



HAL
open science

Composites à fibres longues de lin : évaluation des procédés par infiltration

Christopher Re

► **To cite this version:**

Christopher Re. Composites à fibres longues de lin : évaluation des procédés par infiltration. Matériaux. Université du Havre, 2012. Français. NNT : 2012LEHA0023 . tel-04559028

HAL Id: tel-04559028

<https://theses.hal.science/tel-04559028>

Submitted on 25 Apr 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.

Thèse

Présentée à l'

Université du Havre

Pour l'obtention du titre de

Docteur en Mécanique Spécialité : Matériaux

Présentée par

Christopher RE

COMPOSITES A FIBRES LONGUES DE LIN : EVALUATION DES
PROCEDES PAR INFILTRATION

Soutenance le 29 juin 2012 devant le jury composé de :

Christophe BALEY	Professeur, LIMATB, UBS Lorient	Rapporteur
Frédéric JACQUEMIN	Professeur, GeM, Université de Nantes	Rapporteur
Claudine MORVAN	Chargé de Recherche CRNS, PBS, Rouen	Examineur
Christophe BINETRUY	Professeur, GeM, Ecole Centrale de Nantes	Examineur
Moussa GOMINA	Chargé de Recherche CNRS, CRISMAT, Caen	Examineur
Davy DURIATTI	Dr-Ingénieur de recherche, Gpe Depestele	Invité
Laurent BIZET	Maître de Conférences, LOMC, Université du Havre	Co-encadrant
Joël BREARD	Professeur, LOMC, Université du Havre	Directeur

Laboratoire d'accueil : Laboratoire Ondes et Milieux Complexes, CNRS UMR 6294, Université du Havre

Introduction générale

L'utilisation des composites à matrice organique occupe une part de plus en plus importante dans le domaine des matériaux de structure. Ces matériaux, composés d'une matrice organique et d'un renfort fibreux, présentent un intérêt au niveau de l'allègement des structures. En effet, en comparaison avec les métaux, leurs caractéristiques mécaniques spécifiques sont plus avantageuses.

Le principal défaut de ces matériaux est l'absence de recyclage maîtrisé et donc indirectement la gestion des déchets et le renouvellement des ressources. Dans ce contexte, un nouveau type de matériaux composites a vu le jour : les matériaux composites à fibres naturelles, communément identifiés par le terme biocomposites. Ce type de composites répond donc à un besoin de développement selon plusieurs critères. La France est le plus grand producteur de lin au monde. Cette fibre est produite dans la région Haute Normandie pour la plus grande partie. Pour cette raison, nous avons opté pour l'étude de composites à fibres longues de lin car le potentiel de valorisation est important. Les fibres naturelles sont non seulement renouvelables et biodégradables, mais elles présentent un bilan carbone bien plus faible que les fibres synthétiques par exemple. Aujourd'hui, ces préoccupations environnementales sont de plus en plus présentes, et les législations quoique très récentes commencent à apparaître comme la taxe carbone. Or les matériaux composites sont constitués de matrices organiques qui sont bien souvent issues de ressources fossiles. Pour cela, l'utilisation d'une matrice partiellement biosourcée est un point qu'il faudra mettre en avant. Le choix des résines pourra se faire en considérant une bonne interface favorisant un bon compromis d'adhésion et de mouillage. Il sera alors possible d'envisager un traitement des fibres suivant différentes voies chimique, physique ou enzymatique, voire une fonctionnalisation de la résine.

A l'aide d'une optimisation bien ciblée, il est possible de favoriser un couple fibre/matrice adapté aux besoins. Dans ce contexte, les bases de données actuelles sont très détaillées au niveau des composites à fibres synthétiques. Pour les besoins de notre étude, nous souhaitons construire une base de données sur des essais mécaniques recensés dans la littérature, complétée par une analyse des procédés d'élaboration et des propriétés induites. Pour cela, les méthodes dites de moule ouvert (contact, projection simultanée...) sont à éviter car elles présentent des émissions importantes de COV et nous souhaitons privilégier des technologies LCM « Liquid Composite Molding » plus respectueuses de l'environnement et sous certaines conditions moins énergivores. Ces procédés nécessitant des infiltrations de résine dans la

préforme par injection ou infusion, nous serons amenés à nous intéresser aux mécanismes d'imprégnation dans des réseaux fibreux.

Pour favoriser l'emploi de ces procédés, il faudra connaître les paramètres de mouillage intervenant dans l'imprégnation des préformes à base de fibres de lin. Une analyse de la mouillabilité statique et dynamique doit donc être réalisée au niveau de la fibre et de la mèche, avant de proposer des modèles prédictifs de l'infiltration d'une préforme par un liquide. Comme cela a été mentionné précédemment, il sera possible d'adapter la fibre ou la matrice par traitement afin d'améliorer l'adhésion fibre/matrice.

L'étude de l'infiltration d'un liquide dans ces milieu fibreux permet d'identifier des grandeurs intrinsèques telle que la perméabilité de la préforme. Ces milieux sont constitués principalement d'une double échelle de pores : les micropores (porosité intramèche) et les macropores (pores entre les mèches). L'écoulement dans ces architectures fibreuses dépend de deux de types force en compétition, visqueux et capillaire. Les forces capillaires présentes lors de ces écoulements seront analysées afin de mieux comprendre la différence entre l'écoulement dans une préforme saturée et une préforme insaturée.

Le regroupement de toutes ces données doit nous permettre de proposer une optimisation des paramètres textiles pour des préformes associées à des technologies de mise en œuvre de type LCM. Il doit également proposer un choix de matériaux avec un couple fibre/matrice performant permettant de répondre au cahier des charges pour le dimensionnement des structures, mais également pour favoriser leur élaboration et leur déconstruction en fin de vie.

Notations

d_f : diamètre d'une fibre

r_f : rayon d'une fibre

$m(m)$: fraction massique de matrice

$m(f)$: fraction massique de fibres

V_f : fraction volumique de fibres

V_m : fraction volumique de matrice

$A\%$: allongement à rupture

σ_r : contrainte à rupture

E : module de Young

$\gamma_{LV}, \gamma_{SV}, \gamma_{SL}$: tension de surface aux interfaces liquide/gaz, solide/gaz et solide/liquide

γ^d, γ^p : composantes dispersive et polaire de la tension de surface

θ^* : angle de contact sur surface rugueuse

θ_e : angle de contact à l'équilibre (angle de contact statique)

θ_d : angle de contact dynamique

r : rugosité

R_a : rugosité arithmétique

κ^{-1} : longueur capillaire

φ_s : fraction de solide d'une surface

φ_{Liq} : fraction liquide d'une surface

Ca : nombre capillaire

η : viscosité dynamique

q : vitesse de l'écoulement

h_j : hauteur de Jurin

R_p : rayon de pore

K_{geo} : perméabilité géométrique

K_{sat_D} : perméabilité saturée mesurée en régime permanent

K_{insat_D} : perméabilité insaturée mesurée en régime transitoire

K_{insat_V} : perméabilité insaturée mesurée en régime transitoire corrigée par la pression capillaire

$A_A(P)$: fraction surfacique de pores sur une section d'échantillon

$A_A(P_M)$: fraction surfacique des macropores sur une section d'échantillon

$A_A(P_\mu)$: fraction surfacique des micropores sur une section de mèche

a : taille de mèche

K_M : perméabilité des macropores

K_μ : perméabilité des micropores

$\overline{L(P)}$: libre parcours moyen

$V_V(P)$: fraction volumique de pores sur le volume total d'échantillon

$S_V(P)$: fraction de la surface d'interface de pores sur le volume total d'échantillon

C_0 : constante de Kozeny-Carman

P_i : pression d'injection

P_c : pression capillaire

Table des matières

Chapitre I : Matériaux composites et fibres de lin	23
I. A. Introduction.....	25
I. B. Processus de transformation de la fibre de lin.....	27
I. B. 1. Quelques considérations économiques	28
I. B. 2. De la culture à la fibre	29
I. B. 2. i. La croissance de la plante de lin	29
I. B. 2. ii. Le rouissage	30
I. B. 2. iii. Le teillage.....	31
I. B. 2. iv. Le peignage.....	31
I. B. 3. Elaboration de renforts textiles.....	32
I. C. Caractérisation de la fibre de lin	36
I. C. 1. Terminologie.....	36
I. C. 2. Morphologie de la fibre de lin	36
I. C. 3. Structure interne et composition de la fibre.....	39
I. C. 4. Caractéristiques mécaniques de la fibre	41
I. C. 5. Absorption d'humidité de la fibre	43
I. C. 6. Résistance thermique de la fibre.....	45
I. D. Généralités sur les matériaux composites à fibres naturelles.....	46
I. D. 1. Applications actuelles.....	46
I. D. 2. Impacts environnementaux des composites à fibres de lin	47
I. E. Présentation du programme de recherche	51
Chapitre II : Mise en œuvre des éocomposites et propriétés induites.....	53
II. A. Introduction.....	55
II. B. Méthodologie de classement.....	58
II. B. 1. Fibres	58
II. B. 2. Matrices thermodurcissables	58
II. B. 3. Matrices thermoplastiques (TP)	61
II. B. 4. Procédés d'élaboration des composites.....	66
II. B. 5. Arrangement des préformes fibreuses.....	72
II. B. 6. Collecte des données.....	74
II. C. Exploitation de la base de données	80
II. C. 1. Influence de l'arrangement des fibres.....	80

II. C. 2.	Influence de la nature des fibres	83
II. C. 3.	Influence de la nature de la matrice.....	87
II. C. 4.	Influence du procédé d'élaboration	87
II. D.	Interprétations des résultats.....	91
II. E.	Conclusion	95
Chapitre III	: Phénomènes aux interfaces, mouillabilité et imprégnation capillaire.....	97
III. A.	Introduction sur les phénomènes aux interfaces	99
III. A. 1.	Introduction aux différents cas de mouillage.....	99
III. A. 2.	Dispositifs de mesure d'angle de contact.....	102
III. A. 2. i.	Tensiomètre : Appareil de mesure d'angle de contact	102
III. A. 2. ii.	Tensiomètre : microbalance	104
III. A. 3.	Tension de surface et angle de contact de liquides modèles.....	105
III. A. 3. i.	Détermination de la tension de surface par la loi de Wilhelmy.....	105
III. A. 3. ii.	Détermination de l'angle de contact par le modèle de Zisman.....	107
III. A. 3. iii.	Détermination de la tension de surface de liquides polaires	108
III. A. 3. iv.	Effet de la température sur la tension de surface des liquides	112
III. A. 4.	Tension de surface et angle de contact des matrices thermodurcissables	113
III. A. 5.	Rôle de la géométrie des fibres sur la capillarité.....	115
III. A. 5. i.	Détermination du diamètre moyen d'une fibre de lin.....	115
III. A. 5. ii.	Mesure de la rugosité des fibres de lin.....	116
III. B.	Dynamique de la mouillabilité et imprégnation capillaire	118
III. B. 1.	Régime spontané et forcé	118
III. B. 2.	Mesure de l'angle de contact dynamique fibre/liquide	119
III. B. 2. i.	Approche théorique.....	119
III. B. 2. ii.	Protocole expérimental	121
III. B. 2. iii.	Mesures et discussion pour les fibres de verre.....	122
III. B. 2. iv.	Mesures et discussion pour l'application aux fibres de lin	125
III. B. 3.	Imprégnation capillaire.....	127
III. B. 3. i.	Introduction sur l'imprégnation capillaire	127
III. B. 3. ii.	Mesures et discussion sur les mèches de verre.....	130
III. B. 3. iii.	Mesures et discussion sur les mèches de lin	133
III. C.	Influence des traitements de fibres et choix des résines	134
III. D.	Conclusion	141

Chapitre IV : Mécanismes d’infiltration des préformes à base de fibres de lin	143
IV. A. Introduction à l’infiltration des milieux fibreux	145
IV. B. Présentation des renforts	149
IV. B. 1. Renforts unidirectionnels	149
IV. B. 1. i. Quasi-unidirectionnel tissé de fibres de lin (UD Tissé Lin)	149
IV. B. 1. ii. Quasi-unidirectionnel cousu de fibres de lin (UD Cousu Lin)	149
IV. B. 1. iii. Mèches de lin déposées manuellement (UD Main Lin)	150
IV. B. 1. iv. Quasi-unidirectionnel cousu de fibres de verre (UD Cousu Verre)	150
IV. B. 2. Renforts bidirectionnels	151
IV. B. 2. i. Bidirectionnel cousu de fibres de lin (BD Cousu Lin)	151
IV. B. 2. ii. Bidirectionnel cousu de fibres de verre (BD Cousu Verre)	151
IV. C. Mésostructure de l’espace poral et perméabilité géométrique	152
IV. C. 1. Analyse de la mésostructure	152
IV. C. 2. Description morphologique de l’espace poral	158
IV. C. 3. Perméabilité géométrique	160
IV. D. Perméamètre et perméabilités saturée/insaturée	162
IV. D. 1. Présentation du perméamètre	162
IV. D. 1. i. Dispositif d’injection et choix du liquide	162
IV. D. 1. ii. Mesure en régime permanent	163
IV. D. 1. iii. Mesures en régime transitoire	164
IV. D. 2. Mesures de perméabilités	165
IV. D. 2. i. Perméabilité saturée en régime permanent	165
IV. D. 2. ii. Perméabilité insaturée en régime transitoire	170
IV. E. Influences de la pression capillaire et de la double échelle de pores sur l’identification de la perméabilité	173
IV. E. 1. Prise en compte de la pression capillaire	173
IV. E. 2. Influence de la microstructure sur l’infiltration	179
IV. E. 3. Application aux préformes en fibres de lin	182
IV. F. Synthèse sur l’infiltration des renforts à base de lin et application à une résine biosourcée	185
IV. G. Conclusion	190
Conclusion générale et perspectives	193

Table des illustrations

Fig. I-1: Schéma de la famille des procédés LCM (Bréard, et al., 2005).....	27
Fig. I-2: Image de coupe d'une tige de lin (Charlet, 2008)	28
Fig. I-3 : Répartition géographique de la production mondiale du lin-fibre (Rapport de l'institut technique du Lin, 2008).....	28
Fig. I-4 : Répartition de la production de lin-fibre dans les régions françaises et le Benelux (Rapport technique de l'institut technique du lin, 2010)	29
Fig. I-5 : Calendrier de la culture du lin (Bert, 2007)	30
Fig. I-6 : Arrachage du lin et dépôt en andain pour le rouissage	31
Fig. I-7: Battage du lin après broyage (Franck, 2005)	32
Fig. I-8: Hauteur d'équilibre de remontée capillaire dans une mèche torsadée (T. Liu, 2008) 34	
Fig. I-9: Micrographies optiques de sections de fibres enrobées (x 10 (a) ou x 40 (b)); (La barre indique 50 μ m) (Charlet, 2008).....	37
Fig. I-10 : Evolution du diamètre apparent d'une section de fibre de lin (Charlet, 2008)	39
Fig. I-11 : Irrégularité géométrique de type « genou » sur une fibre de lin (Baley, 2002)	39
Fig. I-12 : Structure d'une fibre de lin (Baley, 2002)	40
Fig. I-13 : Evolution du lumen lors de la croissance de la plante (Driouich)	40
Fig. I-14 : Courbe de traction d'une fibre de lin (Baley, 2002)	42
Fig. I-15 : Module de Young de la fibre de lin en fonction de son diamètre (Charlet, 2008)..	42
Fig. I-16 : Vues tomographiques d'une section de fibre : (a) visualisation 3D ; (b) et (c) cross-sections perpendiculaires à l'axe de la fibre ; (d) et (e) cross-sections parallèles à l'axe de la fibre (Thuault, 2011)	43
Fig. I-17 : Sorption en eau de fibres de lin traitées différemment (Alix, et al., 2009).....	44
Fig. I-18 : Sorption en eau des fibres de jute et de verre (Francucci, et al., 2010)	44
Fig. I-19: Evolution du comportement thermique de la variété Alizée après les différentes étapes d'extraction	45
Fig. I-20 : Dégradation de la fibre de chanvre face l'effet de la température (Placet, 2009). 46	
Fig. I-21 : Planche de surf en composite à fibres de lin	47
Fig. I-22 : Module spécifique de matériaux composites (Bodros, et al., 2007)	48
Fig. I-23 : Analyse d'un cycle de vie de fibres de lin, de jute, de kénaf et de verre comparée (Le Duigou, 2010).....	50

Fig. I-24 : Comparaison d'ACV entre un composite classique et de deux composites biodégradables (Le Duigou, 2010).....	50
Fig. II-1 : Carte de matériaux CES Selector du module de Young en fonction de la densité a) base de donnée globale ;b) zoom sur les matériaux composites à fibres	57
Fig. II-2 : Regroupement des fibres en fonction de leur position dans la plante.....	60
Fig. II-3 : Classification des différentes matrices	65
Fig. II-4 : Principe du procédé au contact; les fibres sont les disques gris foncé, la matrice est en gris clair et les parties du moule sont en noir ; P : pression et T : température (légende valable pour les 8 figures suivantes)	66
Fig. II-5 : Compression de comélés	68
Fig. II-6 : Principe de la consolidation des prepregs.....	69
Fig. II-7 : Principe du procédé d'extrusion	69
Fig. II-8 : Principe du procédé Film Stacking.....	70
Fig. II-9 : Principe du procédé d'infusion LRI.....	70
Fig. II-10 : Principe du procédé Resin Transfer Molding	71
Fig. II-11 : Principe du procédé d'enroulement filamentaire.....	71
Fig. II-12 : Principe du procédé de pultrusion.....	72
Fig. II-13 : Familles de procédés d'élaboration utilisés pour les composites à fibres végétales	73
Fig. II-14 : Liens entre les différentes grandeurs physiques	75
Fig. II-15 : Contraintes à rupture en fonction des modules d'élasticité	82
Fig. II-16 : Caractéristiques mécaniques selon l'arrangement : en traction (à gauche) et en flexion (à droite) en fonction de la fraction volumique de fibres.....	84
Fig. II-17 : Caractéristiques mécaniques selon l'arrangement : en traction (à gauche) et en flexion (à droite) en fonction de la masse volumique	85
Fig. II-18 : Caractéristiques mécaniques en traction (à gauche) et en flexion (à droite) en fonction de la nature de la fibre.....	86
Fig. II-19 : Caractéristiques mécaniques en traction (à gauche) et en flexion (à droite) en fonction de la matrice	88
Fig. II-20 : Contraintes à rupture en fonction des modules d'élasticité selon le procédé	89
Fig. II-21 : Contraintes à rupture en fonction des modules d'élasticité selon la famille de procédé	90

Fig. II-22 : Caractéristiques mécaniques en traction (à gauche) et en flexion (à droite) en fonction du procédé d'élaboration.....	92
Fig. III-1: Goutte posée sur une surface	100
Fig. III-2: Domaines de mouillage : a) mouillage partiel ; b) mouillage total	101
Fig. III-3 : Tensiomètre : mesure d'angle de contact	103
Fig. III-4 : Goniomètre	104
Fig. III-5 : Evolution d'une goutte de glycérol sur une lame de verre	104
Fig. III-6 : Tensiomètre K100SF.....	105
Fig. III-7 : Méthode de Wilhelmy	106
Fig. III-8 : Mesure de la force exercée sur la lame de Wilhelmy lors de la remontée capillaire d'une huile silicone ($\eta = 1\text{Pa.s}$, $\gamma_{LV} = 21,1\text{ mN/m}$) à 25°C	107
Fig. III-9 : Validité du modèle de Zisman pour le téflon (Zisman, 1964).....	108
Fig. III-10 : Application du modèle d'Owens-Wendt pour une surface en verre et une surface en téflon.....	111
Fig. III-11 : Tension de surface des huiles silicones en fonction de la température	113
Fig. III-12 : Mesure de diamètre de fibres de lin obtenu par microscopie.....	116
Fig. III-13 : Topographie de surface d'une fibre de verre (a) et d'une fibre de lin (b)	117
Fig. III-14 : Evolution de l'angle de contact de différents liquides en fonction du nombre capillaire (Hoffmann, 1975).....	119
Fig. III-15 : Mesure de la force par la microbalance lors d'un essai de mesure d'angle de contact dynamique d'une fibre de lin avec une huile silicone ($\eta = 0,1\text{ Pa.s}$, $\gamma_{LV} = 20,9\text{ mN/m}$) à $v = 10\text{ mm/min}$	122
Fig. III-16 : Angle de contact dynamique pour une fibre de verre avec des huiles silicones en fonction du nombre capillaire	123
Fig. III-17 : Comparaison des angles de contact dynamique sur fibre de verre entre valeurs expérimentales et le modèle de Black et Hayne.....	124
Fig. III-18 : Comparaison entre valeurs expérimentales sur fibre de verre et le modèle de Voïnov-Tanner-De Gennes modifié pour l'angle de contact dynamique	125
Fig. III-19 : Angle de contact dynamique des fibres de lin sur les huiles silicones en fonction du nombre capillaire.....	126
Fig. III-20 : Comparaison entre valeurs expérimentales sur fibres de lin et le modèle de Voïnov-Tanner-De Gennes modifié pour l'angle de contact dynamique	127

Fig. III-21 : Remontée capillaire dans un tube (Bico, 2000).....	129
Fig. III-22 : Remontée capillaire dans une mèche	131
Fig. III-23 : Evolution de la hauteur de remontée capillaire sur une mèche de fibres de verre avec une huile silicone ($\gamma_{LV} = 20,9 \text{ mN/m}$; $\eta = 0,02 \text{ mPa.s}$).....	132
Fig. III-24 : Evolution du rayon de pore équivalent dans des mèches de verre à différents taux volumiques de fibres	133
Fig. III-25 : Evolution du rayon de pore équivalent dans des mèches de lin à différents taux volumiques de fibres	134
Fig. III-26 : Evolution de l'angle de contact à l'équilibre sur fibre de lin non traitée en fonction des composantes de la tension de surface du liquide.....	138
Fig. III-27 : Evolution de l'angle de contact à l'équilibre sur fibre de lin traitée à l'acide formique en fonction des composantes de la tension de surface du liquide	139
Fig. III-28 : Evolution de l'angle de contact dynamique ($Ca = 0,01$) sur fibre de lin non traitée en fonction des composantes de la tension de surface du liquide	140
Fig. III-29 : Evolution de l'angle de contact dynamique ($Ca = 0,01$) sur fibre de lin traitée à l'acide formique en fonction des composantes de la tension de surface du liquide.....	140
Fig. IV-1 : Quasi-unidirectionnel tissé de fibres de lin (UD Tissé Lin).....	149
Fig. IV-2 : Quasi-unidirectionnel cousu de fibres de lin (UD Cousu Lin).....	150
Fig. IV-3 : Mèches de lin déposées manuellement (UD Main Lin).....	150
Fig. IV-4 : Quasi-unidirectionnel cousu de fibres de verre (UD Cousu Verre).....	151
Fig. IV-5 : Bidirectionnel cousu de fibres de lin (BD Cousu Lin).....	151
Fig. IV-6 : Bidirectionnel cousu de fibres de verre (BD Cousu Verre)	152
Fig. IV-7 : Double échelle de pores : a) UD Cousu Lin, b) UD Cousu Verre (Bizet, 2004)	153
Fig. IV-8 : Visualisation des macropores pour un échantillon UD Cousu Verre à $V_f = 44,9\%$ (Bizet, 2004).....	153
Fig. IV-9 : Variation de l'espace poral pour l'UD Cousu Verre (Bizet, 2004).....	154
Fig. IV-10 : Exemple de mise en œuvre de plaques par procédé d'infusion LRI.....	154
Fig. IV-11 : Coupe reconstituée en Tomographie des rayons X d'un échantillon d'UD Tissé Lin	155
Fig. IV-12 : Reconstruction 3D des pores de l'échantillon UD Tissé Lin.....	155
Fig. IV-13 : Reconstitution d'une coupe d'un échantillon UD Cousu Lin	156
Fig. IV-14 : Echantillon de l'UD Cousu Lin/vinylester.....	156

Fig. IV-15 : Assemblage de deux images consécutives d'une coupe	157
Fig. IV-16 : Binarisation d'une coupe du composite UD Cousu Lin/résine vinyvester	157
Fig. IV-17 : Image finale des macropores obtenue par extraction de la Fig. IV-16	157
Fig. IV-18 : Reconstitution tridimensionnelle de l'échantillon d'UD Cousu Lin.....	158
Fig. IV-19 : Evolution du taux surfacique de macropores AA(PM) suivant la profondeur de coupe dans les échantillons UD Cousu Verre (Bizet, 2004) (a) et UD Cousu Lin (b)	159
Fig. IV-20 : Libre parcours moyen pour les images d'un échantillon UD Cousu Verre à $A_A(P) = 44,9\%$ en fonction de la macroporosité (a) et en fonction de la profondeur z (b) (Bizet, 2004).....	159
Fig. IV-21 : Dispositif de mesure du perméamètre 1D	162
Fig. IV-22 : Viscosité de l'huile silicone en fonction de la température (Bizet, 2004)	163
Fig. IV-23 : Moule a) ouvert, b) fermé et c) comprimé	164
Fig. IV-24 : Perméabilités K_{sat_D} (en régime permanent) pour les préformes a) UD (unidirectionnels) et b) BD (biaxiaux)	167
Fig. IV-25 : Evolution de la constante C_0 en fonction du rayon de fibre équivalent pour une approche à une échelle de pores	168
Fig. IV-26 : Perméabilité d'une préforme biaxiale représentée par la perméabilité d'un modèle en parallèle	169
Fig. IV-27 : modélisation de la perméabilité K_{sat_D} de la préforme biaxiale de lin (BD Cousu Lin)	169
Fig. IV-28 : Exemple d'évolution des perméabilités K_{insat_D} en fonction de l'avancement du front pour une préforme unidirectionnelle cousue de fibres de lin à $Vf = 35,4\%$	171
Fig. IV-29 : Perméabilités K_{insat_D} (en régime transitoire) pour les préformes a) UD (unidirectionnels) et b) BD (biaxiaux)	172
Fig. IV-30 : Détermination de la pression capillaire à pression constante d'un unidirectionnel cousu de lin à un taux volumique de fibres de 35,6%	176
Fig. IV-31 : Détermination de la pression capillaire d'un unidirectionnel cousu de lin à un taux volumique de 35,6% et $Ca = 2,49.10^{-3}$	177
Fig. IV-32 : Evolution de la pression capillaire en fonction du nombre capillaire dans une préforme de fibres de verre cousu unidirectionnel avec une huile silicone à $Vf = 50\%$ ($\gamma = 20,9$ mN/m, $\eta = 0,01$ Pa.s).....	177

Fig. IV-33 : Evolution de la pression capillaire due au nombre capillaire dans une préforme de lin cousu unidirectionnel avec une huile silicone à $V_f = 35\%$ ($\gamma = 20,9 \text{ mN/m}$, $\eta = 0,01 \text{ Pa.s}$)	178
Fig. IV-34 : Perméabilité d'une préforme de fibres de verre fonction du taux de fibres	181
Fig. IV-35 : Correction de la pression capillaire de préforme cousue de fibres de verre par l'architecture du renfort Fig. IV-32	183
Fig. IV-36 : Modèle de perméabilité double échelle pour une préforme de lin et comparaison avec les valeurs expérimentales pour un taux volumique de fibres global de 35%	183
Fig. IV-37 : Valeurs numériques de la perméabilité planaire sur un renfort tissé : représentation de la perméabilité en fonction du nombre de plis et du nesting (a) ; représentation de la perméabilité à iso-taux de fibres pour un renfort comprimé (b) (d'après (Nguyen, 2011))	184
Fig. IV-38 : Correction de la pression capillaire de préforme UD Cousu Lin par l'architecture du renfort (Fig. IV-33)	185
Fig. IV-39 : Pression capillaire (à $Ca = 2.10^{-4}$) de la préforme UD Cousu Lin en fonction du taux volumique de fibres dans la mèche ($V_f = 35\%$) pour l'huile silicone ($\gamma = 20,9 \text{ mN/m}$, $\eta = 0,01 \text{ Pa.s}$)	186
Fig. IV-40 : Evolution des perméabilités insaturées (en fin de préforme) en fonction de la pression d'injection a) unidirectionnel cousu de fibres de verre ($V_f = 50\%$), a) unidirectionnel cousu de fibres de lin ($V_f = 35\%$)	187
Fig. IV-41 : Evolution des perméabilités insaturées au cours de la saturation de la préforme UD Cousu Lin avec l'huile silicone ($\gamma = 20,9 \text{ mN/m}$, $\eta = 0,01 \text{ Pa.s}$)	188
Fig. IV-42 : Evolution des perméabilités insaturé (en fin de préforme) en fonction du nombre capillaire à débit d'injection constant a) unidirectionnel cousu de fibres de verre ($V_f = 50\%$), a) unidirectionnel cousu de fibres de lin ($V_f = 35\%$)	189
Fig. IV-43 : Evolution des perméabilités $K_{\text{insat_D}}$ et $K_{\text{insat_D-Pc}}$ au cours de l'infiltration de la préforme UD Cousu Lin avec la matrice greenpoxy 55	190

Chapitre I : Matériaux composites et fibres de lin

I. A. Introduction

Les fibres de lin sont très différentes des fibres synthétiques de part leur composition, leurs structure et leur propriétés. Cette partie présente ces différences et leur impact sur la mise en œuvre des composites à base de fibres de lin. La culture et l'extraction de fibres de lin, ainsi que la réalisation des textiles techniques, sont également abordés. Puis, quelques applications de biocomposites sont proposées.

Dans ce chapitre, l'intérêt du lin est présenté au regard de son impact environnemental, avec une diminution du bilan au niveau de l'analyse du cycle de vie, et du potentiel de biodégradabilité des composites biosourcés.

Rappelons qu'un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adhésion. L'objectif visé est le renforcement de polymères (la matrice) par des fibres naturelles (le renfort).

- **Le renfort :**

Il est constitué de fibres ou de filaments de même nature. Il existe deux classes parmi ces fibres :

- Fibre courte : fibre dont le rapport d'aspect (longueur/diamètre) est <1000 , avec une utilisation sous la forme de feutres et mats par exemple.
- Fibre longue : fibre dont le rapport d'aspect est >1000 , avec une utilisation de préformes cousues, tissées, tressées, tricotées ou assemblées manuellement.

Il existe plusieurs façons d'agencer les fibres pour la mise en forme des composites :

- 1D: préforme dont les fibres sont juxtaposées dans le même sens (appelé aussi unidirectionnelle (UD)) ;
- 2D : préforme dont les fibres sont placées dans un même plan : mat fibres courtes ou longues, NCF (Non Crimp Fabric) où les fibres sont juxtaposées sans ondulation et maintenues ensemble par des fils fins cousus (stichs). Ces préformes sont parfois notées bidirectionnelle (BD) ;
- 2.5 D : préforme constituée d'au moins deux rangées de mèches de chaîne assemblées de façon complexe par des mèches de trame (ex : tissé interlock).

- 3 D ou nD : Préforme multidirectionnelle élaborée avec des fibres orientées dans au minimum trois directions de l'espace.

Le taux volumique de fibres contrôle le pourcentage en volume de fibre dans le matériau composite : cette valeur a un impact sur les caractéristiques finales du matériau mais aussi sur l'étape de mise en forme.

Nous pouvons enfin classer les fibres selon leur origine avec, d'une part, les fibres naturelles réparties selon trois catégories : les fibres végétales (lin, sisal, coco, ortie ...), les fibres minérales (amiante, basalte ...) et les fibres animales, et, d'autre part, les fibres synthétiques (verre, carbone, kevlar ...).

- **La matrice :**

Dans cette thèse, nous nous intéressons uniquement à des matrices organiques, avec deux catégories :

- Les matrices thermodurcissables (TD) : matrice solide formée par l'association d'au moins deux composants : une résine liquide (monomère) et un catalyseur (éventuellement un accélérateur). La réaction de ces deux composants peut avoir lieu naturellement ou fonction d'une activation thermique. Le processus est irréversible, ce qui ne permet pas d'envisager des processus de réparation ou de fin de vie, autre que des opérations de recyclage tel que la solvololyse.
- Les matrices thermoplastiques (TP) : matrice solide qui chauffée au delà de la température de fusion entre en phase liquide, et de manière réversible par une opération de refroidissement peut revenir à l'état solide. Cette matrice permet de s'adapter à de multiples procédés de mise en forme et favorise les opérations de recyclage des matériaux composites.
- Les procédés : en général, le renfort est déjà sous sa forme définitive lors de la mise en œuvre du composite. Lors de la mise en œuvre, la matrice est transformée et l'interface créée. La mise en œuvre doit préserver l'intégrité du renfort (orientation, aspect thermique ...), doit être effectuée avec une matrice appropriée entrant en contact intime avec le renfort en développant les propriétés mécaniques désirées et permettre d'éviter la formation de défauts (bulles, zones sèches ...). Durant cette étude, nous nous

concentrerons sur la famille des procédés LCM « Liquid Composite Molding ». Ces procédés consistent en une infiltration de résine dans une préforme prédisposée dans un moule, et peuvent se décrire selon deux modes suivant la Fig. I-1.

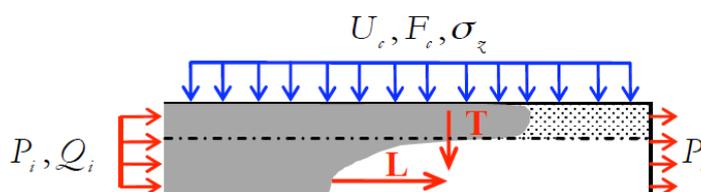


Fig. I-1: Schéma de la famille des procédés LCM (Bréard, et al., 2005)

Le choix des matrices, des fibres naturelles ainsi celui des procédés font l'objet d'une étude plus détaillée au chapitre 2.

I. B. Processus de transformation de la fibre de lin

Le lin (*linum usitatissimum*) est une plante pour laquelle plusieurs applications complémentaires ont été développées au cours du temps. Après la récolte, toutes les parties de la plante sont valorisées : la graine pour la production d'huile et des semis ultérieurs, la tige pour les anas (paillage), et la fibre pour le textile.

Le lin fait partie de la famille des linaceae. Les fibres sont contenues dans la tige de la plante et plus particulièrement dans le phloème qui se trouve entre l'écorce et le bois (Fig. I-2). Une extraction des fibres est nécessaire pour les isoler du reste de la plante. Les fibres sont extraites de la tige sous forme de faisceaux qui sont des paquets d'une vingtaine à une trentaine de fibres, en moyenne.

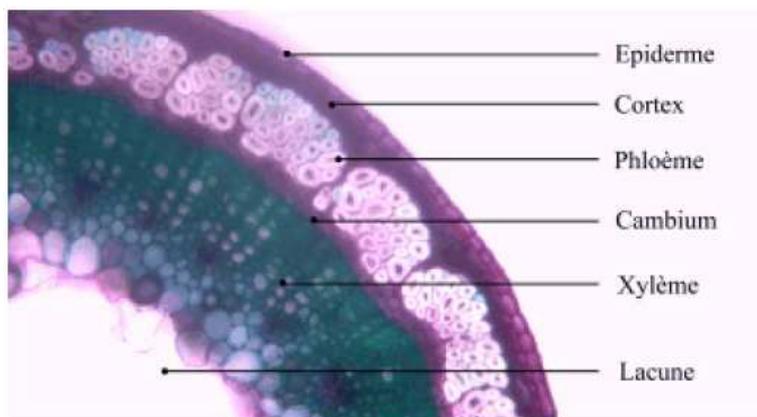


Fig. I-2: Image de coupe d'une tige de lin (Charlet, 2008)

I. B. 1. Quelques considérations économiques

La France est le premier producteur mondial de fibres de lin en volume et en qualité (Fig. I-3). Cette réputation de qualité est principalement due à un climat favorable pour la culture et le rouissage à terre de cette plante (cf. paragraphe suivant).

Pays	Nb hectares		Lin Teillé (T)		Qualité
France	67.688	3	115.000	1	1
Chine	100.000	1	23.000	2	9
Belgique	12.030	6	18.000	3	2
Egypte	15.000	5	15.000	4	4
Biélorussie	68.000	2	13.000	5	5
Russie	48 000	4	11.000	6	10
Pays-Bas	2.572	8	4.000	7	2ex
Ukraine	9 000 /	7	3.300 /	8	7
Pologne		9		9	8
Lituanie		10		10	6

Fig. I-3 : Répartition géographique de la production mondiale du lin-fibre (Rapport de l'institut technique du Lin, 2008)

La Fig. I-3 montre également que la Chine consacre le plus de surface de culture à cette production mais avec une rentabilité beaucoup moins optimisée. En France, la production de lin est actuellement répartie dans quelques régions, dont la Normandie. Cette production est très développée (Fig. I-4) puisqu'elle représente environ 50% de la production nationale. La fibre de lin a donc été un choix naturel pour contribuer à notre étude sur les biocomposites.

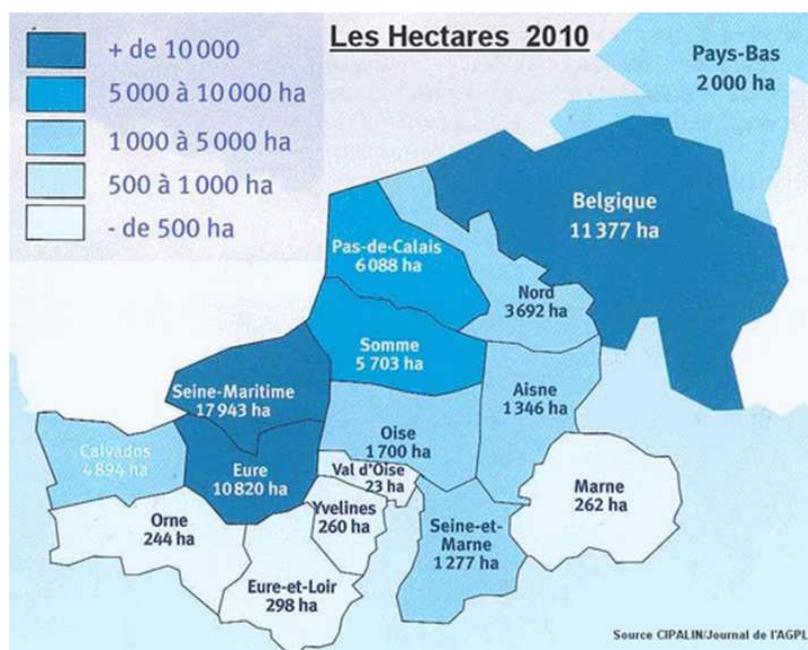


Fig. I-4 : Répartition de la production de lin-fibre dans les régions françaises et le Benelux (Rapport technique de l'institut technique du lin, 2010)

I. B. 2. De la culture à la fibre

I. B. 2. i. La croissance de la plante de lin

Le lin est une plante qui présente un cycle court (Fig. I-5). Lorsque le lin est planté au printemps, il met environ une centaine de jours à pousser jusqu'à une taille maximum d'un mètre environ. La culture nécessite peu d'intrants azotés et de traitements herbicides. C'est au moment de la floraison, mi-juin, que la plante atteint sa taille maximale. Environ un mois plus tard, le lin est arraché et posé en andains au sol. Il est alors roui (cf. paragraphe I. B. 2. ii). Enroulé, il est ensuite transformé pour extraire les fibres, c'est-à-dire teillé et éventuellement peigné (cf. paragraphes I. B. 2. iii. et I. B. 2. iv).

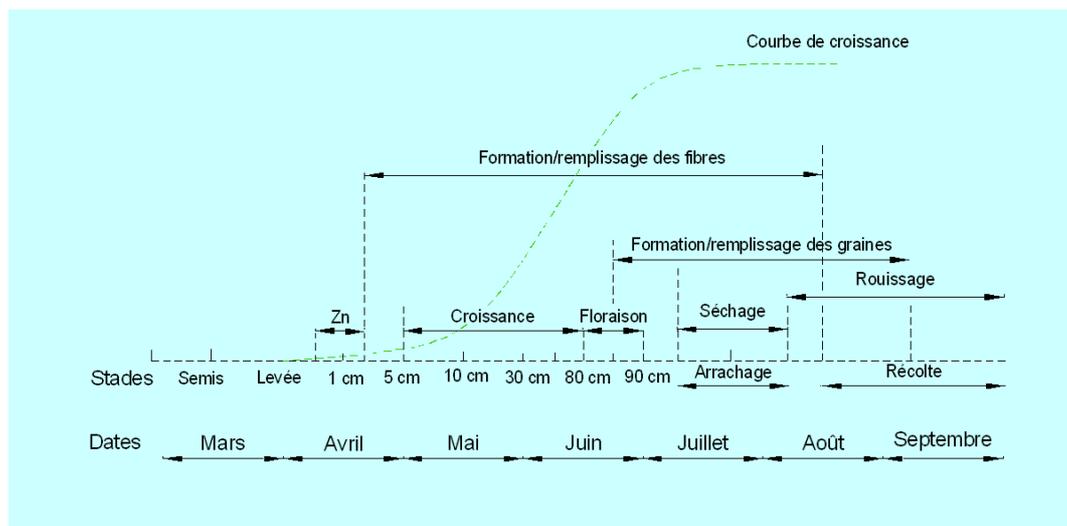


Fig. I-5 : Calendrier de la culture du lin (Bert, 2007)

I. B. 2. ii. Le rouissage

Une fois le lin arraché, il est très difficile d'extraire directement les fibres car elles sont groupées et accolées, d'une part, au bois et, d'autre part, à l'écorce. Afin d'effectuer une séparation, une étape de rouissage est nécessaire. Ce traitement consiste à favoriser l'action de micro-organisme (bactéries ou champignons) qui hydrolysent puis éliminent les composés pectiques, ce qui facilite la séparation du bois des faisceaux puis des fibres à l'intérieur du faisceau. Il existe plusieurs types de rouissage (Busnel, 2006):

- Le rouissage à terre : l'andain est laissé sur le champ à même le sol (Fig. I-6) et l'action des éléments extérieurs (ensoleillement, rosée, pluie ...) accélèrent l'action des champignons telluriques voire l'action de bactéries précédemment installés dans la plante pour l'élimination du cortex et la séparation des fibres. C'est la méthode la plus couramment employée.
- Le rouissage en eaux courantes : le lin est immergé par paquets dans un cours d'eau. Cette méthode est très polluante et de ce fait a été interdite en France.
- Le rouissage en eau dormante : le lin est immergé dans des mares ou des bacs.
- Le rouissage chimique : les bottes de lin sont immergées dans un mélange d'acide sulfurique et d'eau. Dans ce cas, l'action n'est pas bactérienne.

- Le rouissage enzymatique : L'action de la bactérie est substituée par une enzyme spécifique qui élimine les pectines, polysaccharides qui constituent les parois des cellules de l'écorce et qui maintiennent les fibres entre elles (Alix, 2009)



Fig. I-6 : Arrachage du lin et dépôt en andain pour le rouissage

Le rouissage nécessite un certain contrôle, car s'il est rapide, la présence de certains composants de la plante ne permet pas d'extraire aisément les fibres, et inversement s'il se prolonge la fibre pourra se dégrader.

I. B. 2. iii. Le teillage

Une fois les tiges rouies au sol, elles sont ramassées afin de débiter le processus d'extraction mécanique des fibres. Cette étape nommée teillage consiste à éliminer tous les résidus de la tige restants autour des faisceaux et sous faisceaux. Dans un premier temps, la tige passe entre des tubes cannelés. Ce broyage permet une élimination sélective : le bois très fragile se rompt et la fibre reste indemne grâce à sa souplesse en flexion. Lors de la deuxième phase, la tige broyée passe dans un batteur (Fig. I-7) qui décolle les derniers résidus de bois collé aux fibres (les anas). Une partie des fibres les plus courtes appelées étoupes sont également éliminées durant cette étape.

I. B. 2. iv. Le peignage

L'extraction des fibres effectuées lors du teillage donne une filasse constituée de faisceaux et sous faisceaux de fibres longues et courtes, de toucher assez rugueux, et quelques résidus. Après le passage de « peignes » de plus en plus fins, les fibres courtes sont éliminées et il ne reste plus que les fibres longues de couleur assez homogène et de toucher assez doux, sous forme d'un ruban continu. Les fibres étudiées dans ce travail sont issues du peignage sauf mention contraire.

