos, H. L., Van Den Oever, M. J. A. & Peters, O. Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. *J. Mater. Sci.* **37**, 1683–1692 (2002).
28. Charlet, K. *et al.* Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **38**, 1912–1921 (2007).
29. Ávila, A. F. Failure mode investigation of sandwich beams with functionally graded core. *Compos. Struct.* **81**, 323–330 (2007).
30. Dai, J. & Thomas Hahn, H. Flexural behavior of sandwich beams fabricated by vacuum-assisted resin transfer molding. *Compos. Struct.* **61**, 247–253 (2003)

31. Thomsen, O. T. Theoretical and experimental investigation of local bending effects in sandwich plates. *Compos. Struct.* **30**, 85–101 (1995).
32. Drzal, L. T. The interphase in epoxy composites. in *Epoxy Resins and Composites II* 1–32 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1986).
33. Drzal, L. T. Interfaces and Interphases. Composites, ASM Handbook, (Edited By Daniel B. Miracle, Steven L. Donaldson), ASM International, **21**, 169–179 (2001).
34. Zhou, Y., Fan, M. & Chen, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview. *Compos. Part B Eng.* **101**, 31–45 (2016).
35. Kalita, D. & Netravali, A. N. Interfaces in Green Composites: A Critical Review. *Rev. Adhes. Adhes.* **3**, 386–443 (2015).
36. Drzal, L. T. The role of the fiber-matrix interphase on composite properties. *Vacuum* **41**, 1615–1618 (1990).
37. Bergeret, A. & Krawczak, P. Liaison renfort/matrice - comportement des composites. *Techniques de l'ingénieur* 5 (2006).
38. Regazzi, A., Corn, S., Ienny, P., Bénézet, J.-C. & Bergeret, A. Reversible and irreversible changes in physical and mechanical properties of biocomposites during hydrothermal aging. *Ind. Crops Prod.* **84**, 358–365 (2016).
39. Baley, C., Perrot, Y., Busnel, F., Guezenoc, H. & Davies, P. Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres. *Mater. Lett.* **60**, 2984–2987 (2006).
40. Khan, Z., Yousif, B. F. & Islam, M. Fracture behaviour of bamboo fiber reinforced epoxy composites. *Compos. Part B Eng.* **116**, 186–199 (2017).
41. Le Duigou, A., Davies, P. & Baley, C. Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **48**, 121–128 (2013).

42. Zinck, P., Wagner, H. D., Salmon, L. & Gerard, J. F. Are microcomposites realistic models of the fibre/matrix interface? I. Micromechanical modelling. *Polymer* **42**, 5401–5413 (2001).
43. McBain, J. W. & Hopkins, D. G. On Adhesives and Adhesive Action. *J. Phys. Chem.* **29**, 188–204 (1925).
44. Fuentes, C. A. *et al.* Wetting behaviour and surface properties of technical bamboo fibres. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **380**, 89–99 (2011).
45. Pucci, M. F. *et al.* Wetting and swelling property modifications of elementary flax fibres and their effects on the Liquid Composite Molding process. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **97**, 31–40 (2017).
46. van de Velde, K. & Kiekens, P. Influence of Fiber Surface Characteristics on the Flax/Polypropylene Interface. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **14**, 244–260 (2001).
47. Le Moigne, N., Otazaghine, B., Corn, S., Angellier-Coussy, H. & Bergeret, A. *Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites*. (Springer International Publishing, 2018).
48. Karumuri, S., Hiziroglu, S. & Kalkan, A. K. Thermoset-Cross-Linked Lignocellulose: A Moldable Plant Biomass. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 6596–6604 (2015).
49. Fitzer, E. & Weiss, R. Effect of surface treatment and sizing of c-fibres on the mechanical properties of cfr thermosetting and thermoplastic polymers. *Carbon* **25**, 455–467 (1987).
50. Nair, S. S., Kuo, P.-Y., Chen, H. & Yan, N. Investigating the effect of lignin on the mechanical, thermal, and barrier properties of cellulose nanofibril reinforced epoxy composite. *Ind. Crops Prod.* **100**, 208–217 (2017).
51. Ansari, F., Galland, S., Johansson, M., Plummer, C. J. G. & Berglund, L. A. Cellulose nanofiber network for moisture stable, strong and ductile biocomposites and increased epoxy curing rate. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **63**, 35–44 (2014).

52. Shechter, L. & Wynstra, J. Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides. *Ind. Eng. Chem.* **48**, 86–93 (1956).
53. Kuo, P.-Y., Yan, N. & Sain, M. Influence of cellulose nanofibers on the curing behavior of epoxy/amine systems. *Eur. Polym. J.* **49**, 3778–3787 (2013).
54. Varma, A. J., Jamdade, Y. K. & Nadkarni, V. M. Curing characteristics of epoxy resins filled with cellulose and oxidized cellulose. *Macromol. Mater. Eng.* **122**, 211–218 (1984).
55. Segal, L., Loeb, L. & Creely, J. J. An X-ray study of the decomposition product of the ethylamine-cellulose complex. *J. Polym. Sci.* **13**, 193–206 (1954).
56. Segal, L. & Loeb, L. The diethylenetriamine-cellulose complex. *J. Polym. Sci.* **42**, 351–356 (1960).
57. Gebald, C., Wurzbacher, J. A., Tingaut, P., Zimmermann, T. & Steinfeld, A. Amine-Based Nanofibrillated Cellulose As Adsorbent for CO<sub>2</sub> Capture from Air. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 9101–9108 (2011).
58. Hemraz, U. D., Boluk, Y. & Sunasee, R. Amine-decorated nanocrystalline cellulose surfaces: synthesis, characterization, and surface properties. *Can. J. Chem.* **91**, 974–981 (2013).
59. Koga, H., Kitaoka, T. & Isogai, A. In situ modification of cellulose paper with amino groups for catalytic applications. *J. Mater. Chem.* **21**, 9356 (2011).
60. Baley, C., Le Duigou, A., Bourmaud, A. & Davies, P. Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **43**, 1226–1233 (2012).
61. Choi, S., Janisse, A. P., Liu, C. & Douglas, E. P. Effect of water addition on the cure kinetics of an epoxy-amine thermoset. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **49**, 4650–4659 (2011).

62. Chen, J., Nakamura, T., Aoki, K., Aoki, Y. & Utsunomiya, T. Curing of epoxy resin contaminated with water. *J. Appl. Polym. Sci.* **79**, 214–220 (2001).
63. Wu, L., Hoa, S. V. & Ton-That, M.-T. Effects of water on the curing and properties of epoxy adhesive used for bonding FRP composite sheet to concrete. *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 2261–2268 (2004).
64. Sottos, N. R. The Influence of the Fiber/Matrix Interface on Local Glass Transition Temperature. in *Studies in Polymer Science* (eds. Noda, I. & Rubingh, D. N.) vol. 11 339–358 (Elsevier, 1992).
65. Sottos, N. R., McCullough, R. L. & Scott, W. R. The influence of interphase regions on local thermal displacements in composites. *Compos. Sci. Technol.* **44**, 319–332 (1992).
66. Lipatov, Yu. S., Babich, V. F. & Rosovizky, V. F. Effect of filler on the relaxation time spectra of filled polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, 1787–1794 (1976).
67. Lipatov, Yu. S. & Privalko, V. P. Glass transition in filled polymer systems. *Polym. Sci.* **14**, 1843–1848 (1972).
68. Lipatov, Y. S. Relaxation and viscoelastic properties of heterogeneous polymeric compositions. in *Physical Chemistry* 1–59 (Springer, 1977).
69. Baley, C., Le Duigou, A., Bourmaud, A. & Davies, P. Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **43**, 1226–1233 (2012).
70. Baley, C., Morvan, C. & Grohens, Y. Influence of the Absorbed Water on the Tensile Strength of Flax Fibers. *Macromol. Symp.* **222**, 195–202 (2005).
71. Ragoubi, M. Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne. Thèse pour l'Université Henri Poincaré Nancy 1 (2010).

72. Ragoubi, M., Bienaimé, D., Molina, S., George, B. & Merlin, A. Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. *Ind. Crops Prod.* **31**, 344–349 (2010).
73. Srisuwan, S., Prasoetsopha, N., Suppakarn, N. & Chumsamrong, P. The Effects of Alkalized and Silanized Woven Sisal Fibers on Mechanical Properties of Natural Rubber Modified Epoxy Resin. *Energy Procedia* **56**, 19–25 (2014).
74. Bozaci, E. *et al.* Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber–matrix for composite materials. *Compos. Part B Eng.* **45**, 565–572 (2013).
75. Van de Weyenberg, I., Chi Truong, T., Vangrimde, B. & Verpoest, I. Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **37**, 1368–1376 (2006).
76. Aydın, M., Tozlu, H., Kemaloglu, S., Aytac, A. & Ozkoc, G. Effects of Alkali Treatment on the Properties of Short Flax Fiber–Poly(Lactic Acid) Eco-Composites. *J. Polym. Environ.* **19**, 11–17 (2011).
77. Gomes, A., Matsuo, T., Goda, K. & Ohgi, J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **38**, 1811–1820 (2007).
78. Balnois, E., Busnel, F., Baley, C. & Grohens, Y. An AFM study of the effect of chemical treatments on the surface microstructure and adhesion properties of flax fibres. *Compos. Interfaces* **14**, 715–731 (2007).
79. Raj, G., Balnois, E., Baley, C. & Grohens, Y. Role of Polysaccharides on Mechanical and Adhesion Properties of Flax Fibres in Flax/PLA Biocomposite. *Int. J. Polym. Sci.* (2011)

80. Aicha, S., Pierre Pascault, J. & Thanh My, L. Reactions in aminosilane–epoxy prepolymer systems I. Kinetics of epoxy–amine reactions. *J. Polym. Sci. Part -Polym. Chem.* **29**, 209–218 (1991).
81. Xie, Y., Hill, C. A. S., Xiao, Z., Militz, H. & Mai, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **41**, 806–819 (2010).
82. Van de Weyenberg, I. *et al.* Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites. *Compos. Sci. Technol.* **63**, 1241–1246 (2003).
83. Guibe, C. & Francillette, J. Time-temperature-transformation (TTT) cure diagrams: Relationships between  $T_g$ , cure temperature, and time for DGEBA/DETA systems. *J. Appl. Polym. Sci.* **62**, 1941–1951 (1996).
84. Barrere, C. & Dal Maso, F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Rev. Inst. Fr. Pétrole* **52**, 317–335 (1997).
85. Souza, J. P. & Reis, J. M. Thermal behavior of DGEBA (Diglycidyl Ether of Bisphenol A) adhesives and its influence on the strength of joints. *Appl. Adhes. Sci.* **1**, 6 (2013).
86. Jelinski, L. W., Dumais, J. J., Cholli, A. L., Ellis, T. S. & Karasz, F. E. Nature of the water-epoxy interaction. *Macromolecules* **18**, 1091–1095 (1985).
87. Santiago, D., Fernández-Francos, X., Ramis, X., Salla, J. M. & Sangermano, M. Comparative curing kinetics and thermal–mechanical properties of DGEBA thermosets cured with a hyperbranched poly(ethyleneimine) and an aliphatic triamine. *Thermochim. Acta* **526**, 9–21 (2011).
88. Galy, J., Sabra, A. & Pascault, J.-P. Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry. *Polym. Eng. Sci.* **26**, 1514–1523 (1986).
89. Saklatvala, R. D., Saunders, M. H., Fitzpatrick, S. & Buckton, G. A comparison of high speed differential scanning calorimetry (Hyper-DSC) and modulated differential