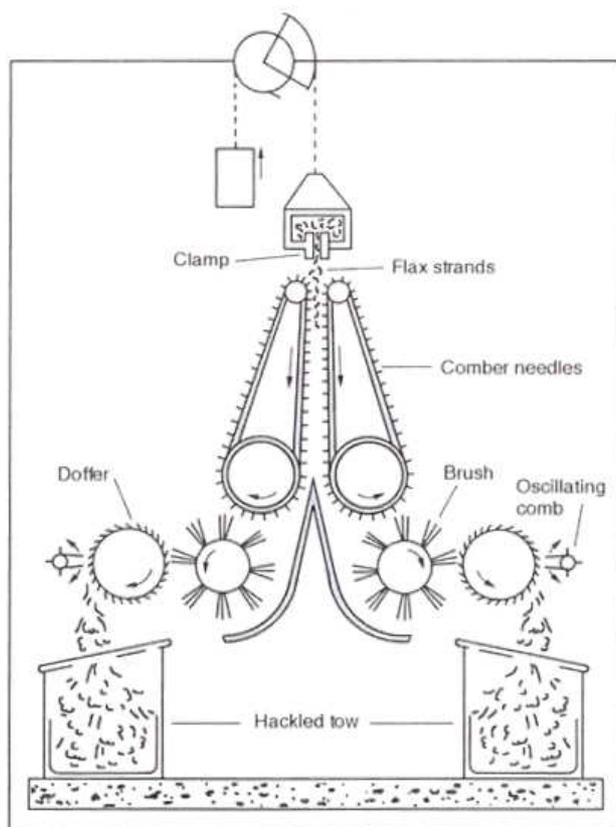


Fig. I-7: Battage du lin après broyage (Franck, 2005)

I. B. 3. Elaboration de renforts textiles

Pendant cette étape, les fibres techniques sont assemblées pour former le fil. Plusieurs méthodes existent pour réaliser cette étape :

- Le fuseau (méthode historique) : il s'agit d'un bâtonnet rainuré sur lequel les fibres peignées sont enroulées en effectuant une torsade du fil.
- Filature au sec (Dry spinning)(Franck, 2005): la filature effectue un filage de la même façon qu'avec un fuseau. Plusieurs mèches sont torsadées et rassemblées afin de former un fil.
- Filature au mouillé (Wet spinning)(Franck, 2005) : dans cette filature, le lin peigné et en général traité pour un dégommeage légèrement basique, est passé dans un bain d'eau d'environ 60°C avant de subir une torsade pour permettre un ramollissement des pectines. Le fil torsadé est ensuite séché à une température de 80°C puis enroulé.

Après ces différentes transformations, le fil peut être ensuite traité selon les applications. Pour l'industrie textile, il est souvent nécessaire de blanchir les fibres afin de pouvoir les teindre en évitant l'agression d'une couleur non neutre. L'ensimage est également un autre traitement souvent utilisé pour le tissage où un produit est utilisé pour coller les mèches et les protéger durant l'étape de tissage. Les produits utilisés sont principalement des agents collants comme le PVA (alcool polyvinylique) ou autres polymères, voire des produits naturels comme l'amidon. Cet ensimage est éliminé après confection du tissu.

Il existe plusieurs méthodes d'assemblage de fils pour confectionner une préforme. Nous en décrirons les plus courantes :

- Le tissage : les fils sont entrelacés à angle droit dans un métier à tisser. Les fibres sont donc toutes orientées selon un des deux sens directeurs du tissu. Cette méthode provoque généralement un embuvage ; les fils ne sont pas exactement rectilignes suivant la longueur de la préforme mais ils adoptent une forme sinusoïdale.
- Le tricotage : les fils sont disposés sous forme de boucles passant les uns dans les autres.
- La couture : les fils sont disposés parallèlement puis assemblés selon une couture transverse.

Pour étudier l'impact de l'architecture des préformes sur l'élaboration des matériaux composites, il est judicieux d'utiliser des renforts suivant différents modes d'agencement. Par exemple, il est constaté que la torsade utilisée pour les tissus textiles est une perturbation pour leur imprégnation. Les travaux de Liu *et al.* (Liu, et al., 2008) montrent que cette torsion s'oppose directement à l'imprégnation des mèches. Sur la figure suivante, nous constatons que la hauteur d'équilibre atteinte par une imprégnation capillaire spontanée diminue en fonction du nombre de torsion par mètre de la mèche (Fig. I-8).

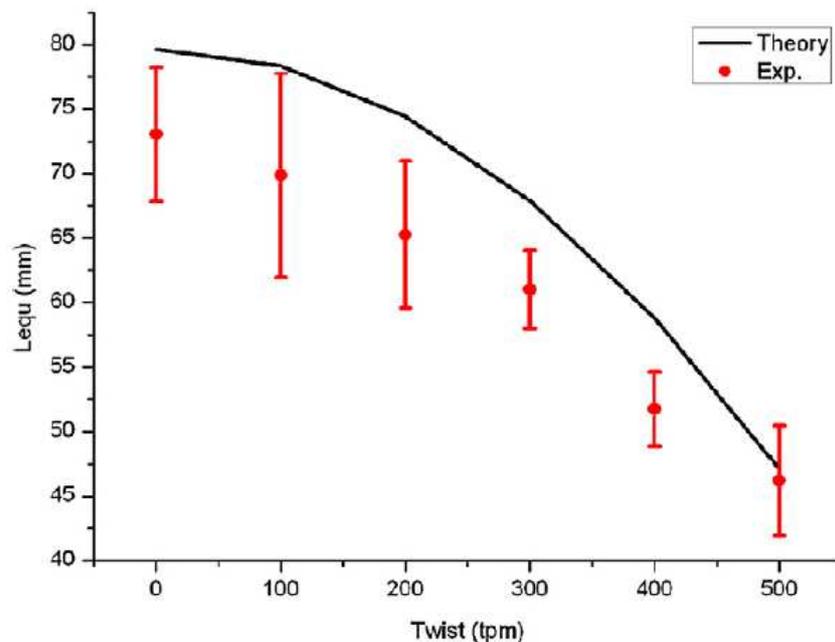


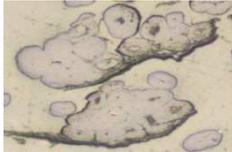
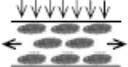
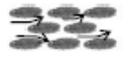
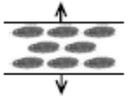
Fig. I-8: Hauteur d'équilibre de remontée capillaire dans une mèche torsadée (T. Liu, 2008)

De même, l'ensimage peut lui aussi s'opposer à l'infiltration de la résine dans une préforme fibreuse. Afin de contrôler l'apparition de porosités lors de la mise en œuvre, il pourra être nécessaire de limiter l'ensimage ou d'en éliminer une quantité significative. Selon plusieurs auteurs, la limitation de ces porosités passe aussi par une bonne maîtrise de l'étape de procédé. Selon Gourichon *et al.* (Gourichon, et al., 2006) il existe un domaine de paramètres d'injection pour lequel les vides sont minimisés. Dans ce domaine de processabilité il existe des paramètres d'injection optimaux pour lesquels la formation de vide est minimale (Labat, 2001) (Lebel-Lavacry, 2012) (Guérault, 2012).

Umer *et al.* (Umer, et al., 2011) ont montré que la morphologie des mèches avait un impact direct sur la perméabilité et également sur le comportement mécanique : les mèches de plus haute masse linéique présentent une perméabilité inférieure mais également de plus faibles modules de Young et résistance à rupture.

Lomov *et al.* (Lomov, et al., 2001) et Bréard (Bréard, 2004) ont rappelé les caractéristiques utiles pour définir un textile dans l'utilisation des composites en considérant une description hiérarchique avec plusieurs échelles : la fibre, la mèche, le pli et la préforme (Tab. I-1).

Chapitre I: Matériaux composites et fibres de lin

Donnée générale	Niveau description	Elément constitutif	Donnée géométrie + configuration	Niveau arrangement Réseau de pores
Densité : ρ Diamètre de fibre : d_f	Fibre unitaire 		Microcomposite	0
Nombre de fibres	Sous faisceau 	Fibre	- Extraction - Traitement	1a
Masse linéique : Tex	Mèche 	Sous faisceaux + fibres	- Géométrie des mèches - Torsion, flexion - Frottement - Compression - Ensimage	1b
Masse surfacique : M_s	Pli 	Mèches	- tissage, tricotage, tressage - Déformation - Assemblage	2
Si stratifié : Nombre de pli N_p , Séq d'empilt : S_{eq} Orient des plis : θ ou Motif 3D	Cellule élémentaire 	Renfort (périodique ou non) + matrice	- Empilement (Stratifié) ou Multidimensionnel	3
Epaisseur : h Taux volumique de fibre : V_f	Pièce composite		- Compaction - Cisaillement - Tension, Flexion	4
			Ecoulement	5
			Retrait	6

Tab. I-1 : Analyse hiérarchique d'une préforme composite

I. C. Caractérisation de la fibre de lin

I. C. 1. Terminologie

Etant données les divergences de terminologie dans le domaine des fibres naturelles, il est nécessaire de rappeler quelques définitions. La nomenclature présentée ci-dessous est reprise de celle de Vincent (Vincent, 2000). En partant du plus grand au plus petit élément constitutif de la fibre naturelle :

- faisceau : élément constitué d'un assemblage de cellules de la plante. Sa taille ainsi que le nombre de cellules qui le constitue dépend du type de plante et de l'extraction utilisée. Pour le lin, les cellules sont assemblées par la pectine. Le diamètre d'un faisceau de lin est de l'ordre d'une centaine de μm de diamètre (Fig. I-2).
- fibre unitaire : élément correspondant à une cellule de la plante. Ses caractéristiques (taille, résistance, composition chimique) dépendent de la plante. Pour le lin, elle est constituée de plusieurs couches de parois de différentes épaisseurs, et son diamètre est de quelques dizaines de μm .
- microfibrille : élément constituant de la fibre. Une microfibrille est un ensemble de molécules de cellulose est orientée par rapport à l'axe de la tige avec un angle appelé angle microfibrillaire. Elles sont liées entre elles à l'intérieur de la fibre par des hémicelluloses et des pectines, et leur diamètre est de quelques dizaines de nm pour la fibre de lin

I. C. 2. Morphologie de la fibre de lin

La fibre élémentaire de lin se distingue des autres fibres utilisées dans les matériaux composites par sa morphologie.

Premièrement, la fibre de lin n'est pas continue contrairement aux fibres de verre ou de carbone. Les mesures des dimensions de la fibre de lin sont répertoriées dans le Tab. I-2 avec des plages de variation de longueur et de diamètre, en comparaison avec d'autres fibres végétales.

Nature des fibres	Diamètre (μm)	Longueur (mm)	Rapport L/d	Référence
Lin	5 - 76	4 - 77	1 687	(Batra, 1998), (Mukherjee, et al., 1986)
Ramie	16 - 126	40 - 250	3 500	(Mukherjee, et al., 1986)
Chanvre	10 - 51	5 - 55	960	(Batra, 1998), (Mukherjee, et al., 1986)
Jute	25 - 200	0,8-6	110	(Mukherjee, et al., 1986) (Bisanda, et al., 1992)
Sisal	7 - 47	0,8 - 8	100	(Batra, 1998), (Mukherjee, et al., 1986)
Noix de coco	12 - 24	0,3 - 1	35	(Batra, 1998)

Tab. I-2 : Dimensions de fibres végétales (Baley, 2005)

Deuxièmement, la fibre de lin n'a pas une section cylindrique contrairement aux fibres de verre ou de carbone. De par les contraintes rencontrées lors du développement de la fibre au sein de la tige de lin, la section de la fibre est irrégulière comme le montre la Fig. I-9.

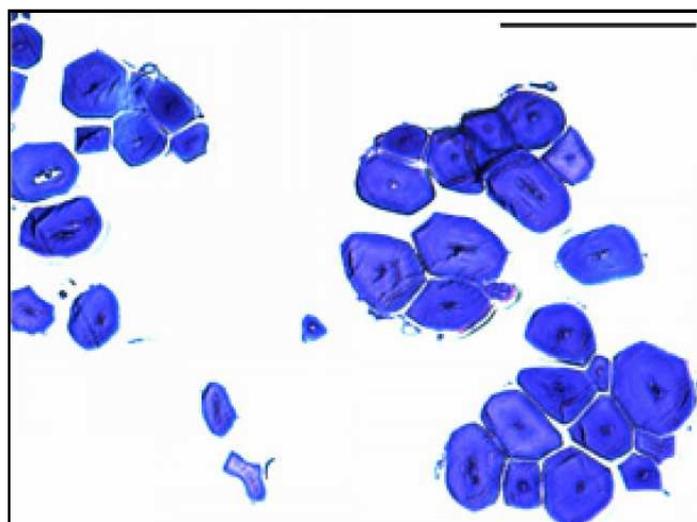


Fig. I-9: Micrographies optiques de sections de fibres enrobées (x 10 (a) ou x 40 (b)); (La barre indique 50 μm) (Charlet, 2008)

Sur la base de ces micrographies, des analyses de morphologie de 822 fibres ont été menées par (Charlet, 2008) (Tab. I-3) :

	Aire (μm^2)	Périmètre (μm)	Diamètre équivalent (μm)
lin	316±182	64±19	19,3±5,5

Tab. I-3 : Dimensions des sections de 822 fibres (Charlet, 2008)

Pour ces fibres le facteur de forme a été déterminé et exprimé par:

$$\frac{4\pi A}{P^2} \quad \text{éq. I-1}$$

A est l'aire de la section ; P , le périmètre de la section.

Le facteur de forme moyen des fibres analysées est de 0,905. Cette valeur est proche de l'hexagone régulier (0,907). Un facteur de forme de 1 correspond à une forme parfaitement circulaire et 0 correspond à une forme allongée et continue. Le diamètre équivalent a été déterminé en extrapolant chaque cellule comme un disque. Il est donc obtenu par:

$$D_{eq} = \frac{4A}{P} \quad \text{éq. I-2}$$

où D_{eq} est le diamètre équivalent.

Ce diamètre équivalent (Tab. I-3) est proche des valeurs proposées dans la littérature. La variabilité de la section de la fibre de lin n'est pas uniquement constatée sur des études en coupe telle que présentée en Fig. I-9 mais également suivant la longueur de la fibre comme le montre la (Fig. I-10). Suivant ce même auteur, les variations de section de fibres peuvent aider à l'ancrage de la résine (Charlet, 2008). Cela implique que la matrice doit imprégner parfaitement ces irrégularités de surface pour favoriser une bonne adhésion fibre/matrice.

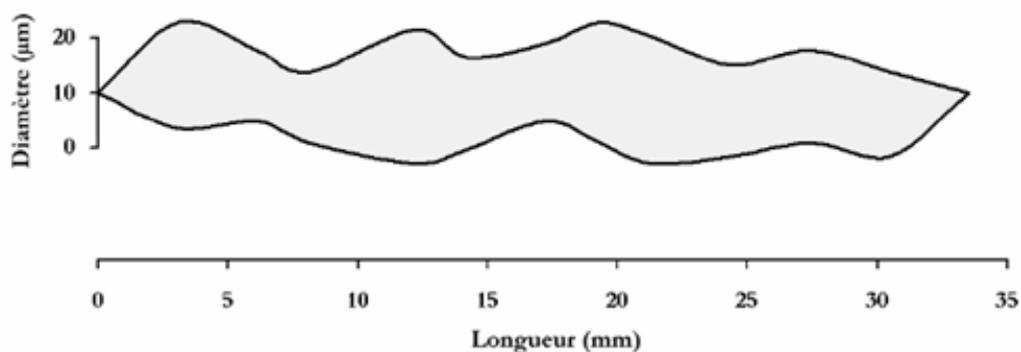


Fig. I-10 : Evolution du diamètre apparent d'une section de fibre de lin (Charlet, 2008)

Une autre particularité des fibres de lin tient aux défauts existants sur la longueur d'une fibre. Ces irrégularités géométriques souvent appelées « genoux » Fig. I-11 sont formées soit lors de la croissance de la plante soit par les processus d'extraction de la fibre par teillage et peignage.

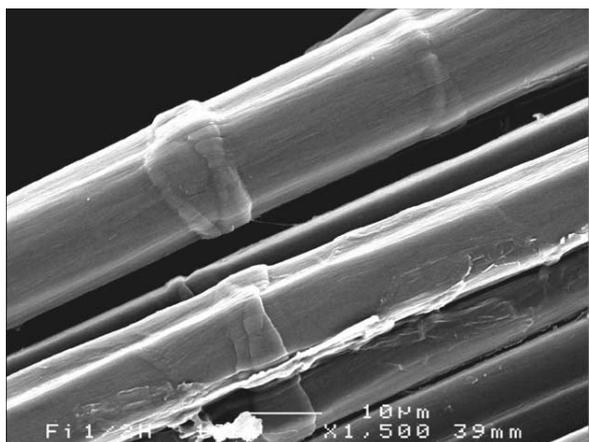


Fig. I-11 : Irrégularité géométrique de type « genou » sur une fibre de lin (Baley, 2002)

I. C. 3. Structure interne et composition de la fibre

Contrairement aux fibres de verre, la structure interne des fibres de lin n'est pas homogène. La fibre de lin est sous-divisée en trois parties (Fig. I-12) : La paroi primaire ou paroi extérieure en contact avec la résine imprégnant la préforme, ou en contact avec la pectine présente au sein des faisceau ; la paroi secondaire constituée de trois sous-couches S1, S2 et S3 qui se distinguent par leur composition et l'orientation des microfibrilles de cellulose ; et enfin le lumen, cavité située au centre de la fibre de lin.

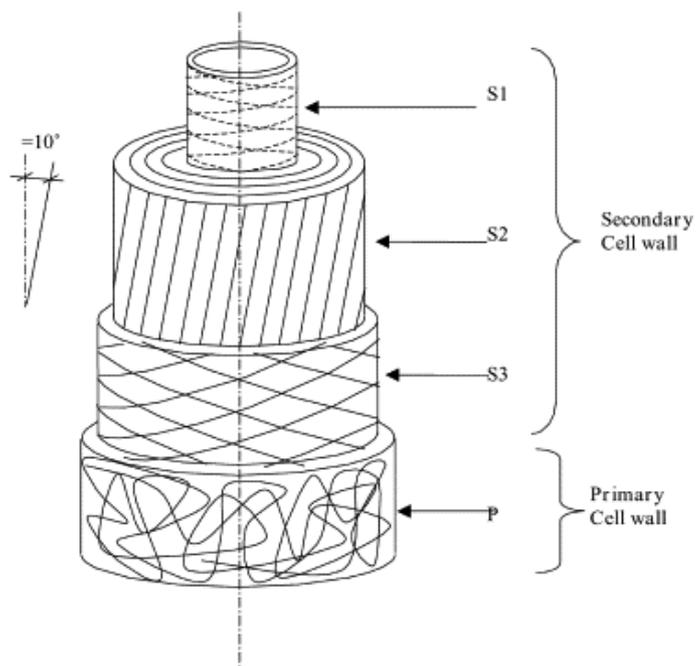


Fig. I-12 : Structure d'une fibre de lin (Baley, 2002)

La Fig. I-13 montre l'évolution du lumen en fonction de la croissance de la plante.

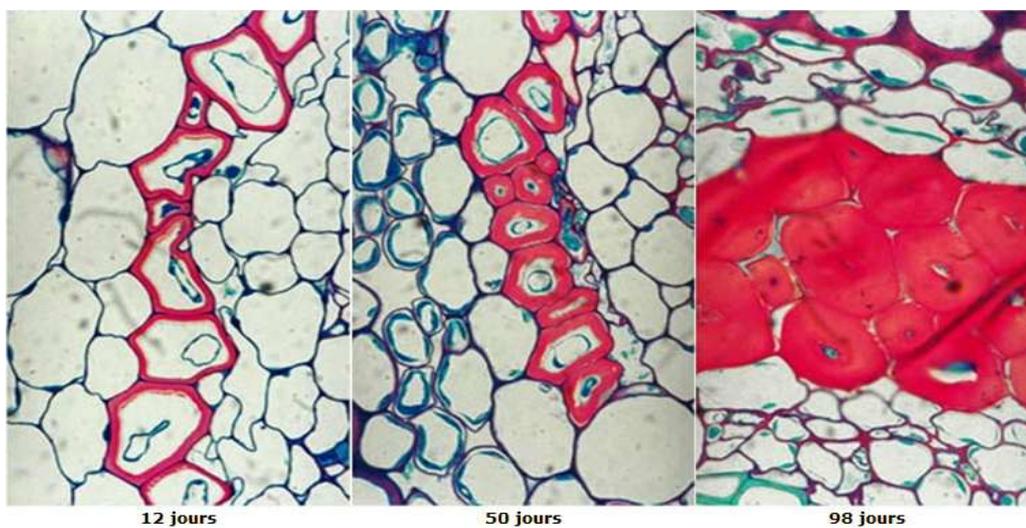


Fig. I-13 : Evolution du lumen lors de la croissance de la plante (Driouich)

En fonction des variétés et des conditions pédoclimatiques, la composition chimique des fibres végétales sera variable (Tab. I-4).

fibres	cellulose	Hémicelluloses ¹	Pectines ²	lignine ³	cire	eau
lin	64-74	10-20	2	2	1-2	8 -10
jute	64-72	12-13	0,2	8-12	0,5	10
chanvre	67-75	16-18	0,8	3-4	0,7	10
ramie	69-76	13-17	2	0,6	0,3	8
coton	83-90	6	0-1	-	0,6	10
noix de coco	36-43	0,15-0,25	3-4	41-45	-	-

Tab. I-4 : Constitution chimique de différentes fibres naturelles (Charlet, 2008)

I. C. 4. Caractéristiques mécaniques de la fibre

Les études sur le comportement mécanique des fibres de lin menées au laboratoire de C. Baley permettent de confirmer que ces caractéristiques sont très intéressantes comparées à celles des autres fibres végétales, ainsi que des fibres de verre (Tab. I-5).

Fibre	Module d'Young (GPa)	Déformation à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Densité (g/cm ³)	Module d'Young spécifique (GPa/g)	Contrainte à la rupture spécifique (MPa/g)
verre	72	3	2200	2.54	28	866
lin	58	3.27	1339	1.53	38	875
lin	35	1.6	389-900	1.07	22	-
sisal	9-21	3-7	350-700	1.45	-	-

Tab. I-5 : Caractéristiques mécaniques de différentes fibres végétales et de verre (Bodros, et al., 2007)

D'après ces résultats, les fibres naturelles sont légèrement moins résistantes et moins rigides que les fibres de verre. Par contre, les caractéristiques mécaniques spécifiques (rapportées à

¹ Le terme « hémicelluloses » regroupe les polysaccharides fortement associés à la cellulose et qui sont extraits en général par les alkali à chaud.

² Les « pectines » sont les polysaccharides extraits à chaud par l'eau et les chélateurs de calcium.

³ La « lignine » (dite de Klason) est constituée du résidu insoluble après hydrolyse de la cellulose.

la masse volumique de la fibre) donnent des fibres de lin aux caractéristiques tout à fait comparables aux fibres de verre.

Les courbes de traction d'une fibre de lin et d'une fibre de verre présentent quelques divergences et d'après la Fig. I-14, nous constatons que la rigidité de la fibre de lin varie lors de la traction. Selon C. Baley (Baley, 2002), cette variation est due à une modification au cours de l'essai de la structure interne de la fibre et donc de l'angle microfibrillaire.

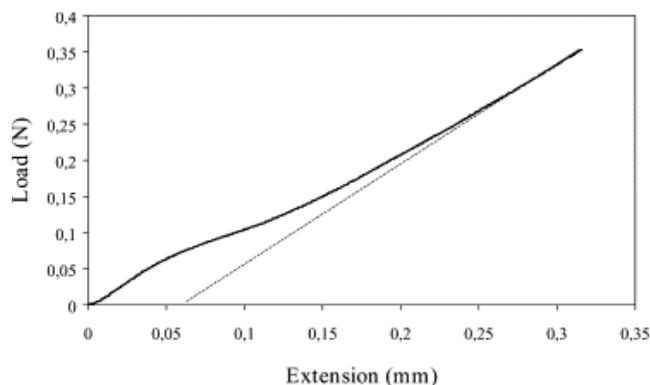


Fig. I-14 : Courbe de traction d'une fibre de lin (Baley, 2002)

La réorientation des microfibrilles n'est pas la seule différence entre la fibre de lin et la fibre de verre d'un point de vue mécanique. La variation du module d'élasticité entre fibres de lin peut être très importante telle que le présente la Fig. I-15 avec le cas de deux variétés où le module d'Young varie de l'ordre de 50%. Il est également observé que la différence de moyenne entre les deux variétés reste faible.

Des études menées par Baley (Baley, 2002) ont permis de montrer que le module d'élasticité et la contrainte à rupture décroissent quand le diamètre de la fibre augmente.

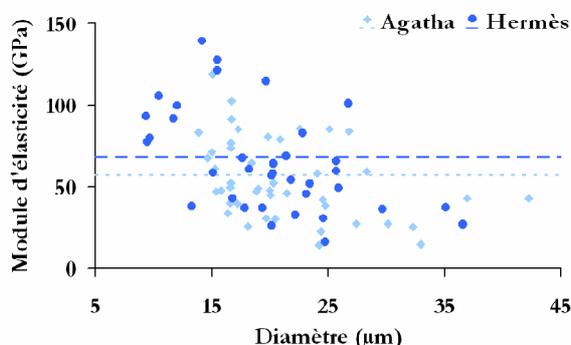


Fig. I-15 : Module de Young de la fibre de lin en fonction de son diamètre (Charlet, 2008)

Thuault (Thuault, 2011) a mis en évidence la nécessité de bien connaître la structure (Fig. I-16) des fibres et plus particulièrement le nombre de couches, leurs épaisseurs au sein de la paroi, mais surtout leurs angles microfibrillaires.

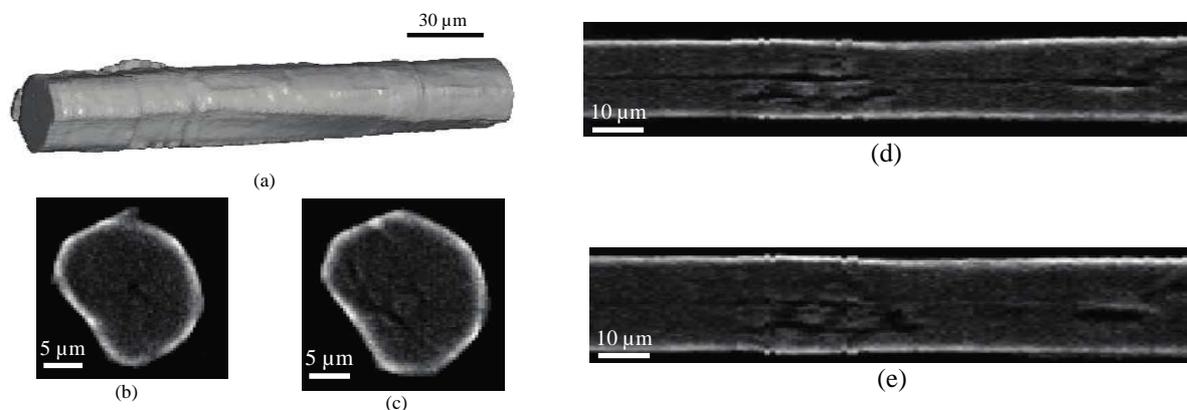


Fig. I-16 : Vues tomographiques d'une section de fibre : (a) visualisation 3D ; (b) et (c) cross-sections perpendiculaires à l'axe de la fibre ; (d) et (e) cross-sections parallèles à l'axe de la fibre (Thuault, 2011)

Il s'est avéré qu'il est également essentiel de bien connaître la composition de la fibre et tout particulièrement le taux de cellulose, les autres constituants ayant des propriétés mécaniques très proches. Enfin, l'influence de l'hygrométrie sur les propriétés mécaniques des constituants de la fibre, et en particulier celles des hémicelluloses, a été mise en valeur. Celle-ci pourrait être en grande partie responsable du profil de la courbe de traction de la fibre de lin ainsi que de ses propriétés mécaniques. Thuault (Thuault, 2011) a également étudié différentes variétés de lin afin de déterminer la variété la plus appropriée au niveau des propriétés mécaniques.

I. C. 5. Absorption d'humidité de la fibre

Les fibres de lin ne sont pas équivalentes aux fibres de verre ou de carbone vis-à-vis de l'humidité. Comme le montre le Tab. I-4, la fibre de lin contient 8 à 10% d'eau. Selon Alix *et al.* (Alix, et al., 2009), la sorption en eau de la fibre de lin est liée à l'humidité extérieure Fig. I-17. L'impact de différents traitements des fibres sur cette sorption montre qu'un traitement au styrène rend la fibre moins perméable à l'eau.

Francucci et Al. (Francucci, et al., 2010) ont travaillé sur des traitements au PHB (PolyHydroxyButyrate) pour recouvrir des fibres de jute, pour remplacer des traitements de

plus classiques qui dégradait la paroi primaire des fibres. La Fig. I-18 présente l'absorption de fibres de jute, disposées dans un récipient d'eau, comparée à celle de fibres de verre. La sorption en eau des fibres de jute est beaucoup plus élevée que celle des fibres de verre. Les traitements au PHB (J-TA et J-TB sur la Fig. I-18) montrent une meilleure résistance à l'eau par rapport à la fibre non-traitée. Selon Davies et Bruce (Davies, et al., 1998), l'exposition de la fibre de lin à l'humidité peut dégrader celle-ci et provoquer une diminution de ses caractéristiques mécaniques. Une diminution des caractéristiques mécaniques peut être observée sur les composites à fibres végétales après une exposition à une eau saline. A. Le Duigou (Le Duigou, 2010) observe cet effet en déterminant une perte de rigidité et de résistance de l'ordre de 50% pour un composite lin/PLLA avec une prise en masse de l'ordre de 6%.

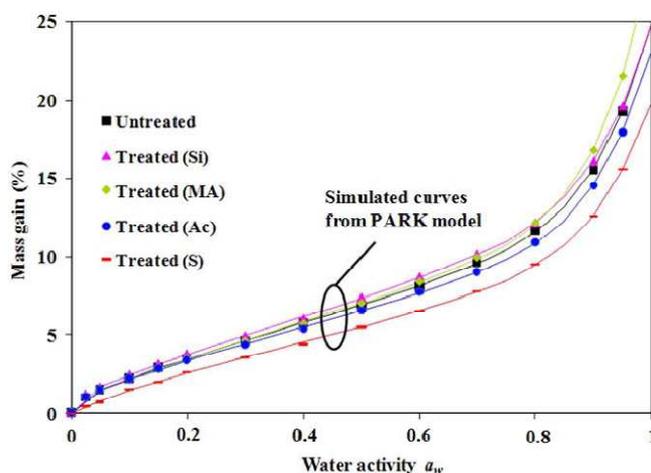


Fig. I-17 : Sorption en eau de fibres de lin traitées différemment (Alix, et al., 2009)

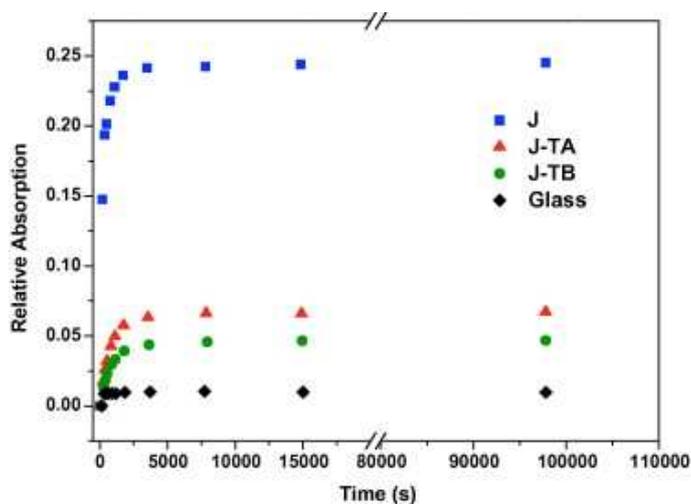


Fig. I-18 : Sorption en eau des fibres de jute et de verre (Francucci, et al., 2010)

I. C. 6. Résistance thermique de la fibre

La fibre de lin ne subit pas les cycles thermiques appliqués lors de la mise en œuvre du matériau composite de manière identique à une fibre synthétique de verre ou de carbone. Cela oblige notamment à limiter l'exposition des fibres de lin à la température.

D'après (Thuault, 2011), il semble que les ATG (Analyses ThermoGravimétriques) des échantillons (Fig-I-19), après les différentes étapes d'extraction, présentent peu de différences, ce qui suggère que la cellulose a une grande influence par rapport aux autres constituants sur le comportement thermique de la fibre. Nous remarquons qu'après l'extraction de la lignine les échantillons sont quasiment totalement pyrolysés à la température de 400°C. En effet, la température de destruction des pectines est comprise entre 250 et 320°C, celle de la cellulose est comprise entre 320 et 400°C, celle des hémicelluloses est comprise entre 250 et 360°C.

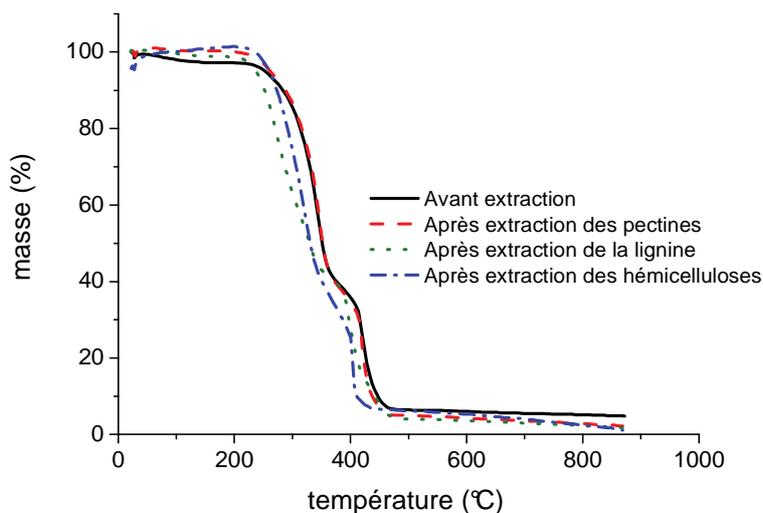


Fig. I-19: Evolution du comportement thermique de la variété Alizée après les différentes étapes d'extraction (Thuault, 2011)

Placet (Placet, 2009) montre par l'intermédiaire de mesures en DMA (Dynamics Mechanical Analysis) que la température ne dégrade pas à elle seule la fibre mais également que le temps d'exposition joue sur l'altération (Fig. I-20).

Selon Joffe *et al.* (Joffe, et al., 2003) la limite de temps à ne pas dépasser à forte température est de 5 minutes, ce qui paraît être en accord avec les résultats de (Placet, 2009)

présentés sur la Fig. I-20. Le choix de la matrice se restreint donc soit à des thermoplastiques ayant une température de fusion inférieure à 200-220°C soit à des thermodurcissables.

Un système de mise en œuvre de composite par estampage avec chauffage rapide suivi d'un refroidissement contrôlé permettrait de limiter cet effet d'exposition aux hautes températures. Des études préliminaires réalisées au LOMC sur différentes composites, avec un système de chauffage par induction, ont permis de confirmer cette orientation. L'objectif de cette approche est d'une part de permettre une meilleure compréhension des couplages ThermoHydroMécanique en milieux fibreux à base de fibres de lin tout en tenant compte des conditions hygrométriques, et, d'autre part, de proposer une optimisation de la relation procédé-santé matière pour l'élaboration de biocomposites.

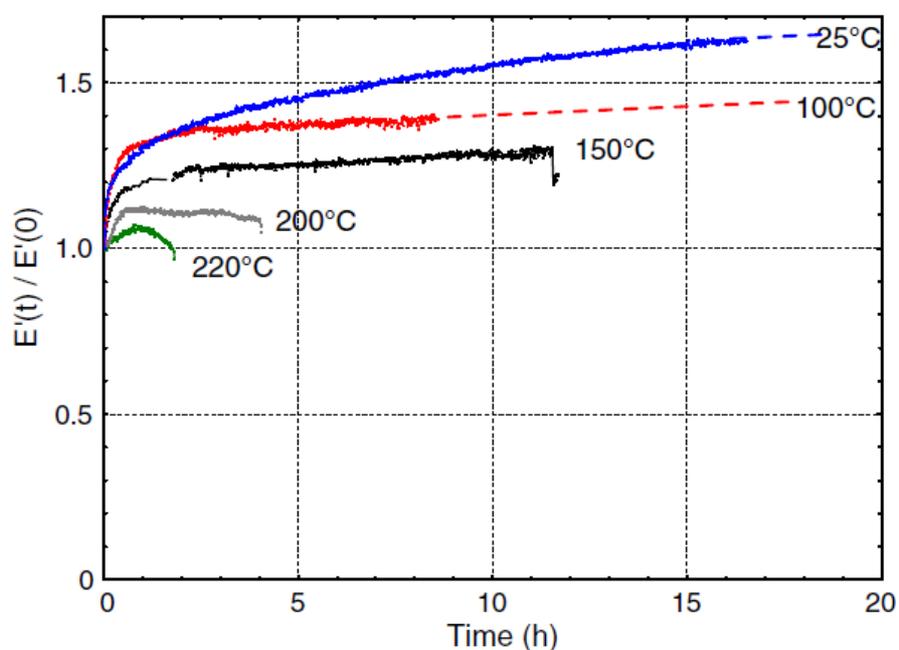


Fig. I-20 : Dégradation de la fibre de chanvre face à l'effet de la température (Placet, 2009)

I. D. Généralités sur les matériaux composites à fibres naturelles

I. D. 1. Applications actuelles

La fibre de lin est réputée pour son utilisation dans le domaine du textile et plus particulièrement de l'habillement et du linge de maison. De plus, tous les coproduits des tiges de lin sont valorisés. Par exemple, les anas sont utilisés dans l'ameublement pour fabriquer des plaques d'agglomérés ou pour le litière destiné à l'élevage. Les étoupes sont utilisées pour la papeterie, et les fibres courtes pour les panneaux de portières dans l'automobile.

Pour les fibres longues, des applications ont débuté depuis une dizaine d'années dans les matériaux composites. Par exemple, certaines applications ont proposé de valoriser des composites à fibres de lin pour absorber les vibrations plus efficacement. Plusieurs applications sont apparues dans le domaine des sports et loisirs, comme par exemple les plis pré-imprégnés de résine époxyde de chez Lineo utilisés pour des planches de surf (Fig. I-21).



Fig. I-21 : Planche de surf en composite à fibres de lin

Au-delà de ces exemples, il est important de proposer des solutions fiables au regard de certains développements pour lesquelles les pièces subissent des sollicitations thermique et/ou hygrothermique comme cela a été rappelé dans le paragraphe précédent.

I. D. 2. Impacts environnementaux des composites à fibres de lin

Le principal intérêt de la fibre de lin, en-dehors de ses propriétés physiques intrinsèques, est l'aspect environnemental. En effet, la fibre de lin peut être valorisée pour remplacer la fibre de verre dans le renforcement des polymères, du point de vue mécanique. Par exemple, Bodros (Bodros, et al., 2007) a montré une étude comparative sur les propriétés mécaniques de composites à base de fibres de verre et de lin (Fig. I-22). Sur ce graphe, nous constatons

bien que le module d'Young spécifique de composites Lin/PLLA et Lin/Polyester était du même ordre de grandeur que celui d'un composite Verre/Polyester.

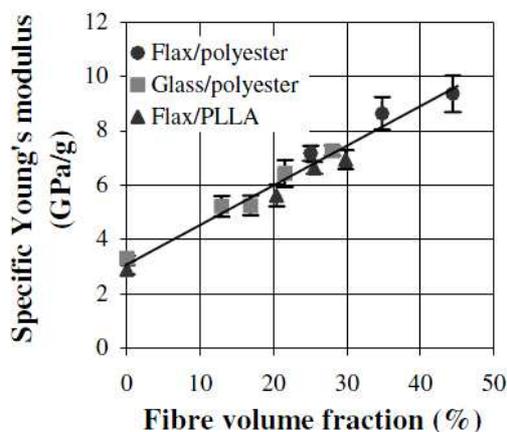


Fig. I-22 : Module spécifique de matériaux composites (Bodros, et al., 2007)

Liang *et al.* (Liang, et al., 2012) ont montré que les composites à fibres de lin ont une perte des caractéristiques moins importantes en fatigue. Ce comportement est expliqué par le réalignement des microfibrilles (Baley, 2002).

En complément de ces considérations de conception de produits à base de matériaux composites, et plus récemment de biocomposites, le facteur environnemental est venu considérablement modifier l'analyse sur le choix des matériaux dans la conception des produits.

Par ailleurs, suite aux demandes des consommateurs, la réglementation impose de plus en plus une innocuité sanitaire et environnementale des produits et procédés. C'est dans ce contexte que de nombreux travaux de recherche s'intéressent à la valorisation des agroressources pour des marchés autres que celui de l'alimentaire. L'utilisation de fibres végétales comme renfort dans des matériaux composites à matrice organique s'inscrit dans cette logique.

De manière générale, le terme d'écomatériau correspond à une classe de matériaux dont les processus de fabrication, l'emploi et le recyclage contribuent à la réduction de l'impact environnemental lié aux activités humaines. Les agroressources permettent de proposer de nouveaux débouchés dans des domaines non alimentaires tels que l'énergie (biocarburants, biocombustibles...) ou la chimie (biomolécules, biomatériaux). Les agromatériaux sont parfois identifiés comme des biomatériaux issus de ces agroressources. Le terme écomatériau se

rapporte aussi bien à l'association de constituants naturels qu'à l'association de constituants synthétiques et naturels, ou de matériaux recyclés, dans une démarche globale de limitation de l'impact environnemental.

En effet, depuis des catastrophes écologiques comme les smogs de Londres (1952) et la catastrophe de Seveso (1976), l'homme a pris conscience que la terre et l'air ne sont pas des milieux inaltérables. De cette prise de conscience, ont découlé les premières législations écologiques comme le clean air act (1956) pour arriver de nos jours à des protocoles d'échelle mondiale comme le protocole de Kyoto (1997).

L'analyse du cycle de vie (ACV) permet de quantifier les impacts environnementaux suivant leur nature et d'effectuer une comparaison entre différents matériaux ou matières premières. Les études menées par Le Duigou (Le Duigou, 2010) montrent que les fibres de lin se positionnent comme étant plus respectueuses de l'environnement que la fibre de verre selon 8 des 9 critères fixés (diminution des ressources abiotiques, toxicité humaine, changement climatique ...) et, comme attendu, uniquement le critère d'eutrophisation est moins bon pour les fibres naturelles (Fig. I-23).

Pour l'industrie, un facteur d'impact environnemental très important est le changement climatique mesuré par l'émission de gaz à effet de serre en équivalent dioxyde de carbone. Par rapport à cet aspect, la fibre de lin est très intéressante en vue de proposer des solutions d'allègement des structures dans le domaine du transport.

De plus, en comparaison avec les différentes fibres naturelles, le lin se démarque par l'indice d'eutrophisation le plus faible.

En considérant l'analyse du point de vue des matériaux composites, un composite lin/PLLA est plus avantageux au niveau environnemental qu'un composite classique verre/polyester (Fig. I-24). Avec une optimisation du mode de culture et de transformation du lin, ce type de biocomposite pourrait être encore plus intéressant.

L'épuisement des ressources naturelles est un autre impact écologique à ne pas négliger. C'est le cas notamment avec le pétrole mais aussi pour certaines ressources minérales. Alors que les fibres synthétiques épuisent les ressources naturelles, le lin est une ressource renouvelable. L'utilisation de matrices biosourcées met également en avant l'utilité de la fibre de lin pour

favoriser l'émergence de ces biocomposites en minimisant l'impact sur les ressources naturelles.