- scanning. calorimetry to detect the glass transition of polyvinylpyrrolidone: the effect of water content and detection sensitivity in powder mixtures (a model formulation). *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **15**, 257–260 (2005).
90. Mijovic, J. & Andjelic, S. A Study of Reaction Kinetics by Near-Infrared Spectroscopy. 1. Comprehensive Analysis of a Model Epoxy/Amine System. *Macromolecules* **28**, 2787–2796 (1995).
91. Xu, L., Fu, J. H. & Schlup, J. R. In Situ Near-Infrared Spectroscopic Investigation of the Kinetics and Mechanisms of Reactions between Phenyl Glycidyl Ether (PGE) and Multifunctional Aromatic Amines. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 963–972 (1996).
92. Galy, J., Sabra, A. & Pascault, J.-P. Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry. *Polym. Eng. Sci.* **26**, 1514–1523 (1986).
93. González, M. G., Cabanelas, J. C. & Baselga, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. in *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology* (ed. Theophanides, T., Madrid, Spain) .(2012).
94. Willems, W. Hydrostatic pressure and temperature dependence of wood moisture sorption isotherms. *Wood Sci. Technol.* **48**, 483–498 (2014).
95. Hartono, A., da Silva, E. F., Grasdalen, H. & Svendsen, H. F. Qualitative Determination of Species in DETA–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> System Using <sup>13</sup>C NMR Spectra. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 249–254 (2007).
96. Sonia BENTADJINE. Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interphases époxy-diamine/métal. Thèse pour l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2000).
97. Karumuri, S., Hiziroglu, S. & Kalkan, A. K. Thermoset-Cross-Linked Lignocellulose: A Moldable Plant Biomass. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 6596–6604 (2015).

98. Hadjiivanov, K. Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy. *Adv. Catal.* vol. **57**, 99–318 (Elsevier, 2014).
99. Detwiler, A. T. & Lesser, A. J. Characterization of double network epoxies with tunable compositions. *J. Mater. Sci.* **47**, 3493–3503 (2012).
100. Saba, N., Jawaid, M., Alothman, O. Y. & Paridah, M. T. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. *Constr. Build. Mater.* **106**, 149–159 (2016).
101. Keck, S. & Fulland, M. Effect of fibre volume fraction and fibre direction on crack paths in flax fibre-reinforced composites. *Eng. Fract. Mech.* **167**, 201-209 (2016)
102. Hepworth, D. G., Vincent, J. F. V., Jeronimidis, G. & Bruce, D. M. The penetration of epoxy resin into plant fibre cell walls increases the stiffness of plant fibre composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **31**, 599–601 (2000).
103. Li, Y., Li, Q. & Ma, H. The voids formation mechanisms and their effects on the mechanical properties of flax fiber reinforced epoxy composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **72**, 40–48 (2015).
104. Drzal, L. T. & Madhukar, M. Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties. *J. Mater. Sci.* **28**, 569–610 (1993).
105. Tonon, R. V. *et al.* Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *J. Food Eng.* **94**, 215–221 (2009).
106. Righetto, A. M. & Netto, F. M. Effect of Encapsulating Materials on Water Sorption, Glass Transition and Stability of Juice From Immature Acerola. *Int. J. Food Prop.* **8**, 337–346 (2005).
107. Chen, B., Lang, E. J. & Chou, T.-W. Experimental and theoretical studies of fabric compaction behavior in resin transfer molding. *Mater. Sci. Eng. A* **317**, 188–196 (2001).

108. Prabhakaran, S., Krishnaraj, V., kumar, M. S. & Zitoune, R. Sound and Vibration Damping Properties of Flax Fiber Reinforced Composites. *Procedia Eng.* **97**, 573–581 (2014).
109. Ladeveze, P. & Ledantec, E. Damage modelling of the elementary ply for laminated composites. *Compos. Sci. Technol.* **43**, 257–267 (1992).
110. Linde, P., Pleitner, J., de Boer, H. & Carmone, C. Modelling and Simulation of Fibre Metal Laminates. (2004).
111. Allix, O., Feissel, P. & Thévenet, P. A delay damage mesomodel of laminates under dynamic loading: basic aspects and identification issues. *Comput. Struct.* **81**, 1177–1191 (2003).
112. Lachaud, F., Paroissien, E. & Michel, L. Validation of a simplified analysis for the simulation of delamination of CFRP composite laminated materials under pure mode I. *Compos. Struct.* **237**, 111897 (2020).
113. Du, Y., Yan, N. & Kortschot, M. T. An experimental study of creep behavior of lightweight natural fiber-reinforced polymer composite/honeycomb core sandwich panels. *Compos. Struct.* **106**, 160–166 (2013).
114. Triantafillou, T. C. & Gibson, L. J. Debonding in foam-core sandwich panels. *Mater. Struct.* **22**, 64–69 (1989).
115. Lefeuvre, A., Bourmaud, A., Morvan, C. & Baley, C. Elementary flax fibre tensile properties: Correlation between stress–strain behaviour and fibre composition. *Ind. Crops Prod.* **52**, 762–769 (2014).
116. Herup, E. J. & Palazotto, A. N. LOW-VELOCITY IMPACT DAMAGE INITIATION IN GRAPHITE/EPOXY/NOMEX HONEYCOMB-SANDWICH PLATES. 18.
117. Kinvi-Dossou, G. *et al.* A mesoscale modelling approach of glass fibre/Elium acrylic woven laminates for low velocity impact simulation. *Compos. Struct.* **252**, 112671 (2020).

118. Anderson, T. & Madenci, E. Experimental investigation of low-velocity impact characteristics of sandwich composites. *Compos. Struct.* **50**, 239–247 (2000).

# Communications

## Publications :

Mathieu Boutin, Aline Rogeon, Maëlynn Aufray, Robert Piquet, Antoine Rouilly. **Influence of flax fibers on network formation of DGEBA/DETA matrix.** *Composite Interfaces*, 1-18. 2020. **Acceptée le 26 février 2020.**

Frédéric Lachaud, Mathieu Boutin, Christine Espinosa, David Hardy. **Failure prediction of a new sandwich panels based on flax fibres reinforced epoxy bio-composites.** *Composite Structures*. **Soumise de 21 octobre 2020.**

## Communications orales :

**Study of flax fibers/epoxy matrixes interactions for the manufacturing of composite panels for aeronautics**

15th International Symposium on Bioplastics, Biocomposites and Biorefining (ISBBB 2018) à Toronto, Canada. **Communication internationale**

**Damage model of woven fabric flax fiber's bio-composites laminates : application to failure prediction of specific sandwich panel** (présenté par Frédéric Lachaud)

ICCS23 - 23rd International Conference on Composite Structures & MECHCOMP6 - 6th International Conference on Mechanics of Composites à Porto, Portugal.

## Liste des Figures :

Figure I-1 : DGEBA.....	12
Figure I-2 : Synthèse de la DGEBA à partir du bisphénol A et de l'épichlorhydrine [1].....	12
Figure I-3 : DETA.....	13
Figure I-4 : Mécanisme réactionnel de la réaction époxyde-amine [4] .....	14
Figure I-5 : Variation de la concentration des amines primaires [A <sub>1</sub> ], secondaires [A <sub>2</sub> ] et tertiaires [A <sub>3</sub> ] en fonction du temps pour une réaction époxy/amine à 80°C [5] .....	14
Figure I-6 : Impact du rapport stœchiométrique sur la formation d'un réseau thermodurcissable .....	15
Figure I-7 : Phénomène de gélification.....	15
Figure I-8 : Corrélation entre la stœchiométrie du mélange époxy/amine et le phénomène de gélification [2] .....	16
Figure I-9 : Diagramme TTT d'un système époxyde-amine [7] .....	17
Figure I-10 : Influence de la réticulation sur les propriétés mécaniques dynamiques en DMA d'une matrice thermodurcissable [8].....	18
Figure I-11 : Observations des différentes relaxations de systèmes époxy en DMA. ....	19
Figure I-12 : Compositions des différents composants d'une fibre naturelle – (a) cellulose, (c) hémicellulose et (c) lignine .....	20
Figure I-13 : Une fibre végétale à différentes échelles [17].....	21
Figure I-14 : Structure d'une fibre technique de lin [15].....	21
Figure I-15 : Distribution massique de la cellulose et des polysaccharides non cellulose dans les fibres de lin et leur contribution pour la contrainte à la rupture et le module des fibres [18] .....	22
Figure I-16 : Relation entre l'angle microfibrillaire et les propriétés mécaniques d'une fibre végétale [20] .....	23
Figure I-17 : Comparaison de la contrainte à rupture spécifique et du module spécifique entre les fibres de lin et les fibres de verre [21] .....	24
Figure I-18 : Comportement mécanique d'une fibre unitaire de lin en traction [22].....	25
Figure I-19 : Différentes techniques d'imprégnation des renforts avec (A) le moulage contact, (B) l'injection de résine ou RTM, (C) la compression et (D) la réalisation de préimprégnés .	27

Figure I-20 : Différentes techniques de compaction avec (A) le moulage sous vide et (B) la thermocompression .....	28
Figure I-21 : Comportement en traction (bleu) et compression (rouge) de différentes orientations des fibres pour des composites lin/époxy : (a) [0]16, (b) [90]16, (c) [0/90]4S et (d) époxy pure [23].....	30
Figure I-22 : Exemples de structures de panneau sandwich .....	31
Figure I-23 : Modes d'endommagement des panneaux sandwich .....	33
Figure I-24 : Schéma d'une interphase fibre/matrice [35].....	35
Figure I-25 : Mécanisme d'endommagement des composites dû à l'absorption d'humidité. (a) diffusion de l'eau dans le composite, (b) gonflement des fibres entraînant des microfissures, (c) diffusion de l'eau dans les microfissures et (d) décohésion de l'interface fibre/matrice [40] .	36
Figure I-26 : Faciès de rupture dans un biocomposite : cas d'une rupture intralaminare [42]	37
Figure I-27 : Faciès de rupture dans un bio-composite : cas d'une rupture interlaminare [42] .....	37
Figure I-28 : Rupture de la fibre lors d'un test de déchaussement d'une fibre de lin [43] .....	38
Figure I-29 : Schémas de principe des technique de caractérisation micromécaniques de l'interface fibre/matrice [37] .....	39
Figure I-30 : Courbe de déchaussement d'une fibre de lin dans une matrice époxy [43] .....	40
Figure I-31: Mécanismes d'adhésion fibre/matrice : (A) liaisons chimiques, (B) ancrage mécanique et (C) liaisons électrostatiques [36].....	41
Figure I-32 : Fonctions réactives à la surface des fibres naturelles [49].....	42
Figure I-33: Mise en place d'une liaison covalente entre des fibres naturelles et une résine époxy [52].....	43
Figure I-34 : Influence de la quantité d'eau présente lors de la mise en forme d'un matrice époxy sur la taux de conversion [63].....	45
Figure I-35 : Influence du rapport stœchiométrique d'un mélange PEA/DGEBA et du taux de nanofibres de cellulose (NFC) sur la température de transition vitreuse de la matrice [53]....	46
Figure I-36: les différentes stratégies d'amélioration de l'interface dans les composites [49] .	47
Figure I-37 : Clichés MEB de la surface de fibres naturelles (a) non traitées et après un traitement corona de (b) 15 min, (c) 30 min et (d) 40 min x2000 [75].....	48
Figure I-38 : Evolution du cisaillement interfacial (fibre de lin - HDPE) pour différents traitements plasma [77] .....	49
Figure I-39 : Influence de la concentration d'un traitement alcalin sur les propriétés mécaniques d'un composite fibres de lin - époxy (UD) [78].....	50