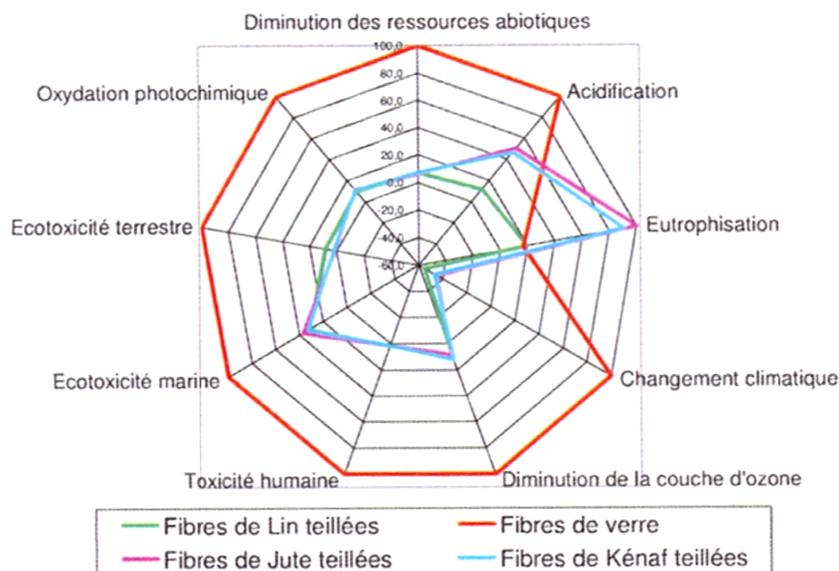


Fig. I-23 : Analyse d'un cycle de vie de fibres de lin, de jute, de kénaf et de verre comparée (Le Duigou, 2010)

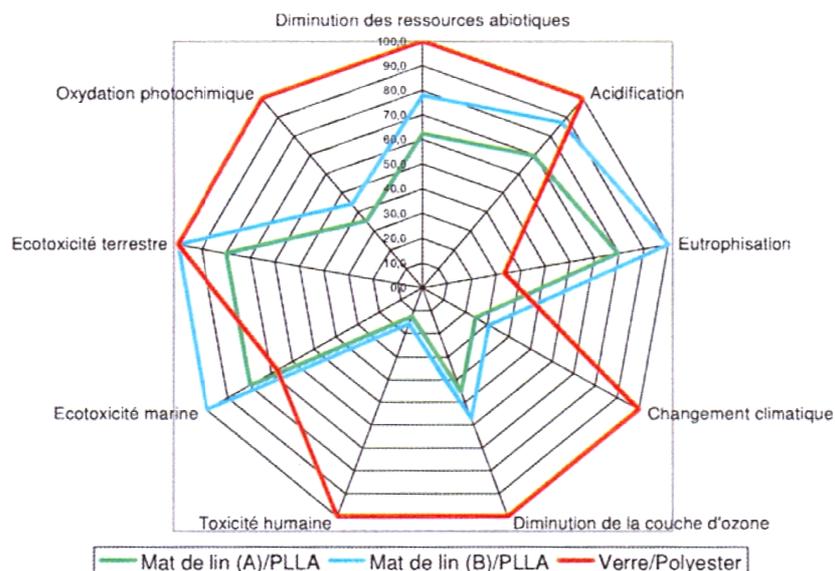


Fig. I-24 : Comparaison d'ACV entre un composite classique et de deux composites biodégradables (Le Duigou, 2010)

Enfin, le recyclage des composites pose un réel problème. Les déchets plastiques et des composites à matrice organique sont difficiles à gérer. Le fait de disposer de solutions composites avec des composants biodégradables paraît très positif. Les fibres naturelles étant

totallement biodégradables, leur mise en œuvre avec des matrices biosourcées facilite leur gestion de fin de vie, ce qui permettrait de réduire la quantité de déchets ultimes⁴.

I. E. Présentation du programme de recherche

Actuellement, le lin cultivé et teillé en Europe est acheté en grande partie par la filière textile asiatique. Cette « matière première » est disponible pour de nouvelles applications dans les matériaux composites.

D'après une étude bibliographique présentée en partie dans ce chapitre, le lin est une fibre intéressante pour le renforcement des polymères dans les matériaux composites. Ses principaux attraits sont ses caractéristiques mécaniques et ses avantages environnementaux.

Les matériaux composites à base de fibres naturelles sont encore très peu répandus. De nombreuses études sont encore nécessaires dans plusieurs spécialités : il est nécessaire de déterminer les méthodes de mise en œuvre les plus adaptées ainsi que le choix des matrices appropriées. Dans cet objectif, notre étude a permis de rassembler de nombreuses données pour l'évaluation des propriétés mécaniques en rigidité et en résistance des matériaux composites à fibres naturelles. Nous proposons donc une étude pour constituer une base de données avec une large gamme de matrice et de procédés de mise en œuvre qui sera présentée dans le Chapitre 2.

Dans le cas des fibres synthétiques, de multiples études sur les procédés de mise en œuvre existent. Les différences de propriétés entre les fibres de lin, de verre ou de carbone nécessitent une nouvelle analyse des paramètres de mise en œuvre. La difficulté d'imprégnation des préformes à base de fibres de lin doit motiver l'étude pour une meilleure compréhension des mécanismes physiques des écoulements dans ces milieux fibreux, notamment appliqués aux procédés LCM (Masoodi, et al., 2010)

Plusieurs paramètres intrinsèque et extrinsèque influent sur la mise en œuvre par infiltration de préformes à base de fibres de lin. En effet, l'architecture des préformes diffère car contrairement à la fibre de verre, le lin n'est pas une fibre continue et homogène. La

⁴ Déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux. » (extrait de la loi n°92-646 du 13 juillet 1992)

variabilité géométrique de ces architectures doit avoir un impact non-négligeable sur le mode d'élaboration des composites, comme cela a été constaté sur le comportement mécanique des composites à base de fibres de lin ou sur fibres unitaires (cf. paragraphe I. C. 4).

L'interface entre la fibre et la matrice change notamment par la nature chimique (composition) et physique (rugosité et forme) des fibres, et l'emploi des fibres de lin ne semble pas simplifier l'analyse. Les paramètres qui vont impacter les phénomènes aux interfaces, i.e. la mouillabilité et l'imprégnation, seront donc caractérisés au Chapitre 3, avec des mesures d'imprégnations capillaires au niveau de la fibre unitaire et de la mèche.

Enfin, au Chapitre 4, une étude de l'architecture des préformes fibreuses pour mieux appréhender les écoulements dans ces réseaux fibreux sera ensuite abordée. Des infiltrations par liquide modèle, puis par une résine biosourcée, dans différentes préformes de fibres de lin seront décrites et analysée en fonction de l'architecture de la préforme et des pressions capillaires mises en jeu lors des régimes transitoires.

Chapitre II : Mise en œuvre des écocomposites et propriétés induites

II. A. Introduction

Les composites à fibres végétales existent depuis des temps très anciens. Un intérêt récent pour ce type de matériaux a ressurgi par rapport à la problématique environnementale sous deux formes : l'utilisation de ressources renouvelables en substitution des matières premières non-renouvelables issues essentiellement du pétrole et l'utilisation de matériaux moins impactants du point de vue environnemental. Cette résurgence se constate par exemple au nombre croissant d'articles scientifiques et de brevets (supérieurs à 10/an depuis 1998) dans le domaine des composites biodégradables à fibres lignocellulosiques (Satyanarayana, et al., 2009). Cette même revue bibliographique montre que l'étude de ces composites a commencé dans les années 1980.

La démarche de substitution des matériaux plastiques issus du pétrole a animé les travaux précurseurs de Richard Wool (Wool, et al., 2005). Celui-ci montre qu'il est possible de fabriquer les équivalents de nos matériaux composites dans leur diversité (résines thermodurcissables, fibres végétales ou animales, mousses, sandwiches ...) à partir de ressources renouvelables issues de l'agriculture. Cette démarche s'inscrit dans un raisonnement global à la suite des chocs pétroliers des années 1970.

Les travaux les plus actuels se font dans le cadre d'une nécessité de réduction des impacts environnementaux de nos sociétés industrielles et post-industrielles. En effet, il a été constaté récemment d'une part que les émissions de gaz à effet de serre d'origine humaine peuvent être problématiques et sont susceptibles d'engendrer un réchauffement climatique planétaire. Les politiques énergétiques actuelles doivent donc prendre en compte cette contrainte. A cet aspect énergétique, s'ajoutent les difficultés grandissantes d'approvisionnement en matières premières non-renouvelables à l'origine d'une grande partie des matériaux. Ces difficultés concernent d'importants minerais métalliques (argent, étain, nickel, zinc, etc.) ou céramiques. Cette dernière contrainte impose le développement de matériaux nouveaux dont les matériaux composites à matrice polymère et fibres lignocellulosiques. Ce dernier point montre bien l'intérêt de la recherche dans le domaine des composites à fibres végétales afin de déterminer leurs propriétés et d'améliorer ces matériaux jusqu'à un certain optimum du point de vue mécanique, fonctionnel et environnemental.

Les travaux concernant les matériaux composites à fibres végétales se sont donc développés de manière importante. Il existe ainsi de nombreux articles de revue synthétisant les travaux scientifiques engagés : composites biodégradables à fibres lignocellulosiques (Satyanarayana, et al., 2009), bio-composites durables à partir de ressources renouvelables (Mohanty, et al., 2002), matériaux composites pour la construction à base de fibres produites localement (Mathur, 2006), fibres cellulosiques et matériaux bio-composites (Jacob John, et al., 2008), polymères biodégradables et leurs composites à fibres de lin (Van de Velde, et al., 2002), mélanges de polymères et composites à base de ressources renouvelables (Yu, et al., 2006), biopolymères (Scott, 2000), fibres cellulosiques pour la fabrication de papier (Eicchorn, et al., 2001) ou produites au Brésil (Satyanarayana, et al., 2007), traitements chimiques des fibres lignocellulosiques (Li, et al., 2007), transformation des fibres cellulosiques en composites (Miao, et al., 2008), éco-composites à fibres naturelles (Bogoeva-Gaceva, et al., 2007). Tous ces points de vue - qui datent tous de la décennie 2000-2010 - abordent le sujet des composites à fibres végétales sous différents angles tels que science des fibres, culture textile, chimie des polymères, physique, mécanique. Il est à noter qu'à l'heure actuelle, il n'existe aucune comparaison globale des fibres végétales et des composites associés centrée sur les impacts environnementaux. Ces synthèses - quand elles abordent le sujet - montrent également des divergences quant aux propriétés mécaniques des fibres végétales. Par exemple, Mohanty *et al.* donnent l'ordre suivant pour la rigidité et la résistance mécanique des fibres : chanvre et lin > jute et sisal > coton et coco (Mohanty, et al., 2002), tandis que Mathur donne les composites à jute > sisal > coco (Mathur, 2006), Satyanarayana donne curaua > (jute), (banane) et sisal > piassava et coco (Satyanarayana, et al., 2007), qu'Eichhorn *et al.* (Eicchorn, et al., 2001) et Li *et al.* (Li, et al., 2007) reprennent : jute, lin, chanvre, ramie, sisal > coton > coco (Eicchorn, et al., 2001), que Miao et Finn trouvent que kéraf > chanvre et lin > ramie > jute > sisal (Miao, et al., 2008) et que Bogoeva-Gaceva et al. reprennent : bambou, chanvre, lin, ramie et sisal > jute > coton (Bogoeva-Gaceva, et al., 2007).

Nous constatons donc qu'il est difficile de se prononcer sur le fait que telle ou telle fibre possède un avantage structurel déterminant. En effet, les résultats divergent en fonction des méthodes de mesure et il est nécessaire de pouvoir classer les différentes catégories de composites en fonction des différents paramètres tels que fibre, la nature de la matrice et le procédé d'élaboration. Pour cela des logiciels existent comme CES selector en proposant de

classer les différents types de matériaux en fonction de leurs caractéristiques (Fig. II-1). A l'heure actuelle des bases de données existent et recensent principalement des matériaux composites à fibres synthétiques. Très peu de données sont disponibles pour les composites à fibre naturelles. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques des matériaux composites élaborés avec des fibres végétales.

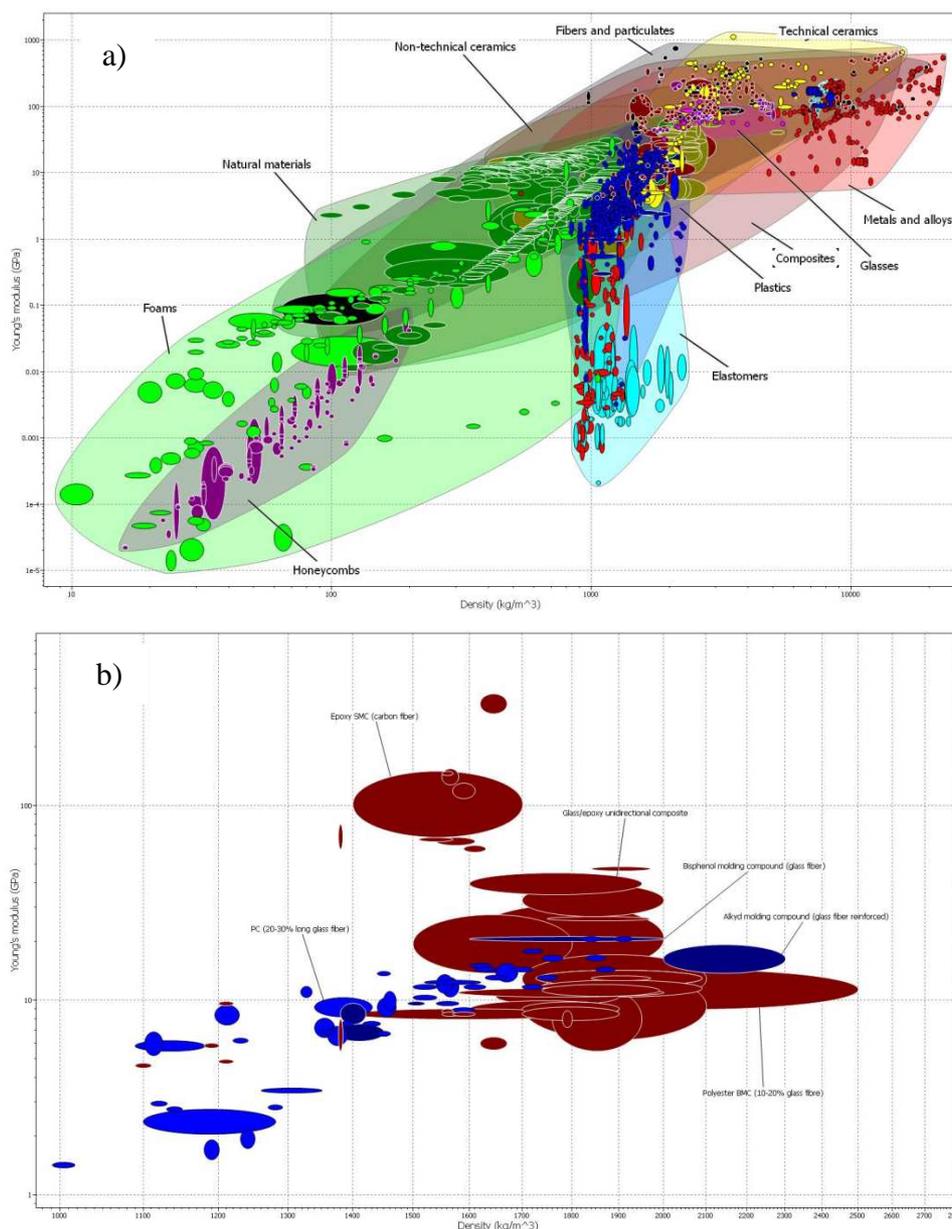


Fig. II-1 : Carte de matériaux CES Selector du module de Young en fonction de la densité a) base de donnée globale ;b) zoom sur les matériaux composites à fibres

II. B. Méthodologie de classement

Dans notre étude, nous allons focaliser notre attention sur le rôle des fibres et leur arrangement, des matrices et des procédés d'élaboration des matériaux composites vis à vis des propriétés mécaniques en traction des matériaux composites. L'objectif est de dégager des tendances, de déterminer les paramètres les plus influents sur la rigidité et la résistance de ces matériaux. Idéalement, cela permettra de connaître les fibres végétales les plus adaptées comme renfort de matériau composite. D'un point de vue plus pratique, cela permet d'orienter les futures études dans le domaine des procédés d'élaboration et des renforts techniques pour lesquels il est nécessaire de créer de nouvelles connaissances. Enfin, des comparaisons peuvent être établies avec des composites classiques tels que ceux à fibres de verre.

Les données ont été collectées dans des revues scientifiques internationales. Une attention particulière a été apportée pour récupérer les données directement issues des publications : 81 articles ont été référencés et 733 échantillons de composites à fibres naturelles répertoriés.

II. B. 1. Fibres

Les différentes fibres lignocellulosiques pour lesquelles des données ont été récupérées sont reportées dans le Tab. II-1. Seules les fibres regroupées en faisceaux ou en sous-faisceaux, non-traitées ou traitées chimiquement, physiquement ou mécaniquement ont été reprises dans cette partie.

Certains auteurs classent les fibres en fonction de leur origine botanique, de leur géométrie (longueur, diamètre, rapport d'aspect ...), d'autres en fonction de leur zone de provenance à partir de la plante (feuille, tige ...). C'est cette dernière classification qui est reprise sur la Fig. II-2.

II. B. 2. Matrices thermodurcissables

La liste des polymères référencés est résumée dans le Tab. II-2.

- Epoxy (EP) :

Les résines époxydes ou époxy sont couramment utilisées pour les composites “classiques” à fibres de verre ou de carbone.

- Epoxy d’huile de soja (AESO) :

Dans les deux références (Thielemans, et al., 2004) (Mohanty, et al., 2000), l’huile de soja est rendue époxyde puis acrylate par transformation des triglycérides contenus dans cette huile. Le nom est “Acrylated Expoxidized Soybean Oil” (AESO) et existe sous forme commerciale : Ebecryl 860 (UCB Chemicals, USA). Une réticulation est possible en ajoutant du styrène, ce qui fait également baisser la viscosité. Nous obtenons alors une résine thermodurcissable biosourcée.

	nombre de références	nombre de valeurs mécaniques		nombre de références	nombre de valeurs mécaniques
Total	105	733	Henequen	1	4
			Jute	13	72
Agave	1	30	Kenaf	6	25
Ananas	2	10	Lin	32	295
Bagasse	2	31	Maïs	1	8
Bambou	2	8	Paille de blé	2	8
Bananier	3	25	Palmier à huile	2	25
Bois	3	30	Phormium Tenax	3	11
Cellulose régénérée	4	21	Piassava	1	3
Chanvre	15	61	Ramie	3	16
Coco	1	1	Sisal	4	13
Curaua	1	8	Sunnhemp	1	10
Fique	1	18			

Tab. II-1 : Les différentes fibres lignocellulosiques

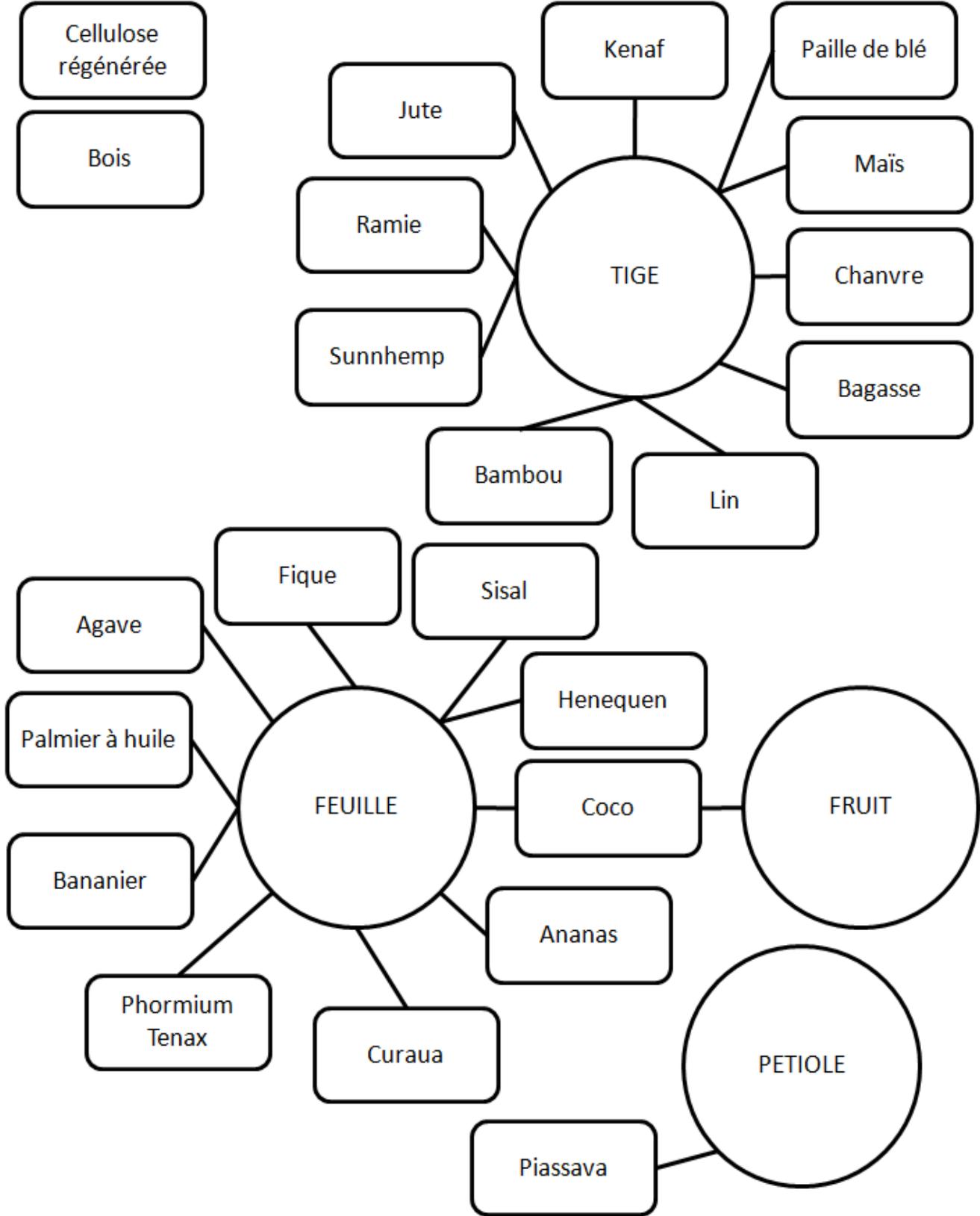


Fig. II-2 : Regroupement des fibres en fonction de leur position dans la plante

- Polyester (UP) :

Le polyester insaturé est la résine thermodurcissable la plus répandue dans les composites, d'où les tentatives d'utilisation avec les fibres végétales bien que la combinaison des deux conduisent à des matériaux ni recyclables ni biodégradables.

- Phénolique (PF) :

Il s'agit de résines thermodurcissables à base de phénol et de formaldéhyde. Nous distinguons les résines phénoliques novolac (moins de formaldéhyde que de phénol) et les resol (plus de phénol). Dans cette catégorie, ont été ajoutés les travaux de (Aziz, et al., 2004) (Maffezzolia, et al., 2004) concernant les CNSL (Cashew Nut Shell Liquid – Coquilles de noix de cajou), qui contiennent du cardanol, lui-même composé phénolique. En ajoutant du formaldéhyde, nous obtenons une résine phénolique. Dans ce dernier cas, la résine phénolique est partiellement biosourcée.

- Vinylester (VE) :

Le Vinylester est une résine produite par l'estérification d'un prépolymère époxy avec un acide carboxylique insaturé. Il y a donc des similitudes entre les familles de résines époxydes et vinylesters bien que les résines vinylesters se rapprochent des résines polyesters par leur mode de polymérisation et leurs applications.

II. B. 3. Matrices thermoplastiques (TP)

- Caséinate (CAS) :

Le caséinate est issue de la caséine qui est une protéine du lait. Avec la référence (EM 65, DMV International) en provenance des Pays-Bas, il est sous forme de poudre et plastifié par du glycérol et de l'eau. .

- PVC et PE :

Le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyéthylène (PE) sont deux thermoplastiques aussi courants que le PP. Tous les trois sont issus de la chimie du pétrole. Ils sont recyclables.

- Acétate de cellulose (AC) :

C'est un plastique obtenu par extraction de la cellulose et par fixation d'une molécule d'acétate sur une couche de cellulose. Appelé « cellulose acetate », il sera abrégé en AC par la suite.

- Diacétate de cellulose (DAC) :

Il représente l'association de cellulose avec deux molécules d'acétate (Cellulose Diacetate). Ses propriétés sont sensiblement différentes de l'acétate de cellulose. Il est abrégé en DAC par la suite.

- Plastique à protéine de soja (PPS - Soy Protein Plastic) :

Ce plastique biodégradable est fabriqué à partir de poudre de protéine de soja plastifiée, en général, par du glycérol. Dans cette catégorie, nous retrouvons ce matériau dans lequel on ajoute des polymères biodégradables qui améliorent les propriétés mécaniques et hydriques de la matrice.

- Amidon plastifié (TPS) :

L'amidon est plastifié (Thermoplastic starch) afin d'en stabiliser les propriétés mécaniques par rapport aux variations d'humidité ambiante (Colonna, 2006). Le plastique à protéine de soja n'est finalement qu'un exemple d'amidon plastifié.

- Polybutylène succinate adiate (PBSA) :

C'est un copolymère Polybutylène succinate adipate (PBS ou PBSA). C'est un polyester aliphatique et biodégradable. Bionolle est une marque de PBSA distribuée par Showa Denko ou Hightechnologies (Japon) et a été exploitée pour des éco-composites sous les références Bionolle 1020 et Bionolle 3020. D'après la base de données Ides, il existe 9 références de Bionolle.

- PBAT :

Le polybutylène adipate-co-téréphthalate est un copolyester biodégradable qui associe butylène téréphthalate et butylène adipate. Suivant (Landreau, 2008), c'est un polymère

possédant des unités téréphtalate présentes dans le PET. Il possède des propriétés thermomécaniques intéressantes.

- PP et MAPP :

Le polypropylène (PP) est couramment utilisé dans les plastiques et il a été à l'origine de nombreux précurseurs développés dans les composites à fibres végétales du fait de sa légèreté ($\rho = 0,9 \text{ g.cm}^{-3}$) et de son prix peu élevé. De nombreuses tentatives d'amélioration des propriétés des composites PP/fibres végétales ont été effectuées. L'une d'entre elles consiste à ajouter de l'Anhydride Maléique à la matrice PP ; cette molécule devant permettre l'amélioration de l'adhésion fibre-matrice. La matrice est alors appelée MAPP.

- PLA et PLLA :

L'acide polylactique (PLA, « polylactic acid ») est un thermoplastique recyclable, biodégradable et issu de ressources renouvelables. Avec le PHBV et d'autres molécules, ils font partie des polyesters dits aliphatiques (biodégradables contrairement aux polyesters insaturés).

- PCL/Amidon :

C'est l'association de polycaprolactone (PCL) et d'amidon. Ce mélange est à la base du Mater-Bi (Colonna, 2006), nom commercial d'un mélange de PCL et d'amidon de maïs. Il existe plusieurs références de Mater-Bi chez Novamont (Italie), filiale de Montedison (Allemagne).

- PEA :

Le co-polyester-amide statistique est un thermoplastique d'origine pétrochimique. La référence utilisée (BAK 2195 de chez Bayer AG) est biodégradable. Suivant (Landreau, 2008), c'est un copolymère du polyamide (Nylon 6 et Nylon 6,6) et d'ester aliphatique qui est semi-rigide et caoutchouteux à température ambiante.

- PHBV :

Le polyhydroxybutyrate co-valérate est un copolymère de la famille des PHA (polyhydroxyalcanoates). Il existe sous différentes appellations commerciales avec une

variation dans le pourcentage d'hydroxyvalérate. Il est moins fragile et plus flexible que le PHB (poly-3-hydroxybutyrate) auquel il est apparenté (Colonna, 2006).

- Mélange de TP usagés (TPU - Thermoplastics waste blend) :

Un essai de recyclage de polymères thermoplastiques usagés (PP, HDPE, LDPE et PET) a été réalisé avec des fibres végétales de Phormium Tenax (Jayaraman, et al., 2009).

	Abréviation	Nombre de références	Nombre de valeurs mécaniques
Total		98	733
PBSA	PBSA	4	21
Caséinate	CAS	1	8
Acétate de cellulose	AC	1	3
Diacétate de cellulose	DAC	1	5
Epoxy	EP	11	91
MAPP	MAPP	5	30
Mucilage	MU	1	8
PBAT	PBAT	1	4
PCL/Amidon	PCLA	5	41
PE	PE	3	52
PEA	PEA	2	35

	Abréviation	Nombre de références	Nombre de valeurs mécaniques
PHBV	PHBV	7	31
Phénolique	PF	6	61
PLA	PLA	5	35
PLLA	PLLA	5	20
Polyester	UP	10	50
PP	PP	15	153
PVC	PVC	1	11
Epoxy d'huile de soja	AESO	2	8
Plastique à protéine de soja	PPS	6	40
Mélange de TP usagés	TPU	1	2
Amidon plastifié	TPS	2	16
Vinylester	VE	1	8

Tab. II-2 : les différentes matrices

- Mucilage (MU) :

Le mucilage est un polysaccharide extrait de la graine de lin. Un essai de combinaison avec des fibres de lin a été expérimenté (Alix, et al., 2008).

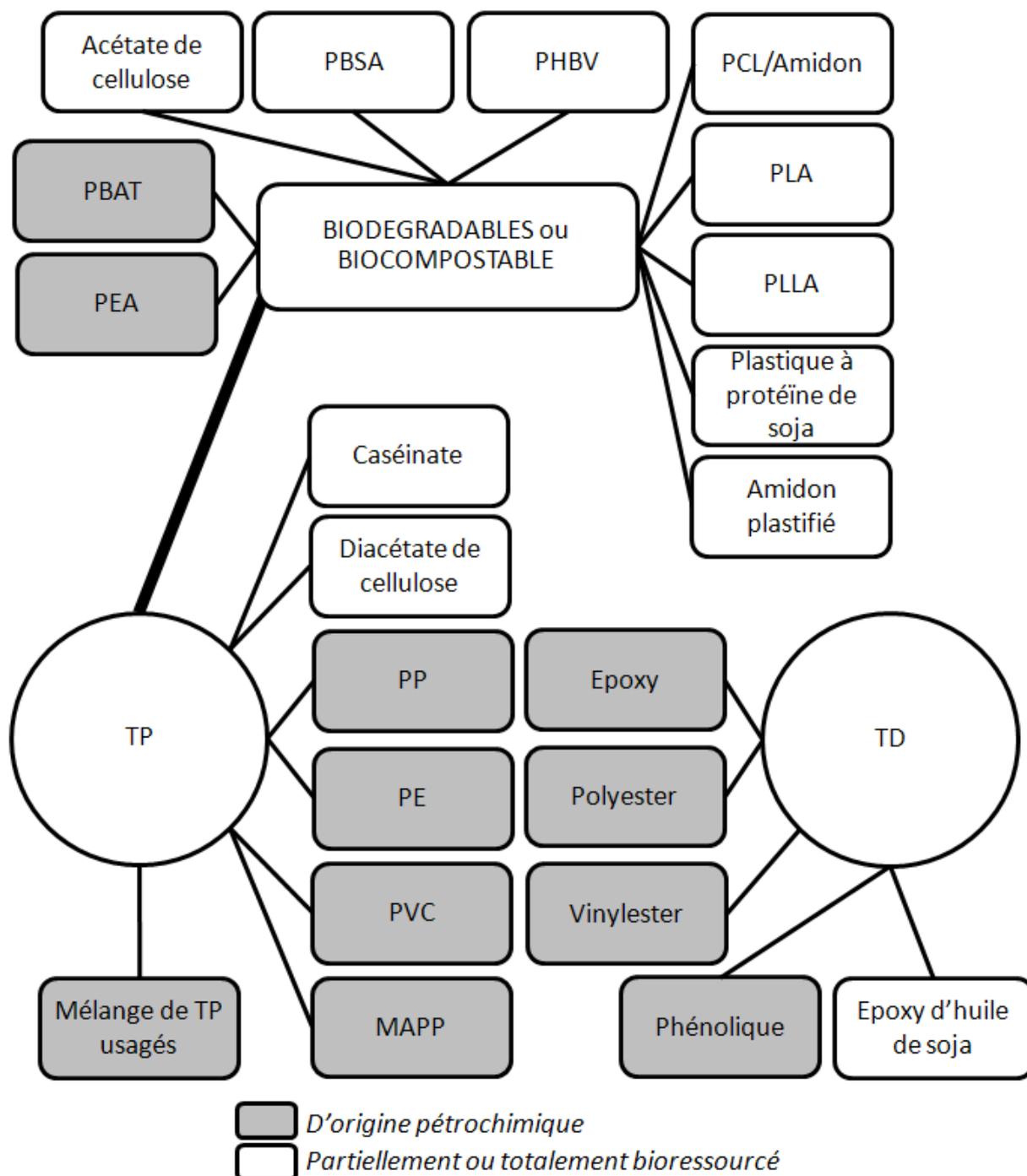


Fig. II-3 : Classification des différentes matrices

II. B. 4. Procédés d'élaboration des composites

Les composites à fibres végétales peuvent être élaborés suivant différents procédés dont les principales caractéristiques sont reportées dans le Tab. II-3. Le choix d'un procédé dépend des matières premières : les polymères sont soit liquides à température ambiante devenant figés à la température du procédé (cas des thermodurcissables), soit sous forme de film, de poudre ou de fibre (cas des thermoplastiques) à température ambiante qui deviennent pâteux à la température du procédé ; les fibres sont agencées soit sous forme de fibres courtes, rubans/mèches/fils, plis surfaciques de mats ou de plis tissés, cousus, tressés. Les fibres et le polymère peuvent être préparés avant l'étape de mise en forme du composite sous forme de « prepregs » (film ou poudre de résine TD associée à un pli de fibres), de comelés (fibres de polymère TP associées à des fibres végétales). Certains procédés sont alors possibles en fonction des états et des arrangements des matières premières (fibres et matrice). Le choix d'un procédé se fait alors dans la liste des procédés possibles et en fonction des formes des pièces à atteindre. Dans le cas des échantillons de composites pour des essais mécaniques de traction, on réalise des plaques planes, ce qui laisse davantage de possibilités en nombre de procédés.

Toutes les méthodes d'élaboration décrites ci-dessous sont applicables aux matériaux composites en général et ont été appliqués pour fabriquer des échantillons de composites à fibres végétales destinés à des essais mécaniques tels que la traction et la flexion.

- Contact

C'est la méthode la plus basique qui consiste à imprégner les plis de fibres végétales par une résine thermodurcissable fluide manuellement.

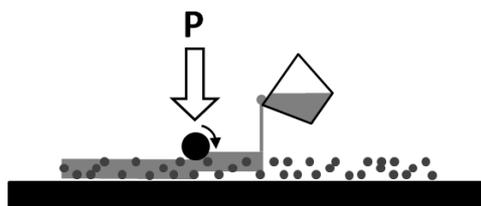


Fig. II-4 : Principe du procédé au contact; les fibres sont les disques gris foncé, la matrice est en gris clair et les parties du moule sont en noir ; P : pression et T : température (légende valable pour les 8 figures suivantes)

	Nombre de publications	Nombre d'échantillons	Principales caractéristiques	Arrangement des fibres	Etat de la matrice
Compression	2	16			
Compression de comelés	3	53	TP	Fibres mélangées en mèches puis en plis	
Compression de poudre	2	3	TP		
Consolidation de prepregs	11	90	TD / TP	Plis	Poudre / Film
Contact	5	37	TD	Plis	Liquide
Contact + compression	9	67	TD	Plis	Liquide
Enroulement filamentaire	2	7	TD	Mèches	Liquide
Extrusion + compression	2	27	TP	Fibres courtes	Granulés
Extrusion + injection	22	190	TP	Fibres courtes	Granulés
Film stacking	13	140	TP	Plis	Films
Infusion LRI	3	13	Injection TD	Préforme	Liquide
Infusion RFI	4	41	Plutôt TD	Préforme	Liquide
Pultrusion	4	27	Pour des profilés	Fibres courtes	Granulés
Resin Transfer Molding	6	22	Injection TD	Préforme	Liquide
Total	88	733			

Tab. II-3 : Les différents types de procédés d'élaboration des composites

- Compression (Thermocompression ou estampage) :

La compression rassemble de nombreux procédés dont notamment ceux cités ci-dessous. Les procédés de compression dont la variante n'a pas pu être identifiée, sont répertoriés avec cet item.

- Compression de comelés :

Le polymère est sous forme de fibres qui sont associées, le plus souvent dans les mèches, avec les fibres végétales. Les plis sont empilés en préforme et l'ensemble est compacté à chaud dans un moule. Cette méthode comme la suivante sont davantage applicables aux thermoplastiques.

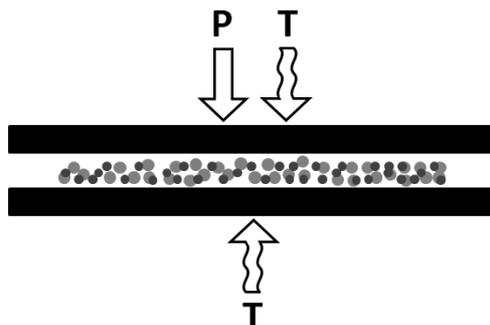


Fig. II-5 : Compression de comelés

- Compression de poudre :

Le polymère est sous forme de poudre. Mélangé aux fibres végétales, le matériau composite est obtenu par compression à chaud. Ce procédé pourrait être représenté par un schéma semblable à celui de la Fig. II-5 du fait de sa ressemblance avec la compression de comelés.

- Consolidation de preregs :

Un « prereg » est un ensemble de fibres qui a été préalablement associé à un polymère sous forme poudrée, de granulés ou de films. Classiquement, un prereg est associé à un polymère thermodurcissable (époxyde en général). Sous cet item, nous avons également défini les ensembles fibres+thermoplastique. Les plis de preregs sont empilés et comprimés pour former un matériau dense à l'épaisseur désirée. La chaleur sert soit à réticuler le thermodurcissable soit à faire fluer le thermoplastique. Ce procédé est donc caractérisé par ces deux étapes d'élaboration : d'abord celle du prereg puis celle du matériau lui-même.

- Contact + compression :

Afin d'obtenir des matériaux composites avec deux faces lisses, nous pouvons compléter le procédé au contact d'une étape de compression pour aplanir la matériau éventuellement à chaud afin de faire réticuler la résine.

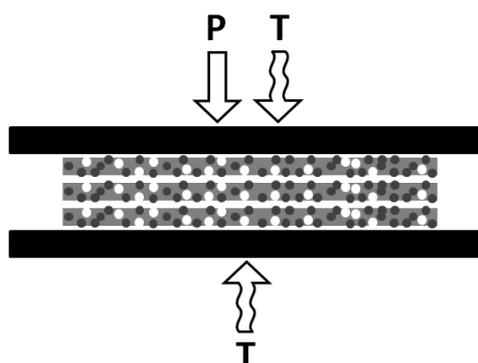


Fig. II-6 : Principe de la consolidation des prepreps

- Extrusion + compression :

L'extrusion consiste à mélanger intimement des fibres végétales et un thermoplastique dans une gaine. Le matériau avance dans la gaine grâce à une vis chauffée. Nous obtenons alors des granulés qui peuvent être positionnés dans un moule sous presse afin de produire des échantillons de taille plus importante.

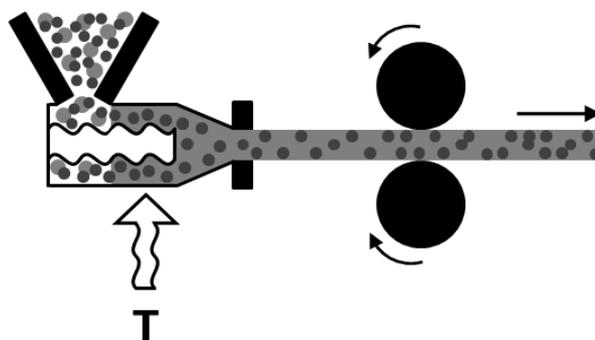


Fig. II-7 : Principe du procédé d'extrusion

- Extrusion + injection :

L'étape d'extrusion est suivie d'une injection dans un moule soit à partir de l'extrusion qui a donné les granulés soit à partir d'une seconde extrusion des granulés.

- Film stacking :

Des plis de fibres végétales (mats, tissus, structures cousues...) sont empilés alternativement avec des films de thermoplastique puis comprimés à chaud afin de faire fluer le polymère à travers les plis de fibres.

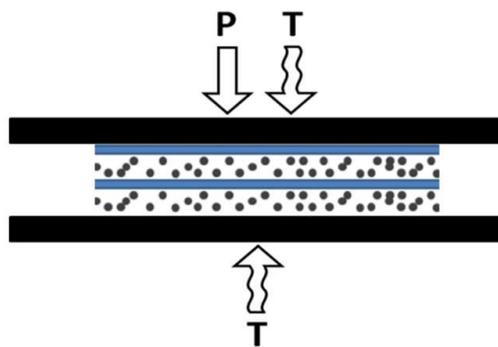


Fig. II-8 : Principe du procédé Film Stacking

- Infusion LRI :

Dans un procédé d'infusion LRI « Liquid Resin Infusion », les préformes sont disposées en dessous d'un tissu drainant dans un moule semi-rigide. L'empilement est éventuellement recouvert d'un contre moule perforé et enfermé dans un sac à vide. Sous l'action de la pression due au vide, la résine infuse dans le plan puis à travers l'épaisseur des préformes.

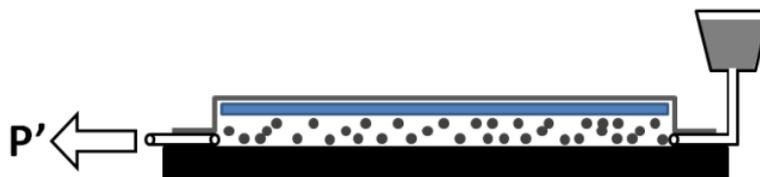


Fig. II-9 : Principe du procédé d'infusion LRI

- Infusion RFI :

Dans un procédé d'infusion RFI « Resin Film Infusion » (RFI) les préformes sont disposées au dessus d'un film de résine solide dans un moule semi-rigide. Comme pour l'infusion LRI, l'empilement est éventuellement recouvert d'un contre moule perforé et enfermé dans un sac à vide. Sous l'action de la pression due au vide, la résine infuse à travers l'épaisseur des préformes.

- Resin Transfer Molding RTM.

Le RTM est une injection dans une préforme préplacée dans un moule rigide. Elle est réalisable avec des résines thermodurcissables voire des thermoplastiques dont la viscosité est suffisamment faible.

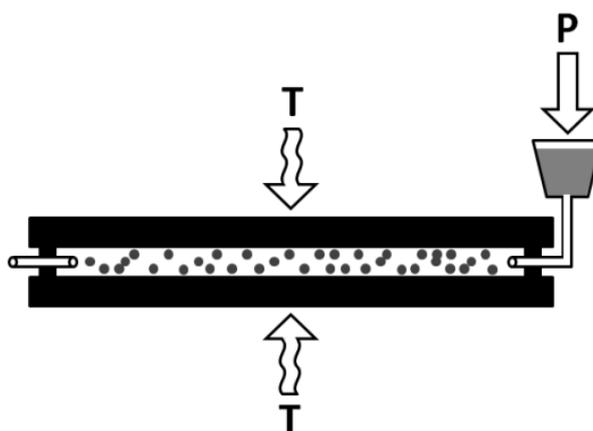


Fig. II-10 : Principe du procédé Resin Transfer Molding

- Infiltration :

L'infiltration est le terme générique qui nous permettra de considérer les procédés d'infiltration de résine dans une préforme fibreuse, soit par injection (procédés RTM et dérivés), soit par infusion (procédés infusion et dérivés).

- Enroulement filamentaire

Les fibres sous forme de mèches ou de plis sont comprimées par deux rouleaux avec la matrice sous forme de film (thermoplastiques) ou sous forme liquide dans un bain (thermodurcissables). L'ensemble est ensuite enroulé autour d'un axe, ce qui permet d'obtenir des pièces de révolution (axisymétriques) tels que des réservoirs. En enroulant autour d'une plaque, nous pouvons obtenir deux échantillons plans de matériau composite.

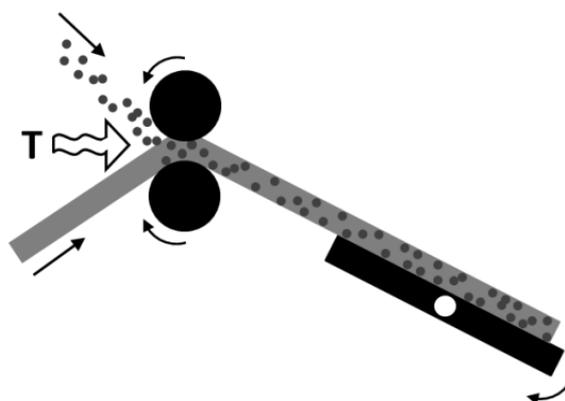


Fig. II-11 : Principe du procédé d'enroulement filamentaire

- Pultrusion :

La pultrusion permet d'obtenir des profilés en mélangeant fibres et résine sur le principe de l'enroulement filamentaire. L'ensemble est ensuite passé entre deux rouleaux et/ou une filière qui donne un profil ou une plaque avec une forme déterminée.

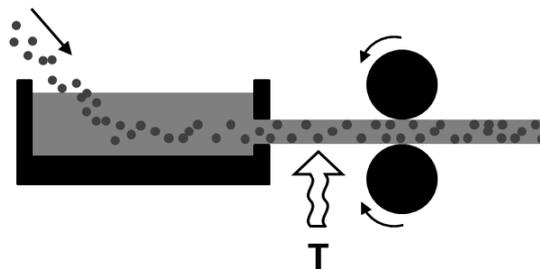


Fig. II-12 : Principe du procédé de pultrusion

Finalement, il est possible de regrouper l'ensemble de ces procédés suivant 4 groupes : compression, infiltration, extrusion et autres (contact et pultrusion). Ce regroupement est illustré sur la Fig. II-13. Nous constatons que certains procédés sont plus ou moins liés entre eux, c'est-à-dire commun à différentes familles. L'« extrusion-compression » en est un exemple puisque les fibres et la matrice sont rassemblés en granules par extrusion puis les granules sont placés dans un moule et comprimés à chaud. Ainsi, certains procédés sont très ressemblants (ceux qui sont au centre de la Fig. II-13) et il est parfois difficile d'associer un échantillon issu de l'étude bibliographique avec un procédé précis.