Figure I-40 : Réaction de couplage entre une fibre greffée avec du silane et une résine époxy [84].....	50
Figure I-41 :Présentation de l'influence de divers traitements sur les propriétés mécaniques de composites bio-sourcés [85].....	52
Figure II-1 : Interactions en compétition dans le système fibres/résine/durcisseur.....	58
Figure II-2 : (A) schéma de principe du protocole expérimental et (B) déroulement de l'imprégnation.....	59
Figure II-3 :Composition chimique de la DGEBA.....	60
Figure II-4 : Composition chimique de la DETA.....	60
Figure II-5 : Évolution de la $T_{g\infty}$ du système DGEBA/DETA en fonction du rapport stœchiométrique r.....	61
Figure II-6 : Tissu de lin Depestele - sergé 2/2 - 360 g.m <sup>-2</sup> .....	62
Figure II-7 : Reprise en humidité des fibres de lin sèches en enceinte climatique à 25 °C et 60%HR.....	63
Figure II-8 : Montage expérimental.....	64
Figure II-9 : Chambre hermétique contenant les fibres imprégnées.....	64
Figure II-10 : Réalisation des trois types d'échantillons de matrice.....	65
Figure II-11 : Calorimètre à balayage NETZSCH.....	69
Figure II-12 : Schématisation du mode single canteliver utilisé en DMA.....	69
Figure II-13 : Spectromètre infrarouge utilisé pour les analyses.....	71
Figure II-14 : Évolution de la $T_{g\infty}$ en fonction du rapport stœchiométrique r pour la matrice de référence DGEBA pure/DETA pure (vert) et pour la matrice modifiée DGEBA pure/DETA modifiée (rouge) ainsi qu'une représentation schématique des réseaux en présence pour la matrice pure (A) et la matrice modifiée (B). ....	73
Figure II-15 : Description des espèces potentielles pouvant résulter de la réaction de la DETA avec l'eau [94].....	79
Figure II-16 : Évolution du rapport des airs des pics époxydes (A) et des pics amine (B) sur les pics de référence pour la matrice de référence (vert) et la matrice modifiée DGEBA pure/DETA modifiée (rouge) en spectrométrie infrarouge.....	75
Figure II-17 : Évolution du rapport des airs des pics époxydes et des pics amine I & II sur les pics de référence pour la matrice de référence (A) et la matrice modifiées (B) en spectrométrie infrarouge.....	77
Figure II-18 : Schématisation de l'effet de l'ajout d'un excès de DETA modifiée sur la mise en place du réseau.....	80

Figure II-19 : Évolution des facteurs d’amortissement de la matrice de référence pour différents ratio $r$ en fonction de la température .....	83
Figure II-20 : Évolution des facteurs d’amortissement de la matrice de modifiée DGEBA pure/DETA modifiée pour $r=0,8 ; 0,9$ et $1,2$ (orange) en fonction de la température. ....	84
Figure II-21 : Évolution des facteurs d’amortissement de la matrice de modifiée DGEBA pure/DETA modifiée pour $r=1,0 ; 1,1$ et $1,3$ (rouge) en fonction de la température. ....	86
Figure II-22 : Évolution de la structure du réseau en fonction du rapport stœchiométrique $r$ pour la matrice de référence DGEBA pure/DETA pure et la matrice modifiée DGEBA pure/DETA modifiée.....	87
Figure II-23 : Évolution de la $T_{g\infty}$ en fonction du rapport stœchiométrique $r$ pour la matrice de référence DGEBA pure/DETA pure (vert) et pour la matrice modifiée DGEBA modifiée/DETA pure (bleu) ainsi qu’une représentation schématique des réseaux en présence pour la matrice pure (A) et la matrice modifiée (B). ....	89
Figure II-25 : Thermogrammes d’échantillons de matrice modifiée DGEBA modifiée/DETA pure pour $r = 0,9 ; 1,1$ et $1,2$ obtenus en DSC .....	91
Figure II-26 : Spectres infrarouge de la DGEBA pure, DGEBA modifiée, DGEBA volontairement contaminée avec $0,15\%$ w/w d’eau et DGEBA modifiée séchée en étuve. ....	93
Figure II-27 : Thermogramme DSC de la DGEBA modifiée et de la DGEBA pure .....	94
Figure II-28 : Évolution du rapport des airs des pics époxydes (A) et des pics amine (B) sur les pics de référence pour la matrice de référence (vert) et la matrice modifiée DGEBA modifiée/DETA pure (bleu) en spectrométrie infrarouge .....	96
Figure II-29 : Évolution des facteurs d’amortissement de la matrice de modifiée DGEBA modifiée/DETA pure pour $r=0,8$ et $1,3$ (orange) en fonction de la température. ....	99
Figure II-30 : Évolution des facteurs d’amortissement de la matrice de modifiée DGEBA pure/DETA modifiée pour $r=0,9 ; 1,1$ et $1,2$ (orange) en fonction de la température. ....	101
Figure II-31: Mise en place des différents types de réseaux issus du mélange de la DGEBA modifiée avec la DETA pure.....	102
Figure II-32 : (A) Mise en parallèle des températures de transition vitreuse obtenues en DSC et des modules de flexion dynamiques ( $180^{\circ}\text{C}$ ) pour les matrices et modifiées et (B) comparaison des températures de transition obtenues en DMA et DSC pour les matrice modifiées. ....	104
Figure III-1 : Schématisation du procédé de mise en œuvre des éprouvettes .....	111
Figure III-2 : Cycle température/pression imposé à la thermopresse pour la mise en œuvre des composites .....	112

Figure III-3 : Évolution du module de conservation $E'$ en fonction de la température pour des composites lin/DGEBA/DETA mis en œuvre à différents ratios $r=a/e$ en DMA. ....	113
Figure III-4 : Variation du Module de flexion et de la contrainte à rupture en flexion 3 points des composites en fonction de la stœchiométrie du mélange DGEBA/DETA. ....	114
Figure III-5 : Influence du séchage des fibres sur les propriétés thermo-mécaniques des composites lin/DGEBA/DETA analysé en DMA. ....	117
Figure III-6 : Influence de la pression de mise en œuvre sur les propriétés thermo-mécaniques des composites lin/DGEBA/DETA analysé en DMA. ....	119
Figure III-7 : Influence de la température mise en oeuvre sur les propriétés thermo-mécaniques des composites lin/DGEBA/DETA analysé en DMA. ....	121
Figure III-8 : Influence de la post-cuisson sur les propriétés thermo-mécaniques des composites lin/DGEBA/DETA analysé en DMA.....	122
Figure III-9 : Comparaison de comportements thermomécaniques du composite lin/DGEBA/DETA.....	123
Figure III-10 : Évolution du facteur d'amortissement en fonction de la température pour des composites lin/DGEBA/DETA mis en œuvre à différents ratios $r=a/e$ en DMA. ....	124
Figure III-11 : Observation d'une transition supplémentaire sur les thermogrammes des composites obtenues en DMA (pour $r=1,2$ ).....	125
Figure III-12 : Mise en évidence de la $T_{\phi}$ des fibres de lin du tissu, des fibres de lin du tissu lavées et dans le composite en DMA.....	126
Figure III-13 : Évolution de la $T_{g\infty}$ en fonction du rapport stœchiométrique $r$ pour la matrice de référence DGEBA/DETA (bleu) et pour la matrice commerciale ResC/DurC (vert).....	132
Figure III-14 : Évolution de la $T_{\alpha}$ en fonction du rapport stœchiométrique $r$ pour le système DGEBA/DETA et le système DGEBA/DETA contenant 40 % de phosphate d'ammonium	133
Figure III-15 : Évolution de la $T_{g\infty}$ en fonction du rapport stœchiométrique $r$ pour la matrice commerciale ResC pure/DurC pur (vert), pour la matrice modifiée ResC modifiée/DurC pur (bleu) et pour la matrice modifiée ResC pure/DurC modifié (rouge).....	134
Figure III-16 : Représentation schématique du panneau à âme oméga.....	141
Figure III-17 : Dimensions de l'âme oméga.....	142
Figure III-18 : Schématisation de la quantité de tissu nécessaire pour réaliser un panneau de 1 mètre.....	143
Figure III-19 : Procédé de moulage des peaux et cycle température/pression de la thermopresse.....	144

Figure III-20 : Verrous techniques de mise en œuvre de l'âme oméga.....	145
Figure III-21 : Procédé de mise en œuvre de l'âme oméga.....	148
Figure III-22 : Préparation et collage de l'âme et des peaux .....	150
Figure III-23 : panneau oméga assemblé .....	150
Figure IV-1 : Stratifié Lin/matrice commerciale (4 plis).....	155
Figure IV-2 : Schéma d'une éprouvette instrumentée .....	156
Figure IV-3 : Schéma d'une éprouvette instrumentée .....	156
Figure IV-4 : Orientation et géométrie d'une éprouvette $[0^\circ]_4$ .....	157
Figure IV-5 : Courbe $\sigma_{11}(\varepsilon_{11})$ issue des essais de cyclage sur le stratifié $[0^\circ]_4$ .....	158
Figure IV-6 : Courbe $v_{11}(\varepsilon_{11})$ issue des essais de cyclage sur le stratifié $[0^\circ]_4$ .....	159
Figure IV-7 : Faciès de rupture des éprouvettes de traction $[0^\circ]_4$ , (A) vue de face et (B) observé à la loupe binoculaire (x 7,5).....	160
Figure IV-8 : Orientation et géométrie d'une éprouvette $[90^\circ]_4$ .....	160
Figure IV-9 : Courbe $\sigma_{22}(\varepsilon_{22})$ issue des essais de cyclage sur le stratifié $[90^\circ]_4$ .....	161
Figure IV-10 : Orientation et géométrie d'une éprouvette $[\pm 45^\circ]_4$ .....	162
Figure IV-11 : Courbe $\tau_{12}(\gamma_{12})$ issue des essais de cyclage sur le stratifié $[\pm 45^\circ]_4$ .....	163
Figure IV-12 : Faciès de rupture des éprouvettes de traction $[\pm 45^\circ]_4$ , (A) vue latérale, (B) vue de face et (C) observé à la loupe binoculaire (x 7,5) .....	164
Figure IV-13 : Observation de fissures sur le mouchetis d'une éprouvette sollicitée en traction .....	164
Figure IV-14 : Présentation du comportement mécanique et des zones d'endommagement du composite.....	169
Figure IV-15 : Schématisation du calcul des modules $E_i$ dans le cas sans plasticité et avec plasticité.....	172
Figure IV-16 : Courbes $d(Y)$ sans plasticité (rouge) et avec plasticité (bleu) et $R +R_0$ (p) (vert) déterminées à partir des essais de cyclage sur le stratifié $[90^\circ]_4$ .....	174
Figure IV-17 : Courbes $R +R_0$ (p) (vert) déterminé à partir des essais de cyclage sur le stratifié $[90^\circ]_4$ .....	174
Figure IV-18 : Courbes $d(Y)$ sans plasticité (rouge) et avec plasticité (bleu) déterminées à partir des essais de cyclage sur le stratifié $[\pm 45^\circ]_4$ .....	175
Figure IV-19 : Courbes $R +R_0$ (p) et $d(Y)$ sans plasticité (rouge) et avec plasticité (bleu) déterminées à partir des essais de cyclage sur le stratifié $[\pm 45^\circ]_4$ .....	176
Figure IV-20 : Courbe contrainte-déformation avec une loi cohésive .....	180

Figure IV-21: Déplacement total sur un cube élémentaire en traction dans la direction 1 ....	182
Figure IV-22 : Contraintes de Von Mises sur le cube élémentaire.....	183
Figure IV-23 : Comparaison entre la courbe issue des essais expérimentaux et la courbe du modèle numérique $\sigma_{22}(\epsilon_{22})$ pour le stratifié $[90^\circ]_4$ .....	183
Figure IV-24 : Comparaison entre la courbe issue des essais expérimentaux et la courbe du modèle numérique $\tau_{12}(\gamma_{12})$ pour le stratifié $[\pm 45^\circ]_4$ .....	184
Figure V-1 : Dimensions des éprouvettes de panneau oméga en (A) sens travers et (B) sens long pour les essais de flexion 3 .....	189
Figure V-2 : Essai de flexion 3 points sur un panneau oméga, A) configuration transversale, B) configuration longitudinale .....	190
Figure V-3 : Dimensions du panneau utilisées pour les calculs des essais de flexion 3 points .....	191
Figure V-4 : Courbes Force/déplacement des essais de flexion trois point sur les panneaux oméga en sens longitudinal .....	193
Figure V-5 : Photographie des panneaux oméga post essais de flexion présentant deux comportements différents, (A) une rupture de la peau inférieure et de la structure oméga et (B) un décollement de la peau. ....	193
Figure V-6 : Courbes Force/déplacement des essais de flexion trois point sur les panneaux oméga en sens transversal .....	195
Figure V-7 : Essais de flexion sur panneau oméga en sens travers .....	195
Figure V-8 : Structure des panneaux sandwich testés pour l'étude comparative.....	196
Figure V-9 : Courbes Force/déplacement des essais de flexion trois points sur les panneaux commerciaux, le panneau NIDA/lin et le panneau oméga.....	198
Figure V-10 : Vue générale du modèle FEM du panneau sandwich pour les essais de flexion 3 points.....	199
Figure V-11 : Dimensions utilisées pour l'essais de flexion 3 points.....	200
Figure V-12 : Vue générale du maillage utilisé pour la modélisation de la flexion 3 points. ....	201
Figure V-13 : Simulation du panneau oméga soumis à la déformation maximum .....	201
Figure V-14 : Comparaison entre les essais expérimentaux et le modèle numérique pour le panneau oméga en flexion 3 points.....	202
Figure V-15 : Contrainte S11 en analyse non linéaire pour un déplacement de 7 mm .....	203
Figure V-16 : Endommagement diffus de la peau supérieure pour (A) la direction 1, (B) la direction 2 et (C) la direction 12.....	204

Figure V-17 : Endommagement à rupture de la peau supérieure pour (A) la direction 1, (B) la direction 2 et (C) la direction 12.....	206
Figure V-18 : Machine d'impact à poids tombant.....	208
Figure V-19 : Description du support d'essai pour les essais basse vitesse et basse énergie .	209
Figure V-20 : Différentes zones d'impact sur le panneau oméga.....	210
Figure V-21 : Comparaison du comportement effort-temps et déplacement-temps pour les trois positions d'impact étudiées à 5 Joules ; Faciès de rupture des peaux supérieures et inférieures des panneaux après essais.....	212
Figure V-22 : Influence de l'énergie d'impact sur les courbes charge/temps et déplacement/temps dans la configuration la plus résistante.....	213
Figure V-23 : Comparaison des courbes charge/temps et charge/déplacement des essais à l'impact pour le panneau oméga et le panneau sandwich lin/NIDA Nomex®.....	214
Figure V-24 : Photographie de la peau supérieure et de la peau inférieure du panneau lin/NIDA Nomex® après essai à l'impact à 5 J.....	215
Figure V-25 : (A) Vue générale du modèle FEM de l'essai à l'impact, (B) Vue du modèle FEM du panneau pour les essais à l'impact et (C) Vue du modèle FEM de la base utilisée pour les essais à l'impact.....	216
Figure V-26 : Vue en coupe du modèle FEM de l'essai à l'impact dans les deux configuration étudiées.....	216
Figure V-27 : Vue générale de la modélisation de l'impact dans la configuration 1 à 5 ms .	218
Figure V-28 : Comparaison des courbes effort-temps et déplacement-temps des résultats expérimentaux et du modèle ABAQUS dans la configuration 1 à 5 joules.....	219
Figure V-29 : Paramètre d'endommagement à la rupture sens chaîne et sens trame pour 2 ms et 5 ms.....	219
Figure V-30 : Vue en coupe de l'impact à différents instants avec (A) $t=0,6$ ms, (B) $t=2,1$ ms et (C) $t=6$ m.....	220

# Liste des Tableaux

Tableau 1 : Comparaison des propriétés mécaniques de fibres usuelles synthétiques avec la fibre de lin [15] .....	23
Tableau 2 : Propriétés mécaniques de composite lin/époxy à fibres longues[23].....	29
Tableau 3 : Influence du séchage sur les propriétés mécaniques des fibres de lin [72].....	48
Tableau 4 : Température de transition vitreuse de matrices DGEBA/DETA modifiée pour différentes conditions expérimentales.....	66
Tableau 5 : Modules de conservation de la matrice de référence et de la matrice modifiée DGEBA/DETA modifiée obtenus en DMA à 180°C .....	81
Tableau 6 : Évolution de la hauteur (H), de la largeur à mi-hauteur (L(1/2)) et du produit de ces deux valeurs (P) pour les pics d'amortissement de la matrice modifiée DGEBA pure/DETA modifiée pour différents ratio r.....	86
Tableau 7 : Comparaison des $\Delta C_p$ pour les hautes $T_{g\infty}$ et les basses $T_{g\infty}$ de la matrice modifiée .....	90
Tableau 8 : Modules de conservation de la matrice de référence et de la matrice modifiée DGEBA modifiée/DETA obtenus en DMA à 180°C .....	98
Tableau 9 : Valeurs des modules de conservations E' des composites lin/DGEBA/DETA sur le plateau vitreux (25 °C) et sur le plateau caoutchoutique (180 °C).....	114
Tableau 10 : Comparaison du module de flexion et de la contrainte à la rupture des composites mis en œuvre avec des fibres lavées et non lavées .....	127
Tableau 11 : Composition chimique de la résine commerciale.....	130
Tableau 12: Composition chimique du durcisseur commercial .....	131
Tableau 13 : Propriétés thermo-mécaniques des composites mis en œuvre pour $r=1,0$ et $r=1,1$ pour le système ResC/DurC. ....	136
Tableau 14 : Propriétés thermo-mécaniques des composites mis en œuvre avec différents modes de séchage des fibres pour le système ResC/DurC.....	137
Tableau 15 : Propriétés thermo-mécaniques des composites mis en œuvre avec différentes pressions pour le système ResC/DurC. ....	138
Tableau 16 : Caractéristiques mécaniques du stratifié $[0^\circ]_4$ .....	159
Tableau 17 : Caractéristiques mécaniques du stratifié $[90^\circ]_4$ .....	161

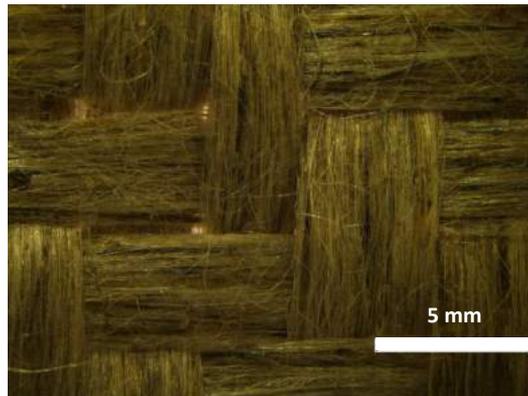
Tableau 18 : Caractéristiques mécaniques du stratifié $[\pm 45^\circ]_4$	163
Tableau 19 : Propriétés des composites mis en oeuvre avec les fibres de lin et la matrice commerciale .....	168
Tableau 20: Valeurs des coefficients 0/90 .....	173
Tableau 21 : Présentation des paramètres de la loi d'endommagement .....	174
Tableau 22 : Valeurs utilisées pour les taux d'énergie libérée [109].....	179
Tableau 23 : Valeurs utilisées pour les déformations à la rupture.....	182
Tableau 24 : Résultats des essais de flexion trois points sur les panneaux.....	196
Tableau 25 : Mesures du panneau utilisées pour la modélisation du panneau en flexion 3 points .....	200
Tableau 26 : Paramètres de l'accéléromètre .....	209
Tableau 27 : Énergies de chute pour une masse de 2,368 kg.....	209
Tableau 28 : Système d'unité utilisé pour l'analyse .....	215
Tableau 29 : Mesures du panneau utilisées pour la modélisation des essais à l'impact.....	216

# Annexes

## Matériaux :

### Fibres de lin :

Le tissu de fibres de lin utilisé a été fourni par Depestele (Le Bocasse, France). Le tissu se présentait sous la forme d'un sergé 2/2 ayant une masse surfacique de 360 g/m<sup>2</sup>. Les mèches du tissu mesuraient en moyenne 5 mm de largeur pour une épaisseur de 0,5 mm.



### Matrices :

#### Matrice modèle :

La résine et le durcisseur utilisés ont été fournis par Sigma Aldrich (St. Louis, États-Unis) dont les fiches de sécurité sont disponibles en annexes.

#### Matrice commerciale :

La résine et le durcisseur utilisés ont été fournis par SICOMIN ( Châteauneuf-les-Martigues, France) dont les fiches de sécurité sont disponibles en annexes.

**Sigma-Aldrich** www.sigmaaldrich.com

**FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ** Version 6.0

conformément au Règlement (CE) No. 1907/2006 Date de révision 24.09.2019  
Date d'impression 29.09.2020

**RUBRIQUE 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise**

**1.1 Identificateurs de produit**

Nom du produit : D.E.R.<sup>TM</sup> 332

Code Produit : 31185  
 Marque : Sigma  
 No.-Index : 603-073-00-2  
 No REACH : Pas de numéro d'enregistrement disponible pour cette substance car cette substance ou ses usages sont exempts d'enregistrement, le tonnage annuel ne nécessite pas d'enregistrement ou bien l'enregistrement est prévu pour une date ultérieure

No.-CAS : 1675-54-3

**1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées**

Utilisations identifiées : Substances chimiques de laboratoire, Fabrication de substances

**1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité**

Société : Sigma-Aldrich Chimie Sarl  
 L'Isle D'Abeau Chesnes  
 F-38297 ST. QUENTIN FALLAVIER

Téléphone : 0800 211408  
 Fax : 0800 031952  
 Adresse e-mail : servicetechnique@merckgroup.com

**1.4 Numéro d'appel d'urgence**

Numéro d'Appel : +33 (0)9 75 18 14 07 (CHEMTREC)  
 d'Urgence : +33 (0)1 45 42 59 59 (I.N.R.S.)