II. B. 5. Arrangement des préformes fibreuses

Il existe différents types d'arrangements de fibres dans les préformes fibreuses. Parmi ceux rencontrés pour les matériaux composites à fibres végétales, il y a trois catégories principales :

- Unidirectionnels (UD) :

Les fibres sont disposées suivant une direction du matériau. Cette disposition permet de remonter aux propriétés des fibres en mesurant les propriétés mécaniques du matériau, si l'on connaît les propriétés de la matrice ou si l'on a des informations sur l'adhésion entre les fibres et la matrice si le matériau est testé transversalement aux fibres ;

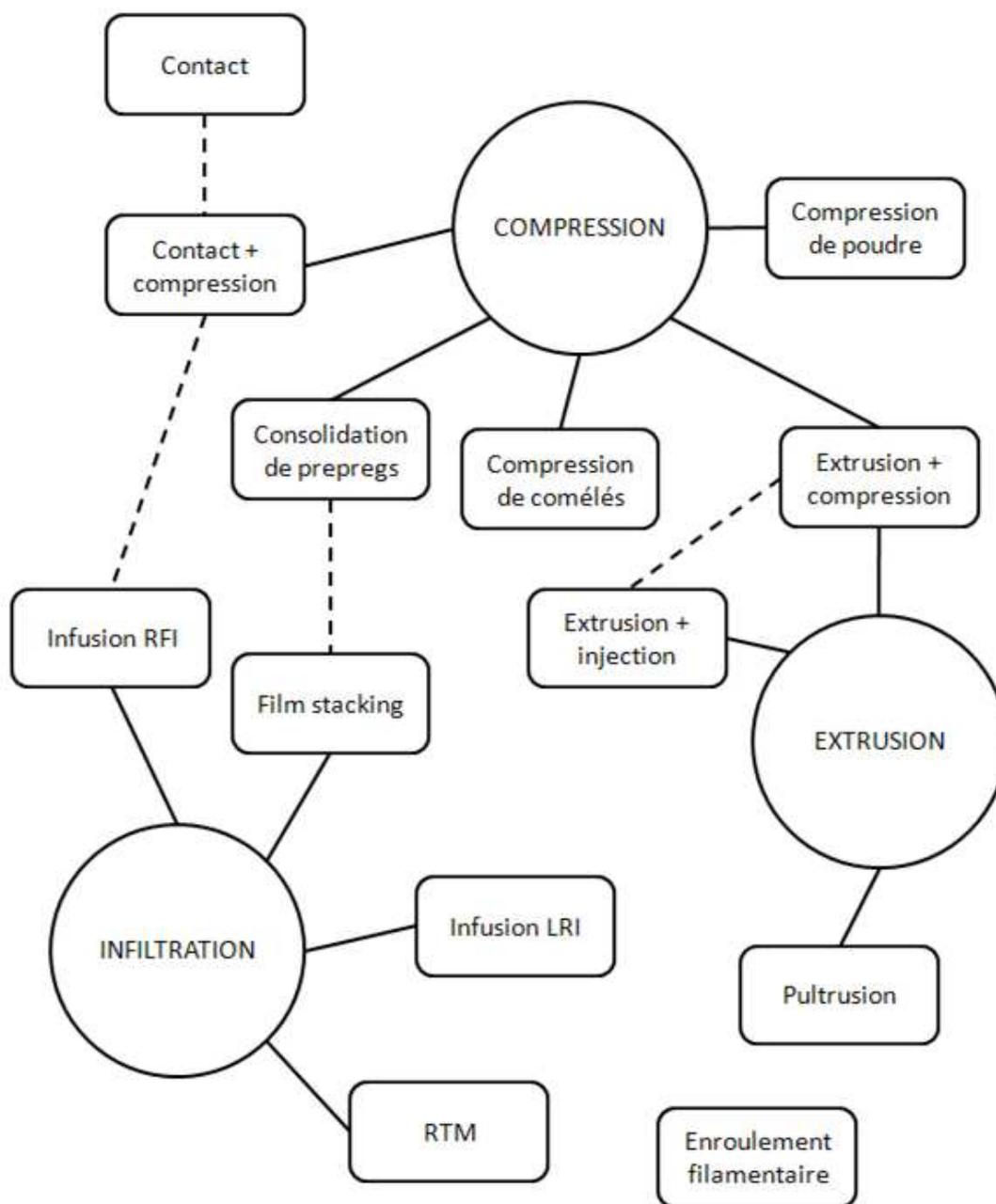


Fig. II-13 : Familles de procédés d'élaboration utilisés pour les composites à fibres végétales

- Bidirectionnels (BD) :

Les fibres sont agencées en plis (tissus, cousus, etc.) et ces plis sont disposés les uns sur les autres dans le matériau ;

- Mats :

Cette disposition est la plus répandue et regroupe les fibres coupées et mélangées avec une matrice soit pour obtenir un produit fini soit pour fabriquer des semi-produits tels que des granulés (« compounds ») qui serviront dans une étape ultérieure à la fabrication du matériau.

La base de données que nous avons établie donne 473 échantillons classés « mats », 130 « unidirectionnels (UD) », 73 « bidirectionnels (BD) » et 81 inclassables.

II. B. 6. Collecte des données

De nombreuses études concernent les propriétés mécaniques de composites à fibres végétales. Les propriétés en traction et en flexion sont parmi les plus répandues bien qu'il existe également des études sur l'impact ou la fatigue. Comme les mesures en traction et en flexion sont largement étudiées et qu'elles sont normalisées (Tab. II-4), ou mieux contrôlées, la collecte des données s'est faite uniquement sur les principales caractéristiques en traction : module d'Young (E), contrainte à rupture (σ_R) et allongement à rupture ($A\%$) et de flexion : module de flexion.

	Traction	Flexion
Japan Industrial Standards	JIS K 7054	JIS K7171
American Society for Testing and Materials standards	ASTM D 638	ASTM D790 et suivantes
	ASTM D 3039	
Deutsches Institut für Normung	DIN EN 61	
	DIN 53452 et 53455	
European Norms	EN ISO 527	EN ISO 178
British Standards		BS 2787

Tab. II-4 : Les différentes normes rencontrées

Les auteurs donnent ces caractéristiques mécaniques en fonction de l'un ou l'autre des paramètres suivants :

- fraction volumique de fibres, V_f , et son complémentaire, V_m ;
- fraction massique de fibres, $m(f)$, et son complémentaire, $m(m)$;

- masse volumique du matériau, ρ .

Dans certaines études davantage portées sur les fibres, la masse volumique des fibres, ρ_f , est mesurée ou donnée. Il en va de même pour la masse volumique de la matrice, ρ_m . Afin de comparer les différentes données entre elles, il est nécessaire de relier ces paramètres les uns aux autres. Les notations utilisées sont répertoriées dans le Tab. II-5

	volume	masse	Masse volumique	Fraction volumique	Fraction massique
	m^3	kg	kg/ m^3	s.i.	s.i.
Fibres	V_F	m_F	ρ_F	$V_V(f)$	$m_m(f)$
Matrice	V_M	m_M	ρ_M	$V_V(m) = 1 - V_V(f)$	$m_m(m) = 1 - m_m(f)$
Composite	V_C	m_C	ρ_C		

Tab. II-5 : Notations utilisées pour les grandeurs physiques des fibres, de la matrice et du composite

Partons du principe que les masses volumiques des deux constituants majoritaires, fibre et matrice, sont connues : soit directement comme indiqué ci-dessus, soit indirectement en prenant une valeur d'une autre référence portant sur la même nature de fibre ou de matrice. Nous pouvons alors identifier les différentes grandeurs par l'intermédiaire des relations suivantes :

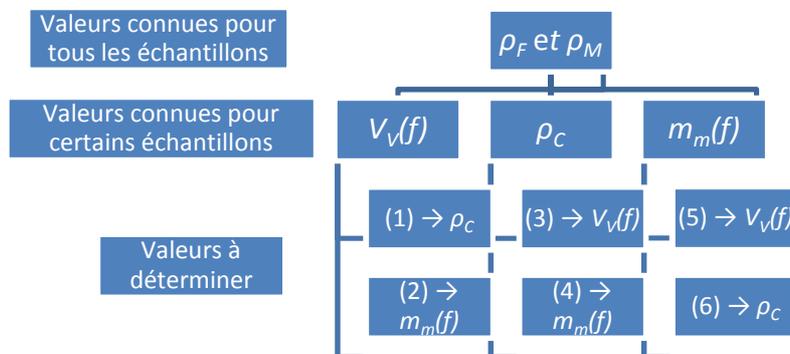


Fig. II-14 : Liens entre les différentes grandeurs physiques

$$\rho_C = \frac{m_C}{V_C} = \frac{m_F + m_M}{V_C} = \frac{\rho_F V_F + \rho_M V_m}{V_C} = \rho_F V_V(f) + \rho_M V_V(m)$$

$$\rho_C = \rho_F V_V(f) + \rho_M (1 - V_V(f)) \quad \text{éq. II-1}$$

$$m_m(f) = \frac{m_F}{m_C} = \frac{\rho_F V_F}{\rho_C V_C} = \frac{\rho_F}{\rho_C} V_V(f)$$

$$m_m(f) = \frac{\rho_F}{\rho_F V_V(f) + \rho_M (1 - V_V(f))} V_V(f) \quad \text{éq. II-2}$$

Dans l'éq. II-1, il est aisé d'isoler $V_V(f)$ d'où :

$$V_V(f) = \frac{\rho_C - \rho_M}{\rho_F - \rho_M} \quad \text{éq. II-3}$$

En insérant l'éq. II-3 dans l'éq. II-2, nous trouvons :

$$m_m(f) = \frac{\rho_F}{\rho_C} \frac{\rho_C - \rho_M}{\rho_F - \rho_M} \quad \text{éq. II-4}$$

En substituant le terme ρ_C de l'éq. II-2 par celui de l'éq. II-3, nous obtenons :

$$V_V(f) = \frac{\frac{\rho_F}{m_m(f)} V_V(f) - \rho_M}{\rho_F - \rho_M}$$

Et en réarrangeant :

$$V_V(f) = \frac{1}{1 + \frac{\rho_F}{\rho_M} \left(\frac{1}{m_m(f)} - 1 \right)} \quad \text{éq. II-5}$$

Enfin, il suffit de réarranger l'éq. II-4 pour extraire ρ_C :

$$\rho_C = \frac{\rho_M}{1 - m_m(f) \left(1 - \frac{\rho_M}{\rho_F} \right)} \quad \text{éq. II-6}$$

Les notations précédentes seront simplifiées : $V_V(f)$ la Fraction volumique de fibres sera notée V_f , et $V_V(m)$ la Fraction volumique de matrice sera notée V_m .

Cet ensemble d'équations (éq. II-1 à éq. II-6) permet, moyennant éventuellement des hypothèses sur les masses volumiques des fibres et de la matrice, de comparer toutes les données issues de la littérature en fonction de n'importe quel paramètre du matériau : masse volumique, fraction volumique

Dans certaines études, il est parfois nécessaire d'utiliser une masse volumique pour les fibres et la matrice qui n'est pas explicitée dans la publication. Les valeurs choisies sont reportées dans le Tab. II-6 pour les fibres et dans le Tab. II-7 pour les matrices. Si le produit est commercialisé, alors le choix se porte sur la fiche technique du produit. Sinon, une valeur issue d'une autre référence est utilisée.

Le Tab. II-6 donne 17 variétés de fibres pour lesquelles nous disposons d'une valeur de masse volumique fiable. Cette dernière est issue de la moyenne des valeurs trouvées dans les références de la base de données. Nous constatons que cette moyenne est proche de valeurs données dans (Baley, 2005). Les valeurs se situent entre 0,87 (fique) et 1,52 g.cm⁻³ (cellulose régénérée).

Le nombre de valeurs répertoriées dans la base de données se concentre principalement sur le lin (295 valeurs), et également le jute (72) et le chanvre (61).

Le Tab. II-7 répertorie les valeurs de masse volumique des matrices. Si cette dernière n'est pas indiquée dans la référence et qu'elle n'est pas une référence commerciale - par exemple mucilage ou mélange de TP usagés -, alors il est difficile d'avoir une masse volumique associée. Si la matrice est commercialisée, il est possible de retrouver dans la littérature ou dans les bases de données plastiques voire des fiches techniques, une valeur liée à cette matrice. Il peut donc y avoir une certaine incertitude introduite sur les valeurs des masses volumiques des matrices – tout comme pour les fibres -. Par exemple, les résines phénoliques peuvent montrer une certaine dispersion dans leurs masses volumiques et une valeur associée à un produit a été choisie (1,23 g.cm⁻³).

	Nombre de références	Nombre de valeurs mécaniques	Nombre de valeurs de ρ	Valeurs de masse volumique						Masse volumique selon d'autres références	Densité choisie
				Moy pondérée	Moy non-pondérée	Valeurs issues des références					
Total	105	733		g.cm^{-3}							
Agave	1	30	0								
Ananas	2	10	4	1,36	1,36	1,36					1,36
Bagasse	2	31	0								
Bambou	2	8	2	1,31	1,31	1,31					1,31
Bananier	3	25	16	1,43	1,41	1,48	1,40	1,35			1,41
Bois	3	30	0								
Cellulose régénérée	4	21	4	1,52	1,52	1,52					1,52
Chanvre	15	61	28	1,44	1,44	1,50	1,29	1,48	1,50	1,07 ⁵	1,44
Coco	1	1	1	1,25	1,25	1,25				1,15	1,25
Curaua	1	8	8	1,38	1,38	1,38					1,38
Fique	1	18	18	0,87	0,87	0,87					0,87
Henequen	1	4	4	1,48	1,48	1,48					1,48
Jute	13	72	14	1,40	1,40	1,30	1,40	1,45	1,46	1,44	1,40
Kenaf	6	25	2	0,97	0,97	0,97					0,97
Lin	32	295	137	1,46	1,47	1,40	1,48	1,50	1,40	1,54	1,47
Maïs	1	8	0								
Paille de blé	2	8	0								
Palmier à huile	2	25	0								
Phormium Tenax	3	11	2	1,30	1,30	1,30					1,30
Piassava	1	3	3	1,45	1,45	1,45					1,45
Ramie	3	16	9	1,50	1,50	1,50				1,56	1,50
Sisal	4	13	6	1,33	1,33	1,33				1,45	1,33
Sunnhemp	1	10	10	1,53	1,53	1,53					1,53

Tab. II-6 : masse volumique des fibres

⁵ D'après (Baley, 2005)

	Nombre de références	Nombre de valeurs mécaniques	Densité selon les références						Densité selon d'autres sources	Densité choisie
			Moy pondérée	Moy non-pondérée	Valeurs					
Total	98	733	g.cm ⁻³							
Acétate de cellulose	1	3							1,31 ⁶	1,31
Amidon plastifié	2	16	1,30	1,30	1,30					1,30
Caséinate	1	8							1,25 ⁷	1,25
Diacétate de cellulose	1	5							1,07 ⁸	1,07
Epoxy	11	91	1,20	1,17	1,14	1,20				1,20
Epoxy d'huile de soja	2	8							0,99 ⁹	0,99
MAPP	5	30	0,91	0,91	0,91				0,90 ¹⁰	0,90
Mélange de TP usagés	1	2								
Mucilage	1	8								
PBAT	1	4	1,27	1,27	1,27					1,27
PBSA	4	21							1,23 ¹¹	1,23
PCL/Amidon ¹²	5	41	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16			1,16
PE	3	52	0,93	0,93	0,95	0,92	0,92			0,93
PEA	2	35	1,18	1,18	1,18					1,18
PHBV	7	31	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25			1,25
Phénolique	6	61							1,23 ¹³	1,23
PLA	5	35	1,25	1,25	1,24	1,25				1,25
Plastique à protéine de soja	6	40	1,57	1,57	1,57					1,57
PLLA	5	20							1,25 ¹⁴	1,25
Polyester	10	50	1,21	1,18	1,13	1,17	1,23			1,21
PP	15	153	0,90	0,90	0,91	0,90	0,90	0,90	...0,9	0,90
PVC	1	11							1,30 ¹⁵	1,30
Vinylester	1	8							1,05 ¹⁶	1,05

Tab. II-7 : masse volumique des matrices

⁶D'après : http://ws.eastman.com/ProductCatalogApps/PageControllers/ProdDatashet_PC.aspx?Product=71001242&CategoryName=Generic

⁷ D'après : <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/Chemicals/14000/13273.html>

⁸ D'après : <http://www.guidechem.com/dictionary/9035-69-2.html>

⁹ <http://chemicalland21.com/industrialchem/plasticizer/EPOXIDIZED%20SOYBEAN%20OIL.htm>

¹⁰ Valeur choisie identique au PP

¹¹ <http://www.freepatentsonline.com/6521336.html>

¹² A l'exception des Mater-Bi / ZF03U/A (1,22 g.cm⁻³ d'après (Fang, et al., 2001)) et ZI01U (1,2 g.cm⁻³ d'après (Tosin, et al., 1996))

¹³ D'après un produit, Richlite® : <http://www.richlite.com/countertop/faqtech.html>

¹⁴ Valeur choisie identique au PLA

¹⁵ Valeur moyenne des PVC rigides et souples

¹⁶ A l'état liquide d'après : http://www.reichhold.com/documents/904_DION9102SERIES.pdf

Les calculs effectués sur les valeurs expérimentales montrent certaines incohérences dont les plus évidentes ont été retirées. Par exemple, si deux valeurs parmi les trois grandeurs présentées en Fig. II-14 sont présentes, alors la deuxième valeur expérimentale peut être différente de celle calculée. Ceci est dû soit à une valeur de masse volumique de fibres et/ou de matrice extrapolée sur la base de certaines publications, et donc sensiblement erronée par rapport à ce que doit être la véritable valeur. Ceci peut être dû au fait que le matériau composite ne soit pas complètement dense (présence de porosité), ce qui n'a pas été considéré dans notre loi des mélanges rappelée dans l'éq. II-1. Dans ce cas, la valeur calculée est supprimée. Il s'ensuit que certaines valeurs de propriétés mécaniques n'ont pu être associées conjointement avec les trois variables : taux volumique de fibres, taux massique de fibres et densité volumique du composite. Il manque ainsi 19,9% des masses volumiques, 23,1% des fractions volumiques et 6,3% des taux massiques de fibres.

II. C. Exploitation de la base de données

Il existe différentes manières d'exploiter cet ensemble de données. L'une d'entre elles est de tracer des graphes de propriétés mécaniques en fonction de la composition des composites. Le paragraphe suivant reprend cette démarche en fonction de l'arrangement des fibres dans la matrice (unidirectionnels, bidirectionnels et mats).

II. C. 1. Influence de l'arrangement des fibres

Le Tab. II-8 donne les valeurs moyennes des caractéristiques mécaniques en fonction de l'arrangement des fibres et du type d'essai (flexion ou traction).

Les renforts bidirectionnels donnent des modules et des contraintes à rupture en flexion inférieurs aux mats. Cela est possiblement dû au nombre d'échantillons beaucoup plus faible en BDs qu'en mats (cf. Fig. II-16). Les BDs sont légèrement supérieurs aux mats concernant la traction ; le nombre de valeurs correspondantes est également plus élevé qu'en flexion (« points bleus » de la Fig. II-16).

Les UD's ont bien entendu un meilleur comportement mécanique que les mats, en flexion ou en traction. Leurs contraintes à rupture ou leurs modules sont en moyenne environ trois fois plus élevés que les mats.

	flexion			traction		
	contrainte à rupture	module flexion	allongement à rupture	contrainte à rupture	module d'Young	allongement à rupture
	MPa	GPa	%	MPa	GPa	%
BD	43,30	1,38	6,85	57,47	6,15	5,02
Mat	46,61	3,59	4,36	33,37	3,52	6,41
UD	119,40	9,77	4,19	127,74	16,61	1,98

Tab. II-8 : Moyennes des caractéristiques mécaniques en fonction de l'arrangement

Au-delà des valeurs moyennes du Tab. II-8, la Fig. II-15 montre la dispersion en forme de « comète » des valeurs de contrainte à rupture en fonction des modules, que ce soit en traction ou en flexion. Ces deux graphes soulignent le fait que les valeurs moyennes sont l'association de valeurs dispersées dans une « tête de comète » (meilleures valeurs) et dans une « queue » (valeurs les plus faibles). Ainsi, un UD performant est respectivement pour la traction et la flexion plutôt autour de $\{E_T = 25 \text{ GPa} ; \sigma_T = 200 \text{ GPa}\}$ et de $\{E_F = 13 \text{ GPa} ; \sigma_F = 150 \text{ GPa}\}$, un mat aux environs de $\{E_T = 6 \text{ GPa} ; \sigma_T = 50 \text{ GPa}\}$ et de $\{E_F = 5 \text{ GPa} ; \sigma_F = 60 \text{ GPa}\}$ et un BD à $\{E_T = 8 \text{ GPa} ; \sigma_T = 90 \text{ GPa}\}$. Les valeurs de BD en flexion ne sont pas suffisamment nombreuses.

La Fig. II-16 montre d'ailleurs que les UD's voient leurs propriétés mécaniques s'améliorer quand la fraction volumique de fibres augmente. La contrainte à rupture en traction peut atteindre 300 MPa et le module d'Young, 35-40 GPa.

Concernant l'allongement à rupture en traction, il diminue quand la fraction volumique de fibres augmente (cf. Fig. II-16). Pour la flexion, le nombre de données n'est pas suffisant. Le résultat en traction est cohérent avec ce qui est attendu : les matrices polymères sont plus ductiles que les fibres végétales.

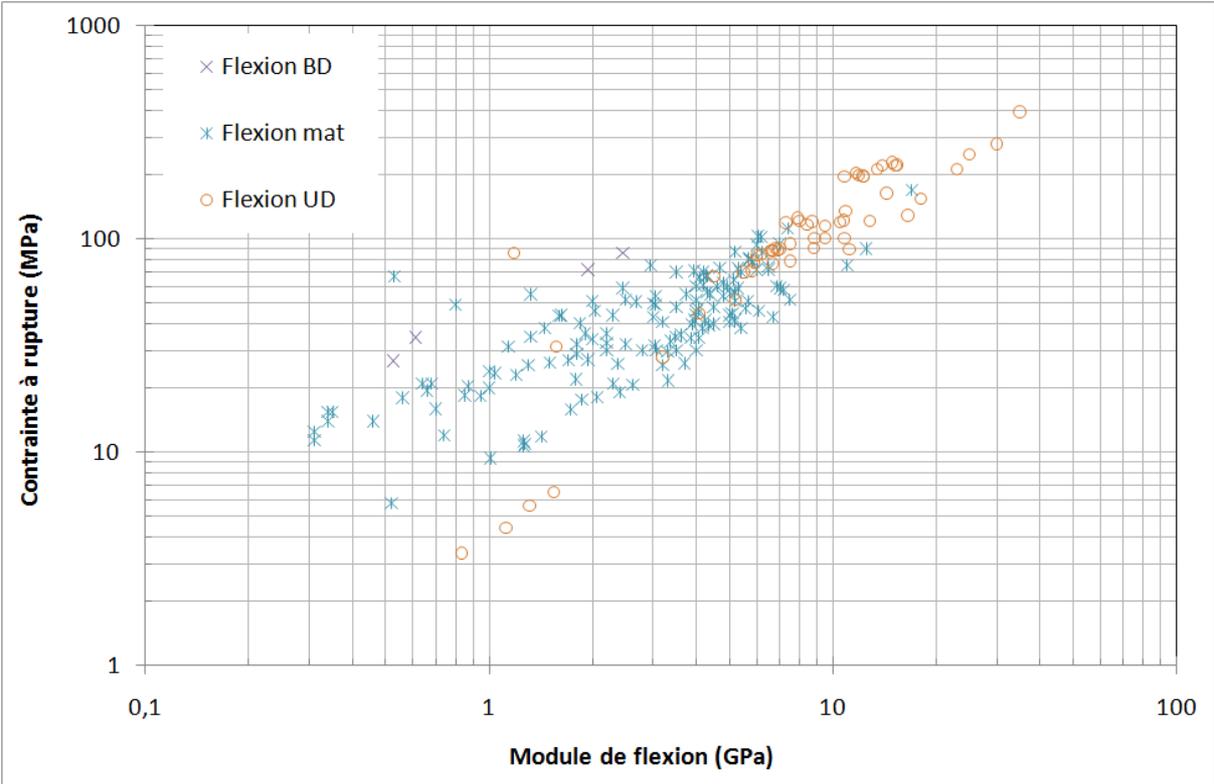
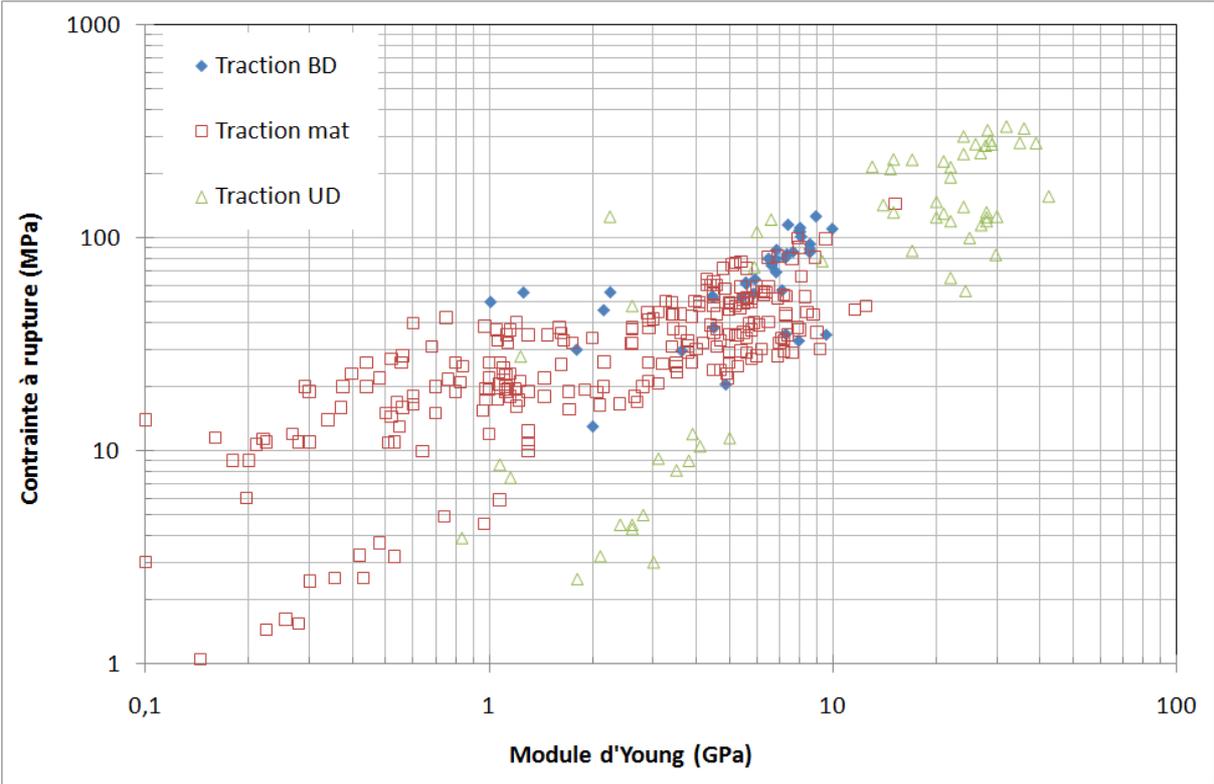


Fig. II-15 : Contraintes à rupture en fonction des modules d'élasticité

Il est également noté que les taux volumiques de fibres élevés (supérieurs à 50%) peuvent être atteints avec des UD (faible encombrement résultant à l'arrangement des fibres) et par certains mats (de type papier). Cela montre la difficulté d'augmenter la fraction volumique de fibres avec des bidirectionnels.

Les résultats sur l'influence de l'arrangement des fibres sur les propriétés mécaniques sont exposés en fonction de la masse volumique des composites sur la Fig. II-17. Cette figure montre que les propriétés mécaniques semblent plus élevées pour des masses volumiques de $1,1 - 1,4 \text{ g.cm}^{-3}$, avec un pic autour de $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ en traction et de $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ en flexion. Cette augmentation des valeurs est particulièrement observable pour les UD. Néanmoins, cet effet est peut-être dû à la densité des échantillons dans cette gamme de masses volumiques. Par exemple, les masses volumiques de composites inférieures à $0,90 \text{ g.cm}^{-3}$ sont forcément reliées à des matériaux contenant une certaine porosité car les fibres et les matrices ont des masses volumiques égales ou supérieures à $0,90 \text{ g.cm}^{-3}$ (cf. Tab. II-6 et Tab. II-7). Il existe des fibres ligno-cellulosiques à masse volumique plus faible mais cela signifie qu'elles contiennent une porosité interne non-négligeable.

II. C. 2. Influence de la nature des fibres

Il est intéressant de reprendre les graphes de la Fig. II-16 en reportant les fibres utilisées plutôt que l'arrangement. Il faut néanmoins se reporter à la Fig. II-16 afin de voir que les valeurs les plus élevées pour les modules et les contraintes à rupture concernent les UD. Justement, si nous focalisons notre attention sur ces échantillons, nous constatons que les meilleures valeurs sont celles du lin (un biais est possible étant donné le grand nombre de valeurs concernées par cette fibre), le curaua en traction, le kéna en flexion, le phormium tenax en flexion et le jute. Le chanvre et le sisal semblent avoir été beaucoup étudiés en tant que mats. Il n'est donc pas possible de déterminer si ces deux fibres pourraient ou non concurrencer les précédentes.

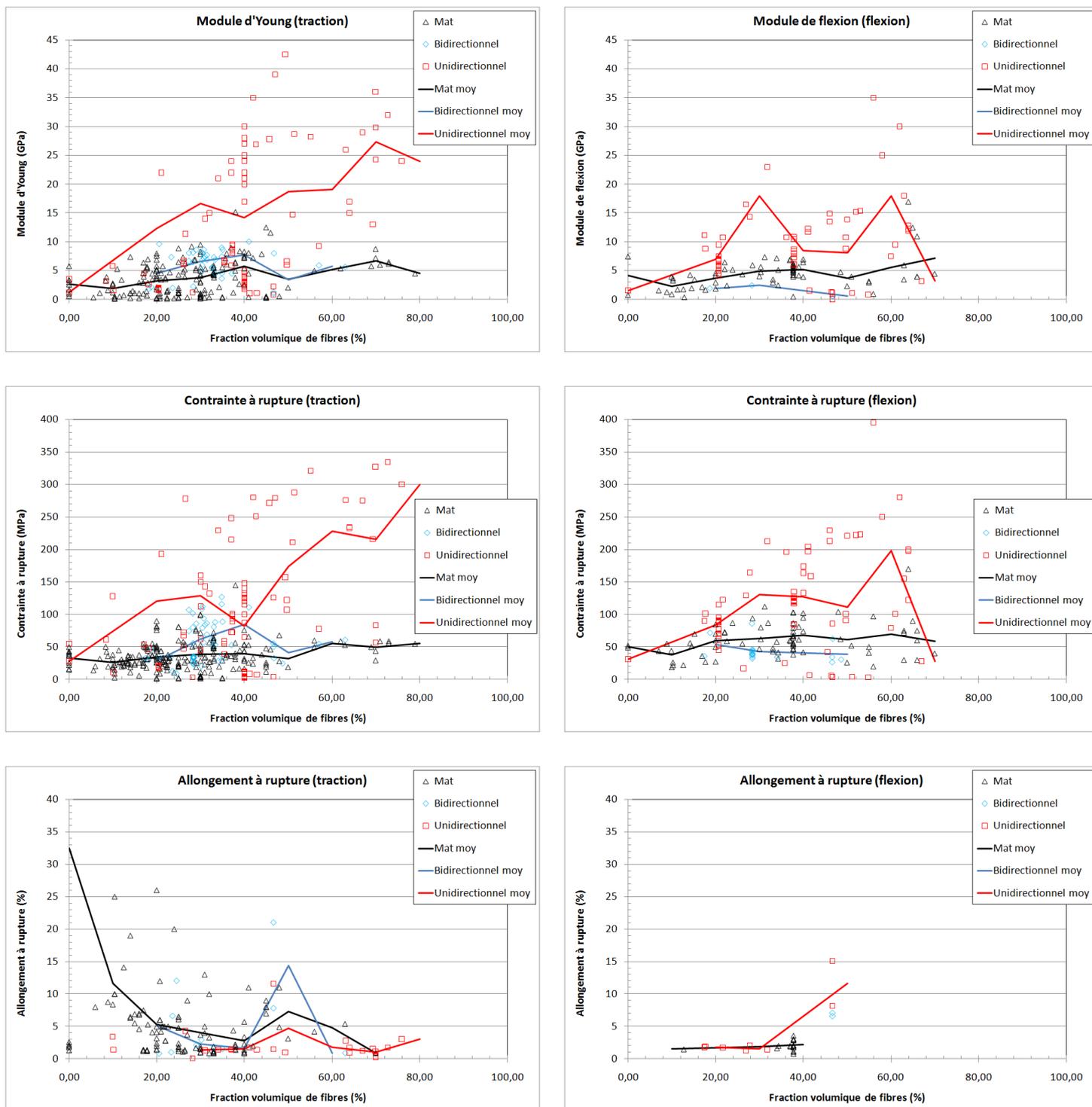


Fig. II-16 : Caractéristiques mécaniques selon l'arrangement : en traction (à gauche) et en flexion (à droite) en fonction de la fraction volumique de fibres

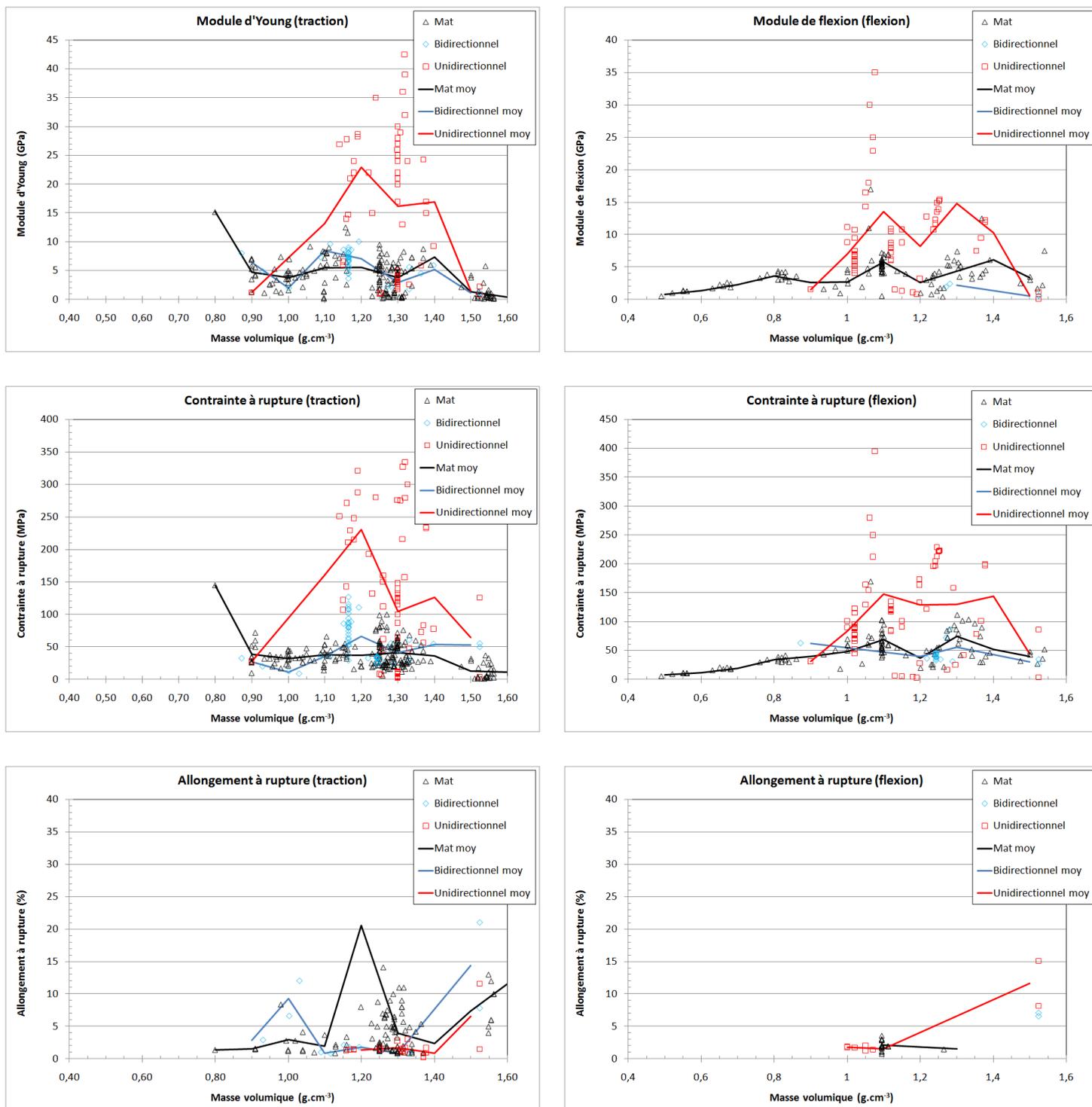


Fig. II-17 : Caractéristiques mécaniques selon l'arrangement : en traction (à gauche) et en flexion (à droite) en fonction de la masse volumique

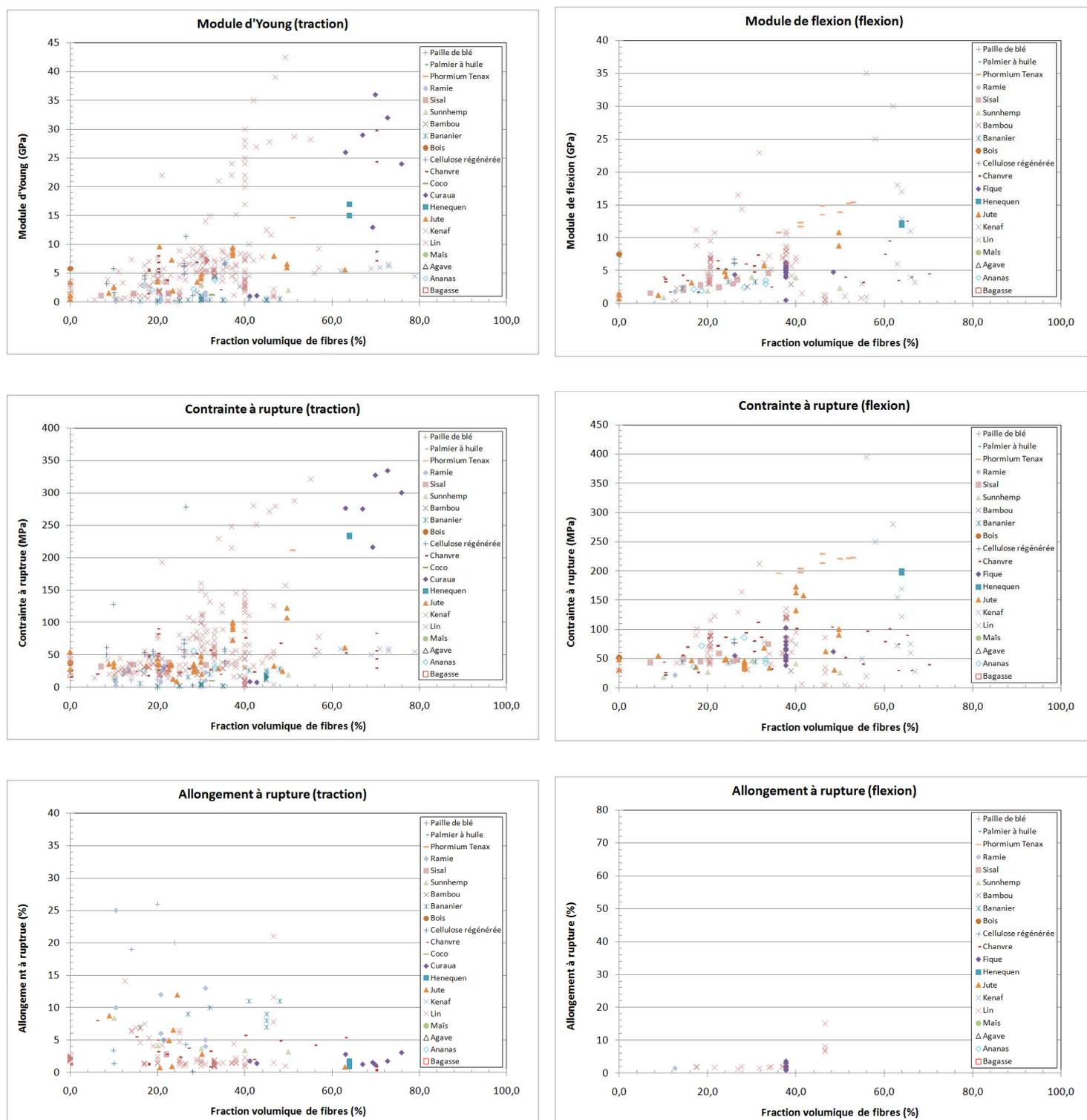


Fig. II-18 : Caractéristiques mécaniques en traction (à gauche) et en flexion (à droite) en fonction de la nature de la fibre

II. C. 3. Influence de la nature de la matrice

Sur les valeurs individuelles (Fig. II-19) et en particulier les UD, les meilleurs résultats sont obtenus avec les époxy, les polyesters, les vinylesters en traction, une partie des MAPP en flexion, une série avec du PCL/Amidon en traction. Les polymères biodégradables sont dans l'ensemble en retrait.

II. C. 4. Influence du procédé d'élaboration

Au-delà de leurs spécificités propres, les procédés d'élaboration peuvent avoir une influence importante sur la qualité des matériaux composites élaborés avec des fibres végétales et plus particulièrement sur la santé matière des composites.

Comparés un par un sur la Fig. II-20 pour la rigidité et la résistance des matériaux obtenus, il est constaté que les procédés d'élaboration influent sur la dispersion des faibles valeurs (« queue de la comète ») : par exemple, l'extrusion suivie d'une injection se positionne dans la partie haute de la « queue de comète » que ce soit en traction ou en flexion.

Les matériaux fabriqués en RTM, en enroulement filamentaire, en consolidation de prepregs, certains en Film Stacking, un en infusion RFI, en contact+compression, en pultrusion permettent de dépasser simultanément 10GPa en module d'Young et 100MPa en contrainte à rupture en traction. Dans ce même domaine mais en flexion, il y a l'infusion LRI, la compression de comélés et du contact + compression. Il n'y a pas de valeurs associées au RTM dans cette zone.

Les procédés regroupés en quatre « familles » (cf. Fig. II-13) sont représentés sur la Fig. II-21. Celle-ci montre que les procédés de type LCM (Liquid Composite Molding) et de type extrusion donnent des propriétés de résistance/rigidité similaires sur des mats. La compression de mats et les LCM d'UD peuvent donner des résistance/rigidité faibles avec des pentes différentes des mats obtenus par LCM et extrusion (modules plus élevés et contraintes à rupture plus faibles), ce qui explique la « queue de comète ». Cette figure confirme également que la compression et les LCM sont les procédés à même de donner des composites à fibres végétales à caractéristiques mécaniques les plus élevées (essentiellement avec des UD).