**RUBRIQUE 2: Identification des dangers**

**2.1 Classification de la substance ou du mélange**

**Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008**

Irritation cutanée (Catégorie 2), H315  
 Irritation oculaire (Catégorie 2), H319  
 Sensibilisation cutanée (Catégorie 1), H317

Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 16.

**2.2 Éléments d'étiquetage**

**Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008**

Sigma- 31185 Page 1 de 8

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.



**Pictogramme**

**Mention d'avertissement** **Attention**

**Mention de danger**

H315 Provoque une irritation cutanée.  
 H317 Peut provoquer une allergie cutanée.  
 H319 Provoque une sévère irritation des yeux.

**Conseils de prudence**

P280 Porter des gants de protection.  
 P305 + P351 + P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

**Informations Additionnelles sur les Dangers**

aucun(e)

**2.3 Autres dangers**

Cette substance/cé mélange ne contient aucun ingrédient considéré comme persistant, bio-accumulable et toxique (PBT), ou très persistant et très bio-accumulable (vPvB) à des niveaux de 0,1% ou plus.

**RUBRIQUE 3: Composition/informations sur les composants**

**3.1 Substances**

Synonymes : Epoxy-Resin  
 2,2-Bis[4-(glycidyloxy)phenyl]propane  
 4,4'-Isopropylidenediphenol diglycidyl ether  
 BADGE  
 Bisphenol A diglycidyl ether

Poids moléculaire : 340,4 g/mol  
 No.-CAS : 1675-54-3  
 No.-CE : 216-823-5  
 No.-Index : 603-073-00-2

Composant	Classification	Concentration
2,2'-[(1-Methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bisoxirane	Skin Irrit. 2; Eye Irrit. 2; Skin Sens. 1; H315, H319, H317 Limites de concentration: >= 5 %; Eye Irrit. 2, H319; >= 5 %; Skin Irrit. 2, H315;	<= 100 %

Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 16.

Sigma- 31185 Page 2 de 8

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.



**RUBRIQUE 4: Premiers secours**

**4.1 Description des premiers secours**

**Conseils généraux**  
 Consulter un médecin. Montrer cette fiche de données de sécurité au médecin traitant.

**En cas d'inhalation**  
 En cas d'inhalation, transporter la personne hors de la zone contaminée. En cas d'arrêt respiratoire, pratiquer la respiration artificielle. Consulter un médecin.

**En cas de contact avec la peau**  
 Laver au savon avec une grande quantité d'eau. Consulter un médecin.

**En cas de contact avec les yeux**  
 Bien rincer avec beaucoup d'eau pendant au moins 15 minutes et consulter un médecin.

**En cas d'ingestion**  
 Ne jamais rien faire avaler à une personne inconsciente. Se rincer la bouche à l'eau. Consulter un médecin.

**4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés**  
 Les principaux symptômes et effets connus sont décrits sur l'étiquetage (voir section 2.2) et/ou section 11

**4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires**  
 Donnée non disponible

**RUBRIQUE 5: Mesures de lutte contre l'incendie**

**5.1 Moyens d'extinction**

**Moyens d'extinction appropriés**  
 Pulvériser de l'eau ou utiliser de la mousse résistant à l'alcool, de la poudre sèche ou du dioxyde de carbone.

**5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange**  
 Oxydes de carbone

**5.3 Conseils aux pompiers**  
 Porter un appareil de protection respiratoire autonome pour la lutte contre l'incendie, si nécessaire.

**5.4 Information supplémentaire**  
 Donnée non disponible

**RUBRIQUE 6: Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle**

**6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence**  
 Utiliser un équipement de protection individuelle. Éviter de respirer les vapeurs, les brouillards de pulvérisation ou les gaz. Assurer une ventilation adéquate. Équipement de protection individuelle, voir section 8.

**6.2 Précautions pour la protection de l'environnement**  
 Empêcher le produit de pénétrer dans les égouts.

**6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage**  
 Imbibé d'un matériau absorbant inerte et évacuer comme un déchet spécial. Conserver dans des récipients adaptés et fermés pour l'élimination.

Sigma- 31185 Page 3 de 8

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.



**6.4 Référence à d'autres rubriques**  
 Pour l'élimination, voir section 13.

**RUBRIQUE 7: Manipulation et stockage**

**7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger**  
 Éviter le contact avec la peau et les yeux. Éviter de respirer les vapeurs ou le brouillard. Pour les précautions, voir section 2.2

**7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités**  
 Entreposer dans un endroit frais. Tenir le récipient bien fermé dans un endroit sec et bien aéré.

**7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s)**  
 Hormis les utilisations mentionnées à la section 1.2, aucune autre utilisation spécifique n'est prévue

**RUBRIQUE 8: Contrôles de l'exposition/protection individuelle**

**8.1 Paramètres de contrôle**

**Composants avec valeurs limites d'exposition professionnelle**  
 Ne contient pas de substances avec des valeurs limites d'exposition professionnelle.

**8.2 Contrôles de l'exposition**

**Contrôles techniques appropriés**  
 À manipuler conformément aux bonnes pratiques d'hygiène industrielle et aux consignes de sécurité. Se laver les mains avant les pauses et à la fin de la journée de travail.

**Équipement de protection individuelle**

**Protection des yeux/du visage**  
 protection faciale et lunettes de sécurité Utilisez un équipement de protection des yeux, testé et approuvé selon normes gouvernementales en vigueur, telles que NIOSH (US) or EN 166(EU).

**Protection de la peau**  
 Manipuler avec des gants. Les gants doivent être contrôlés avant l'utilisation. Utiliser une technique de retrait des gants appropriée afin d'éviter que la peau entre en contact avec le produit (i.e. sans toucher la surface extérieure du gant). Jeter les gants contaminés après l'utilisation conformément aux lois en vigueur et aux bonnes pratiques de laboratoire. Laver et sécher les mains. Les gants de protection sélectionnés doivent satisfaire aux spécifications de la Directive 2016/425 (UE) et à la norme EN 374 qui en dérive.

**Protection du corps**  
 Combinaison complète de protection contre les produits chimiques. Le type d'équipement de protection doit être sélectionné en fonction de la concentration et de la quantité de la substance dangereuse au lieu de travail.

**Protection respiratoire**  
 Quand l'évaluation des risques montre que le port d'appareils respiratoires est approprié, utiliser un masque facial total avec cartouche polyvalente (US) ou de type ABEK (EN 14387). Si le masque est le seul moyen de protection utiliser un appareil respiratoire autonome à écran facial total. Utiliser du matériel testé et approuvé par des normes telles que NIOSH (US) ou CEN (EU).

Sigma- 31185 Page 4 de 8

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.



**Contrôle de l'exposition de l'environnement**  
Empêcher le produit de pénétrer dans les égouts.

**RUBRIQUE 9: Propriétés physiques et chimiques**

**9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles**

a) Aspect	Forme: liquide
b) Odeur	Donnée non disponible
c) Seuil olfactif	Donnée non disponible
d) pH	Donnée non disponible
e) Point de fusion/point de congélation	Point/intervalle de fusion: 40 °C
f) Point initial d'ébullition et intervalle d'ébullition	Donnée non disponible
g) Point d'éclair	Donnée non disponible
h) Taux d'évaporation	Donnée non disponible
i) Inflammabilité (solide, gaz)	Peut former des concentrations de poussière combustibles dans l'air.
j) Limites supérieure/inférieure d'inflammabilité ou d'explosivité	Donnée non disponible
k) Pression de vapeur	Donnée non disponible
l) Densité de vapeur	Donnée non disponible
m) Densité relative	Donnée non disponible
n) Hydrosolubilité	Donnée non disponible
o) Coefficient de partage: n-octanol/eau	Donnée non disponible
p) Température d'auto-inflammabilité	Donnée non disponible
q) Température de décomposition	Donnée non disponible
r) Viscosité	Donnée non disponible
s) Propriétés explosives	Donnée non disponible
t) Propriétés comburentes	Donnée non disponible

**9.2 Autres informations concernant la sécurité**  
Donnée non disponible

**RUBRIQUE 10: Stabilité et réactivité**

**10.1 Réactivité**  
Donnée non disponible

Sigma- 31185

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.

Page 5 de 8



**10.2 Stabilité chimique**  
Stable dans les conditions recommandées de stockage.

**10.3 Possibilité de réactions dangereuses**  
Donnée non disponible

**10.4 Conditions à éviter**  
Donnée non disponible

**10.5 Matières incompatibles**  
Oxydants forts

**10.6 Produits de décomposition dangereux**  
Des produits de décomposition dangereux se forment en cas de feu. - Oxydes de carbone  
Autres produits de décomposition - Donnée non disponible  
En cas d'incendie : voir section 5

**RUBRIQUE 11: Informations toxicologiques**

**11.1 Informations sur les effets toxicologiques**

**Toxicité aiguë**

DL50 Oral(e) - Rat - > 4.000 mg/kg  
DL50 Dermale - Lapin - 20.000 mg/kg  
Remarques: Effet comportemental: Somnolence (activité générale diminuée) Diarrhée  
Métabolisme et Nutrition: Perte de poids ou diminution de la prise de poids

**Corrosion cutanée/irritation cutanée**  
Donnée non disponible

**Lésions oculaires graves/irritation oculaire**  
Donnée non disponible

**Sensibilisation respiratoire ou cutanée**  
Donnée non disponible

**Mutagénicité sur les cellules germinales**

Souris

lésion de l'ADN

**Cancérogénicité**

IARC: Aucun composant de ce produit présent à des concentrations plus grandes que ou égales à 0,1% n'a été identifié comme cancérogène probable, possible ou reconnu pour l'homme par IARC.

**Toxicité pour la reproduction**  
Donnée non disponible

**Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique**  
Donnée non disponible

**Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée**  
Donnée non disponible

**Danger par aspiration**  
Donnée non disponible

**Information supplémentaire**

RTECS: donnée non disponible

Sigma- 31185

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.

Page 6 de 8



A notre connaissance, les propriétés chimiques, physiques et toxicologiques n'ont pas été complètement étudiées.

**RUBRIQUE 12: Informations écologiques**

**12.1 Toxicité**  
Donnée non disponible

**12.2 Persistance et dégradabilité**  
Donnée non disponible

**12.3 Potentiel de bioaccumulation**  
Donnée non disponible

**12.4 Mobilité dans le sol**  
Donnée non disponible

**12.5 Résultats des évaluations PBT et vPvB**  
Cette substance/ce mélange ne contient aucun ingrédient considéré comme persistant, bio-accumulable et toxique (PBT), ou très persistant et très bio-accumulable (vPvB) à des niveaux de 0,1% ou plus.

**12.6 Autres effets néfastes**  
Donnée non disponible

**RUBRIQUE 13: Considérations relatives à l'élimination**

**13.1 Méthodes de traitement des déchets**

**Produit**

Remettre les excédents et les solutions non recyclables à une entreprise d'élimination des déchets agréée.

**Emballages contaminés**

Éliminer comme produit non utilisé.

**RUBRIQUE 14: Informations relatives au transport**

**14.1 Numéro ONU**

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

**14.2 Désignation officielle de transport de l'ONU**

ADR/RID: Marchandise non dangereuse  
IMDG: Not dangerous goods  
IATA: Not dangerous goods

**14.3 Classe(s) de danger pour le transport**

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

**14.4 Groupe d'emballage**

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

**14.5 Dangers pour l'environnement**

ADR/RID: non IMDG Polluant marin: non IATA: non

**14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur**  
Donnée non disponible

Sigma- 31185

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.

Page 7 de 8



**RUBRIQUE 15: Informations relatives à la réglementation**

**15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement**  
Cette fiche de données de sécurité est conforme aux exigences du Règlement (CE) No. 1907/2006.

**15.2 Évaluation de la sécurité chimique**

Pour ce produit, aucune évaluation de la sécurité chimique n'a été réalisée

**RUBRIQUE 16: Autres informations**

**Texte complet des Phrases-H citées dans les sections 2 et 3.**

H315 Provoque une irritation cutanée.  
H317 Peut provoquer une allergie cutanée.  
H319 Provoque une sévère irritation des yeux.

**Information supplémentaire**

Copyright 2018 Sigma-Aldrich Co. LLC. Copies en papier autorisées pour usage interne uniquement.  
Les informations ci-dessus ont été préparées sur la base des renseignements disponibles les plus sûrs. Elles ne prétendent pas être exhaustives et devront être considérées comme un guide. Le groupe Sigma-Aldrich, ne pourra être tenu responsable des dommages résultant de l'utilisation ou de tout contact avec le produit sus-mentionné. Voir verso de la facture ou du bulletin de livraison pour nos termes et conditions de vente.

La marque présente en en-tête et/ou en pied de page de ce document peut différer visuellement de celle figurant sur le produit acheté, car nous sommes en phase de mise en œuvre de notre nouvelle marque. Cependant, toutes les informations dans le document qui concernent le produit demeurent inchangées et correspondent au produit commandé. Pour de plus amples informations, veuillez contacter [mtsbranding@sial.com](mailto:mtsbranding@sial.com).

Sigma- 31185

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.

Page 8 de 8



**Sigma-Aldrich** www.sigmaaldrich.com

**FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ** Version 8.2  
conformément au Règlement (CE) No. 1907/2006 Date de révision 26.06.2020  
Date d'impression 29.09.2020

**RUBRIQUE 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise**

**1.1 Identificateurs de produit**  
Nom du produit : Diéthylènetriamine

Codé Produit : D93856  
Marque : Sigma-Aldrich  
No.-Index : 612-058-00-X  
No REACH : Pas de numéro d'enregistrement disponible pour cette substance car cette substance et ses usages sont exempts d'enregistrement, le tonnage annuel ne nécessite pas d'enregistrement ou bien l'enregistrement est prévu pour une date ultérieure  
No.-CAS : 111-40-0

**1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées**  
Utilisations identifiées : Substances chimiques de laboratoire, Fabrication de substances

**1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité**  
Société : Sigma-Aldrich Chimie Sarl  
L'Isle D'Abeau Chesnes  
F-38297 ST. QUENTIN FALLAVIER  
Téléphone : 0800 211408  
Fax : 0800 031952  
Adresse e-mail : servicetechnique@merckgroup.com

**1.4 Numéro d'appel d'urgence**  
Numéro d'Appel : +33 (0)9 75 18 14 07 (CHEMTREC)  
d'Urgence : +33 (0)1 45 42 59 59 (I.N.R.S.)

**RUBRIQUE 2: Identification des dangers**

**2.1 Classification de la substance ou du mélange**  
**Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008**  
Toxicité aiguë, Oral(e) (Catégorie 4), H302  
Toxicité aiguë, Inhalation (Catégorie 1), H330  
Toxicité aiguë, Dérivée (Catégorie 4), H312  
Corrosion cutanée (Sous-catégorie 1B), H314  
Sensibilisation cutanée (Catégorie 1), H317  
Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique (Catégorie 3), Système respiratoire, H335  
Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 16.

Sigma-Aldrich- D93856 Page 1 de 10  
The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.

Composant	Classification	Concentration
Diéthylènetriamine	Acute Tox. 4; Acute Tox. 1; Acute Tox. 4; Skin Corr. 1B; Skin Sens. 1; STOT SE 3; H302, H330, H312, H314, H317, H335	<= 100 %

Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 16.

**RUBRIQUE 4: Premiers secours**

**4.1 Description des premiers secours**  
**Conseils généraux**  
Consulter un médecin. Montrer cette fiche de données de sécurité au médecin traitant.

**En cas d'inhalation**  
En cas d'inhalation, transporter la personne hors de la zone contaminée. En cas d'arrêt respiratoire, pratiquer la respiration artificielle. Consulter un médecin.

**En cas de contact avec la peau**  
Ôter immédiatement les vêtements et les chaussures contaminés. Laver au savon avec une grande quantité d'eau. Transporter immédiatement la victime à l'hôpital. Consulter un médecin.

**En cas de contact avec les yeux**  
Bien rincer avec beaucoup d'eau pendant au moins 15 minutes et consulter un médecin.

**En cas d'ingestion**  
Ne PAS faire vomir. Ne jamais rien faire avaler à une personne inconsciente. Se rincer la bouche à l'eau. Consulter un médecin.

**4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés**  
Les principaux symptômes et effets connus sont décrits sur l'étiquetage (voir section 2.2) et/ou section 11.

**4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires**  
Donnée non disponible

**RUBRIQUE 5: Mesures de lutte contre l'incendie**

**5.1 Moyens d'extinction**  
**Moyens d'extinction appropriés**  
Pulvériser de l'eau ou utiliser de la mousse résistante à l'alcool, de la poudre sèche ou du dioxyde de carbone.

**5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange**  
La nature des produits de décomposition n'est pas connue.  
Combustible.

**5.3 Conseils aux pompiers**  
Porter un appareil de protection respiratoire autonome pour la lutte contre l'incendie, si nécessaire.

Sigma-Aldrich- D93856 Page 3 de 10  
The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.

**2.2 Éléments d'étiquetage**  
**Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008**  
Pictogramme

Mention d'avertissement : Danger

Mention de danger : H302 + H312, H314  
H317, H330, H335  
Conseils de prudence : P260, P280, P301 + P312, P303 + P361 + P353, P304 + P340 + P310, P305 + P351 + P338  
Informations additionnelles sur les Dangers : aucun(e)

**2.3 Autres dangers**  
Cette substance/ce mélange ne contient aucun ingrédient considéré comme persistant, bio-accumulable et toxique (PBT), ou très persistant et très bio-accumulable (vPvB) à des niveaux de 0,1% ou plus.  
Absorbé rapidement par la peau.

**RUBRIQUE 3: Composition/informations sur les composants**

**3.1 Substances**  
Synonymes : 2,2'-Diaminodéthylamine, Bis(2-aminoéthyl)amine, 2,2'-Iminodéthylamine  
Formule : C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>  
Poids moléculaire : 103,17 g/mol  
No.-CAS : 111-40-0  
No.-CE : 203-865-4

Sigma-Aldrich- D93856 Page 2 de 10  
The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.

**5.4 Information supplémentaire**  
Donnée non disponible

**RUBRIQUE 6: Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle**

**6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence**  
Porter une protection respiratoire. Éviter de respirer les vapeurs, les brouillards de pulvérisation ou les gaz. Assurer une ventilation adéquate. Évacuer le personnel vers des endroits sûrs.  
Pour l'équipement de protection individuel, voir rubrique 8.

**6.2 Précautions pour la protection de l'environnement**  
Éviter tout déversement ou fuite supplémentaire, si cela est possible en toute sécurité. Empêcher le produit de pénétrer dans les égouts.

**6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage**  
Imbiber d'un matériau absorbant inerte et évacuer comme un déchet spécial. Conserver dans des récipients adaptés et fermés pour l'élimination.

**6.4 Référence à d'autres rubriques**  
Pour l'élimination, voir section 13.

**RUBRIQUE 7: Manipulation et stockage**

**7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger**  
Éviter le contact avec la peau et les yeux. Éviter de respirer les vapeurs ou le brouillard. Pour les précautions, voir section 2.2.

**7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités**  
Tenir le récipient bien fermé dans un endroit sec et bien aéré. Refermer soigneusement tout récipient entamé et le stocker verticalement afin d'éviter tout écoulement. Entreposer dans un endroit frais.  
Stocké sous gaz inerte.

**7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s)**  
Hormis les utilisations mentionnées à la section 1.2, aucune autre utilisation spécifique n'est prévue.

**RUBRIQUE 8: Contrôles de l'exposition/protection individuelle**

**8.1 Paramètres de contrôle**  
**Composants avec valeurs limites d'exposition professionnelle**

Composant	No.-CAS	Valeur	Paramètres de contrôle	Base
Diéthylènetriamine	111-40-0	VME	1 ppm 4 mg/m <sup>3</sup>	Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France (INRS)
	Remarque		Risque d'allergie cutanée	Valeurs limites indicatives

**8.2 Contrôles de l'exposition**  
**Contrôles techniques appropriés**  
Éviter le contact avec la peau, les yeux et les vêtements. Se laver les mains avant les pauses et immédiatement après manipulation du produit.

Sigma-Aldrich- D93856 Page 4 de 10  
The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada.

## Équipement de protection individuelle

**Protection des yeux/du visage**  
Lunettes de sécurité à protection intégrale. Ecran de protection (20 cm minimum). Utilisez un équipement de protection des yeux, testé et approuvé selon normes gouvernementales en vigueur, telles que NIOSH (US) or EN 166(EU).

**Protection de la peau**  
Manipuler avec des gants. Les gants doivent être contrôlés avant l'utilisation. Utiliser une technique de retrait des gants appropriée afin d'éviter que la peau entre en contact avec le produit (i.e. sans toucher la surface extérieure du gant). Jeter les gants contaminés après utilisation conformément aux lois en vigueur et aux bonnes pratiques de laboratoire. Laver et sécher les mains.

Les gants de protection sélectionnés doivent satisfaire aux spécifications de la Directive 2016/425 (UE) et à la norme EN 374 qui en dérive.

Contact total  
Matériel: Caoutchouc nitrile  
Épaisseur minimum: 0,11 mm  
Délai de rupture: 480 min  
Matériel testé :Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Taille M)

Contact par éclaboussures  
Matériel: Caoutchouc nitrile  
Épaisseur minimum: 0,11 mm  
Délai de rupture: 480 min  
Matériel testé :Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Taille M)

Source des données: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Téléphone +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, Methode test: EN374  
En cas d'utilisation en solution ou en mélange avec d'autres substances, et dans des conditions qui diffèrent de la norme EN 374, contacter le fournisseur des gants homologués CE. Cette recommandation est purement consultative et doit être évaluée par un responsable hygiène et sécurité, familiarisé avec la situation spécifique de l'utilisation prévue par nos clients. Ceci ne doit pas être interprété comme une approbation dans un quelconque scénario d'utilisation.