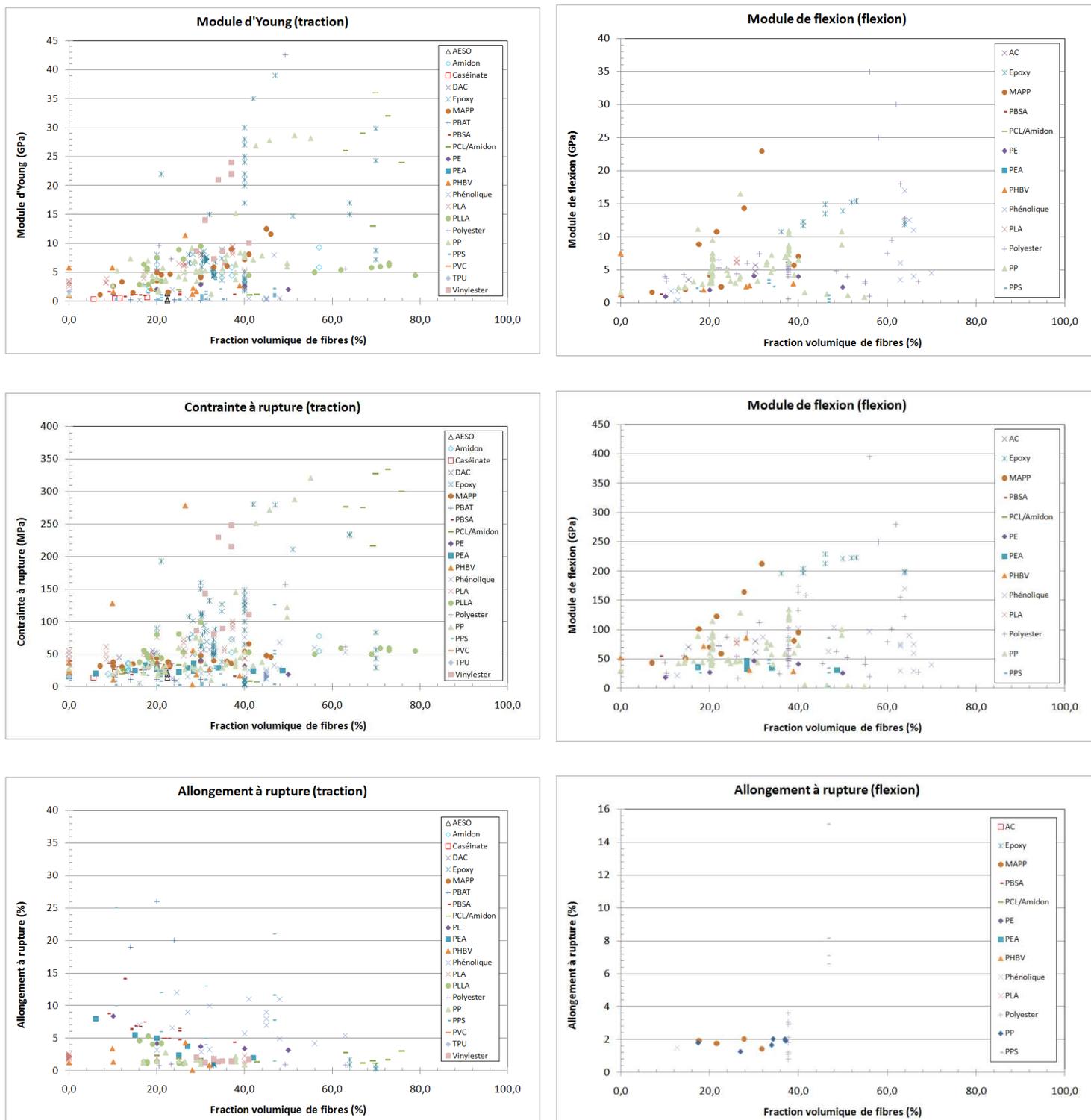


Fig. II-19 : Caractéristiques mécaniques en traction (à gauche) et en flexion (à droite) en fonction de la matrice

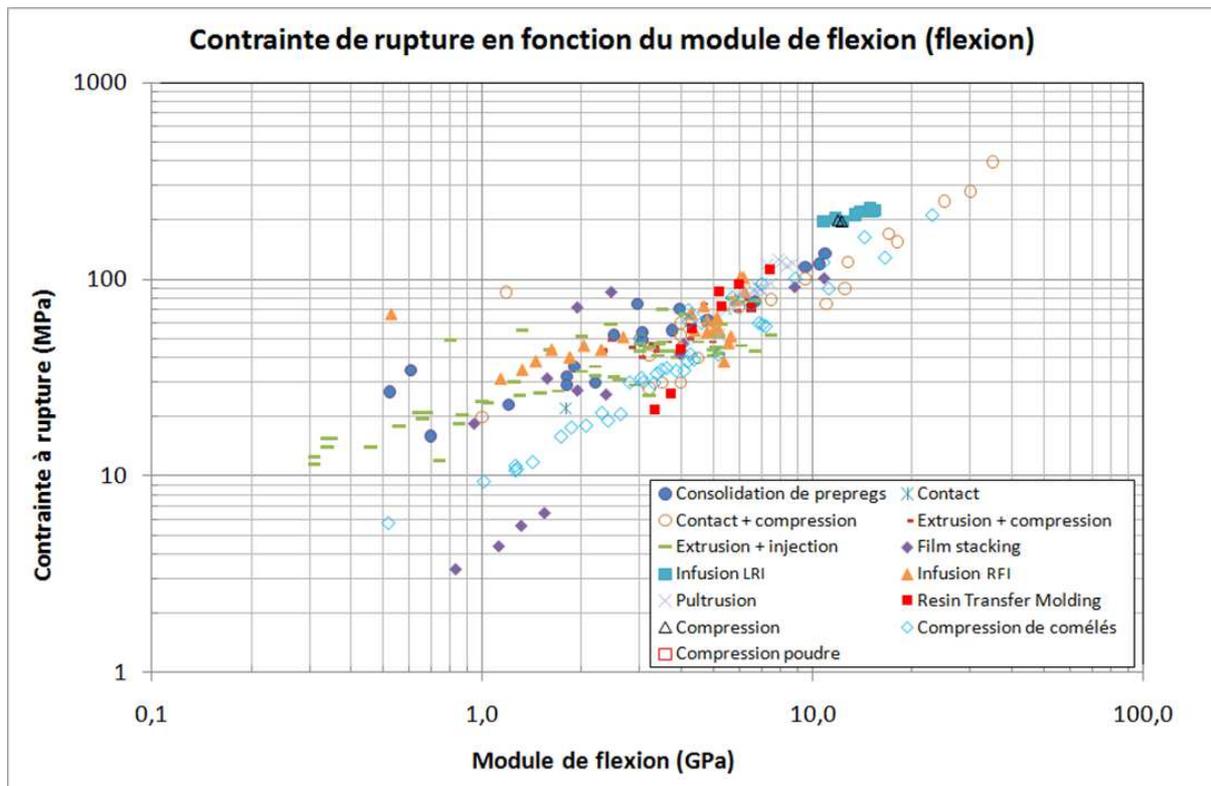
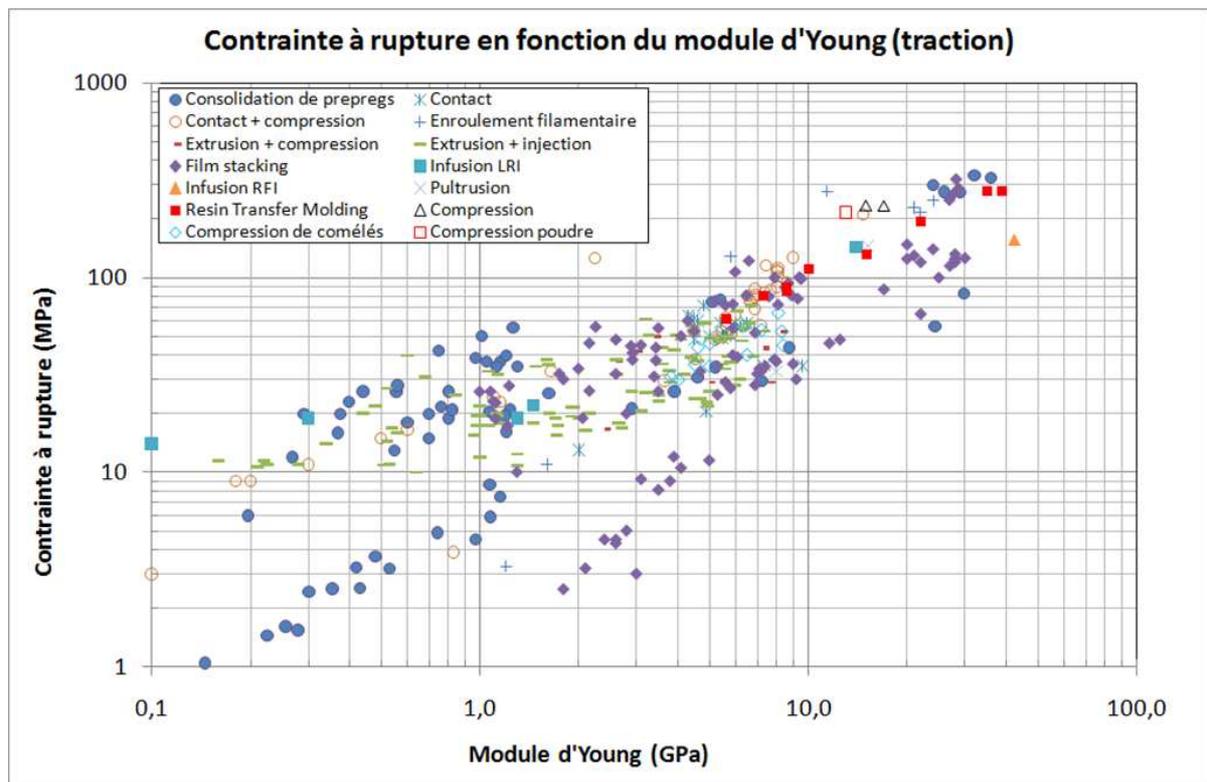


Fig. II-20 : Contraintes à rupture en fonction des modules d'élasticité selon le procédé

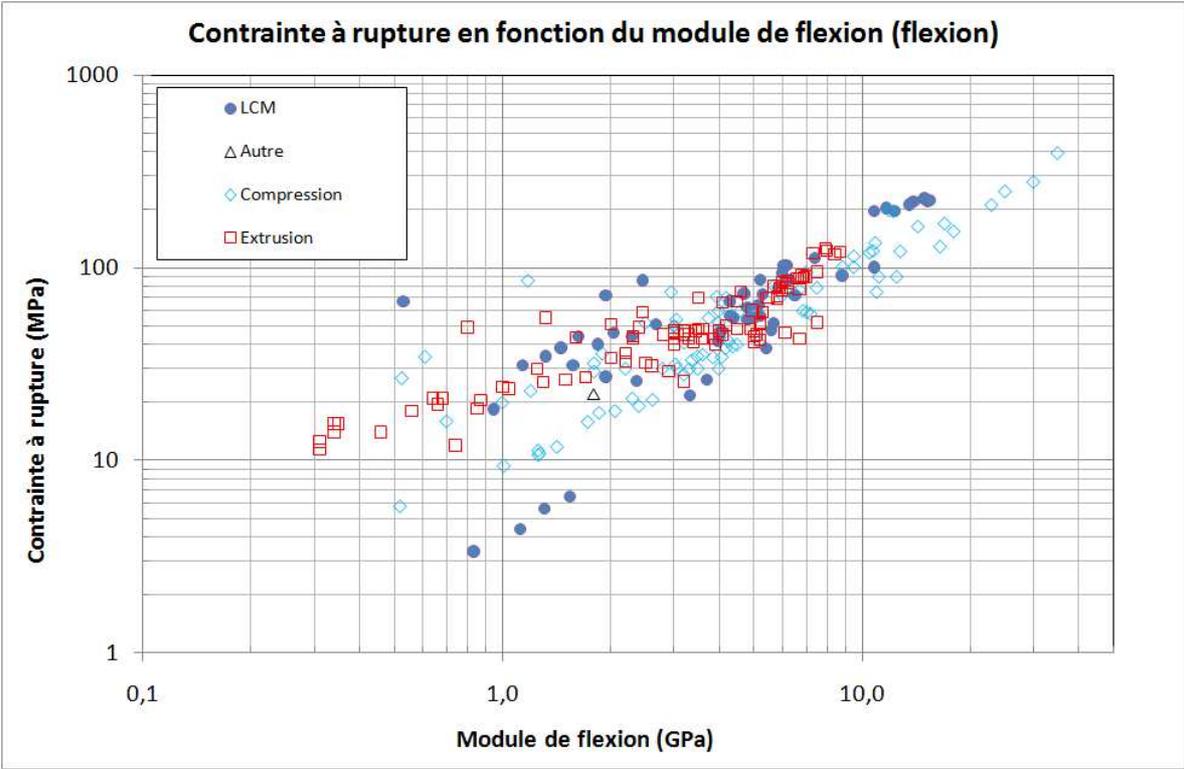
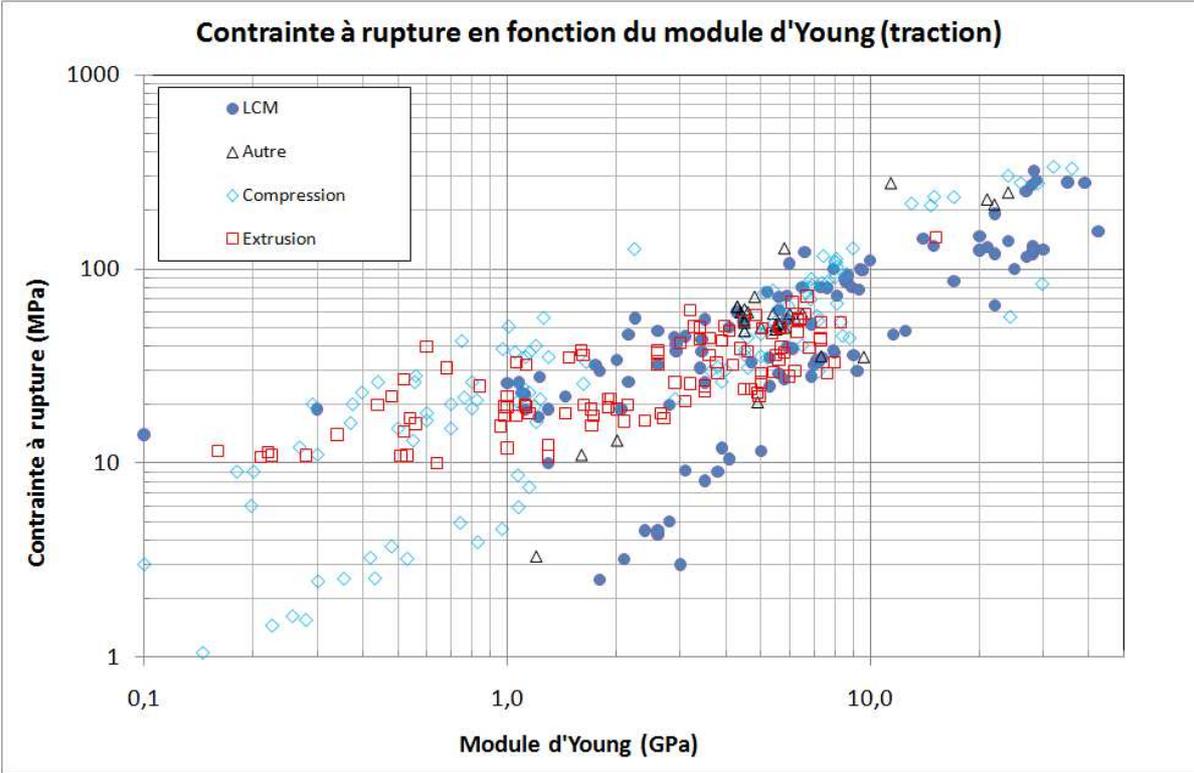


Fig. II-21 : Contraintes à rupture en fonction des modules d'élasticité selon la famille de procédé

Lorsque les valeurs mécaniques sont reportées en fonction du taux volumique de fibres comme sur la Fig. II-22, nous retrouvons bien les procédés cités précédemment dans les composites à fraction volumique élevée (au-delà de 40%). En particulier, les propriétés les plus importantes obtenues en flexion en contact+compression concernent des matériaux aux fractions volumiques de fibres supérieures à 60%.

II. D. Interprétations des résultats

D'un point de vue général, nous avons pu remarquer que la fibre de lin présente les plus hautes valeurs de module de Young et de contrainte à rupture. En effet le grand nombre de valeurs sur les composites à fibre de lin peuvent biaiser cette étude mais d'un autre côté ce grand nombre de valeur permet d'avoir un échantillon représentatif. En moyennant ce grand nombre de valeurs, cela nous permet d'avoir une idée plus significative des caractéristiques mécaniques de cette catégorie de composites. Ce résultat est en accord avec les caractéristiques de la fibre unitaire. En effet, comme nous pouvons le voir sur le tableau de synthèse, nous pouvons observer l'émergence de trois types de fibres végétales : ramie, ortie et lin. Rappelons que la ramie (également appelée « ortie de Chine »), est une plante textile de la famille des orties. En comparant le lin au verre, et si l'on privilégie les contraintes et modules spécifiques (Contrainte et module rapporté à la densité des matériaux), le lin montre tout son intérêt en remplacement des composites de verre. En effet, nous obtenons un module spécifique de 18-73GPa pour le lin et 27-29GPa pour le verre. Pour ce qui est de la contrainte à rupture spécifique nous obtenons 272-1360MPa pour le lin et 868-943MPa pour le verre. Dans le cadre d'une application privilégiant l'allègement des structures, le lin paraît être une fibre adaptée. Ces conclusions, comme nous l'indique la Fig. II-18, se confirment pour les propriétés en traction et en flexion.

Pour ce qui est du choix des matrices, la Fig. II-19 permet d'avoir un aperçu visuel de la classification des propriétés mécaniques de matrices associées à des fibres naturelles. Les matrices biosourcées bien qu'étant intéressantes d'un point de vue environnement sont en retrait au niveau performance, comme nous pouvions nous y attendre. Les matrices qui présentent les meilleures performances, selon cette base de données, sont les matrices vinylester, époxy, PCL/amidon, MAPP et PP.

Il est donc justifié de choisir, pour le composite étudié dans ce travail, un binôme fibre/matrice donnant le meilleur compromis pour les propriétés mécaniques.

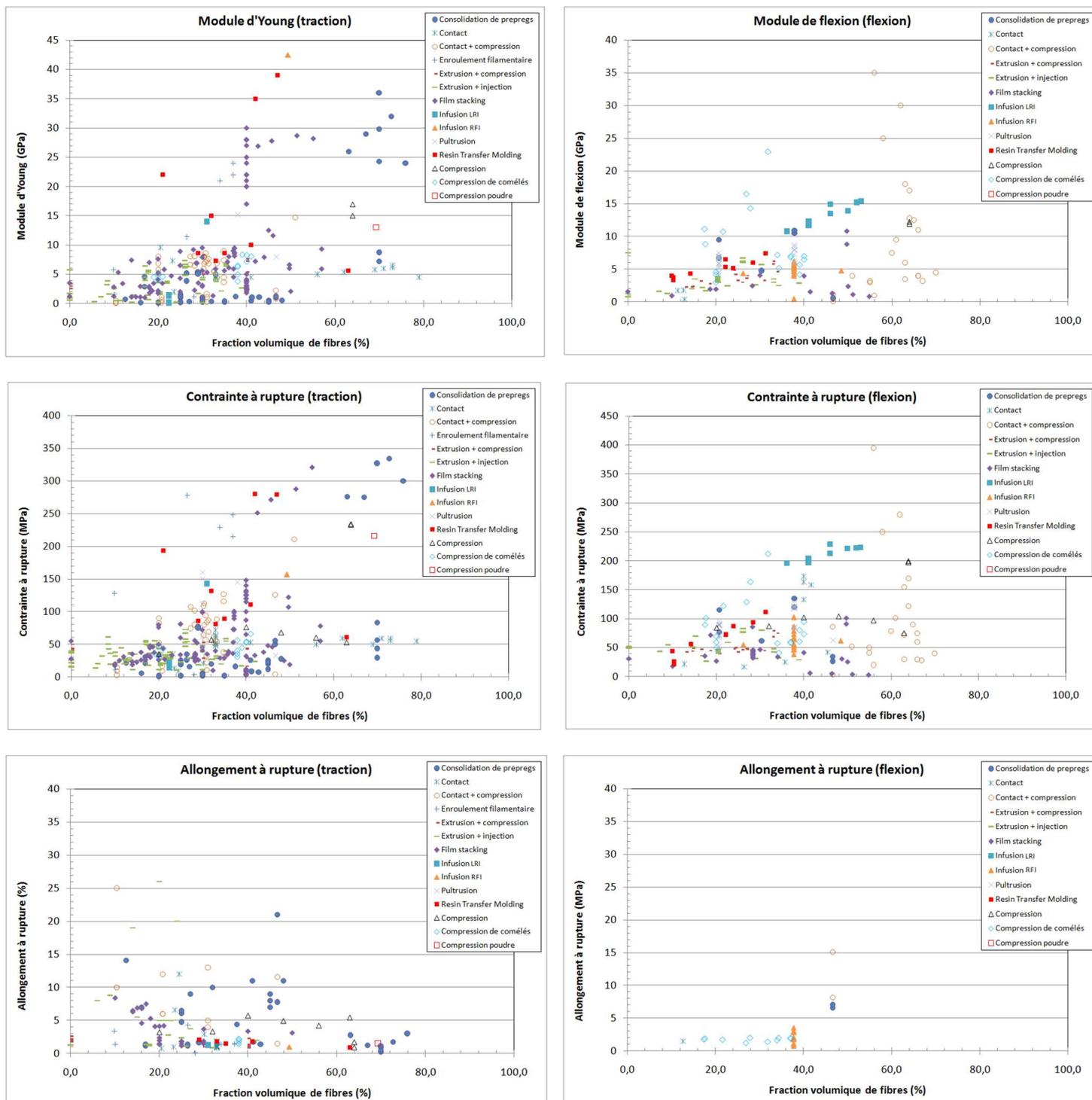


Fig. II-22 : Caractéristiques mécaniques en traction (à gauche) et en flexion (à droite) en fonction du procédé d'élaboration

Fibres	σ_r (MPa)	A% (%)	E (GPa)	Référence
Lin	345-2000	1,2-3,27	27,6-110	(Baley, 2003), (Baley, 2005), (Van den Oever, et al., 2000), (Baley, et al., 2004), (Summerscales, et al., 2010), (Bledzki, et al., 1999)
Chanvre	389-1100	1,6-1,8	60-70	(Baley, 2005), (Van de Velde, et al., 2001), (Summerscales, et al., 2010), (Bledzki, et al., 1999)
Ortie	370-2200	1,3-2,9	25-105	(Davies, et al., 1998), (Bodros, et al., 2008)
Sisal	350-700	2-7	9-38	(Baley, 2005), (Van de Velde, et al., 2001), (Rong, et al., 2001), (Bledzki, et al., 1999)
Jute	393-860	1,5-2	10-60	(Baley, 2005), (Defoirdt, et al., 2010), (Summerscales, et al., 2010), (Bledzki, et al., 1999)
Ramie	400-1000	1,2-3,8	27-128	(Baley, 2005), (Bledzki, et al., 1999)
Coton	287-600	7-9	5,5-12,6	(Baley, 2005), (Bledzki, et al., 1999)
Noix de coco	131-220	15-40	4-6	(Baley, 2005), (Baley, et al., 2004), (Defoirdt, et al., 2010), (Bledzki, et al., 1999)
Bambou	140-800	11-30	1,3	(Defoirdt, et al., 2010), (André, 2006)
Verre E	2000-3500	2,5-3,5	70-74	(Baley, 2003), (Guillon, 1995), (Van de Velde, et al., 2001), (Van den Oever, et al., 2000), (Gay, 2005), (Summerscales, et al., 2010), (Bledzki, et al., 1999)

Tab. II-9 : Propriétés des différentes fibres naturelles

Cependant, le fait de définir un couple fibre/matrice optimum vis à vis des propriétés mécaniques n'est pas suffisant, car nous avons bien remarqué dans cette base de données que la mise en œuvre des composites avait un impact non négligeable sur les caractéristiques mécaniques du produit fini. Par exemple, K. Van de Velde et P. Kiekens (Van de Velde, et al., 2003) montrent qu'il y a bien un impact des paramètres procédés sur les caractéristiques

mécaniques du matériau final. Nous pouvons déduire de ces premières analyses que les caractéristiques du composite ne sont pas uniquement liées aux valeurs intrinsèques du couple fibre/matrice, mais que le procédé d'élaboration engendre bien des modifications structurelles du matériau, que nous avons souvent explicité sous le terme « santé matière ». Nous avons pu observer grâce aux résultats de la base de données consignés dans la Fig. II-21 que les résultats provenant du procédé d'extrusion sont plutôt proches de la queue de la comète tandis que ceux provenant des procédés LCM sont plutôt sur la tête de la comète. La compression est plutôt répartie de façon équilibrée sur l'ensemble. En regardant les sous-ensembles de procédés sur la Fig. II-22, nous pouvons observer l'émergence de plusieurs procédés. En flexion, les résultats les plus élevés sont observés pour le contact + compression ainsi que pour la compression des comelés et pour l'infusion LRI. Pour la traction, ils sont obtenus pour les procédés RTM, Film stacking et l'infusion RFI. La plupart de ces procédés font partie de la catégorie des procédés LCM. C'est pour cela qu'il est important d'évaluer l'injectabilité des préformes en lin : ce sujet sera plus amplement traité dans le chapitre 3 puis dans le chapitre 4. D'après les taux de fibres utilisés dans les procédés RTM, les caractéristiques obtenues se placent bien entendu parmi les meilleurs résultats. Les procédés LCM apparaissent donc comme étant les plus adaptés pour la mise en œuvre de matériaux composites à fibres naturelles.

L'arrangement des fibres est également un aspect primordial sur le choix des matériaux. Dans le cas où de hautes performances sont requises, le choix des renforts unidirectionnels reste le plus approprié. Dans le cas où plusieurs directions préférentielles sont nécessaires, un bidirectionnel sera le plus utile, même si les propriétés restent moindres comparées aux UD. Dans le cas d'un mat, les caractéristiques mécaniques seront aléatoirement distribuées suivant toutes les directions du matériau et seront également plus faibles. L'ensemble de ces caractéristiques seront également fonction de la fraction volumique de fibres. Selon Lee et Jang (Lee, et al., 1999), le module est une fonction linéaire du taux de fibres pour des taux volumiques allant jusqu'à environ 20%. Au-delà, il est noté une diminution du module d'élasticité liée à la présence de défauts dans le composite. Par contre, pour ce qui est de la contrainte à rupture, cette valeur semble passer par un maximum et n'est donc pas monotone en fonction du taux de fibres. Ces études ont été menées à la fois sur des essais de traction et de cisaillement. En effet, sur la Fig. II-16, nous observons que la moyenne du module en

fonction du taux volumique de fibres ne varie pas linéairement. L'augmentation du module en fonction du taux volumique de fibres décroît pour de forts taux volumiques de fibres.

II. E. Conclusion

Cette base de données a permis de recenser les caractéristiques mécaniques de composites à fibres naturelles en fonction de plusieurs paramètres : nature de fibre, arrangement du réseau de fibres, nature de matrice et procédé de mise en œuvre des composites. Pour chacune de ces caractéristiques, les paramètres optimaux ont été extraits.

En ce qui concerne la fibre, il est montré que deux fibres donnent un meilleur renforcement des polymères : les fibres de chanvre et de lin. Ces fibres sont toutes deux extraites de la tige de la plante. Il semble que les fibres qui proviennent de la tige donnent un renforcement plus efficace que les fibres provenant de la graine du fruit ou de la feuille. Pour la suite de notre travail, la fibre de lin sera utilisée pour l'élaboration des préformes. Pour ce qui est de l'arrangement fibreux, et comme nous pouvions l'attendre, les unidirectionnels donnent les caractéristiques mécaniques les plus élevées. Malgré cela, nous souhaitons faire une étude comparative avec des bidirectionnels afin d'analyser l'impact de l'architecture sur la mise en œuvre des composites.

En ce qui concerne la matrice, plusieurs résines donnent des composites performants. Les matrices époxy, PCL et polypropylène émergent. Parmi ces matrices, le prix pourra également être un paramètre important. Malgré ses performances, l'époxy est généralement plus cher qu'un polypropylène. Un compromis devra donc être trouvé entre prix et performance afin de rendre les composites à fibres de lin attractif pour le milieu industriel et ainsi développer leur promotion.

Les procédés ont également un impact majeur sur les propriétés induites du composites. Parmi ceux étudiés dans le cadre de la base de données, les procédés les plus intéressants sont les procédés LCM, et plus particulièrement RTM, Film stacking et infusion LRI et RFI. Ces procédés présentent aussi un intérêt du point de vue environnement et sanitaire. En effet, les procédés de type « moule ouvert » présente une forte émission de COV (composé organiques volatiles). Afin de limiter ces émissions, nous recommandons d'opter pour des méthodes de

« moules fermé » dont les procédés LCM sont les principales technologies de mise en œuvre (ADEME, 2003).

Chapitre III: Phénomènes
aux interfaces,
mouillabilité et
imprégnation capillaire

Dans cette partie, le mouillage de la fibre de lin est dans un premier temps analysé et décrit par l'étalement spontané d'une goutte sur des surfaces modèles puis sur une fibre de lin. Par la suite, l'imprégnation de mèches est étudiée pour mieux appréhender les principaux paramètres pilotant l'écoulement tels que le diamètre de la fibre et la rugosité de surface des fibres... La différence de composition entre la fibre de lin et la fibre de verre est également précisée pour caractériser les tensions de surface.

Le mouvement du liquide à l'échelle microscopique, sur fibre unitaire, est étudié pour permettre de quantifier la modification de l'angle de contact lors de l'imprégnation. Puis des mesures de remontées capillaires à l'échelle mésoscopique (la mèche) en régime spontané permettent d'analyser l'influence du taux de fibres au sein de la mèche.

III. A. Introduction sur les phénomènes aux interfaces

La capillarité est un effet résultant des tensions superficielles. La tension de surface correspond à l'énergie qui existe à l'interface entre deux milieux et elle s'exprime en N/m ou en J/m². Elle a pour origine les forces de cohésion qui existent au niveau microscopique entre deux molécules voisines. Lors de l'infiltration d'une préforme fibreuse par un liquide, les effets capillaires ajoutent leur contribution à l'écoulement forcé par une pression imposée ou un débit imposé.

Afin de comprendre les ordres de grandeur et les paramètres influençant les effets capillaires lors de l'infiltration de préformes fibreuses en fibres de lin, des expérimentations ont été effectuées par comparaison avec la fibre de verre. Dans un premier temps, une étude sur des substrats modèles doit nous permettre de comprendre l'équilibre thermodynamique entre liquide et solide. Puis une prédiction des angles de contact liquide-fibre est également proposée à partir d'une étude comparative entre fibre de verre et fibre de lin.

III. A. 1. Introduction aux différents cas de mouillage

Pour comprendre le mouillage dans les pores d'un milieu constitué de fibres, il faut tout d'abord rappeler les bases du mouillage. Pour les cas traités dans cette partie, le liquide n'est

pas en mouvement, ce qui permet de s'affranchir des forces visqueuses. Lors d'un dépôt de liquide sur une surface, l'étalement est défini par la loi d'Young-Dupré (Young, 1805). La goutte adopte un angle de contact statique avec la surface, nommé angle de contact à l'équilibre et noté θ_e (Fig. III-1). Cet angle de contact résulte de l'équilibre entre les trois tensions superficielles à l'interface triple solide/liquide/gaz. La loi d'Young-Dupré s'écrit alors :

$$\cos(\theta_e) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{éq. III-1}$$

où θ_e est l'angle de contact formé entre la goutte et la surface, γ_{SV} , la tension de surface solide/gaz, γ_{SL} , la tension de surface liquide/solide et γ_{LV} , la tension de surface liquide/gaz.

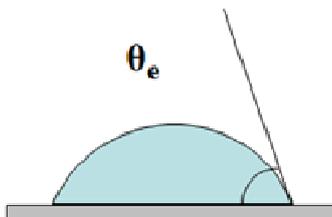


Fig. III-1: Goutte posée sur une surface

Cette loi ne s'applique qu'une fois l'équilibre atteint. Il suffit de changer l'une des tensions de surface pour changer l'angle de contact, vu que ce dernier résulte de l'équilibre entre les 3 phases. L'éq. III-1 est uniquement valable dans le cas où la goutte est très petite. Dans le cas contraire, il faut considérer l'impact de la gravité sur l'étalement de la goutte. L'angle de contact est une caractéristique du mouillage. Selon la valeur prise par cet angle, nous pouvons classer le mouillage suivant différentes catégories :

- deux domaines de mouillage (Fig. III-2) :
 - le mouillage total avec un angle de contact égal à 0° : la goutte s'étale totalement sur la surface,
 - le mouillage partiel avec un angle de contact compris entre 0 et 90° : la goutte prend une forme de calotte sphérique sur la surface,
- le cas « non-mouillant » pour un angle de contact de 90° ,

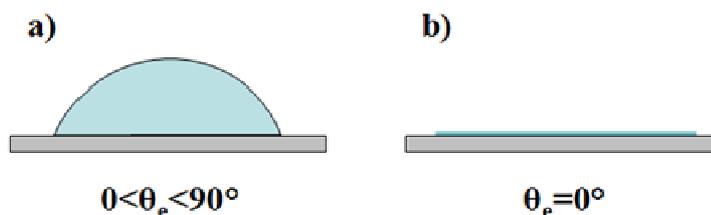


Fig. III-2: Domaines de mouillage : a) mouillage partiel ; b) mouillage total

La loi d'Young Dupré n'est valable que pour une surface lisse. Dans le cas d'une surface rugueuse, l'angle de contact subit une modification qui est directement reliée à la rugosité de surface. La rugosité r utilisée dans les lois de mouillage n'est pas la rugosité arithmétique ou la rugosité quadratique, mais le rapport de la surface réelle (en prenant en compte les rugosités) sur la surface théorique :

$$r = \frac{\text{Surface réelle de l'échantillon}}{\text{Surface théorique de l'échantillon}} \quad \text{éq. III-2}$$

Trois domaines sont à distinguer dans le cas d'une surface rugueuse (De Gennes, et al., 2005):

- régime imprégné : dans ce cas, les rugosités sont totalement imprégnées. La surface est alors considérée comme une surface composée de deux phases, une liquide et une solide. L'angle de contact apparent est déterminé par la loi de Cassie-Baxter (Cassie, et al., 1944) :

$$\cos(\theta^*) = \varphi_s \cos(\theta) + \varphi_{Liq} \quad \text{éq. III-3}$$

où θ^* est l'angle de contact apparent sur la surface rugueuse, φ_s , la fraction surfacique solide de la surface rugueuse et φ_{Liq} , la fraction surfacique liquide de la surface.

- régime de Wenzel : dans ce cas, les rugosités sous la goutte sont remplies de liquide alors que celles au-dehors sont sèches. L'angle de contact apparent θ^* est donné par la loi de Wenzel (Wenzel, 1936) :

$$\cos(\theta^*) = r \cos(\theta) \quad \text{éq. III-4}$$

Cette relation est valable pour $\theta > \theta_c^*$ où θ_c^* est l'angle critique. Cet angle critique est défini par l'intersection des deux régimes :

$$\cos \theta_c^* = \frac{1 - \varphi_s}{r - \varphi_s} \quad \text{éq. III-5}$$

- régime non-imprégné : les rugosités à la fois sous la goutte et hors de la goutte sont sèches. Le régime hydrophobe et le régime imprégné sont très proches. Ils sont symétriques : en effet, dans le cas du régime hydrophobe, la surface rugueuse est considérée comme étant une surface mixte solide/air. Le régime hydrophobe est donc décrit par une variante de la loi de Cassie-Baxter (Cassie, et al., 1944):

$$\cos \theta_e^* = \varphi_s \cos \theta_e - \varphi_{Liq} \quad \text{éq. III-6}$$

Le choix du domaine dépend de l'angle de contact sur substrat lisse mais aussi de la topographie de surface.

III. A. 2. Dispositifs de mesure d'angle de contact

III. A. 2. i. Tensiomètre : Appareil de mesure d'angle de contact

Les angles de contact sont quantifiés par la méthode de la goutte posée. Ces mesures d'angle de contact ont été effectuées à l'aide d'un appareil de mesure d'angle de contact DSA100 (Krüss). Lors de l'essai, une goutte de liquide de quelques microlitres est déposée à l'aide d'une micro-seringue sur la surface étudiée. Cette seringue permet de libérer une quantité de liquide contrôlée. La température et l'humidité des essais sont régulées respectivement à 25°C et 50%RH et ces régulations sont contrôlées par une chambre fixée à l'appareil de mesure (Fig. III-3).

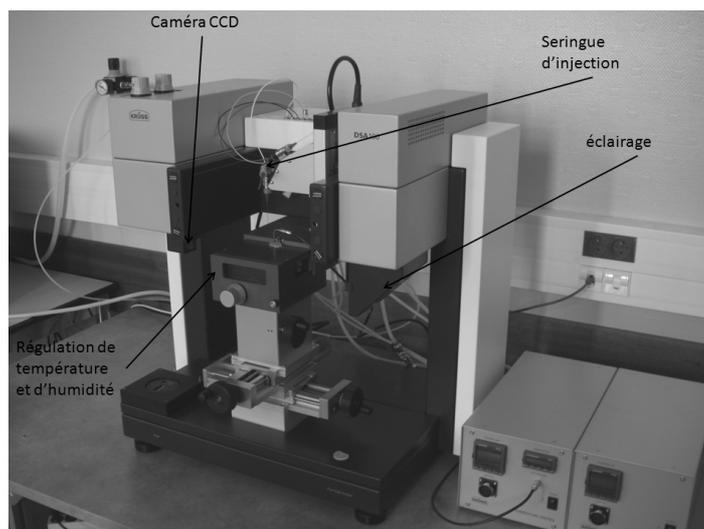


Fig. III-3 : Tensiomètre : mesure d'angle de contact

Plusieurs types de surface, dont deux principales (lame de microscope en verre et échantillon de téflon), sont utilisés pour les mesures d'angle de contact. L'acquisition de la géométrie de la goutte est effectuée par une caméra CCD haute définition. Afin d'obtenir l'angle de contact, un traitement d'image est effectué sur le contour de la goutte selon trois possibilités : « circle fitting », « tangent method » et « sessile drop ». Le type de traitement utilisé est choisi en fonction de la qualité de superposition du modèle et du contour réel de la goutte. Chaque valeur obtenue correspond à une moyenne de trois mesures.

Pour une partie des mesures d'angle de contact, un goniomètre Digidrop (GBX) est utilisé (Fig. III-4). Ce dispositif est très similaire au précédent : un dépôt de goutte est effectué sur une surface plane. La forme de la goutte est alors acquise par une caméra HD. Trois points caractéristiques sont extraits de la géométrie de la goutte. L'angle de contact est déterminé à partir de ces trois points à l'aide d'un logiciel. Ces manipulations sont effectuées à la température ambiante, soit environ 24°C. Le substrat utilisé pour l'ensemble de nos expériences sur ce dispositif est une lame de verre.



Fig. III-4 : Goniomètre

L'expérimentation montre l'existence d'une cinétique de forme de la goutte (Fig. III-5). Il faut donc attendre la stabilisation sur la surface afin de mesurer l'angle à l'équilibre. Chaque valeur obtenue correspond à une moyenne de deux à trois mesures.

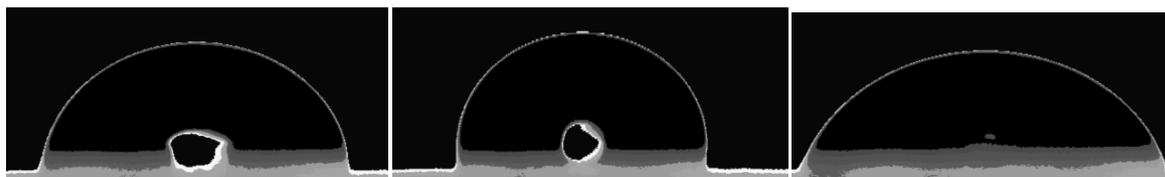


Fig. III-5 : Evolution d'une goutte de glycérol sur une lame de verre

III. A. 2. ii. Tensiomètre : microbalance

Le tensiomètre K100SF (Fig. III-6) est constitué d'un réservoir de liquide et d'un échantillon de solide fixé à une microbalance, cette dernière permettant de déterminer la quantité de liquide qui remonte dans le milieu étudié. Plusieurs solides sont utilisés lors de ces études. Le premier est une surface modèle constitué d'une lame de platine supposée parfaitement mouillante avec un angle de contact proche de zéro. Pour l'étude des matrices polymères, cette lame de platine est remplacée par une lame de verre.

La microbalance a une précision de l'ordre de 10^{-7} g. Cela permet donc de quantifier des masses de l'ordre de la remontée capillaire sur une fibre de quelques micromètres de diamètre. La température du réservoir de liquide est ajustable (entre 5 et 70°) à l'aide d'un dispositif de régulation. Il est donc possible d'observer l'évolution des paramètres de mouillabilité en fonction de la température.

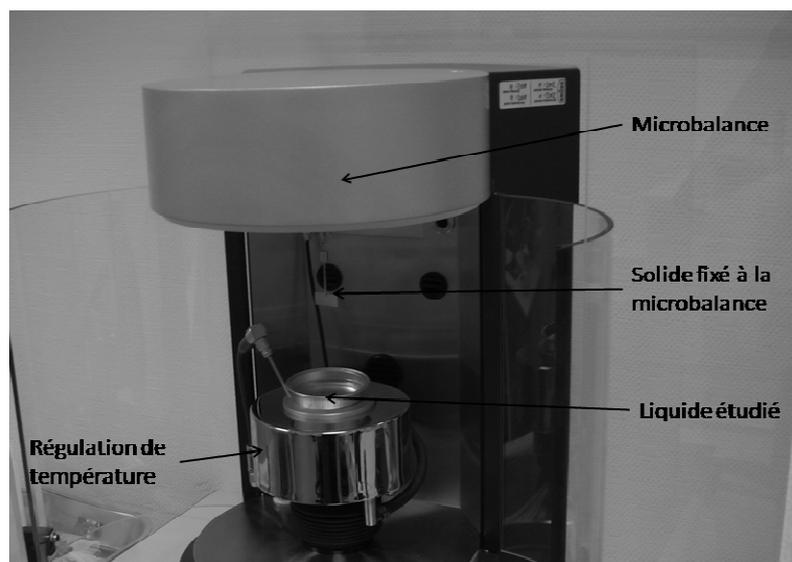


Fig. III-6 : Tensiomètre K100SF

III. A. 3. Tension de surface et angle de contact de liquides modèles

III. A. 3. i. Détermination de la tension de surface par la loi de Wilhelmy

La tension de surface liquide/gaz est déterminée dans un premier temps avec la méthode de la lame de Wilhelmy (Wilhelmy, 1863). Cette méthode consiste à faire remonter le liquide sur un solide dont le périmètre est connu (Fig. III-7). Lors d'une progression capillaire sur une lame, la force capillaire dans cette configuration (Fig. III-7) s'oppose au poids. Au moment de la mise en contact de la lame avec le liquide, le poids de liquide est nul. Ensuite, le poids de liquide va augmenter jusqu'à atteindre l'état d'équilibre, ce dernier correspondant à l'égalité entre la force capillaire et le poids du liquide. Cet équilibre s'exprime par la loi de Wilhelmy :

$$F = m g = \gamma_{LV} p \cos \theta_e \quad \text{éq. III-7}$$

où F est la force exercée par le liquide sur la lame et mesurée par la microbalance, m , la masse de liquide qui exerce un poids sur la lame et p , le périmètre de la lame.

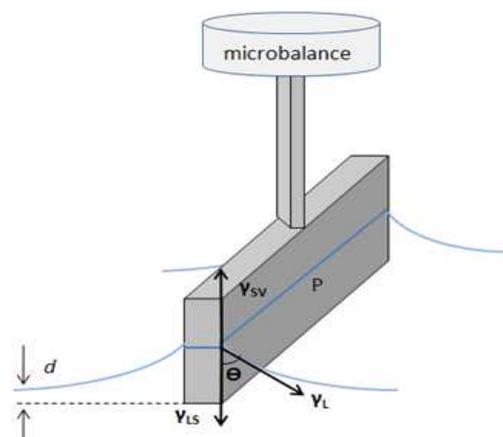


Fig. III-7 : Méthode de Wilhelmy

Dans cette méthode de Wilhelmy (Fig. III-7), les tensions de surface mises en jeu sont identiques au cas de la goutte posée sur une surface. D'autres méthodes existent afin de quantifier la tension de surface : par exemple, la méthode de l'anneau de Noüy, au principe semblable à la lame de Wilhelmy, mais dans laquelle le solide mouillé est remplacé par un anneau.

Le tensiomètre K100SF est utilisé pour mesurer la force décrite par la loi de Wilhelmy (équ. III-7). Cette force permet de quantifier la tension de surface des liquides modèles utilisés pour les études d'infiltration de préformes à fibres de lin (Chapitre IV). Dans l'équation de Wilhelmy, lorsque le périmètre du solide est connu, restent deux inconnues : la tension de surface liquide/gaz et l'angle de contact formé entre le liquide et le solide. Afin d'éliminer l'une des deux inconnues, la lame fixée sur la microbalance est une lame en platine. Cette lame en platine présente de très faibles angles de contact à l'équilibre quel que soit le liquide. Le cosinus de cet angle sera alors très proche de 1. Dans un premier temps, la mesure de la tension de surface se fait pour une température fixe choisie à 25°C.