**Protection du corps**  
Combinaison complète de protection contre les produits chimiques. Le type d'équipement de protection doit être sélectionné en fonction de la concentration et de la quantité de la substance dangereuse au lieu de travail.

**Protection respiratoire**  
Quand l'évaluation des risques montre que le port d'appareils respiratoires est approprié, utiliser un masque facial total avec cartouche polyvalente (US) ou de type ABEK (EN 14387). Si le masque est le seul moyen de protection utiliser un appareil respiratoire autonome à écran facial total. Utiliser du matériel testé et approuvé par des normes telles que NIOSH (US) ou CEV (EU).

**Contrôle de l'exposition de l'environnement**  
Éviter tout déversement ou fuite supplémentaire, si cela est possible en toute sécurité. Empêcher le produit de pénétrer dans les égouts.

Sigma-Aldrich-D93556

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Page 5 of 10



## RUBRIQUE 9: Propriétés physiques et chimiques

## 9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

a) Aspect	Forme: clair, liquide Couleur: incolore
b) Odeur	Donnée non disponible
c) Seuil olfactif	Donnée non disponible
d) pH	Donnée non disponible
e) Point de fusion/point de congélation	Point/intervalle de fusion: -35 °C - lit.
f) Point initial d'ébullition et intervalle d'ébullition	199 - 209 °C - lit.
g) Point d'éclair	96,7 °C - coupelle fermée - ISO 2719
h) Taux d'évaporation	Donnée non disponible
i) Inflammabilité (solide, gaz)	Donnée non disponible
j) Limites supérieure/inférieure d'inflammabilité ou d'explosivité	Limite d'explosivité, supérieure: 10 % (v) Limite d'explosivité, inférieure: 1 % (v)
k) Pression de vapeur	0,2 hPa à 20 °C
l) Densité de vapeur	3,56 - (Air = 1.0)
m) Densité relative	0,955 g/cm <sup>3</sup> à 25 °C
n) Hydro-solubilité	miscible en toutes proportions
o) Coefficient de partage: n-octanol/eau	Donnée non disponible
p) Température d'auto-inflammabilité	358 °C à 1013,0 hPa
q) Température de décomposition	Donnée non disponible
r) Viscosité	7,16 mm <sup>2</sup> /s à 20 °C
s) Propriétés explosives	Donnée non disponible
t) Propriétés comburantes	Donnée non disponible

**9.2 Autres informations concernant la sécurité**

Densité de vapeur relative	3,56 - (Air = 1.0)
----------------------------	--------------------

## RUBRIQUE 10: Stabilité et réactivité

10.1 Réactivité  
Donnée non disponible

Sigma-Aldrich-D93556

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada



## 10.2 Stabilité chimique

Stable dans les conditions recommandées de stockage.

## 10.3 Possibilité de réactions dangereuses

Donnée non disponible

## 10.4 Conditions à éviter

Donnée non disponible

## 10.5 Matières incompatibles

Oxydants forts, Acides forts, Cuivre

## 10.6 Produits de décomposition dangereux

Autres produits de décomposition - Donnée non disponible  
Des produits de décomposition dangereux se forment en cas de feu. - La nature des produits de décomposition n'est pas connue.  
En cas d'incendie : voir section 5

Résultat: négatif

## Cancérogénicité

IARC: Aucun composant de ce produit présent à des concentrations plus grandes que ou égales à 0,1% n'a été identifié comme cancérogène probable, possible ou reconnu pour l'homme par IARC.

## Toxicité pour la reproduction

Donnée non disponible

## Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique

Inhalation - Peut irriter les voies respiratoires. - Système respiratoire

## Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée

Donnée non disponible

## Danger par aspiration

Donnée non disponible

## Information supplémentaire

RTECS: IE1225000

Le produit est extrêmement destructeur des tissus des muqueuses, des voies respiratoires supérieures, des yeux et de la peau. Toux, insuffisance respiratoire, Migraine, Nausée  
A notre connaissance, les propriétés chimiques, physiques et toxicologiques n'ont pas été complètement étudiées.

## RUBRIQUE 11: Informations toxicologiques

## 11.1 Informations sur les effets toxicologiques

## Toxicité aiguë

DL50 Oral (e) - Rat - 1.080 mg/kg  
Remarques: Effet comportemental: Convulsions ou action sur le seuil de la crise d'épilepsie (RTECS)  
Inhalation: Corrosif pour le système respiratoire.  
DL50 Dermale - Lapin - 1.090 mg/kg  
Remarques: (RTECS)

## Corrosion cutanée/irritation cutanée

Péau - Lapin

Résultat: Provoque des brûlures.

Remarques: (IUCLID)

## Lésions oculaires graves/irritation oculaire

Yeux - Lapin

Résultat: Provoque des brûlures.

Remarques: (IUCLID)

## Sensibilisation respiratoire ou cutanée

Local lymph node assay (LLNA) - Souris

Résultat: positif

(OCDE ligne directrice 429)

## Mutagénicité sur les cellules germinales

Action mutagène bactérienne (test de cellules de mammifères): test d'aberration chromosomique.

Cellules d'ovaires de hamster chinois

Résultat: négatif

(ECHA)

Test de Ames

S. typhimurium

Résultat: négatif

OCDE ligne directrice 488

Souris - mâle - Cellules du foie

Résultat: négatif

OCDE ligne directrice 474

Souris - mâle et femelle - Moelle osseuse

## RUBRIQUE 12: Informations écologiques

## 12.1 Toxicité

Toxicité pour les poissons

CL50 - Poecilia reticulata (Guppée) - 1.014 mg/l - 96 h

Essai en semi-statique CL50 - Poecilia reticulata (Guppée) - 430 mg/l

- 96 h

Remarques: (ECHA)

Toxicité pour la daphnie et les autres invertébrés

Essai en statique CE50 - Daphnia magna (Grande daphnie) - 16 mg/l

- 48 h

(DIN 38412)

Toxicité pour les algues

Essai en statique CE50r - Pseudokirchneriella subcapitata (algues vertes) - 1.164 mg/l - 72 h

(OCDE Ligne directrice 201)

Toxicité pour les bactéries

Essai en statique CE50 - Bactérie - 32,7 mg/l - 3 h

Remarques: (ECHA)

## 12.2 Persistance et dégradabilité

Biodegradabilité

aérobie - Durée d'exposition 21 jr

Résultat: 87 % - Facilement biodégradable.

(OCDE ligne directrice 301D)

## 12.3 Potentiel de bioaccumulation

Donnée non disponible

## 12.4 Mobilité dans le sol

Donnée non disponible

Sigma-Aldrich-D93556

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Page 7 of 10



Sigma-Aldrich-D93556

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada



**12.5 Résultats des évaluations PBT et vPvB**

Cette substance/ce mélange ne contient aucun ingrédient considéré comme persistant, bio-accumulable et toxique (PBT), ou très persistant et très bio-accumulable (vPvB) à des niveaux de 0,1% ou plus.

**12.6 Autres effets néfastes**

Donnée non disponible

**RUBRIQUE 13: Considérations relatives à l'élimination****13.1 Méthodes de traitement des déchets****Produit**

Remettre les excédents et les solutions non recyclables à une entreprise d'élimination des déchets agréée. Les déchets doivent être éliminés conformément à la directive relative aux déchets 2008/98/CE et aux réglementations locales et nationales en vigueur. Laisser les produits chimiques dans les conteneurs d'origine. Pas de mélange avec d'autres déchets. Traiter les conteneurs non nettoyés comme le produit lui-même.

**Emballages contaminés**

Éliminer comme produit non utilisé.

**RUBRIQUE 14: Informations relatives au transport****14.1 Numéro ONU**

ADR/RID: 2079 IMDG: 2079 IATA: 2079

**14.2 Désignation officielle de transport de l'ONU**

ADR/RID: DIETHYLENTRIAMINE

IMDG: DIETHYLENTRIAMINE

IATA: Diéthylentriamine

**14.3 Classe(s) de danger pour le transport**

ADR/RID: 8 IMDG: 8 IATA: 8

**14.4 Groupe d'emballage**

ADR/RID: II IMDG: II IATA: II

**14.5 Dangers pour l'environnement**

ADR/RID: non IMDG Polluant marin: non IATA: non

**14.6 Précautions particulières à prendre par l'utilisateur**

Donnée non disponible

**RUBRIQUE 15: Informations relatives à la réglementation****15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement**

Cette fiche de données de sécurité est conforme aux exigences du Règlement (CE) No.

1907/2006.

REACH - Restrictions applicables à la fabrication, à la mise sur le marché et l'utilisation de certaines substances et préparations dangereuses et de certains articles dangereux (Annexe XVII)

**Législation nationale**

Installations classées pour la protection de l'environnement (Code de l'environnement R511-9)

4110: Toxicité aiguë catégorie 1 pour l'une au moins des voies d'exposition, à l'exclusion de l'uranium et ses composés.

**15.2 Évaluation de la sécurité chimique**

Pour ce produit, aucune évaluation de la sécurité chimique n'a été réalisée

**RUBRIQUE 16: Autres informations****Texte complet des Phrases-H citées dans les sections 2 et 3.**

H302 Nocif en cas d'ingestion.  
 H302 + H312 Nocif en cas d'ingestion ou de contact cutané.  
 H312 Nocif par contact cutané.  
 H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.  
 H317 Peut provoquer une allergie cutanée.  
 H330 Mortel par inhalation.  
 H335 Peut irriter les voies respiratoires.

**Information supplémentaire**

Copyright 2020 Sigma-Aldrich Co. LLC. Copies en papier autorisées pour usage interne uniquement.

Les informations ci-dessus ont été préparées sur la base des renseignements disponibles les plus sûrs. Elles ne prétendent pas être exhaustives et devront être considérées comme un guide. Le groupe Sigma-Aldrich, ne pourra être tenu responsable des dommages résultant de l'utilisation ou de tout contact avec le produit sus-mentionné. Voir verso de la facture ou du bulletin de livraison pour nos termes et conditions de vente.

La marque présente en en-tête et/ou en pied de page de ce document peut différer visuellement de celle figurant sur le produit acheté, car nous sommes en phase de mise en œuvre de notre nouvelle marque. Cependant, toutes les informations dans le document qui concernent le produit demeurent inchangées et correspondent au produit commandé. Pour de plus amples informations, veuillez contacter [misbranding@sial.com](mailto:misbranding@sial.com).

**SR 1126**  
**Système de stratification époxy résistant au feu**

Systèmes de type intumescent, **auto extinguable**, peu de flammes, faibles toxicité des fumées.  
Soumis à très haute température ou au feu, le stratifié produit une croûte solide qui isole et protège son cœur.  
Sans composés bromés.  
Le système permet d'obtenir des stratifiés :  

- classés **FAR 25** ou **UL 94**
- répondant aux normes **AIRBUS** et **BOEING** pour les toxicités des fumées.

 Bonnes propriétés mécaniques.

**Durcisseurs rapides SD 8205 ou SD 8207**  
Adapté à la stratification de pièces petites et moyennes par contact, sous presse ou vide.  
Démoulage possible après 24 h à 25 °C  
Adapté pour une température de service de 60-70 °C en continu.  
SD 8207 convient pour de la coulé à basse température (-5 °C maximum)

**Durcisseurs lents SD 8203 ou SD 8202**  
Adapté à la stratification de pièces moyennes et grandes par contact, sous presse ou vide.  
Post cuisson à 40 °C minimum avant démoulage  
Adapté pour une température de service de 60-70 °C en continu.

**Durcisseur ultra lent SD 1305**  
Spécialement développé pour les très grandes pièces et les hautes résistances thermiques (jusqu'à 120 °C en continu). Nécessite une post cuisson à 100 °C minimum pendant plusieurs heures avant démoulage.

- Précautions d'emploi**
- Ne pas filtrer
  - Bien réhomogénéiser à l'aide d'un disperseur avant utilisation

**Résine époxy SR 1126**

		SR 1126
Apparence		Liquide visqueux
Viscosité (mPa.s)	15 °C	15 000 ± 3 000
	20 °C	9 000 ± 2 000
Rhéomètre	25 °C	6 000 ± 1 000
CP 50 mm	30 °C	3 700 ± 700
gradient de cisaillement 10 s <sup>-1</sup>	40 °C	1 800 ± 300
Densité	20 °C	1,28 ± 0,01
Picnomètre ISO 2811-1		

**Durcisseurs SD xxxx**

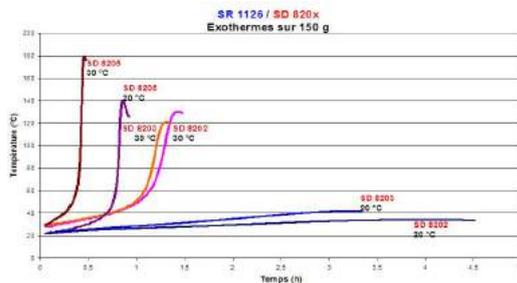
	SD 8207	SD 8205	SD 8203	SD 8202	SD 1305		
Apparence / couleur	Liquide jaune	Liquide jaune	Liquide jaune	Liquide jaune clair	Liquide jaune à rouge		
Réactivité type	Ultra rapide	Rapide	Standard	Lent	Ultra lent		
Viscosité (mPa.s)	15 °C	590 ± 120	210 ± 40	80 ± 15	50 ± 15	420 ± 80	
	20 °C	380 ± 80	140 ± 30	60 ± 10	40 ± 10	280 ± 50	
	Rhéomètre	25 °C	250 ± 50	100 ± 20	45 ± 10	30 ± 10	170 ± 30
	30 °C	180 ± 36	70 ± 30	30 ± 5	20 ± 5	110 ± 20	
CP 50 mm	40 °C	90 ± 18	40 ± 10	20 ± 5	15 ± 3	55 ± 10	
gradient de cisaillement 10 s <sup>-1</sup>							
Densité	20 °C	0,990 ± 0,005	1,040 ± 0,005	0,980 ± 0,005	0,960 ± 0,005	0,990 ± 0,005	
Picnomètre ISO 2811-1							

**Mélange SR 1126 / SD xxxx**

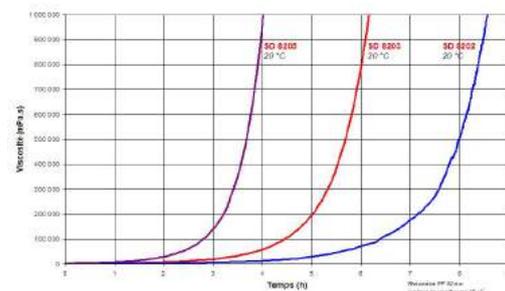
	SR 1126 / SD 8207	SR 1126 / SD 8205	SR 1126 / SD 8203	SR 1126 / SD 8202	SR 1126 / SD 1305		
Proportions de mélange	100 g / 20 g	100 g / 20 g	100 g / 20 g	100 g / 20 g	100 g / 18 g		
En poids	100 / 26 ml	100 / 25 ml	100 / 26 ml	100 / 27 ml	100 / 23 ml		
En volume	Viscosité du mélange	- 5 °C	53 000				
		5 °C	19 000				
		20 °C		2 700 ± 500	2 100 ± 400	1 250 ± 250	4 200 ± 800
		30 °C		1 500 ± 300	1 000 ± 200	770 ± 150	2 000 ± 400
		40 °C		850 ± 150	600 ± 100	500 ± 100	850 ± 150
		50 °C					620 ± 120
		60 °C					350 ± 70
		70 °C					300 ± 50
80 °C					220 ± 40		
Densité polymérisée					1,26		

**Réactivité en masse**

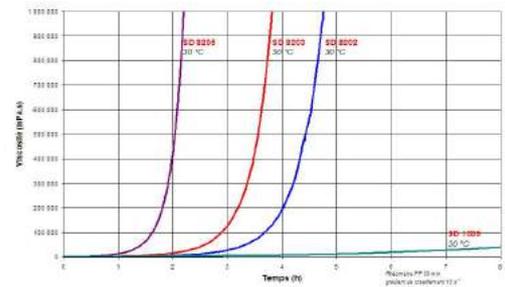
	SR 1126 / SD 8205	SR 1126 / SD 8203	SR 1126 / SD 8202
Température d'exothermie (°C) sur 150 g mélange :	à 30 °C	179 °C	121 °C
	à 20 °C	140 °C	42 °C
			130 °C
Temps pour atteindre exothermie sur 150 g de mélange :	à 30 °C	27'	1 h 18'
	à 20 °C	51'	3 h
			1 h 24'
Temps pour atteindre 50°C sur 150 g de mélange :	à 30 °C	20'	59'
	à 20 °C	46'	-
			1 h

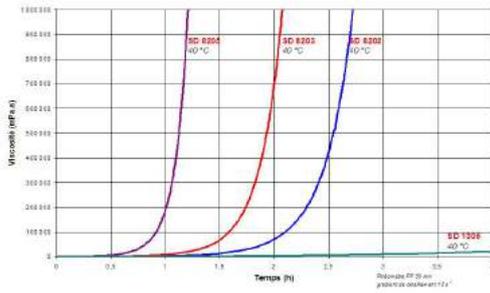


**Réactivité – suivi de viscosité en film de 1 mm à 20 °C**



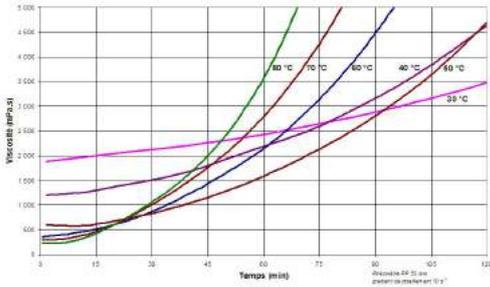
**à 30 °C**





- à 40 °C

SR 1126 / SD 1305 réactivité en film de 1 mm à chaud



### Polymérisation

	SR 1126 / SD 8205	SR 1126 / SD 8203	SR 1126 / SD 8202	SR 1126 / SD 1305
Cycle de post cuisson minimum	12 h à 40°C	24 h à 40°C	24 h à 40°C	1 h 100 °C + 2 heures 120°C
Cycle de post cuisson recommandé	8 h à l'ambiante + 6 h à 60 °C	12 h à l'ambiante + 6 h à 40 °C + 4 h à 60 °C + 4 h à 80 °C	12 h à l'ambiante + 6 h à 40 °C + 4 h à 60 °C + 4 h à 80 °C	1 h à 100 °C + 4 h à 140°C

### Propriétés mécaniques sur résine pure

	SR 1126 / SD 8202			SR 1126 / SD 1305	
	4 jours 30 °C	24 h 23 °C / 24 h 25 °C / 24 h 40 °C	24 h 25 °C / 16 h 80 °C	1 h 100 °C	4 h 140 °C
<b>Traction</b>					
Module	N/mm <sup>2</sup> 4420	4300	3850	3750	
Résistance maximum	N/mm <sup>2</sup> 34	35	36	52	
Résistance à la rupture	N/mm <sup>2</sup> 34	35	36	52	
Allongement à l'effort maximum	% 0.8	0.8	0.9	1.8	
Allongement à la rupture	% 0.8	0.8	0.9	1.8	
<b>Flexion</b>					
Module	N/mm <sup>2</sup> 4700	4800	4200	3950	
Résistance maximum	N/mm <sup>2</sup> 64	66	79	71	
Allongement à l'effort maximum	% 1.4	1.4	2.1	1.9	
Allongement à la rupture	% 1.4	1.4	2.1	1.9	
<b>Choc Charpy</b>					
Résistance	kJ/m <sup>2</sup> 5	5	6	10	
<b>Transition vitreuse</b>					
T <sub>g1</sub>	°C 60	69	93	130	
T <sub>g1</sub> max.	°C		93	130	

### Certification de résistance au feu :

Normes	UL 94 5 <sup>th</sup> édition / Oct. 1996 July, 10 1998	FAR 25 FAR 25-853 (a) Vertical (12s) et horizontal
Laboratoire	LNE - France	CEAT - DGA
Test / rapport:	D100086/Cemat67/AC	M-08/8150/127/A
Eprouvettes	Stratifié verre SR 1126 / SD 8203 épaisseur 1.4 mm, 57 % poids de verre	Stratifié verre SR 1126 / SD 8203 épaisseur 1.7 mm, 55% poids de verre
Classement	UL 94 V0 / vertical	cui

### Certification Fumée:

Normes	AIRBUS Chambre à fumée NBS Document ABD 031, issue F Méthode : AITM 2.0007	BOEING Chambre à fumée NBS Document Boeing DS-51377 Méthode: BSS 7238
Laboratoire	CEAT - DGA 07/2008	CEAT - DGA 07/2008
Test / rapport:	MT-08 / 8150155 / P1 / A	MT-08 / 8150155 / P1 / A
Eprouvettes	Stratifié verre E SR 1126 / SD 8202 épaisseur 2.3 mm, 58 % poids de verre	Stratifié verre E SR 1126 / SD 8202 épaisseur 2.3 mm, 58 % poids de verre
Classement	DS max sans flamme 56 < 200 DS max avec flamme 12.3 < 200	DS max: 56 < 200

### Certification Toxicité Fumée:

Normes	AIRBUS Document ABD 031, issue F Méthode : AITM 3.0005	BOEING Document Boeing DS-51377 Méthode: BSS 7239
Laboratoire	CEAT - DGA	CEAT - DGA
Test / rapport:	MT-08 / 8150155 / P1 / A	MT-08 / 8150155 / P1 / A
Eprouvettes	Stratifié verre E SR 1126 / SD 8202 épaisseur 2.3 mm, 58 % poids de verre	Stratifié verre E SR 1126 / SD 8202 épaisseur 2.3 mm, 58 % poids de verre
Gaz après 4 mn	HF: 0 ppm HCL: 0 ppm SO2: 0 ppm HCN: traces CO: 113 ppm / 1000 NOx: 9 ppm / 100	HF: 0 ppm HCL: 0 ppm SO2: 0 ppm HCN: traces NOx: 9 ppm / 100

**Fin**