L'équilibre n'est pas instantané et la force appliquée sur la microbalance varie donc en fonction du temps dès la mise en contact de la lame avec le liquide. Cette force évolue jusqu'à l'équilibre entre la force capillaire et le poids du liquide. Puis, à ce stade seulement, la relation de Wilhelmy est applicable afin d'obtenir la tension de surface liquide/gaz. (Fig. III-8). Pour déterminer la force après équilibre, la moyenne est obtenue sur une période de 50 secondes par essai.

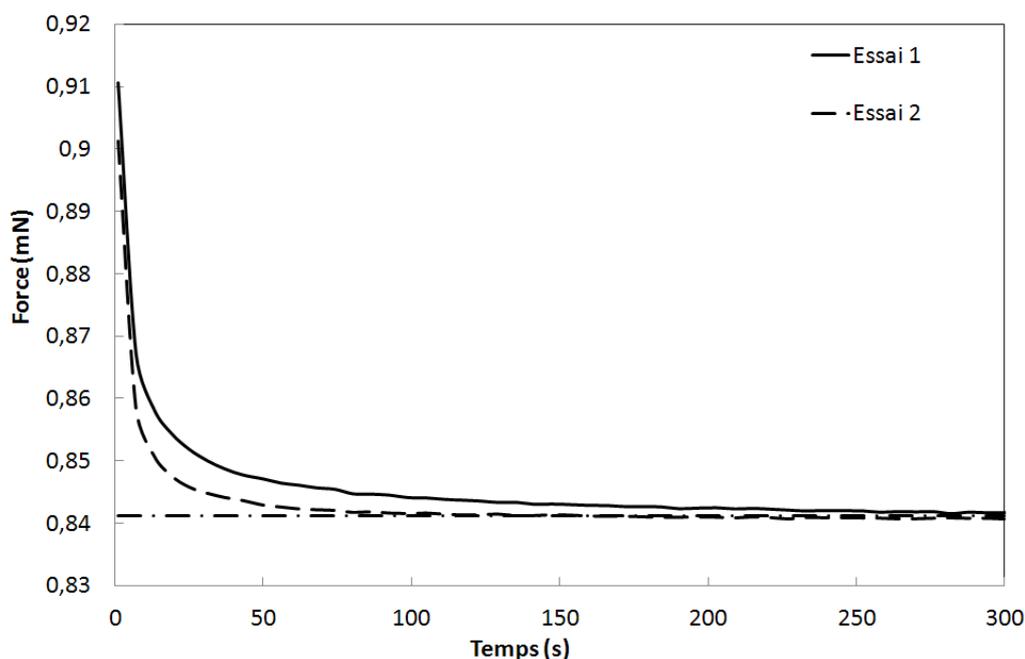


Fig. III-8 : Mesure de la force exercée sur la lame de Wilhelmy lors de la remontée capillaire d'une huile silicone ($\eta = 1\text{Pa}\cdot\text{s}$, $\gamma_{LV} = 21,1\text{ mN/m}$) à 25°C

Plus le liquide est visqueux, plus le temps de stabilisation est important. Les effets dynamiques observés lors de cette expérience sont traités dans la deuxième partie de ce chapitre.

III. A. 3. ii. Détermination de l'angle de contact par le modèle de Zisman

Les mesures d'angle de contact étant délicates à l'échelle de la fibre, il est possible de prédire ces angles par plusieurs modèles. Le modèle de Zisman (Zisman, 1964) permet de prédire l'angle de contact pour une surface donnée en fonction de la tension de surface du liquide. Cette loi de Zisman s'applique seulement aux liquides ayant des composantes polaires nulles. Si le cosinus de l'angle de contact est exprimé en fonction de la tension de surface liquide/gaz, il apparaît un cas de mouillage total (angle de contact nul) en-dessous d'une tension de surface critique γ_c . Au-dessus de γ_c , l'évolution du cosinus de l'angle de contact suit un comportement linéaire avec la tension de surface donnant le modèle de Zisman :

$$\cos(\theta) = a + b \gamma_{LV} \quad \text{éq. III-8}$$

avec a , l'ordonnée à l'origine et b , le coefficient directeur ($b < 0$). Cette formule a été appliquée par Zisman pour un film de téflon (Fig. III-9).

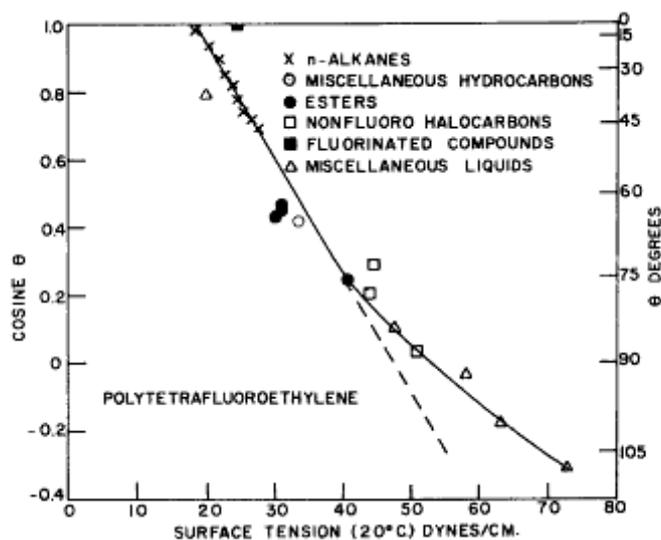


Fig. III-9 : Validité du modèle de Zisman pour le téflon (Zisman, 1964)

III. A. 3. iii. Détermination de la tension de surface de liquides polaires

La tension de surface résulte de différents phénomènes d'attraction classés en deux catégories :

- interactions dispersives de type Van der Waals-London,
- interactions polaires de trois types : acide-base, Keesom et Debye. Ces trois interactions se réduisent en général aux interactions acide-base qui sont supérieures.

D'après la relation d'Owens-Wendt (Owen, et al., 1969), les tensions de surface liquide/gaz γ_{LV} et solide-gaz γ_{SV} sont les sommes de leurs composantes polaires et dispersives :

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^p + \gamma_{LV}^d \tag{éq. III-9}$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^p + \gamma_{SV}^d \tag{éq. III-10}$$

où γ^p est une composante polaire (non dispersive) et γ^d , une composante dispersive de la tension de surface.

La loi d'Owens-Wendt s'écrit alors :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \left[\sqrt{(\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d)} + \sqrt{(\gamma_{LV}^p \gamma_{SV}^p)} \right] \quad \text{éq. III-11}$$

En combinant l'éq. III-11 avec la loi d'Young-Dupré (éq. III-1), la loi d'Owens-Wendt devient :

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta_e) = 2 \left[\sqrt{(\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d)} + \sqrt{(\gamma_{LV}^p \gamma_{SV}^p)} \right] \quad \text{éq. III-12}$$

En connaissant les tensions de surface du liquide et du solide ainsi que leurs composantes polaires et dispersives, l'angle de contact à l'équilibre peut ainsi être déterminé.

Il existe une méthodologie pour déterminer expérimentalement les différentes composantes des deux tensions de surface. Avec plusieurs liquides dont les composantes de tension de surface sont connues, nous pouvons déterminer les composantes de tension de surface du solide. En faisant varier la proportion polaire de la tension de surface du liquide définie par :

$$x_p = \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^p}}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}} \quad \text{éq. III-13}$$

la régression d'Owens-Wendt s'obtient à partir de l'éq. III-11 :

$$\frac{\gamma_{LV} (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_{LV}^d}} = \sqrt{\gamma_{SV}^p} x_p + \sqrt{\gamma_{SV}^d} \quad \text{éq. III-14}$$

Cette équation correspond à l'équation d'une droite avec $y = \frac{\gamma_{LV} (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_{LV}^d}}$ fonction de

$x_p = \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^p}}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}}$. Le coefficient directeur de la droite c et l'ordonnée à l'origine d correspondent à :

$$c = \sqrt{\gamma_{SV}^p} \text{ et } d = \sqrt{\gamma_{SV}^d} \quad \text{éq. III-15}$$

ce qui permet de déterminer les composantes polaire et dispersive du solide. Il est important de préciser que des valeurs négatives pour le coefficient directeur ne permettent pas d'identifier la composante polaire du solide. En effet, dans ce cas, la relation d'Owens-Wendt n'est pas valide comme le précise bien les travaux de Spelt and Neumann (Spelt, et al., 1987).

Cette approche d'Owens-Wendt a été utilisée ici pour deux surfaces modèles : verre et téflon, dont les angles de contact ont été préalablement déterminés. La méthode de la goutte posée définie au paragraphe III. A. 2. i avec l'appareil de mesure d'angle de contact (DSA 100) est utilisée afin de quantifier directement les angles de contact liquide/solide.

Les mesures sont effectuées avec différents liquides dont les composantes sont connues à partir de la littérature : eau, éthylène glycol, formamide, n-heptane, n-hexadécane (Tab. III-1).

Liquide	γ_{LV}^d (mN/m)	γ_{LV}^p (mN/m)
Eau	21,8	51,0
Ethylène glycol	30,9	16,8
Formamide	39,5	18,7
n-Heptane	20,1	0,0
n-Hexadécane	27,6	0,0

Tab. III-1 : Composantes des tensions de surface des liquides sonde.

Les mesures d'angles de contact avec ces liquides sondes donnent les résultats expérimentaux listés dans le Tab. III-2.

Liquide	Angle de contact (en °)	
	Surface de verre	Surface de téflon
Eau	58,7	131,2
Ethylène glycol	54,2	120,1
Formamide	44,9	128,1
n-Heptane	Mouillage total	Mouillage total
n-Hexadécane	13,2	Mouillage total

Tab. III-2 : Angles de contact des liquides sondes sur les surfaces de verre et de téflon

Les résultats obtenus pour la surface en verre et l'autre en téflon sont reportés sur la Fig. III-10.

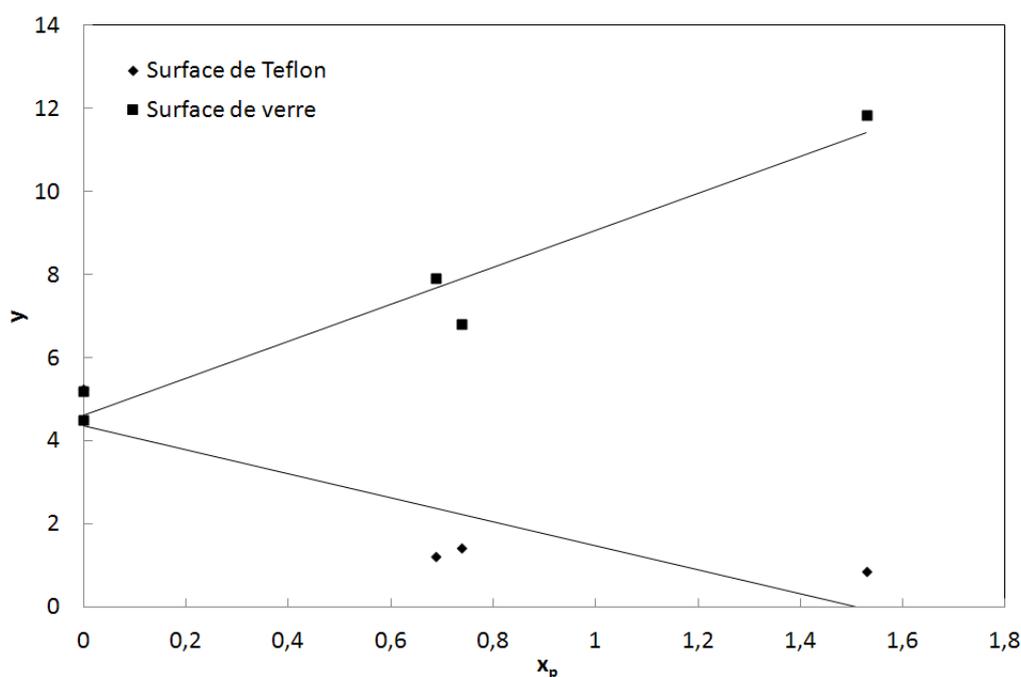


Fig. III-10 : Application du modèle d'Owens-Wendt pour une surface en verre et une surface en téflon

A partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la régression pour chacune des deux surfaces, les composantes polaires et dispersives du solide sont déduites (Tab. III-3).

	γ_{SV}^d (mN/m)	γ_{SV}^p (mN/m)	γ_{SV} (mN/m)
Verre	21,3	19,8	41,1
Téflon	18,8	0,0	18,8

Tab. III-3 : Composantes des tensions de surface du solide pour le verre et le téflon

Sur ces considérations, l'approche d'Owens-Wendt est alors appliquée pour déterminer les composantes des liquides à partir de ces surfaces de référence. Pour cela, il faut préalablement mesurer l'angle de contact du liquide avec les surfaces caractérisées du Tab. III-3. Les angles de contact sont obtenus par le même type d'expérimentation sur le dispositif de mesure d'angle de contact (Tab. III-4).

Liquide	Angle de contact (en °)	
	Surface Verre	Surface Téflon
47v100	2,8	9,7
47v1000	5,6	21,1

Tab. III-4 : Angle de contact des liquides modèles sur les surfaces de verre et de téflon

La régression d'Owens-Wendt est modifiée en prenant $y' = \frac{\gamma_{LV}(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{SV}^d}}$ en fonction de

$$x'_p = \sqrt{\frac{\gamma_{SV}^p}{\gamma_{SV}^d}} \text{ et est donnée par :}$$

$$\frac{\gamma_{LV}(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{SV}^d}} = \sqrt{\gamma_{LV}^p} x'_p + \sqrt{\gamma_{LV}^d} \quad \text{éq. III-16}$$

Ce protocole est appliqué aux liquides modèles utilisés, nous obtenons les composantes résumées dans le Tab. III-5.

	γ_{LV}^d (mN/m)	γ_{LV}^p (mN/m)	γ_{LV} (mN/m)
Huile silicone 47v100	20,9	0,0	20,9
Huile silicone 47v1000	21,1	0,0	21,1

Tab. III-5 : Composantes des tensions de surface du liquide pour les deux huiles silicones

Les valeurs obtenues montrent que les huiles silicones présentent des interactions purement dispersives. Il est donc nécessaire de quantifier l'impact de liquides polaires dans le cadre de l'utilisation de matrices polymères, tout en prenant en compte des recommandations sur l'emploi du téflon comme substrat de référence (Spelt, et al., 1987).

III. A. 3. iv. Effet de la température sur la tension de surface des liquides

La tension de surface résulte des forces d'attraction entre molécules (ou atomes). L'agitation thermique s'oppose à ces effets. Il vient que la tension de surface varie en fonction de la température comme le décrit la loi d'Eötvös (Ali, et al., 2009) :

$$\gamma_{LV} V_{Mol}^{2/3} = k(T_C - T) \quad \text{éq. III-17}$$

où V_{Mol} est le volume molaire du liquide, k , une constante qui représente la polarité du liquide et T_C , la température critique.

Selon cette loi, la tension de surface de liquide décroît linéairement en fonction de la température. Les tensions de surface des liquides modèles, en particulier les huiles silicones, ont été caractérisées en fonction de la température (Fig. III-11) et montrent bien la tendance attendue par la loi d'Eötvös.

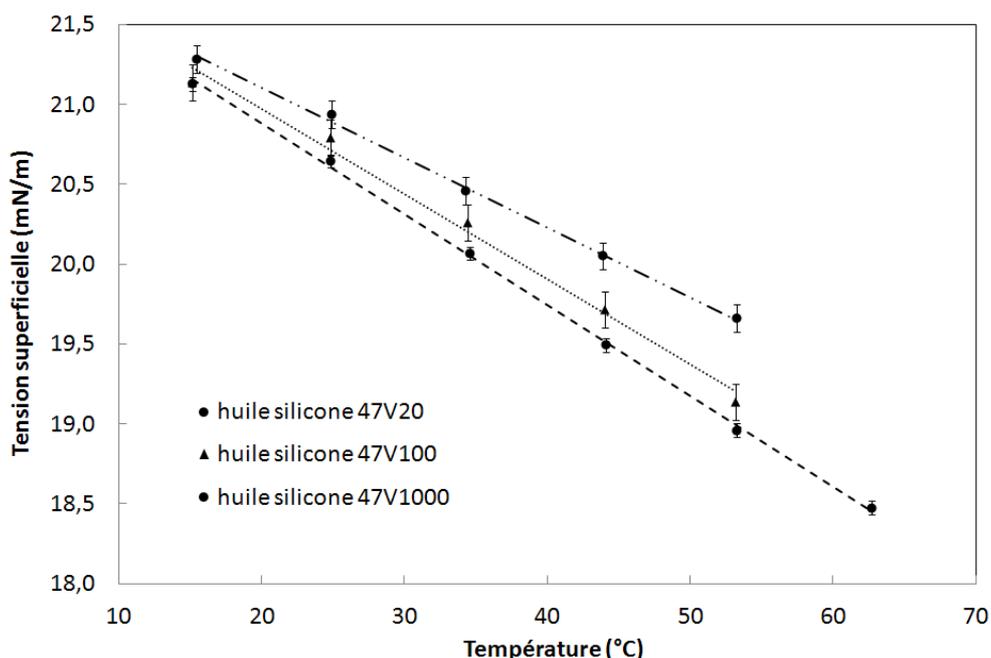


Fig. III-11 : Tension de surface des huiles silicones en fonction de la température

Cette variation de tension de surface du liquide est un paramètre à prendre en compte dans l'élaboration des matériaux composites car les variations de température peuvent être non-négligeables. La température aura aussi un effet sur l'angle de contact liquide/solide puisque, selon la loi d'Young-Dupré (éq. III-1), l'angle de contact dépend de la tension de surface du liquide. La température joue donc un rôle important sur les effets capillaires par l'intermédiaire de l'angle de contact et de la tension de surface.

III. A. 4. Tension de surface et angle de contact des matrices thermodurcissables

La détermination des tensions de surface des résines utilisées pour la mise en œuvre des matériaux composites appelle une modification de la méthodologie par rapport aux liquides modèles. En effet, l'utilisation d'une lame de platine pour des résines est proscrite car l'étape de nettoyage de la lame pose problème. Il est alors recommandé d'utiliser un solide partiellement mouillant à usage unique, tel qu'une lame de verre. Dans ce cas partiellement mouillant, il est nécessaire de passer par une mesure intermédiaire car l'équation de Wilhelmy (éq. III-7) contient deux inconnues : l'angle de contact à l'équilibre et la tension de surface du

liquide. Afin de déterminer la tension de surface lors d'une remontée capillaire sur une lame de verre, il faut d'abord mesurer l'angle de contact de cette résine sur une lame de verre. Les angles de contact liquide/lame de verre obtenus sont répertoriés dans le Tab. III-6 et il est possible de déduire la tension de surface totale des résines utilisées.

	Angle de contact
Polylite	43,8
Biorésine	51,8
Greenpoxy 55	43,4
Epoxy SR8100	37,4
Polyester S2010v	34,8

Tab. III-6 : Angle de contact de matrices thermodurcissables sur une lame de verre

Les valeurs de tensions de surface des matrices thermodurcissables sont répertoriées dans le Tab. III-7.

Matrice	γ_{LV} (mN/m)
Polyester S2010V	34,8
Epoxy SR8100	39,2
Greenpoxy 55	45,7
Bioresin	51,5
Polylite	33,1

Tab. III-7 : Tension de surface de matrices thermodurcissables à 25°C

Une fois la tension de surface globale obtenue, il est aisé de déterminer ses composantes polaire et dispersive à l'instar des liquides modèles. Le même modèle géométrique que pour les huiles silicones est applicable (paragraphe III. A. 3. iii). A l'aide de l'appareil de mesure d'angle de contact (DSA100) et des surfaces caractérisées (téflon et verre), les angles de contact sont mesurés (Tab. III-8).

Liquide	Angle de contact (en °)	
	Surface de verre	Surface de téflon
Greenpoxy 55	18,4	95,9

Tab. III-8 : Angle de contact de la matrice Greenpoxy 55 sur les surfaces de verre et de téflon

L'analyse est poursuivie en identifiant les composantes dispersive et polaire de la résine Greenpoxy 55 (Tab. III-9).

	γ_{LV}^d	γ_{LV}^p	γ_{LV}
Greenpoxy 55	21,0	24,7	45,7

Tab. III-9 : Composantes des tensions de surface pour la résine Greenpoxy 55

III. A. 5. Rôle de la géométrie des fibres sur la capillarité

III. A. 5. i. Détermination du diamètre moyen d'une fibre de lin

Dans la loi de Wilhelmy (éq. III-7) appliquée à une fibre, le périmètre de la fibre doit être identifié. Avant d'étudier l'imprégnation au tensiomètre, chaque fibre a été analysée au microscope optique (Olympus) avec une mesure de cinq diamètres apparents le long de chaque fibre.

Type de fibre		Mesure du diamètre apparent au microscope optique (μm)	Incertitude $\Delta d/d$	Diamètre obtenu par la loi de Wilhelmy (μm)	Incertitude $\Delta d/d$
Verre « roving »	Fibre 1	19,64	5 %	20,07	4,37 %
	Fibre 2	21,45	4 %	20,59	4,20 %
	Fibre 3	19,98	3,5 %	19,41	4,39 %
Verre « UD »	Fibre 1	16,88	1,3 %	17,43	5,05 %
	Fibre 2	18,64	3,61 %	20,56	4,27 %
	Fibre 3	22,27	1,96 %	21,83	3,98 %
Lin UD	Fibre 1	19,81	3,97 %	19,19	4,61 %
	Fibre 2	20,87	2,28 %	19,07	5,39 %

Tab. III-10 : Comparaison des mesures de diamètres de fibres de lin et de verre par les deux méthodes : microscopie optique et tensiomètre

Afin de valider cette méthode de mesure du diamètre par microscopie optique, celui-ci est comparé au périmètre de mouillage mesuré avec un liquide donnant un mouillage total, dans notre cas l'heptane. A l'aide du tensiomètre (K100SF), une remontée capillaire est réalisée et la loi de Wilhelmy (éq. III-7) est appliquée pour déterminer le périmètre.

Le Tab. III-10 donne les valeurs de ces diamètres pour le verre « roving » - fibres de verre E peu manipulées puisqu'issues d'un « roving » -, du verre « UD » - fibres de verre E cousues dans un unidirectionnel – et du lin – fibres de lin issues d'un tissu cousu. Pour ce tissu de lin

coustu, les fibres sont issues d'un lot de fibres rouies, teillées, peignées et extraites du « faisceau technique ». Les valeurs entre les deux méthodes coïncident quelles que soient les fibres (Tab. III-10). La méthode de mesure par microscopie optique est validée et permet de s'exonérer d'un « pré-mouillage » à l'heptane qui pourrait modifier la surface à analyser.

50 fibres de lin ont été mesurées et répertoriées (Fig. III-12). Elles donnent un diamètre moyen de $24,1\mu\text{m}$ avec un écart-type de $4,4\mu\text{m}$. Ces valeurs sont en accord avec le diamètre équivalent déterminé par Charlet (Charlet, 2008).

Rappelons que le lot de fibres de lin utilisé dans notre étude n'a pas d'origine variétale précise car il est constitué d'un mélange de variétés.

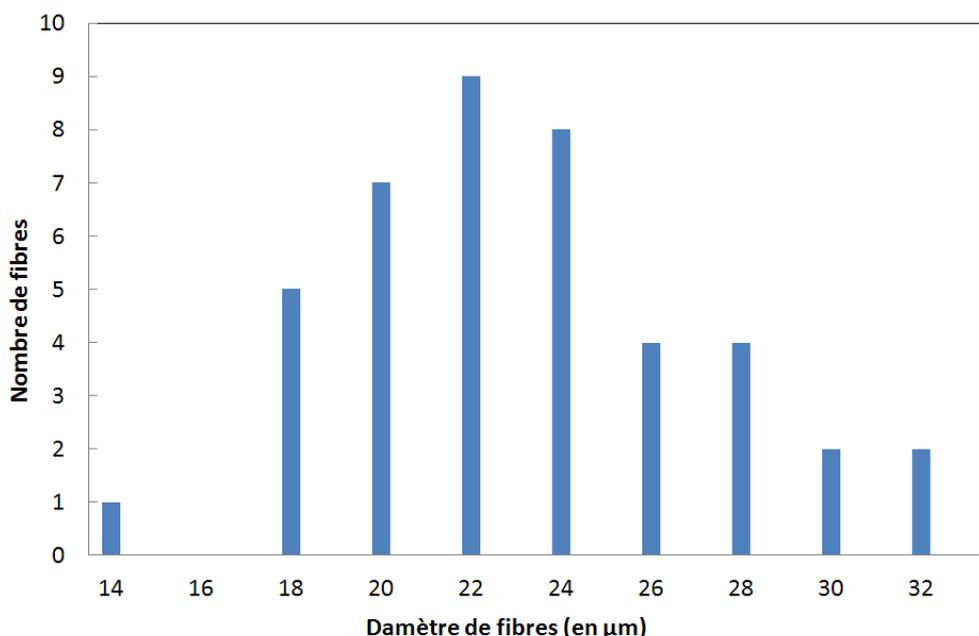


Fig. III-12 : Diamètres mesurés des fibres de lin obtenus par microscopie

III. A. 5. ii. Mesure de la rugosité des fibres de lin

La rugosité de surface a un impact sur le mouillage des fibres d'après les lois de Cassie-Baxter (éq. III-3) et de Wenzel (éq. III-4). La rugosité des fibres de lin et de verre, que nous avons utilisées au tensiomètre a été quantifiée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM - Brüker Innova). Ce dispositif est équipé d'une pointe en silicium qui sonde la surface de l'échantillon pour déterminer sa topographie. Afin d'aplanir la surface de fibre, un traitement sur la ligne de base de la topographie est effectué (Fig. III-13). Après ce traitement,

la rugosité arithmétique et la rugosité définie dans la loi de Wenzel (éq. III-2) sont déterminées.

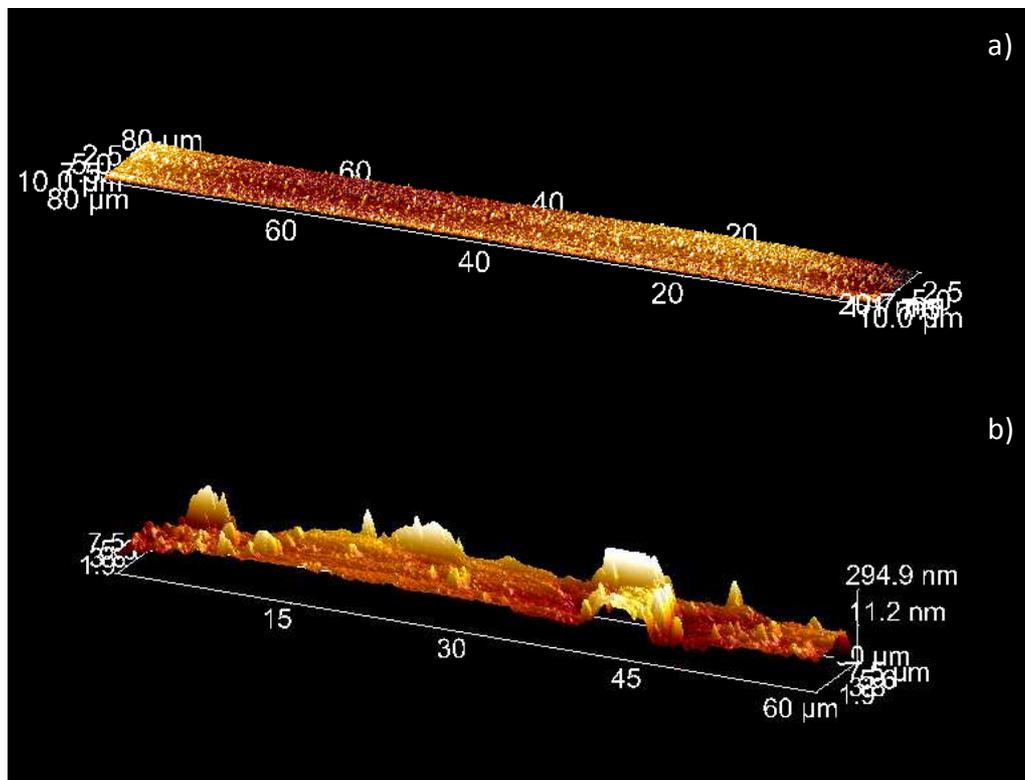


Fig. III-13 : Topographie de surface d’une fibre de verre (a) et d’une fibre de lin (b)

La rugosité a été déterminée pour onze topographies de quatre fibres de lin. La moyenne de la rugosité arithmétique R_a obtenue est de 106 nm avec un écart type de 38 nm. L’augmentation de surface est de l’ordre de 11% et la rugosité r exprimée dans l’éq. III-2 est donc de 1,11. Cette valeur permet de déduire la modification de l’angle de contact due à la rugosité. La rugosité de la fibre de verre a été déterminée sur la base de quinze topographies sur quinze fibres. La rugosité arithmétique moyenne y est de 5,0 nm avec un écart type de 3,8 nm. La rugosité r est de 1,0035. Comme nous pouvions nous y attendre, la rugosité de la fibre de verre est donc très faible devant celle du lin et sera négligée lors de l’analyse des phénomènes capillaires.

III. B. Dynamique de la mouillabilité et imprégnation capillaire

III. B. 1. Régime spontané et forcé

Lors de l'imprégnation d'un milieu fibreux, le liquide est en déplacement à différentes vitesses dans le réseau de fibres. Les lois établies dans le cas statique (paragraphe III. A. 1 de ce chapitre) ne sont donc plus valables et doivent être considérées en dynamique. La différence physique entre statique et dynamique réside essentiellement dans la prise en compte, dans la mouillabilité dynamique, des pertes visqueuses dues aux frottements du liquide sur le solide sec puis mouillé, en complément des forces capillaires. Il est donc nécessaire d'introduire une nouvelle variable afin de quantifier de façon adimensionnelle le rapport entre les forces visqueuses et les forces capillaires. Il existe un nombre adimensionnel, appelé nombre capillaire, correspondant au rapport entre les forces visqueuses et les forces capillaires :

$$Ca = \frac{\eta v}{\gamma_{LV}} \quad \text{éq. III-18}$$

où η est la viscosité dynamique du liquide, γ_{LV} , la tension de surface du liquide et v , la vitesse globale de déplacement du liquide.

Dans le cas de l'infiltration d'une résine dans une préforme fibreuse, le mouvement du liquide est forcé dans le milieu fibreux, soit par une pression imposée, soit par un débit imposé. Dans un premier temps, l'influence de ce régime imposé et la modification de l'angle de contact sur une fibre de verre ou de lin vont être analysés. Ensuite, une transition d'échelle est effectuée par une étude de remontée capillaire dans un milieu fibreux homogène, correspondant à une mèche de fibres. Ces remontées sont donc réalisées en régime spontané par mise en contact de la mèche avec le liquide.

III. B. 2. Mesure de l'angle de contact dynamique fibre/liquide

III. B. 2. i. Approche théorique

Pour comprendre les effets capillaires lors de l'imprégnation d'une préforme fibreuse, il faut débiter l'analyse par la plus petite échelle, c'est-à-dire celle de la fibre. En statique, la loi de Wilhelmy permet d'obtenir l'angle de contact statique par stabilisation de la remontée du liquide sur le solide. En dynamique, l'approche est différente : expérimentalement, le solide est introduit dans le liquide à une vitesse constante. L'angle de raccordement entre le liquide et la fibre ne sera donc pas l'angle de contact statique mais un angle modifié par les forces visqueuses à l'interface fibre/liquide, appelé angle dynamique.

Hoffman (Hoffmann, 1975) montre qu'il existe une relation entre la vitesse de déplacement du liquide et l'angle de contact dynamique. Ses mesures sont effectuées avec des liquides parfaitement mouillants, i.e. pour $\theta_e = 0$ (Fig. III-14).

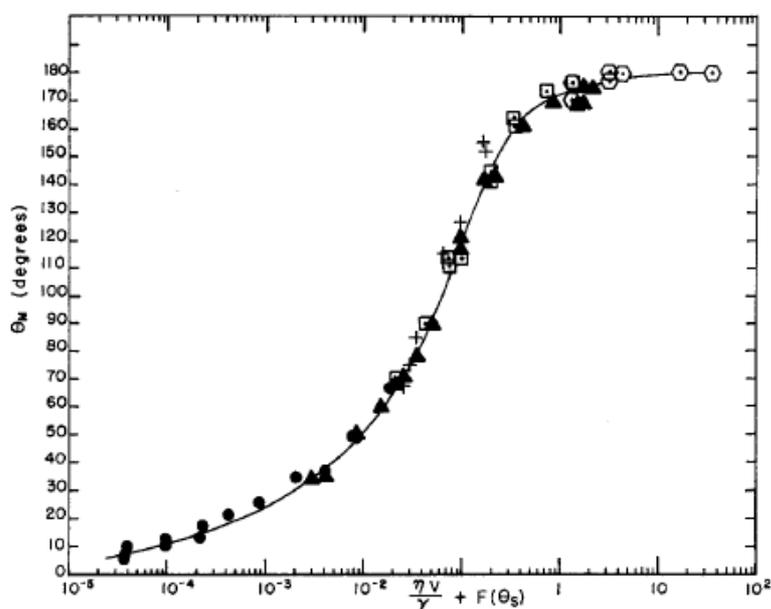


Fig. III-14 : Evolution de l'angle de contact de différents liquides en fonction du nombre capillaire (Hoffmann, 1975)

Tanner introduit une proportionnalité entre l'angle de contact dynamique et la vitesse de déplacement du liquide (Tanner, 1979). Le coefficient de proportionnalité a été quantifié par De Gennes (De Gennes, 1985) qui considère que les forces capillaire et visqueuse agissant sur la ligne de contact sont équivalentes à :

$$F_c = \gamma_{LV} (1 - \cos \theta_d) \text{ et } F_v = \frac{3\eta v}{\theta_d} \int_{X_{Min}}^{X_{Max}} \frac{dx}{x} \quad \text{éq. III-19}$$

De Gennes montre que l'angle de contact dynamique peut alors être prédit et, grâce à un développement limité, la loi de Tanner-de Gennes (De Gennes, 1985) donne :

$$\theta_d(\text{rad}) = (6\Gamma Ca)^{1/3} \quad \text{éq. III-20}$$

où Γ est une constante déterminée par le rapport des longueurs de coupure macroscopique et microscopique :

$$\Gamma = \ln\left(\frac{X_{max}}{X_{min}}\right) \quad \text{éq. III-21}$$

avec X_{max} , la longueur de coupure macroscopique et X_{min} , la longueur de coupure microscopique correspondant à la taille d'une molécule.

La longueur de coupure macroscopique correspond au rayon du tube dans le cas d'une imprégnation dans un tube capillaire. Dans le cas d'une fibre unitaire immergée à vitesse constante dans un liquide, cette longueur de coupure macroscopique correspond à la longueur capillaire (éq. III-22) (De Gennes, et al., 2005). La longueur capillaire est la distance au-delà de laquelle le poids est prépondérant par rapport aux forces capillaires et elle dépend uniquement des caractéristiques du liquide :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho g}} \quad \text{éq. III-22}$$

où κ^{-1} est la longueur capillaire, ρ , la masse volumique et g , l'accélération de la gravité.

Cette longueur capillaire est d'environ 1,5 mm pour les huiles silicones utilisées dans cette étude (Tab. III-11). La longueur de coupure microscopique correspond à la taille d'une molécule (Quéré, 2003). Par conséquent, le coefficient Γ peut être établi (Tab. III-12) et l'éq. III-20 donne un modèle prédictif pour l'angle de contact dynamique. Nous remarquons que Γ est identique pour les trois huiles silicones utilisées dans cette étude et égal à 15,4, ce qui est proche des valeurs obtenues par Ben Abdelwahed (Ben Abdelwahed, 2011). Lors de la phase

de retrait, c'est-à-dire lorsque la fibre est retirée du liquide, le coefficient Γ est de l'ordre de 4,5 selon Bico (Bico, 2000) et de 3,37 selon Ben Abdelwahed (Ben Abdelwahed, 2011).

Huile silicone	v20	v100	v1000
κ^{-1} (en m)	0,00149	0,00149	0,00149

Tab. III-11 : Longueur capillaire des huiles silicones

Huile silicone	v20	v100	v1000
Γ	15,4	15,4	15,4

Tab. III-12 : Constante Γ des huiles silicones

III. B. 2. ii. Protocole expérimental

Les mesures d'angle de contact dynamique sont effectuées à l'aide du tensiomètre K100SF. Plutôt que de plonger le solide dans le bain de liquide et d'attendre la stabilisation comme en statique, le réservoir de liquide est remonté à une vitesse constante sur une hauteur en général de 5mm (immersion ou avancée). Puis le même réservoir se retire à la même vitesse (retrait). Des vitesses allant de 2 à 50 mm/min pour les trois huiles silicones, dont les viscosités varient de 0,02 à 1,0 Pa.s, sont utilisées pour ces essais, ce qui correspond à des nombres capillaires allant de 10^{-5} à 10^{-2} . La température du liquide est réglée à 25°C par un bain thermostaté.

Lors d'un essai en dynamique, la loi de Wilhelmy ne peut pas être appliquée directement contrairement à la statique puisque les forces en jeu ne se réduisent pas seulement au poids et à la force capillaire. Se rajoutent la force visqueuse ainsi qu'une force d'Archimède. En effet, la détermination de l'angle de contact dynamique par le moyen d'une microbalance implique que la partie immergée de la fibre donne lieu à une poussée d'Archimède, expliquant ainsi que la force mesurée diminue lorsque la longueur immergée augmente (Fig. III-15).

Par ailleurs, lorsque la fibre entre en contact avec le liquide, cette poussée d'Archimède est nulle. Ainsi, la loi de Wilhelmy est applicable à la position zéro. En extrapolant la force mesurée le long de la fibre à cette position zéro, deux angles de contact dynamiques sont obtenus : l'un à l'avancée et l'autre au retrait.

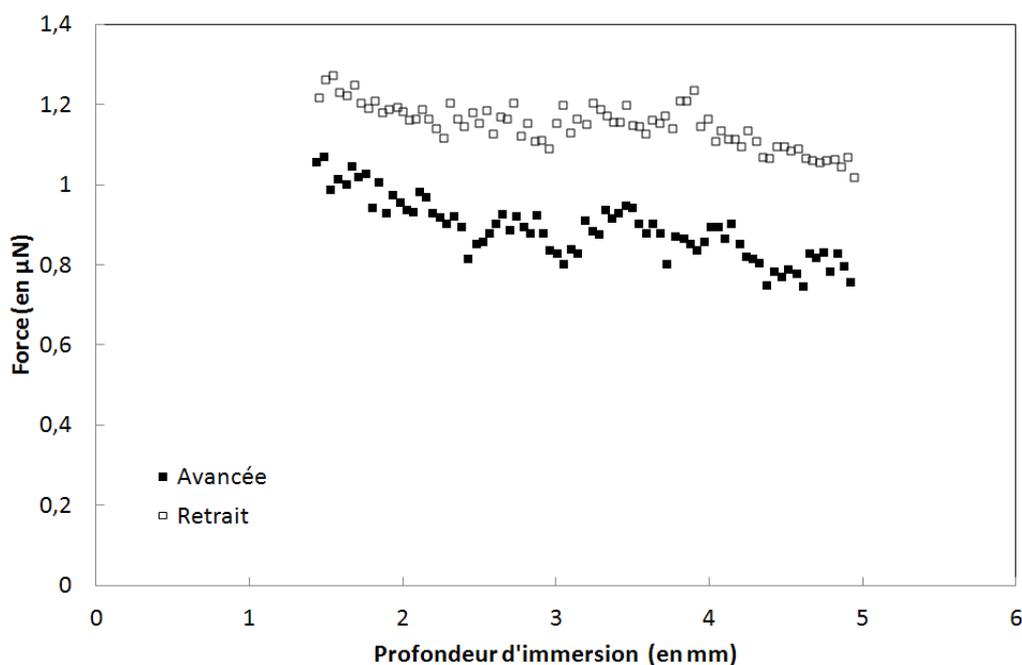


Fig. III-15 : Mesure de la force par la microbalance lors d'un essai de mesure d'angle de contact dynamique d'une fibre de lin avec une huile silicone ($\eta = 0,1$ Pa.s, $\gamma_{LV} = 20,9$ mN/m) à $v = 10$ mm/min

III. B. 2. iii. Mesures et discussion pour les fibres de verre

Les mesures d'angle de contact dynamique entre fibres de verre « roving » et huiles silicones sont reportées en fonction du nombre capillaire sur la Fig. III-16. Pour la phase de retrait, les résultats sont en très bon accord avec la théorie ($\Gamma = 4,5$). Par contre, les résultats sur la phase d'avancée présentent des valeurs plus élevées que ce que prévoit la théorie. Celle-ci a été définie pour des couples liquide/solide dont le mouillage est total à l'équilibre. Pour les fibres de verre et l'huile silicone, les angles de contact à l'équilibre sont non-nuls. Il faut donc prendre en compte les angles à l'équilibre ; ceux-ci étant inconnus, il faut les extrapoler à partir des courbes obtenues en dynamique (Fig. III-16).

La loi de Voinov-Tanner (Voinov, 1976) permet une prise en compte des angles à l'équilibre dans la détermination des angles dynamiques. Cette relation est déduite de la loi de Tanner (éq. III-20) à laquelle est associé un angle de contact à l'équilibre non-nul :

$$\theta_d^3 - \theta_e^3 = k Ca \quad \text{éq. III-23}$$

où θ_e est l'angle de contact à l'équilibre et k , une constante.

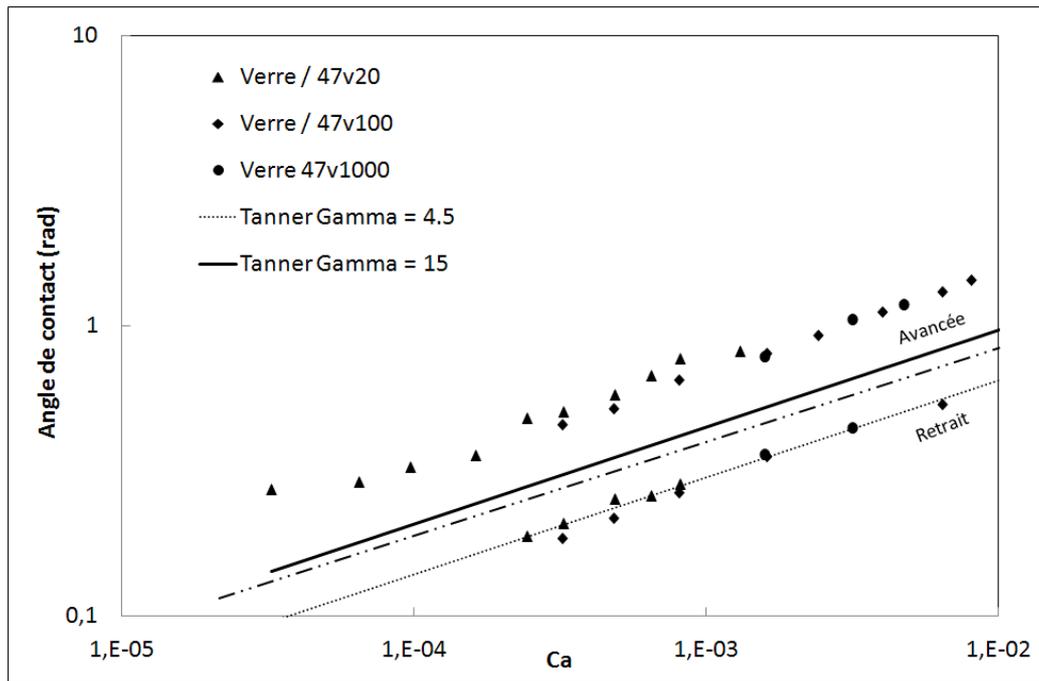


Fig. III-16 : Angle de contact dynamique pour une fibre de verre avec des huiles silicones en fonction du nombre capillaire

Cette loi est utilisée pour des angles à l'équilibre importants : de l'ordre de 30 à 40° (Voinov, 1976). Elle est donc adaptée au cas de matrices qui présentent de grands angles à l'équilibre. Par contre, les huiles silicones utilisées pour ces expérimentations n'entrent pas tout à fait dans ce cadre. Haynes et Blake (Blake, et al., 1969) utilisent une loi différente pour prédire l'angle de contact dynamique pour un mouillage statique partiel. Dans cette modélisation, le cosinus de l'angle de contact est relié à la vitesse et Sauer (Sauer, et al., 1998) valide expérimentalement cette théorie par la relation :

$$\cos \theta_e - \cos \theta_d = c Ca^{2/3} \quad \text{éq. III-24}$$

où c est une constante déterminée expérimentalement.

Sur ces considérations, nous déterminons les angles de contact à l'équilibre pour la fibre de verre et les différentes huiles silicones. L'angle de contact est extrapolé à partir des courbes de la Fig. III-16 pour des nombres capillaires très faibles. Petrov et al. (Petrov, et al., 1991) ont montré qu'en-dessous d'une vitesse-seuil, il n'y a plus d'influence de la vitesse sur l'angle de contact et que le cas dynamique se ramène à un domaine intermédiaire, appelé quasi-

statique. Les angles quasi-statiques extrapolés à partir des résultats d'angles dynamiques sont listés dans le Tab. III-13.

Huile silicone	v20	v100	v1000
θ_e (en °)	7,2	10,5	21,8

Tab. III-13 : Angles quasi-statiques verre/huiles silicones

A l'aide de ces angles à l'équilibre, l'approche de Blake et Haynes (éq. III-24) est comparée aux résultats expérimentaux (Fig. III-17).

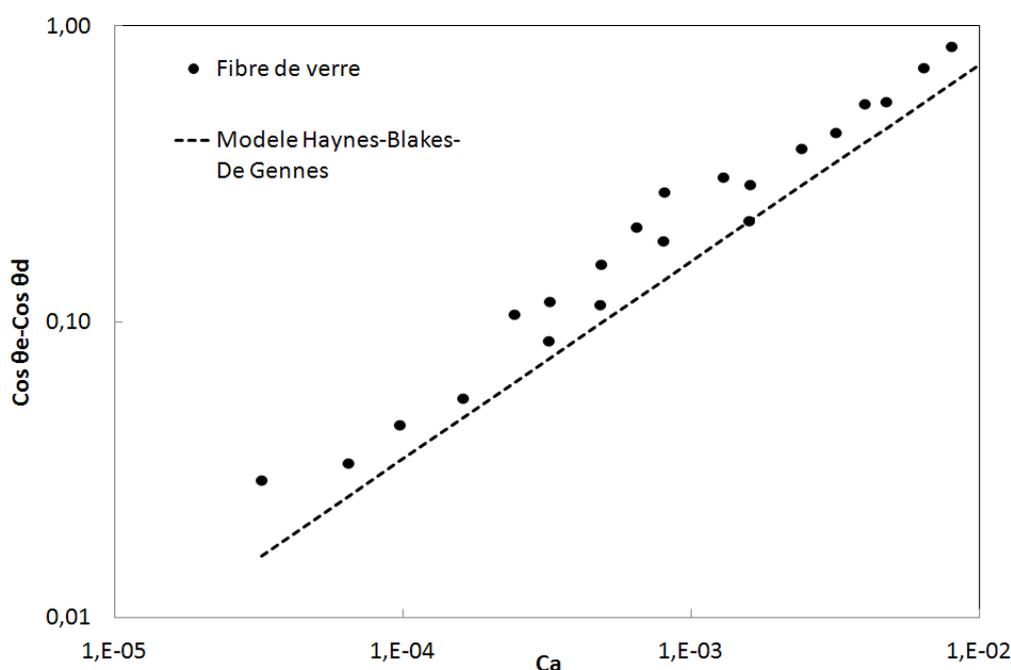


Fig. III-17 : Comparaison des angles de contact dynamique sur fibre de verre entre valeurs expérimentales et le modèle de Black et Hayne

La Fig. III-17 montre un accord entre le modèle et l'expérimentation plus satisfaisant que sur la Fig. III-16. Le décalage par rapport à la loi de Tanner-De Gennes provient donc bien du problème de mouillage partiel.

Un développement limité de l'éq. III-24 permet d'obtenir une proportionnalité entre θ_d et $Ca^{1/3}$. Ceci donne alors une variante de la loi de Voinov-Tanner (Voinov, 1976) à laquelle est appliquée la théorie de De Gennes (De Gennes, 1985), soit :

$$\theta_d - \theta_e = 6\Gamma Ca^{1/3} \quad \text{éq. III-25}$$

La comparaison des résultats expérimentaux avec ce dernier modèle donne la Fig. III-18. Ce modèle est particulièrement satisfaisant pour les angles dynamiques faibles tandis qu'il sous-évalue légèrement les angles dynamiques à fort nombre capillaire. Ceci s'explique par l'approximation due au développement limité aux faibles angles.

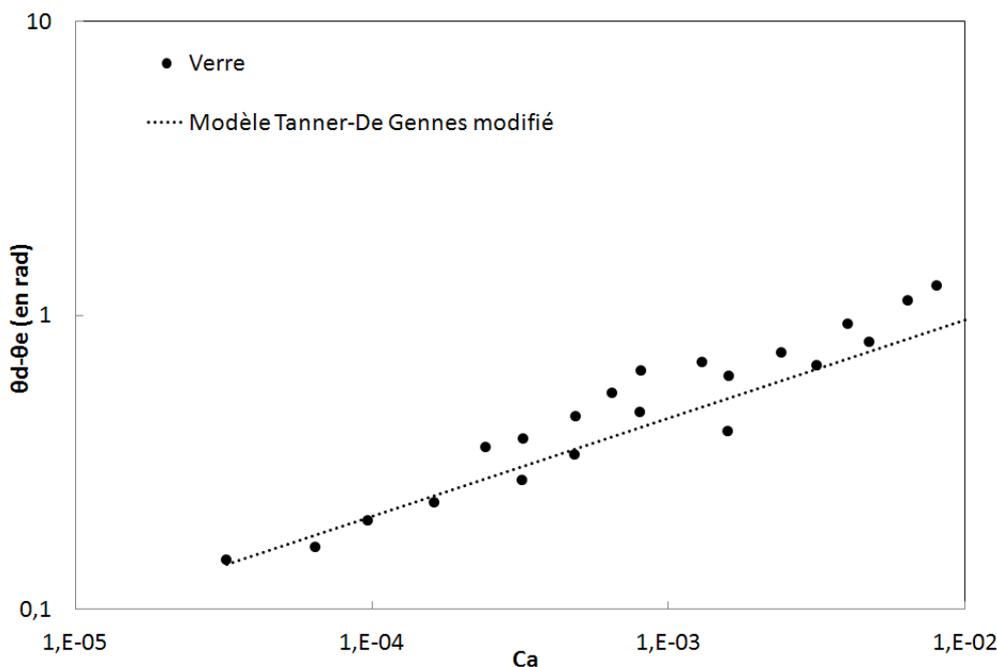


Fig. III-18 : Comparaison entre valeurs expérimentales sur fibre de verre et le modèle de Voïnov-Tanner-De Gennes modifié pour l'angle de contact dynamique

III. B. 2. iv. Mesures et discussion pour les fibres de lin

La fibre de lin est différente de la fibre de verre chimiquement mais aussi de par sa structure comme cela a été montré au paragraphe III. A. 5 sur l'étude en statique. Il est également intéressant d'établir les différences entre verre et lin pour les modèles en régime dynamique. Les angles de contact dynamique sur fibre de lin sont alors mesurés avec un protocole similaire à celui des fibres de verre (paragraphe III. B. 2. ii). Les fibres de lin utilisées sont issues d'une préforme unidirectionnelle cousue. Ces fibres sont rouies, teillées et peignées mais n'ont subi aucun traitement chimique après leur extraction. Les résultats d'angle dynamique sur fibre de lin sont présentés Fig. III-19.

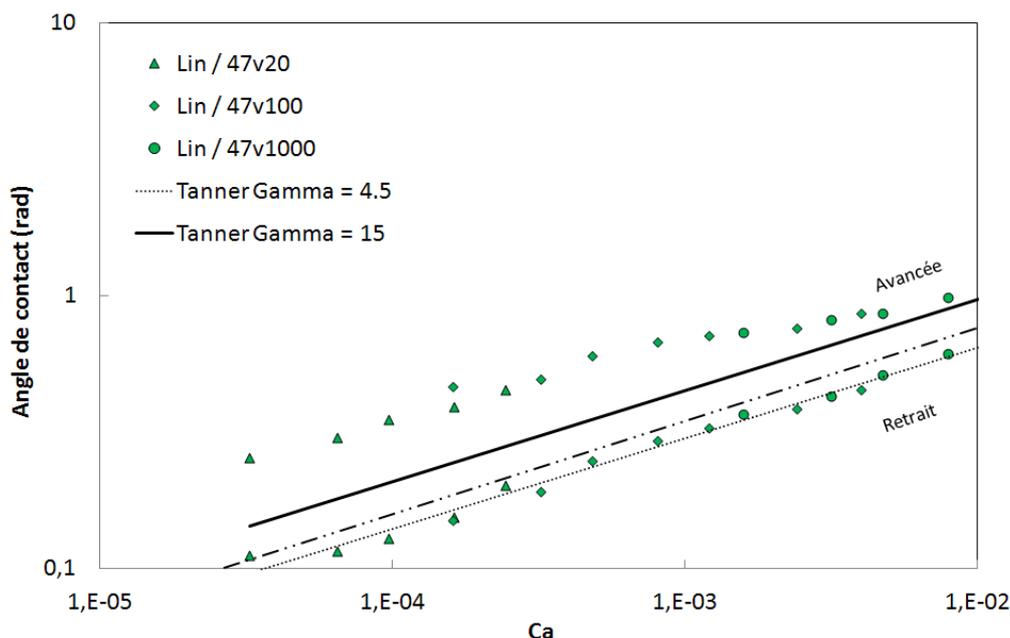


Fig. III-19 : Angle de contact dynamique des fibres de lin sur les huiles silicones en fonction du nombre capillaire

De manière identique aux fibres de verre, la loi de Tanner explique les angles de contact au retrait mais pas les angles de contact à l’avancée. L’extrapolation des angles de contact à l’équilibre donne les valeurs répertoriées dans le Tab. III-14.

Huile silicone	v20	v100	v1000
θ_e (en °)	8,5	16,0	18,0

Tab. III-14 : Angles quasi-statiques lin/huiles silicones

A partir des valeurs du Tab. III-14, l’approche de Tanner-De Gennes modifiée, appliquée sur la Fig. III-20, surévalue la différence entre angle dynamique et à l’équilibre pour le lin contrairement au verre. Même si les angles à l’équilibre du lin sont plus élevés que ceux du verre - Tab. III-14 comparé au Tab. III-13, l’augmentation de l’angle dynamique en fonction du nombre capillaire est moins importante avec le lin. Pour ajuster le modèle proposé aux résultats expérimentaux, il faudrait diminuer le paramètre Γ de 15 à environ 10. Cette différence modèle/expérience est probablement due à la rugosité du lin. Au paragraphe III. A. 5. ii, il a été constaté que les fibres de lin sont environ 20 fois plus rugueuses (rugosité arithmétique) que celles de verre. Cette différence de rugosité peut expliquer la diminution « artificielle » du facteur Γ .

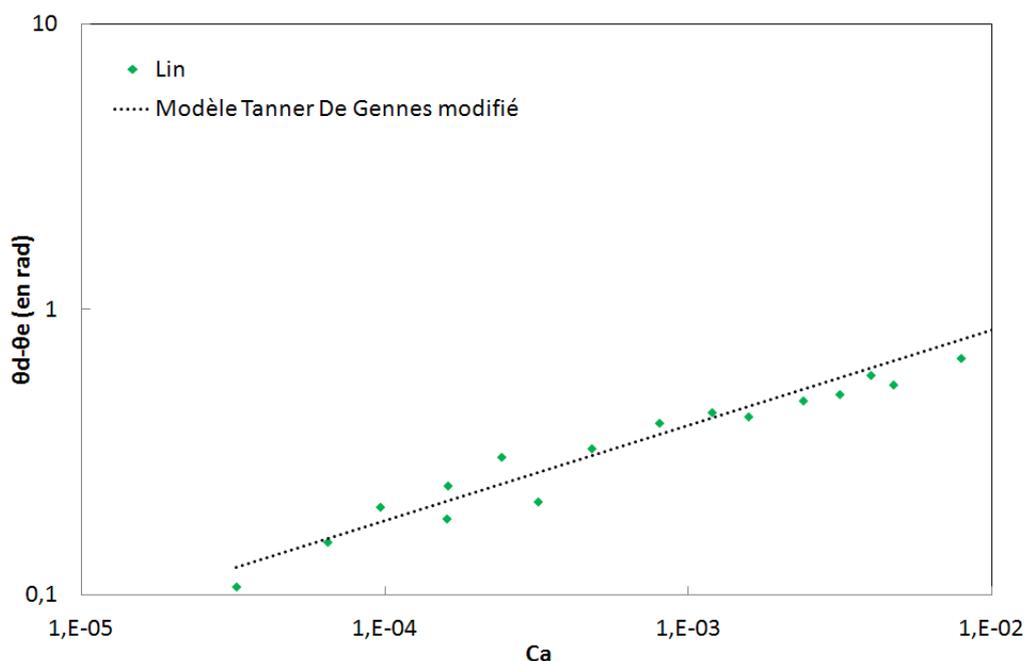


Fig. III-20 : Comparaison entre valeurs expérimentales sur fibres de lin et le modèle de Voïnov-Tanner-De Gennes modifié pour l'angle de contact dynamique

III. B. 3. Imprégnation capillaire

III. B. 3. i. Introduction sur l'imprégnation capillaire

Après avoir analysé les mécanismes du mouillage forcé de fibres en immersion dans un réservoir de liquide, il est possible d'aborder les caractéristiques de progression dans un milieu poreux « homogène » tel qu'une mèche. Un milieu poreux peut être considéré en première approche comme étant un capillaire dont la dimension caractéristique est appelée rayon capillaire équivalent.

Lors de la remontée capillaire d'un liquide mouillant à l'intérieur d'un tube creux, trois forces coexistent : la force capillaire, la gravité et la force visqueuse. Afin de comprendre cette remontée, Washburn (Washburn, 1921) a mené des expériences en évaluant la vitesse de remontée de liquides. Un équilibre entre ces trois forces existe car la remontée capillaire s'effectue de manière spontanée. Ecrit sous forme de pression, cela donne :

$$P_c - P_l = P_v \quad \text{éq. III-26}$$

où P_c est la pression capillaire, P_l , la pression hydrostatique et P_v , la pression visqueuse de type Poiseuille. A l'équilibre, la vitesse est nulle et donc P_v aussi. L'équation se simplifie en un équilibre entre la pression de Laplace et la pression hydrostatique, ce qui donne l'équation de Jurin qui détermine h_j la hauteur d'équilibre ou hauteur de Jurin :

$$h_j = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta_e}{\rho g R} \quad \text{éq. III-27}$$

où R est le rayon du tube.

Lors de la remontée du liquide dans le capillaire, l'équation de mouvement donne :

$$\frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{\rho g R} - \rho g h = \frac{8\eta v h}{R^2} \quad \text{éq. III-28}$$

En résolvant l'éq. III-28 pour des temps très faibles, la loi de Washburn donne l'équation de mouvement du liquide (Zhmud, et al., 2000) :

$$h^2 = \frac{R\gamma_{LV}\cos\theta}{2\eta} t \quad \text{éq. III-29}$$

Bico a montré que, pour un tube prémouillé, la loi de Washburn est une bonne approche pour déterminer l'évolution du front en fonction du temps. Par contre, pour un tube sec, il faut intervenir un modèle différent en remplaçant l'angle de contact à l'équilibre dans la pression capillaire par l'angle de contact dynamique. Ce dernier peut être exprimé en fonction de la vitesse du fluide à l'aide de la loi de Tanner comme nous l'avons vu précédemment (éq. III-20). La Fig. III-21 montre un accord parfait entre modèle et théorie. Dans les deux cas, sec et prémouillé, l'équilibre de Jurin est conservé, car celui-ci ne tient en aucun cas compte de l'angle dynamique.

L'imprégnation au sein d'une mèche ne peut pas se représenter comme pour un tube. La loi de Washburn peut malgré tout être utilisée afin de caractériser le milieu en ne l'exprimant non plus sur la hauteur de remontée mais sur la masse de liquide (Neirinck, et al., 2010). En effet, la masse de liquide à un instant donné peut être directement reliée à la hauteur moyenne de liquide si le taux volumique de porosité du milieu est connue.

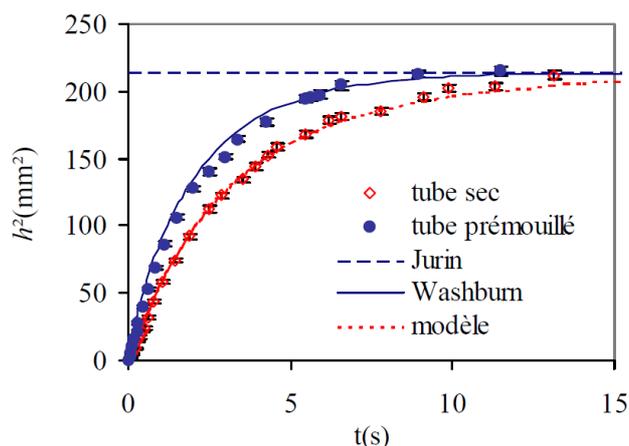


Fig. III-21 : Remontée capillaire dans un tube (Bico, 2000)

Cette technique a été expérimentée pour des poudres compressées dans des cylindres pour lesquelles le rayon du tube de la loi de Washburn est substitué par un rayon capillaire équivalent appelé rayon de pore R_p généralement de l'ordre de la taille des porosités :

$$m^2 = h^2 \rho^2 V_V(P)^2 (\pi R^2)^2 \quad \text{éq. III-30}$$

R est le rayon du capillaire dans lequel est insérée la mèche, m , la masse de liquide, $V_V(P)$, le taux volumique de pores du milieu fibreux.

Dans l'éq. III-29 il y a deux inconnues : le rayon capillaire équivalent et l'angle de contact. Pour résoudre ce problème, il est possible d'opter pour des liquides très mouillants comme l'heptane qui a un angle de contact très proche de 0° , ce qui permet de déterminer le rayon de pore.

Ce rayon de pore peut être également déterminé par une approche stéréologique par l'intermédiaire du libre parcours moyen pour un milieu fibreux en verre, d'après les travaux de Bizet (Bizet, 2004). Dans ce calcul, le milieu est composé de cylindres parfaits de taille identique (r_f). Le libre parcours moyen de la phase solide est défini par la relation :

$$\overline{L(F)} = \frac{\pi r_f}{2} \quad \text{éq. III-31}$$

où $\overline{L(F)}$ est le libre parcours moyen de la phase solide (les fibres).

Il existe une relation générale entre les libres parcours moyens d'un milieu biphasé :

$$\overline{L(F)} + \overline{L(P)} = \frac{1}{N_L} \quad \text{éq. III-32}$$

où $\overline{L(P)}$ est le libre parcours moyen dans les pores du milieu, et N_L désigne le nombre de connexité dans R^2 . N_L correspond au nombre de segments rencontrés (ou bien au nombre de sorties ou d'entrées) dans l'une des deux phases par unité de longueur, quand une droite traverse aléatoirement le milieu biphasé (Bizet, 2004).

Le libre parcours moyen dans les pores (éq. III-33) est donc déduit des éq. III-31 et éq. III-32 :

$$\overline{L(P)} = \frac{\pi r_f}{2} \frac{1 - V_f}{V_f} \quad \text{éq. III-33}$$

Soit en première approximation,

$$R_p = \frac{\overline{L(P)}}{2} \quad \text{éq. III-34}$$

III. B. 3. ii. Mesures et discussion pour les mèches de verre

Les milieux poreux étudiés dans un premier temps sont des mèches de verre. L'expérimentation consiste à introduire différents taux volumiques de fibres de verre dans un tube creux en verre. Le taux volumique de fibres dans le tube est contrôlé par pesée. Il est alors possible d'établir une relation entre le rayon de pore et le taux volumique de fibres moyennant la connaissance de la masse volumique des fibres. Les mèches utilisées sont des mèches issues d'unidirectionnels de verre. La remontée de liquide est réalisée par mise en contact de l'extrémité de cette mèche et du tube avec un réservoir de liquide (Fig. III-22). Le tube est fixé à la microbalance du tensiomètre K100SF, celle-ci mesurant la remontée de liquide dans la mèche. Lors des expérimentations, la hauteur d'équilibre de la remontée est très grande devant la hauteur du tube. Si la taille de pore est considérée du même ordre que la taille des fibres, soit 10 μm , alors la hauteur de Jurin (éq. III-27) peut être estimée à environ 40 cm pour l'heptane et à 25 cm pour les huiles silicones. Les mèches étudiées ont une longueur de l'ordre de 3,5 cm pour des raisons de masse maximale à la microbalance, i.e. bien inférieure à la hauteur de Jurin. La loi de Washburn pour des temps faibles (éq. III-29) peut être appliquée puisque la mesure se fait très en-deçà de la hauteur de Jurin. Chaque remontée capillaire conduit à la mesure de la masse de liquide. Avec l'éq. III-29, nous pouvons déduire

la hauteur de remontée correspondante et analyser l'évolution du carré de la hauteur en fonction du temps et ainsi déterminer le rayon de pore équivalent.

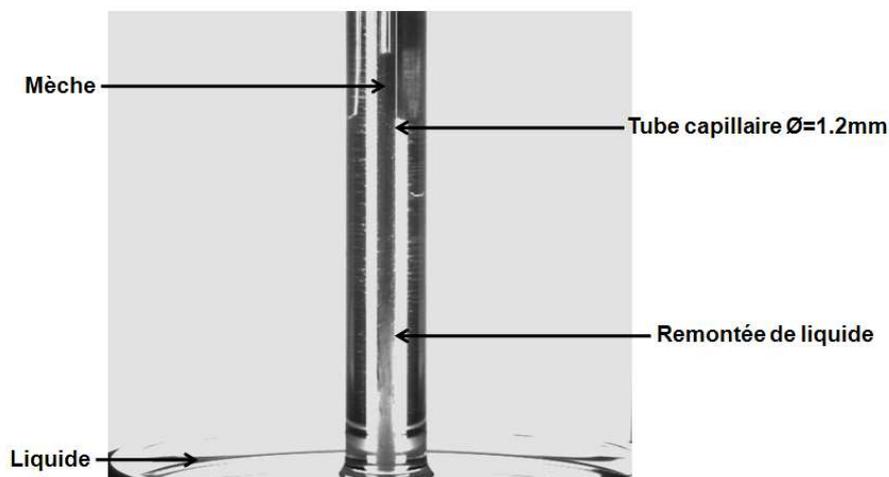


Fig. III-22 : Remontée capillaire dans une mèche

Des exemples de remontée capillaire en hauteur sont présentés Fig. III-23.

A l'aide des différentes remontées capillaires, la pente de $h^2 = f(t)$ et par identification avec l'éq. III-29, le rayon capillaire caractéristique est déduit. Ce rayon capillaire équivalent est fonction du taux volumique de fibres. Les taux de fibres plus importants induisent des remontées capillaires plus lentes qui se caractérisent par des rayons de pores équivalents plus petits (Fig. III-24). Cela aurait mérité des discussions complémentaires vis à vis des résultats de la thèse de Ben Abdelwahed (Ben Abdelwahed, 2011) où il est noté une différence qui peut s'expliquer par la suite avec des piégeages d'air.

Pour les mesures effectuées avec les huiles silicones, les rayons capillaires équivalents sont très proches de ceux déterminés par l'approche stéréologique. Comme l'indique la loi de Washburn (eq. III-29), plus le rayon capillaire est petit, plus la remontée est lente. Les rayons capillaires équivalents déterminés par des mesures à base d'huiles silicones sont très proches. Par contre, les remontées au n-heptane conduisent à des rayons capillaires différents d'un ordre de grandeur de ceux aux huiles silicones à taux volumique de fibres identique. Il est à remarquer que les remontées capillaires avec le n-heptane sont très rapides (jusqu'à environ 15mm/s).

Il est possible que des fractions de pores entre les fibres ne soient pas saturées. Les hauteurs déduites à partir des masses de remontée mesurées seraient faussées, comme cela a été constaté dans une étude précédente par Ben Abdelwahed (Ben Abdelwahed, 2011). Si nous comparons la quantité de liquide mesurée par le tensiomètre lorsque le liquide atteint la hauteur de la mèche et la quantité de liquide si elle était saturée, alors il n'y a pas concordance. Cette divergence peut donc bien s'expliquer qualitativement par l'insaturation de la mèche. La pente de remontée capillaire est alors sous-estimée, ce qui explique une valeur du rayon capillaire moins élevée.

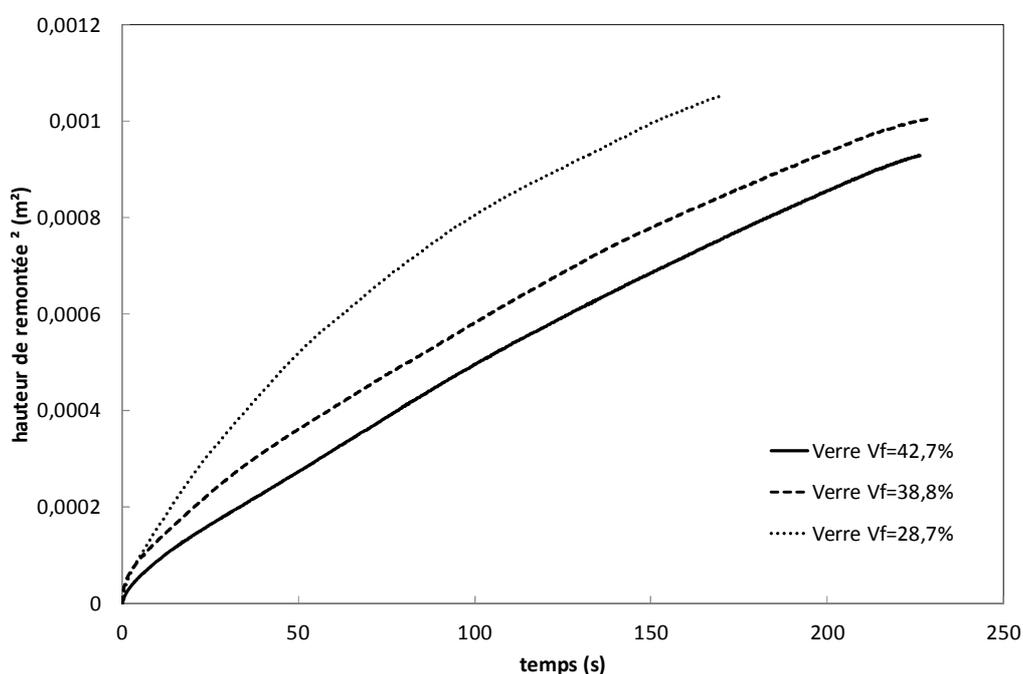


Fig. III-23 : Evolution de la hauteur de remontée capillaire sur une mèche de fibres de verre avec une huile silicone ($\gamma_{LV} = 20,9 \text{ mN/m}$; $\eta = 0,02 \text{ mPa.s}$)

Pour expliquer la différence de taille de pores due à l'utilisation de différents liquides, Kalogianni *et al.* (Kalogianni, et al., 2004) montrent que le rayon de pore mesuré par plusieurs liquides peut être légèrement différent d'un liquide à l'autre. Dans l'étude actuelle, les différents liquides appartiennent à des gammes de viscosité très différentes. Les effets visqueux peuvent être surpassés par d'autres effets. Fries et Dreyer (Fries, et al., 2008) montrent l'existence de différents régimes successifs dans une remontée capillaire : purement inertiel, visco-inertiel ainsi que visqueux (remontée de type Washburn) et enfin gravitationnel (équilibre de Jurin). L'heptane, étant très fluide, il se peut que les remontées du liquide soient

issues d'un régime inertiel, ce qui rendrait caduques les rayons capillaires déterminés. Les résines utilisées dans les matériaux composites sont plus proches des huiles silicones en terme de viscosité et nous devons tenir compte de ces éléments dans nos futures analyses.

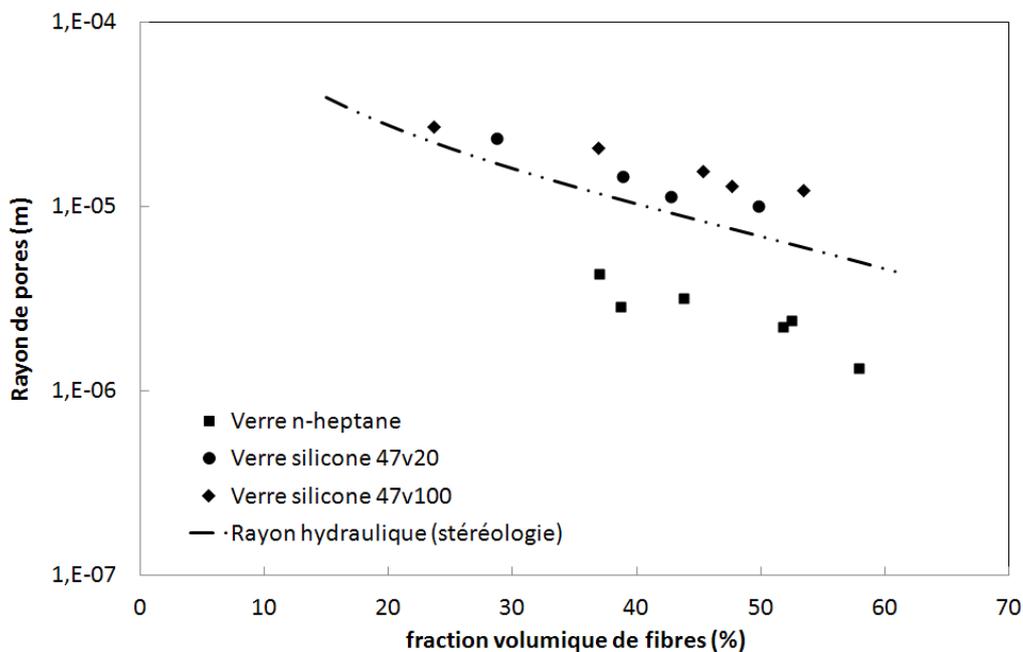


Fig. III-24 : Evolution du rayon de pore équivalent dans des mèches de verre à différents taux volumiques de fibres

III. B. 3. iii. Mesures et discussion pour les mèches de lin

Des expérimentations identiques ont été menées sur des mèches de fibres de lin issues du même pli unidirectionnel cousu que les fibres expérimentées lors du mouillage en statique. La méthodologie est identique à celle utilisée pour les mèches de verre : la pente de remontée capillaire à des temps très faibles est extraite, puis le rayon capillaire équivalent est extrapolé (Fig. III-25). Il est noté que dans ce cas, le rayon de fibre identifié par l'approche stéréologique est différent. Rappelons que le rayon des fibres de lin a été mesuré à 12 μ m (cf. paragraphe III. A. 5. i). Le même constat vaut pour les mèches de lin que pour celles en verre : les expérimentations au n-heptane donnent des rayons capillaires inférieurs. Le rayon capillaire est légèrement inférieur à celui déterminé par l'approche stéréologique dans le cas des mèches de lin, ce qui signifie que la pente de remontée capillaire est moins importante que

la prévision théorique. La différence essentielle entre les mèches de lin et de verre réside en la présence de sous-faisceaux dans les mèches de lin. Comme les fibres sont accolées les unes aux autres en sous-faisceaux, alors une partie de l'interface fibre/liquide n'est plus accessible. Cette perte d'interface diminue la pression capillaire ainsi que la pente de remontée dans la mèche de lin. Nous pouvons également noter que la dispersion des points est plus importante sur les mèches de lin que sur les mèches de verre (Fig. III-24 et Fig. III-25).

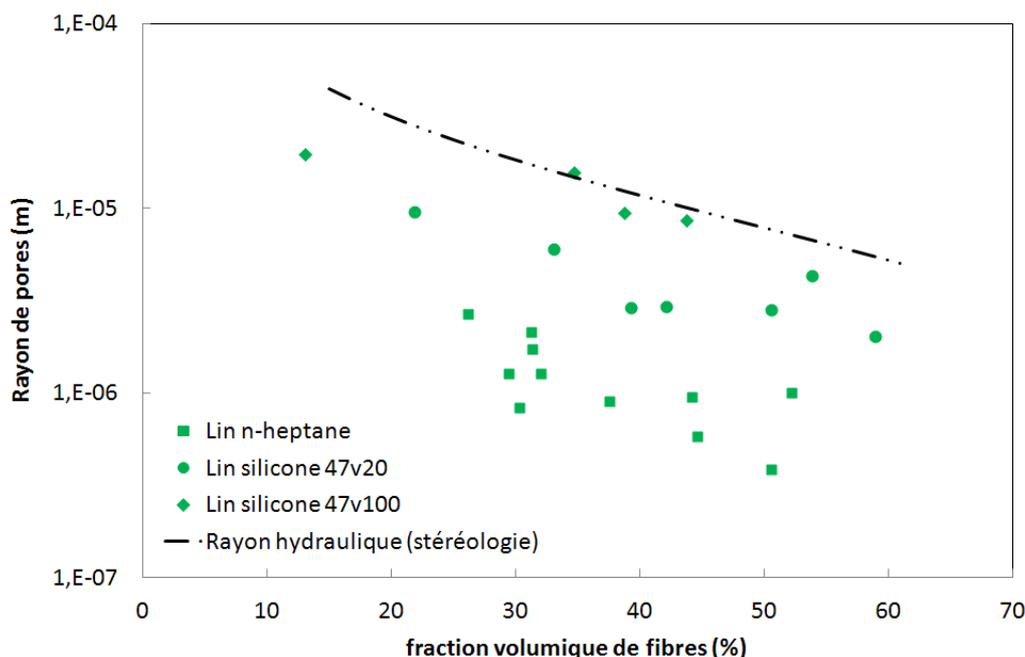


Fig. III-25 : Evolution du rayon de pore équivalent dans des mèches de lin à différents taux volumiques de fibres

III. C. Influence des traitements des fibres et choix des résines

Afin de prévoir l'étalement d'une goutte sur une fibre de lin, les données de la littérature sur les composantes polaire et dispersive de fibres naturelles ont été repertoriées en fonction de différentes natures de traitement : chimique, physique et enzymatique. Le regroupement de ces données est intéressant car les caractéristiques des fibres non traitées, montrent une dispersion très importante (Tab. III-15). La tension de surface totale varie de 24,9 à 62,5

mN/m tandis que la composante polaire de cette tension de surface varie de 2,7 à 35,9 mN/m. Afin de voir l'impact des différents traitements, il faudra toujours comparer le cas traité au cas non-traité correspondant aux mêmes auteurs. La loi d'Owens-Wendt permet donc de déterminer l'angle de contact en connaissant le couple solide/liquide. Pour cela, les informations pour des liquides modèles et des résines répertoriés dans la littérature mais aussi les mesures effectuées dans ce travail sur les liquides utilisés ont été rassemblées dans le Tab. III-16.

Les traitements de fibres modifient les composantes polaires et dispersives de la tension de surface des fibres. L'utilisation de différents traitements sera bien entendu un point d'optimisation sur le choix des matériaux afin d'obtenir une meilleure interface fibre/matrice. Le choix de la matrice ou une fonctionnalisation de celle-ci pourra également permettre d'améliorer l'interface. Par exemple que pour une surface comme le téflon pour laquelle il convient de prendre des précautions, les angles de contact sont très élevés (supérieurs à 90°) pour des liquides polaires, mais mouillants pour des liquides purement dispersifs. Nous pouvons aussi noter qu'il n'y a pas que le degré de polarité qui entre en compte, mais également la valeur des tensions de surface. En effet, les liquides qui présentent de faibles tensions de surface vont être généralement plus mouillants. La tension de surface du solide présente un effet inverse. Comme la loi d'Owens-Wendt le montre, plus cette tension de surface est élevée, meilleure est l'adhésion et donc la mouillabilité. Selon les résultats de Baley *et al.* (Baley, et al., 2006) et Cantero *et al.* (Cantero, et al., 2003), les traitements chimiques ne changent que très peu la partie dispersive de la tension de surface. Il s'en déduit que ces traitements auront peu d'impact sur le mouillage des résines telles que la résol ou alors le polypropylène +4% MAH qui présentent de très faibles composantes polaires. Par contre, ces traitements modifient les interactions acide-base à l'interface, et donc la part polaire de la tension de surface des fibres (Busnel, 2006). Cela aura pour effet de diminuer la mouillabilité sur ces fibres pour des liquides très polaires tel que l'eau ou encore des résines comme la greenpoxy 55.

Type de fibre	Désignation	γ_L	γ_L^p	γ_L^d	degré de polarité x_p	Méthode	Référence
		mJ/m ²	mJ/m ²	mJ/m ²	%		
Cellulose	Non traité	32,3	11	21,3	51,64%	Washburn	(Aranberri-Askargorta, et al., 2003)
Sisal	Non traité	24,9	6,1	18,8	24,50%	Angle de contact	(Rong, et al., 2002)
	alkalin	33,8	2,7	31,1	7,99%		
	acetylation	44,2	1,1	43,1	2,49%		
Coton	Non traité	53,7	13,8	39,9	25,70%	Angle de contact	(Liu, et al., 1994)
	Chaleur	32,3	12,8	19,5	39,63%		
	Chaleur/acetylation	36,5	12,1	24,4	33,15%		
Bois	Non traité	47	8,9	38,1	18,94%	Angle de contact	(Liu, et al., 1994)
	Chaleur	37,34	7,1	30,24	19,01%		
	Chaleur/acetylation	52	9	43	17,31%		
Jute	Non traité	29,5	8,8	20,7	29,83%	Angle de contact	(Park, et al., 2006)
	silane	28,6	9	19,6	31,47%		
	NaOH	36,4	12,3	24,1	33,79%		
Chanvre	Non traité	35,2	15,2	20	43,18%	Angle de contact	(Van de Velde, et al., 1999)
	silane	34,6	14,1	20,5	40,75%		
	NaOH	37,3	15,4	21,9	41,29%		
Lin	6.0 tex	25,5	10,8	14,7	42,35%	Angle de contact	(Van de Velde, et al., 1999)
	4.7 tex	36	2,7	33,3	7,50%		
	Lin/PP	33,2	1,1	32,1	3,31%		
	Lin/aramide	35,9	4,4	31,5	12,26%	Wasburn	(Aranberri-Askargorta, et al., 2003)
	ultrason	40	17,3	22,7	43,25%		
	dew-retted	30,5	17,6	12,9	57,70%		
	surfactant	31,6	11,4	20,2	36,08%		
	Alkalin-lavage	33,2	4	29,2	12,05%	Wilhelmy	(Cantero, et al., 2003)
	steam explosion	29,7	8,4	21,3	28,28%		
	Non traité	43	19,9	23,1	46,28%		
5%MA	46	14,7	31,3	31,96%			
10%MA	47	12,5	34,5	26,60%			
5%MAPP	33	2,3	30,7	6,97%			
10%MAPP	32	1,8	30,2	5,63%	Washburn	(Cantero, et al., 2003)	
2.5VTMO	40,1	3,3	36,8	8,23%			
Non traité	28,9	2	26,9	6,92%			
5%MA	31	4,3	26,7	13,87%			
10%MA	32,5	4	28,5	12,31%			
5%MAPP	28	2,2	25,8	7,86%			
10%MAPP	28	1,9	26,1	6,79%	Angle de contact	(Baley, et al., 2006)	
2.5VTMO	30	2,5	27,5	8,33%			
Non traité	62,5	35,9	26,6	57,44%			
NaOH	61,7	36	25,7	58,35%			
Lin	NaOH/acet anhy	60,1	36,8	23,3	61,23%	Angle de contact	(Baley, et al., 2006)
	Formic acid	50,3	22,1	28,2	43,94%		
Verre	Ensimage	47,6	21,9	27,5	46,01%	MKT	(Trana, et al., 2011)
Fibre de coco	Non traité	38,8	5,7	33,1	14,69%	Wilhelmy	
	Non traité	38,4	6,9	31,5	17,97%		
	Non traité	38,7	7,2	31,5	18,60%		

Tab. III-15 : Tensions de surface et leurs composantes pour des solides fibreux

Il est également possible d'adapter le choix de matrice afin de minimiser l'angle de contact à l'équilibre. Par exemple, la matrice polypropylène avec des ajouts d'acide maléique change totalement de composante polaire. Par contre, il y a plusieurs possibilités pour ajuster l'interface au niveau des interactions polaires, mais peu pour ce qui est des interactions dispersives.

Pour une fibre donnée, l'angle de contact peut donc être déterminé en fonction des composantes de tension de surface du liquide. Pour visualiser la différence entre deux fibres (une traitée et une non-traitée), les caractéristiques des fibres de Baley *et al.* (Baley, et al., 2006) ont été utilisées.

Polymère	γ_L^d	γ_L^p	γ_L	degré de polarité	référence
	mJ/m ²	mJ/m ²	mJ/m ²	%	
Nylon 6	30,78	5,63	25,15	18,29	(Pappas, et al., 2006)
PP	31,6	10,2	21,4	32,27	(Aranberri-Askargorta, et al., 2003)
PP +4%MAH	27,9	0,9	27	3,22	
PP +10%MAH	37,2	9,1	23,1	24,46	
phénolic	46,8	6,8	40	14,52	(Lee, et al., 2002)
Resol	42	0	42	0	(Manfredi, et al., 2006)
Resol +30% epoxy	41	3	38	7,31	
PCL	51,51	3,16	48,35	6,13	(Alvarez, et al., 2006)
PCL / starch	50,59	3,41	47,18	6,74	
Cellulose acetate	62,63	4,28	48,35	6,83	
Cellulose acetate/starch	52,03	4,54	47,49	8,72	
Greenpoxy 55	45,76	25,09	20,67	54,82	Présent travail
Huiles silicone 47v20	20,6	-	-	-	
Huiles silicone 47v100	20,9	0	20,9	0	
Huiles silicone 47v1000	21,1	0	21,1	0	

Tab. III-16 : Tensions de surface et leurs composantes pour les matrices polymères et les liquides modèles

Quelques résines sont intéressantes pour ce qui est de la fibre de lin non-traitée (Fig. III-26). Dans le cas d'une fibre de lin traitée (Fig. III-27) à l'acide formique, le mouillage est de moins bonne qualité pour des matrices comme la greenpoxy et la résine phénolique. Pour la matrice polypropylène avec 4% d'acide maléique, le mouillage sera par contre de meilleure qualité. Dans l'expression de la pression capillaire, plus la tension de surface du liquide est élevée plus la progression capillaire est importante. Ce point est approfondi dans le prochain chapitre. Inversement, pour des tensions de surface élevées, l'angle de contact est plus élevé

donc le mouillage, de moins bonne qualité. Il faut donc trouver le juste milieu pour optimiser ce paramètre.

L'aspect dynamique de l'écoulement doit être pris en compte dans la détermination de l'angle de contact. Pour cela, une variante de la loi de Tanner-De Gennes est utilisée en tenant compte de l'angle de contact à l'équilibre, et du paramètre de rugosité, ce qui permet d'identifier un angle de contact modifié (Fig. III-28 et Fig. III-29). Pour la fibre non-traitée, les résines les plus intéressantes sont alors les matrices greenpoxy, phénolique, polypropylène et polypropylène avec 10% d'acide maléique.

Dans ce cas, l'angle de contact dynamique subit également l'augmentation due aux forces visqueuses. Pour chacune des résines, il faut prendre en compte la viscosité qui, pour un même nombre capillaire, donne des vitesses d'écoulement différentes. Par exemple pour ce qui est de la greenpoxy 55, ce nombre capillaire correspond à une vitesse de 0,17 mm/s alors que pour le polilyte 31325-00 qui a été étudiée dans ce travail, cela correspond à une vitesse de 0,44 mm/s.

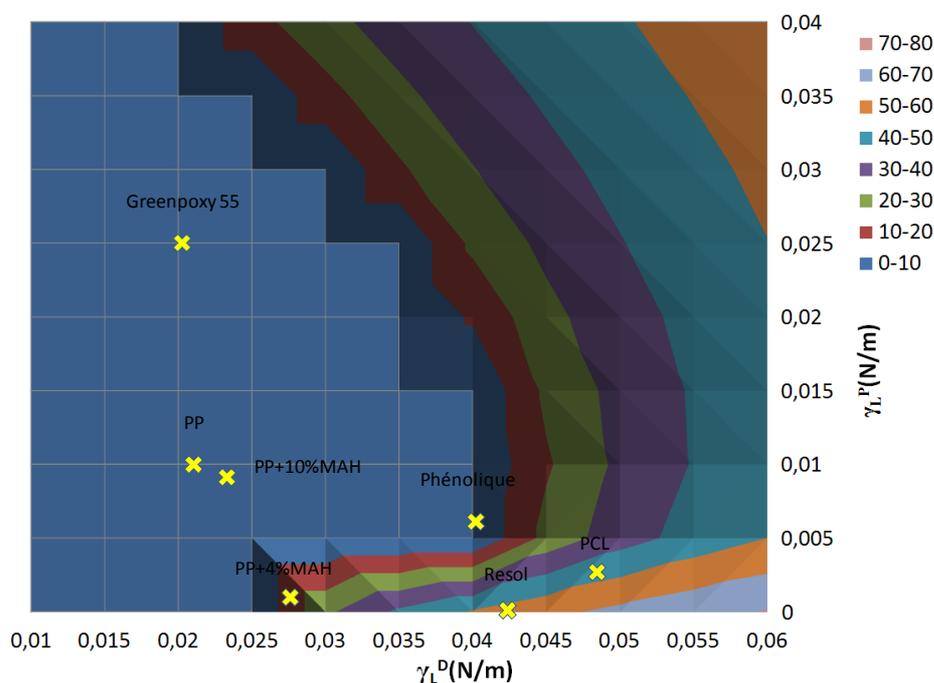


Fig. III-26 : Evolution de l'angle de contact à l'équilibre sur fibre de lin non-traitée en fonction des composantes de la tension de surface du liquide

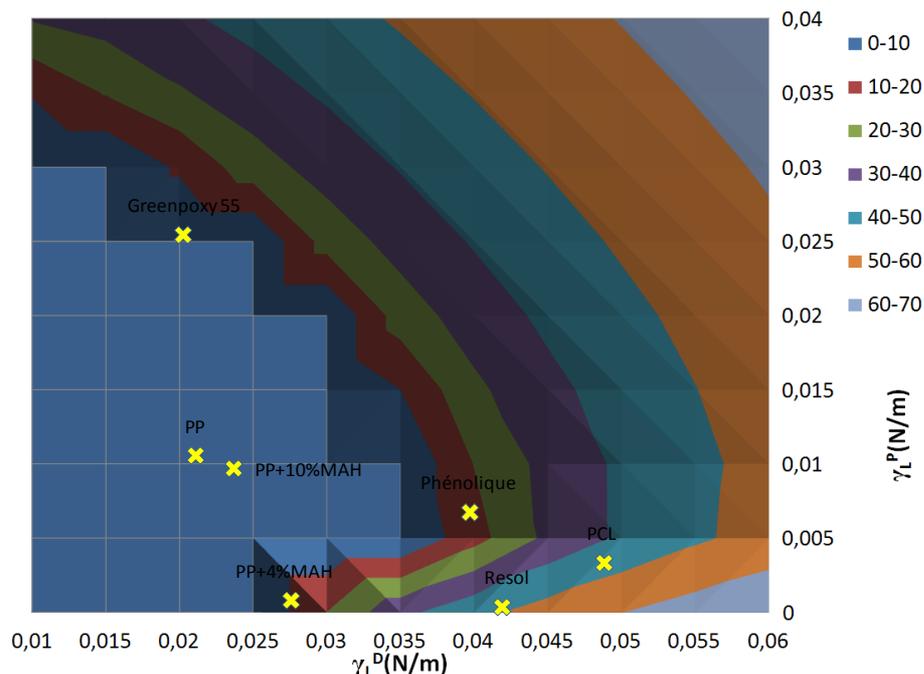


Fig. III-27 : Evolution de l'angle de contact à l'équilibre sur fibre de lin traitée à l'acide formique en fonction des composantes de la tension de surface du liquide

Lors de l'imprégnation d'une mèche, il est possible de déterminer le rayon capillaire équivalent d'une mèche, notamment pour les fibres de verre. Pour ce qui est du lin, nous avons constaté un biais non négligeable, certainement lié à la surface spécifique de la fibre comme nous pouvons le constater dans le sous-faisceau. Afin d'optimiser les effets capillaires dans les préformes de lin, il paraît donc nécessaire d'aller vers des préformes qui seront affinées et l'individualisation des fibres permettra donc de profiter de la totalité des interfaces fibre/matrice. Ce point est analysé dans le chapitre suivant afin d'étudier son impact sur la prédiction de la perméabilité et sur les mécanismes d'infiltration d'une résine dans un réseau fibreux dont l'architecture poreuse est constituée d'espaces micropores et macropores.

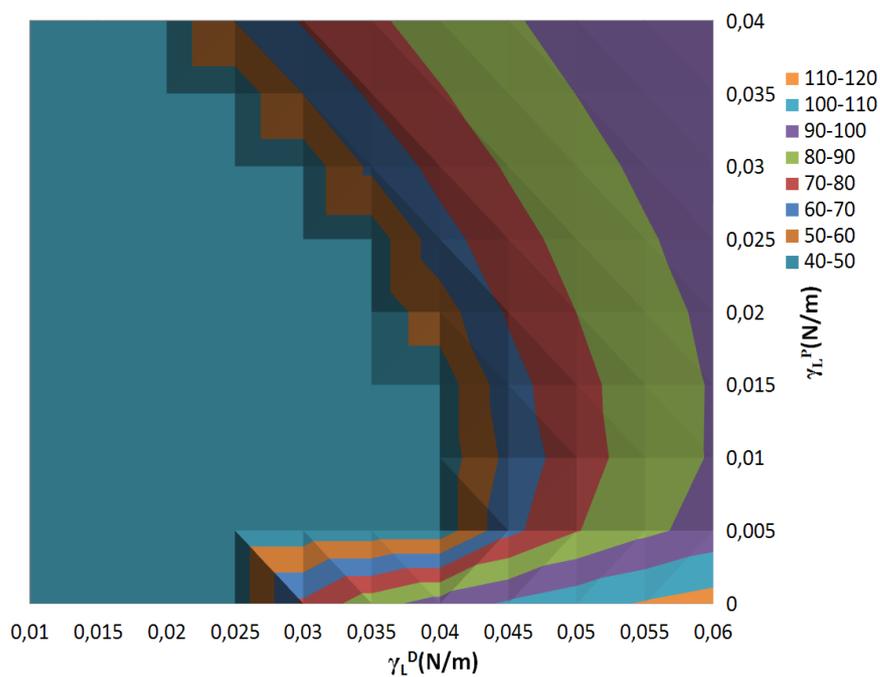


Fig. III-28 : Evolution de l'angle de contact dynamique ($Ca = 0,01$) sur fibre de lin non traitée en fonction des composantes de la tension de surface du liquide

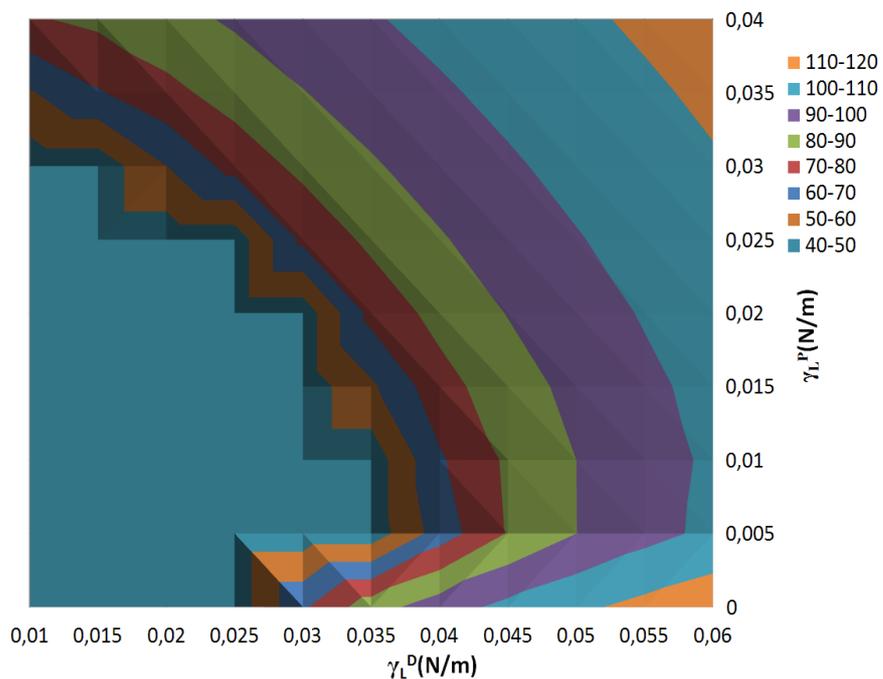


Fig. III-29 : Evolution de l'angle de contact dynamique ($Ca = 0,01$) sur fibre de lin traitée à l'acide formique en fonction des composantes de la tension de surface du liquide

III. D. Conclusion

Le but de ce chapitre était de déterminer les paramètres de mouillabilité jouant un rôle majeur pendant l'imprégnation d'une préforme fibreuse de lin. Dans un premier temps, le cas du mouillage en statique a été étudié. En connaissant les caractéristiques du liquide et du solide, il apparaît que le mouillage est favorisé lorsque les degrés de polarité des deux phases sont proches. Par contre, plus la tension de surface solide est importante et plus la tension de surface du liquide est faible, plus l'angle de contact sera faible jusqu'à tendre vers un mouillage total. Les autres paramètres tels que la rugosité et le diamètre de fibre ont été analysés, et les mesures révèlent bien que la fibre de lin a une rugosité beaucoup plus importante que celle du verre.

Des données sur les différents traitements possibles sur fibre ont été recensées afin de comprendre leur impact sur le mouillage de la fibre de lin. A l'aide de ces traitements, il est possible de diminuer la composante polaire de la tension de surface solide. Cela permet d'obtenir une meilleure interface pour des liquides ayant une tension de surface purement dispersive. D'autres types de traitement existent comme les traitements enzymatiques (Alix, 2009) ou les traitements plasma (Marais, et al., 2005). Afin de comprendre l'impact de ces traitements sur l'interface fibre/liquide, il serait souhaitable de réunir davantage de données.

Dans un second temps et afin de se rapprocher d'une infiltration dans un réseau fibreux, la mouillabilité dynamique des fibres de lin a été étudiée. Pour cette analyse, l'angle de contact dynamique a été quantifié sur des fibres de lin. L'évolution de cet angle de contact en fonction du nombre capillaire est différente pour les fibres de verre et de lin, essentiellement liée à la rugosité des fibres. Un modèle dérivé de la loi de Tanner-De Gennes permet d'expliquer cette évolution. Après cette analyse à l'échelle microscopique (fibre), l'imprégnation spontanée d'une mèche a été étudiée avec des fibres de verre et de lin. En appliquant les modèles validés du verre sur le lin, il a été constaté une perte de remontée capillaire, essentiellement due à la structure de la mèche. En effet, contrairement à la fibre de verre, le lin s'organise différemment au sein de la mèche : des fibres unitaires mais également des sous-faisceaux qui sont des ensembles de plusieurs fibres assemblées par les pectines. Lorsque les fibres sont associées les unes aux autres, il reste une partie résiduelle du périmètre de la fibre qui ne sera pas accessible. Or ce périmètre des fibres correspond à la surface d'interface liquide/solide

qui est une variable importante des effets capillaires. Des fibres plus divisées entraîneraient une perte moins importante des forces capillaires, mais ce point devra être confirmé au regard des mécanismes d'infiltration d'une résine dans une préforme fibreuse.

Afin de simplifier la notation de la tension de surface dans la suite de ce travail, γ sera utilisé en substitution de γ_{LV} .

Chapitre IV: Mécanismes d'infiltration des préformes à base de fibres de lin

IV. A. Introduction à l'infiltration des milieux fibreux

L'infiltration des préformes à base de fibres naturelles, et plus particulièrement les fibres de lin, représente un enjeu important car elle permet de déterminer les capacités des procédés LCM (RTM et Infusion) à proposer des modes de mise en œuvre de composites à matrice TD ou TP respectueux de l'environnement tout en privilégiant des solutions les moins énergivores possibles.

Dans ce chapitre, il s'agit de mieux appréhender les mécanismes d'infiltration dans des préformes à fibres de lin en comparaison des caractéristiques mesurées pour les préformes à fibres synthétiques telles que le carbone ou le verre. Il est reconnu que les caractéristiques géométriques des fibres de lin sont différentes (regroupées en faisceaux et sous-faisceaux, longueur limitée, section non-circulaire...) de celles des fibres synthétiques (Charlet, 2008) (Thuault, 2011). Les mèches et les plis formés à partir de fibres de lin sont également distincts de ceux des composites classiques. De plus, les paramètres d'écoulement dans les préformes sont fortement, mais pas exclusivement, liés à la structure de l'espace poral donc à l'ensemble des paramètres géométriques définissant la préforme (Lomov, et al., 2001) (Bréard, 2004).

Nous nous sommes donc intéressés à caractériser l'injectabilité de différentes préformes de lin. Devant la forte variabilité des architectures des préformes de lin, il nous a semblé judicieux d'effectuer des comparaisons avec des préformes à base de fibres de verre, et plus particulièrement sur un UD de verre sur lequel nous disposions d'un contrôle de l'architecture fibreuse basé sur les travaux de Bizet (Bizet, 2004). De plus, la comparaison lin/verre ayant été abordée dans le chapitre sur les effets capillaires aux échelles de la fibre et de la mèche, cela permet d'établir une analyse complète entre les différentes échelles d'imprégnation.

Et pour terminer cette analyse, nous proposons une discussion sur les différentes mesures effectuées en complément de certains travaux de la littérature afin d'établir les conditions d'injectabilité les plus favorables pour imprégner des préformes à base de fibres de lin : variantes de procédés LCM les plus adaptées, types de préformes... Nous espérons ainsi proposer quelques pistes d'amélioration sur l'architecture des préformes.

Avant de développer l'analyse sur l'infiltration des préformes, il est nécessaire de rappeler les principaux mécanismes physiques pilotant les écoulements dans les préformes fibreuses.

Comme nous l'avons déjà précisé au chapitre I, avec l'emploi d'une mise en œuvre type LCM, la préforme est pré-disposée et comprimée dans une cavité afin d'imposer l'épaisseur souhaitée du matériau et par conséquent la fraction volumique de fibres. Lors de la phase d'injection, la résine s'écoule dans les pores de la préforme sous l'effet d'une différence de pression entre les points d'injection et l'évent. La porosité globale de la préforme sèche est ainsi définie par la fraction volumique de vides dans la préforme, c'est à dire le pourcentage du volume total des vides ouverts du milieu fibreux au volume apparent de l'échantillon. Nous pouvons distinguer deux types de porosité (fermée, ouverte), ce qui conditionnera les propriétés d'absorption et de perméabilité du milieu considéré. Le taux volumique de fibres, qui est le complément à l'unité de la fraction volumique de vides, est également utilisé pour définir l'espace poral.

Lors d'un écoulement dans un milieu poreux, comme c'est le cas lors de l'injection d'une résine dans une préforme fibreuse, nous utilisons couramment la loi de Darcy (Darcy, 1856) pour décrire la relation entre débit d'écoulement et gradient de pression. La perméabilité, ou conductivité hydraulique du milieu poreux, représente la facilité avec laquelle un fluide s'écoule à travers ce milieu sous l'effet d'un gradient de pression. Cette grandeur se rapporte au milieu poreux indépendamment des caractéristiques du fluide : il s'agit bien d'une grandeur intrinsèque. D'une façon plus générale la loi de Darcy peut s'écrire (éq. IV-1):

$$\bar{q} = -\frac{\bar{K}}{\eta} \nabla P \quad \text{éq. IV-1}$$

où K est le tenseur de perméabilité (éq. IV-2), (gradient) P la différence de pression, q la vitesse moyenne de filtration, η la viscosité du fluide.

Dans un milieu anisotrope, comme c'est souvent le cas pour les préformes employées, la perméabilité ne sera pas la même dans les différentes directions de l'espace. Cette perméabilité est donc définie par un tenseur suivant les 3 directions x , y et z .

$$\bar{K} = \begin{bmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{xy} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{xz} & K_{yz} & K_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{éq. IV-2}$$

Pour l'ensemble de nos mesures de perméabilité, nous considérons par la suite uniquement la composante planaire K_{xx} , notée K lorsque et étudiée en écoulement unidimensionnel.

Comme toute loi régissant un phénomène physique, la loi de Darcy est limitée par des bornes d'application définies notamment par Bear (Bear, 1972). La limite haute est donnée par le nombre de Reynolds (éq. IV-3). La validité de la loi de Darcy est correcte jusqu'à un nombre de Reynolds compris entre 1 et 10 car dans ce domaine le régime est transitoire. Au-delà de 100, l'écoulement est considéré turbulent. Et inférieur à 1, l'écoulement est purement laminaire. C'est dans ce cas et uniquement dans ce cas, que la loi de Darcy peut s'appliquer.

$$Re = \frac{\rho q L}{\eta} \quad \text{éq. IV-3}$$

Dans notre cas, pour des applications d'écoulement en milieux fibreux, le nombre de Reynolds maximum est de l'ordre de 10^{-2} . Ce nombre est obtenu pour un écoulement à pression constante (vitesse de l'ordre de 0,02 m/s en début d'injection) avec une huile silicone ($\rho = 965 \text{ kg/m}^3$; $\eta = 0,1 \text{ Pa.s}$) et des canaux d'écoulement macropores de $133\mu\text{m}$ (cf. libre parcours moyen défini au paragraphe IV. C. 2).

De plus, cette loi de Darcy est valide en régime permanent et en milieu saturé. Cependant, elle reste applicable en milieu insaturé sous certaines conditions, notamment en considérant les écoulements comme quasi-stationnaires.

Dans la littérature récente, le concept de la perméabilité a été revu afin de tenir compte d'une part de la notion de saturation et d'autre part de la variabilité géométrique de l'espace poral. L'objectif visé est de proposer des données plus précises pour les simulations numériques et de définir des modèles prédictifs afin de contrôler la santé-matière des pièces élaborées par procédés LCM (Bréard, 2004) (Gourichon, et al., 2006).

La notion de saturation permet de décrire l'imprégnation progressive d'une préforme fibreuse. En effet, la perméabilité jouant un rôle primordial dans le processus d'infiltration, elle doit tenir compte de la saturation, d'où la nécessité de décrire précisément les deux types de perméabilité : la perméabilité insaturée (K_{insat}) et la perméabilité saturée (K_{sat}). La différence entre ces deux valeurs peut perturber significativement l'analyse de l'écoulement d'une résine lors du remplissage d'un moule. En considérant la perméabilité comme une fonction de la saturation, la valeur de ce paramètre principal peut être ajustée automatiquement au voisinage du front (perméabilité insaturée) et dans le domaine saturé (perméabilité saturée). Dans la littérature, et cela depuis environ 20 ans, des résultats

contradictoires sur les mesures de perméabilité, ainsi que de la compressibilité, ont été donnés (Spaid, et al., 1998) (Bréard, et al., 1999) (Comas-Cardona, et al., 2007) (Arbter, et al., 2011). En fait, non seulement les données sont obtenues avec des méthodes pas toujours reproductibles, mais quelques questions demeurent ouvertes concernant la différence entre saturé et insaturé. Ces considérations ont donc motivé des études sur les interactions micro-macro se produisant dans les préformes fibreuses. Malgré l'intérêt de ces discussions, les résultats sont principalement basés sur des évaluations qualitatives et n'apportent pas toujours de nouvelles informations pouvant être employée dans des simulations numériques. En fait, les anomalies expérimentales observées peuvent être expliquées facilement si deux phénomènes sont pris en considération simultanément : (1) la saturation du milieu fibreux, et (2) les déformations dans le renfort sous l'effet de la pression de la résine avec une incidence sur la variabilité géométrique de l'espace poral. Une récente synthèse en a été faite dans une comparaison internationale de mesures de perméabilités (Arbter, et al., 2011). Une analyse de la perméabilité des renforts à base de fibres de lin doit donc tenir compte de ces différents effets.

Nous pourrions ainsi définir d'une part une perméabilité relative dépendant des effets de saturation, soit une prise en compte du régime transitoire, et d'autre part une perméabilité géométrique dépendant exclusivement des caractéristiques géométriques du milieu fibreux.

Pour la suite de notre étude, nous définirons les quatre grandeurs de perméabilité suivantes :

- *perméabilité géométrique* (notée K_{geo}) suivant les travaux de Bizet (Bizet, 2004), et des mesures de l'espace poral obtenues par Tomographie X ou Coupes sériées;
- *perméabilité saturée* (K_{sat_D}) suivant une formulation de Darcy (Bréard, 1997), et des mesures en régime permanent.
- *perméabilité insaturée* (K_{insat_D}) suivant une formulation de Darcy (Bréard, 1997), et des mesures en régime transitoire.
- *perméabilité insaturée* (K_{insat_D-Pc}) suivant une formulation de Darcy avec prise en compte de la pression capillaire (Amico, et al., 2001) (Verrey, et al., 2006) et des mesures en régime transitoire.

En perspective de ces travaux, nous discuterons de l'apport d'une identification de la perméabilité relative par des mesures en régime transitoire, suivant les travaux de Bréard (Bréard, 2004), et des études complémentaires développées dans la thèse de Guéroult (Guéroult, 2012).

IV. B. Présentation des renforts

Plusieurs préformes de lin, avec différents types d'assemblages et d'architectures, sont utilisés pour cette étude. Pour chacune de ces préformes, un renfort similaire à base de fibres de verre est utilisé comme référence, pour proposer une analyse comparative sur les valeurs de perméabilité.

IV. B. 1. Renforts unidirectionnels

Ces préformes sont élaborées afin que toutes les fibres soient orientées dans la même direction exception faite des fils de couture ou des fils permettant le tissage.

IV. B. 1. i. Quasi-unidirectionnel tissé de fibres de lin (UD Tissé Lin)

Pour cette préforme, des mèches de lin de 1000 tex sont placées parallèlement et assemblées par un fil de tissage en lin. Ces fils de tissage sont placés perpendiculairement à la mèche et selon un pas de 7 mm. La masse surfacique de ce tissu est de 400g/m². Comme cela peut être constaté sur la Fig. IV-1, toutes les fibres sont orientées selon l'axe horizontal et le tissage des mèches entraîne un embuvage. Cet embuvage correspond à une ondulation des mèches liée à leur mise en forme.

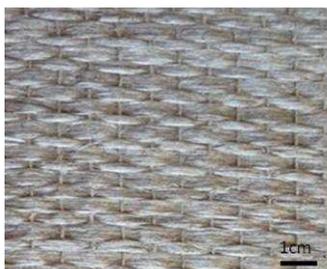


Fig. IV-1 : Quasi-unidirectionnel tissé de fibres de lin (UD Tissé Lin)

IV. B. 1. ii. Quasi-unidirectionnel cousu de fibres de lin (UD Cousu Lin)

Ce pli est composé d'une épaisseur de fibres de lin orientée selon une direction et cousue perpendiculairement par un fil en coton. Ce tissu n'est donc pas composé de mèches, mais cette couture induit l'existence d'espaces macropores dans la structure du pli. La masse surfacique de ce tissu est de 250g/m². La densité de coutures est d'environ 2,6 coutures/cm².

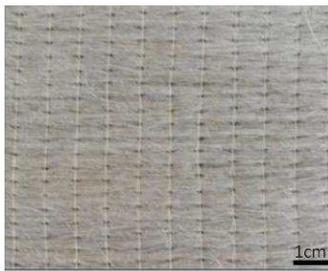


Fig. IV-2 : Quasi-unidirectionnel cousu de fibres de lin (UD Cousu Lin)

IV. B. 1. iii. Mèches de lin déposées manuellement (UD Main Lin)

Afin de voir l'effet de la mise en forme d'un pli, des essais ont été réalisés sur des mèches de ruban de lin (Fig. IV-3) déposées manuellement. Ces préformes faites à base de rubans ne sont donc pas structurées par un fil de tissage ou de couture. Il est important de préciser que ce mode opératoire entraîne une forte variabilité sur l'architecture de la préforme. Deux mèches de tex différents ont été utilisées pour cette étude.



Fig. IV-3 : Mèches de lin déposées manuellement (UD Main Lin)

IV. B. 1. iv. Quasi-unidirectionnel cousu de fibres de verre (UD Cousu Verre)

Une préforme de fibres de verre est donc utilisée comme référence et elle est constituée de mèches de verre de 1200 tex, chacune contenant environ 2000 fibres. Ces mèches sont cousues perpendiculairement par un fil de nylon (Fig. IV-4). La masse surfacique du renfort est de 646g/m² et la densité de couture est de 4,9 coutures/cm². L'architecture de cette préforme se rapproche tout particulièrement de celle de la préforme cousue unidirectionnelle de lin (Fig. IV-2).

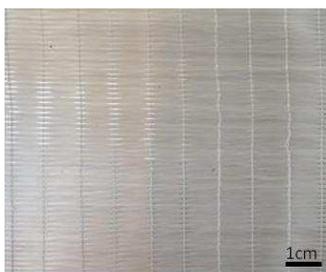


Fig. IV-4 : Quasi-unidirectionnel cousu de fibres de verre (UD Cousu Verre)

IV. B. 2. Renforts bidirectionnels

IV. B. 2. i. Bidirectionnel cousu de fibres de lin (BD Cousu Lin)

Ce bidirectionnel est constitué de deux épaisseurs de fibres orientées selon une seule direction et superposées perpendiculairement l'une à l'autre, puis cousues par un fil de coton placé à 45° du sens des fibres (Fig. IV-5). La masse surfacique de ce pli est de 500g/m². Comme pour l'unidirectionnel de lin, ce pli n'est pas constitué de mèches.

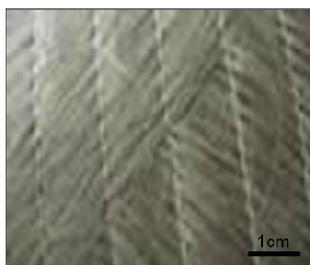


Fig. IV-5 : Bidirectionnel cousu de fibres de lin (BD Cousu Lin)

IV. B. 2. ii. Bidirectionnel cousu de fibres de verre (BD Cousu Verre)

Comme pour le cas des unidirectionnels, une préforme en verre équivalente (Fig. IV-6) au bidirectionnel de lin est analysée afin d'avoir une référence pour les valeurs de perméabilité. La masse surfacique ainsi que la densité de coutures sont identiques à la préforme en lin.

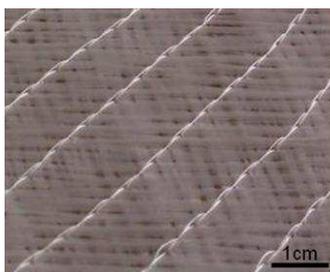


Fig. IV-6 : Bidirectionnel cousu de fibres de verre (BD Cousu Verre)

IV. C. Mésostructure de l'espace poral et perméabilité géométrique

IV. C. 1. Analyse de la mésostructure

Dans les préformes fibreuses destinées à la mise en œuvre des composites, deux échelles de pores se distinguent en général. Cette distribution de taille de pores est directement reliée à l'architecture des préformes : les fibres sont communément agencées en mèches et celles-ci sont assemblées (cousues, tissées ou tressées) pour confectionner la préforme (paragraphe I. B. 3). Les micropores sont donc des espaces de vide à l'intérieur de la mèche qui sont généralement de l'ordre de la taille d'une fibre (nommés également espace intramèches). Les macropores sont des espaces de vide entre les mèches dont la taille est de l'ordre de l'élément constitutif du renfort, c'est à dire de la mèche. Cette répartition en deux familles de pores est directement observable sur des coupes de matériaux composites (Fig. IV-7).

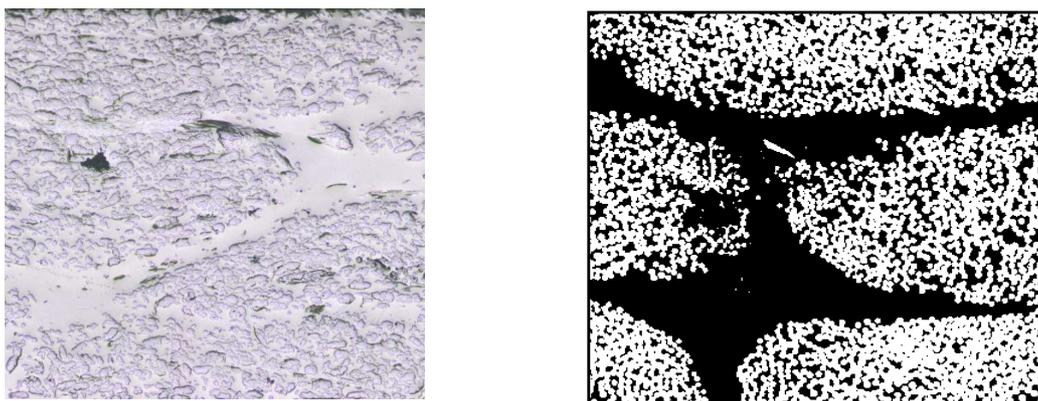


Fig. IV-7 : Double échelle de pores : a) UD Cousu Lin, b) UD Cousu Verre (Bizet, 2004)

L'unidirectionnel de verre que nous pouvons observer sur la Figure (Fig. IV-7) a été étudié par Bizet (Bizet, 2004). A l'aide d'une succession de coupes 2D, une reconstitution 3D de la mésostructure des macropores de l'UD Cousu Verre a été effectuée (Fig. IV-8). Cette étude a mis en évidence que la proportion de micropores et de macropores varie en fonction du taux volumique de fibres. Par exemple, pour un taux volumique de fibres global de 55%, la fraction surfacique de micropores est d'environ 35% de la porosité totale alors que pour un taux volumique de fibres de 45%, la fraction surfacique de micropores est de 40%.

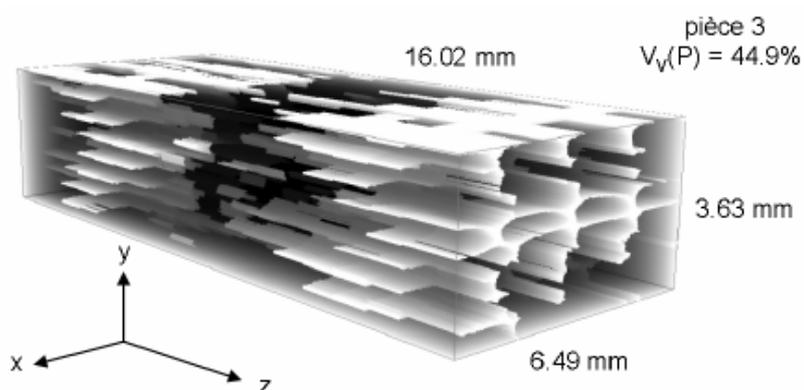


Fig. IV-8 : Visualisation des macropores pour un échantillon UD Cousu Verre à $V_f = 44,9\%$ (Bizet, 2004)

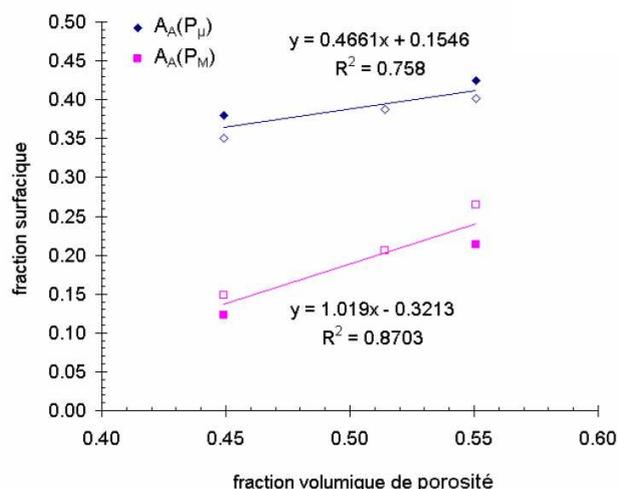


Fig. IV-9 : Variation de l'espace poral pour l'UD Cousu Verre (Bizet, 2004)

Afin de proposer une description identique de la mésostructure d'une préforme de lin, la même analyse est initiée pour deux types d'unidirectionnels de lin : l'unidirectionnel de lin tissé (UD Tissé Lin) et l'unidirectionnel de lin cousu (UD Cousu Lin).

Des plaques sont réalisées pour un taux volumique de fibres de lin de 35% d'une part, en lin tissé (UD Tissé Lin)/résine polyester Norsodyne S2010V par procédé infusion LRI (dépression de 900 mBar) (Fig. IV-10) et d'autre part, en lin cousu (UD Cousu Lin) /résine vinylester par procédé RTMlight (dépression de 500 mBar).



Fig. IV-10 : Exemple de mise en œuvre de plaques par procédé d'infusion LRI

A partir d'échantillons extraits de ces plaques, des images par Tomographie aux rayons X sont effectuées au CRT Analyses et Surface de Louviers sur un MicroTomoX (SkyScan). A partir des différentes images obtenues, une reconstitution tridimensionnelle est effectuée pour obtenir des mésostructures dont une coupe est présentée en Fig. IV-11.

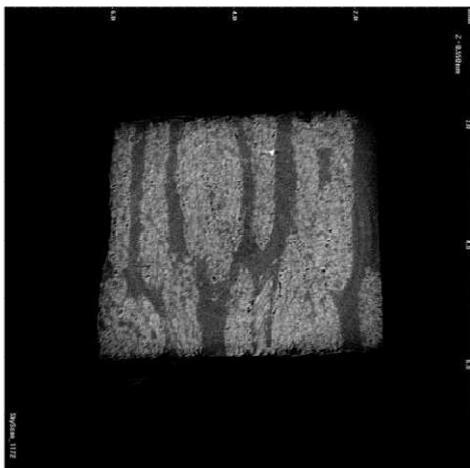


Fig. IV-11 : Coupe reconstituée en Tomographie des rayons X d'un échantillon d'UD Tissé Lin

L'étape suivante consiste à effectuer un traitement d'image des différentes coupes pour extraire les macropores et permettre ainsi de visualiser la mésostructure tridimensionnelle des macropores. Pour l'échantillon de l'UD Tissé Lin, l'image 3D obtenue est représentée selon une perspective sur la Fig. IV-12 tandis que, pour l'échantillon de l'UD Cousu Lin, les premières analyses des clichés de TomoX donnent un contraste insuffisant (Fig. IV-13).



Fig. IV-12 : Reconstruction 3D des pores de l'échantillon UD Tissé Lin

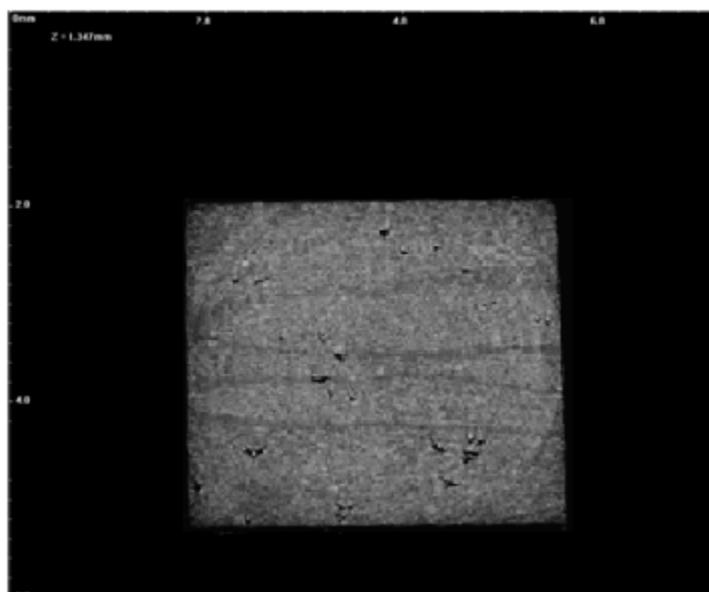


Fig. IV-13 : Reconstitution d'une coupe d'un échantillon UD Couse Lin

Afin de préciser davantage la structure de l'espace poral, l'analyse est poursuivie suivant une méthode de coupes sériées telle que décrite par Bizet (Bizet, 2004). L'échantillon est enrobé dans une résine acrylique puis poli à l'aide d'une polisseuse automatisée (AbraPol-10 de chez Struers). L'échantillon est placé de façon à obtenir les fibres perpendiculairement au plan de polissage (Fig. IV-14). Cette coupe permet dans un premier temps d'extraire les macropores sur une image bidimensionnelle puis en renouvelant l'opération, des images 2D de plusieurs coupes du même échantillon sont obtenues. Les coupes sont espacées d'environ 500 μm les unes des autres.

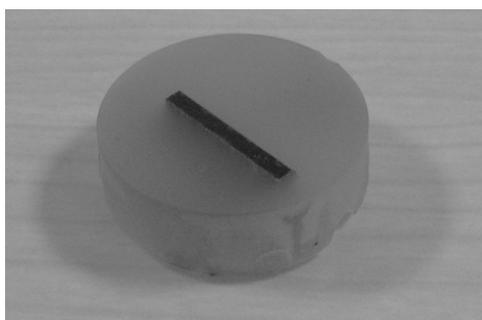


Fig. IV-14 : Echantillon de l'UD Couse Lin/vinylester

L'acquisition des images des coupes est réalisée avec un microscope (BX51 de chez Olympus) équipé d'une camera à 3,2 mégapixels. Chaque coupe est constituée d'un assemblage de onze images réalisé grâce à un programme Aphelion (Fig. IV-15).

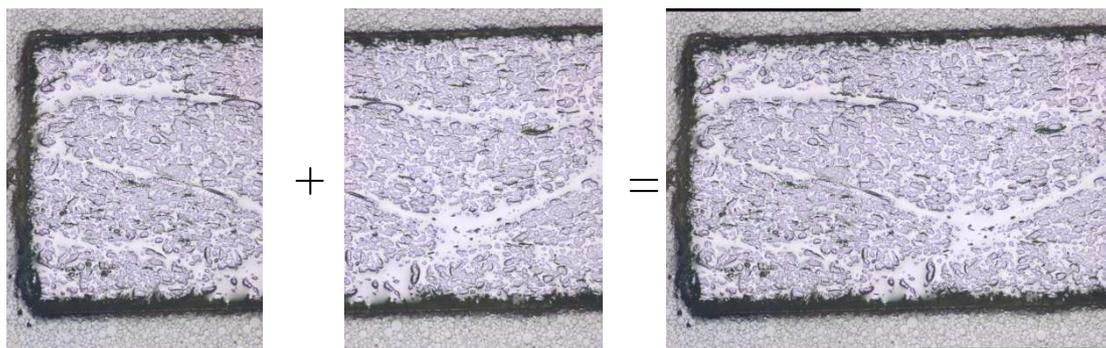


Fig. IV-15 : Assemblage de deux images consécutives d'une coupe

Une extraction des macropores de chaque coupe est alors réalisée par un nouveau programme Aphelion effectuant :

- une étape de binarisation (Fig. IV-16),
- une série de plusieurs opérations d'ouverture-fermeture permettant d'extraire les macropores,
- une opération de filtrage pour éliminer les micropores résiduels.

Une fois toutes ces opérations effectuées, les macropores d'une coupe sont représentés comme sur la Fig. IV-17.

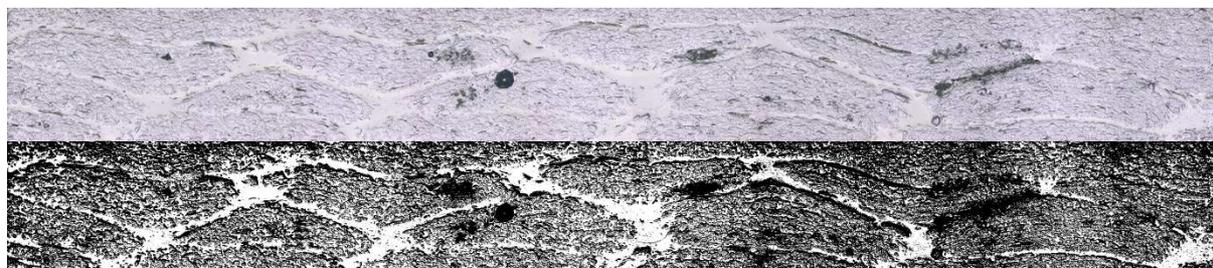


Fig. IV-16 : Binarisation d'une coupe du composite UD Cousu Lin/résine vinylester



Fig. IV-17 : Image finale des macropores obtenue par extraction de la Fig. IV-16

Sur la base de ces coupes, nous pouvons reconstruire une image tridimensionnelle (Fig. IV-18) des macropores de l'échantillon. Pour cela, les différentes coupes sont repositionnées dans l'espace et extrudées entre deux. La résolution des coupes est réduite à 1378x152pixels pour donner une image tridimensionnelle de taille raisonnable. Les images de coupe sont extrudées pour qu'elles correspondent à la distance entre deux plans (environ 34 pixels).

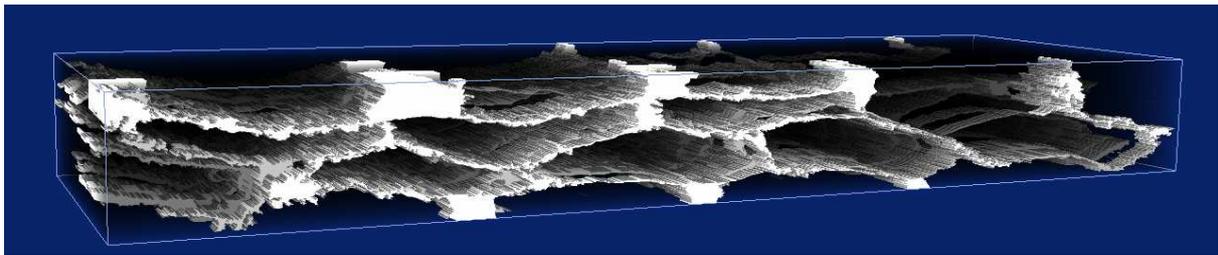


Fig. IV-18 : Reconstitution tridimensionnelle de l'échantillon d'UD Cousu Lin

Grâce aux extractions de macropores sur ces deux échantillons, la fraction volumique de macropores peut maintenant être quantifiée. Pour le lin unidirectionnel cousu, nous obtenons une fraction volumique de macropores de 11,2%. Le taux de porosité total est de 65,0% qui se répartit entre macropores à 17,0% et micropores à 83,0%.

Pour l'échantillon de lin unidirectionnel tissé, la fraction volumique de macropores est de 26,3%. La porosité globale se répartit entre 39,9% de macropores et 60,1% de micropores. Pour cet échantillon, l'espace poral contient davantage de volumes macropores, comparé au lin unidirectionnel cousu et à la même fraction volumique de fibres. D'ores et déjà, il faut s'attendre à obtenir des différences lors de l'analyse de l'infiltration de ces préformes.

IV. C. 2. Description morphologique de l'espace poral

La caractérisation géométrique des pores peut aller au-delà de la fraction volumique de pores, de micropores et de macropores. Par exemple, sur l'échantillon représenté sur la Fig. IV-18 montre une variation de fraction surfacique de macropores sur la profondeur de l'échantillon (Fig. IV-19), qui peut notamment s'expliquer par la présence des coutures. En effet, la couture est un maintien qui n'est pas continu sur la longueur de l'échantillon. L'évolution du taux surfacique de macropores semble suivre une période qui est de l'ordre de la distance entre deux coutures. A proximité de la couture, une part plus importante de macropores est

observée sur l'image tandis que, pour une coupe éloignée des fils de couture, la répartition est plus homogène avec une quantité de micropores plus importante. Cette périodicité a déjà été observée pour les plis de verre (Bizet, 2004).

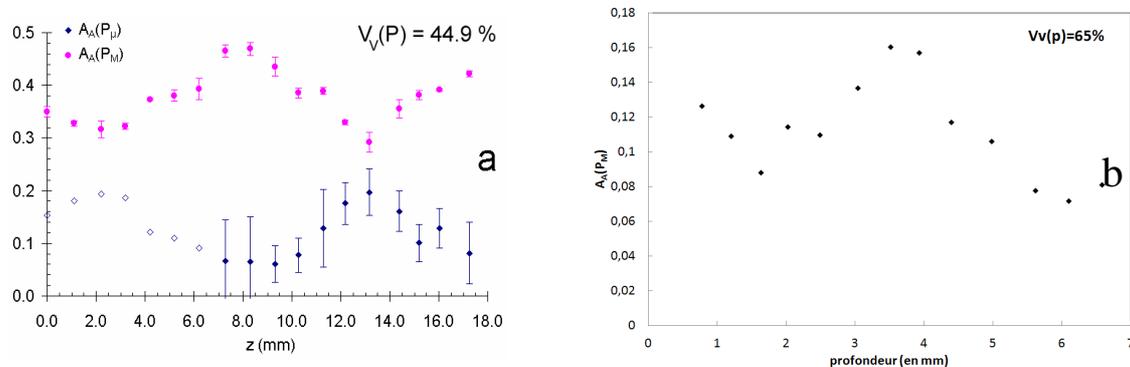


Fig. IV-19 : Evolution du taux surfacique de macropores $A_A(P_M)$ suivant la profondeur de coupe dans les échantillons UD Cousu Verre (Bizet, 2004) (a) et UD Cousu Lin (b)

Toujours pour analyser la morphologie des macropores, il est intéressant de quantifier le libre parcours moyen dans les coupes transversales de l'UD Cousu Lin (perpendiculairement au sens d'écoulement) comme cela a été proposé par L. Bizet (Bizet, 2004) et appliqué à l'UD Cousu Verre (Fig. IV-20).

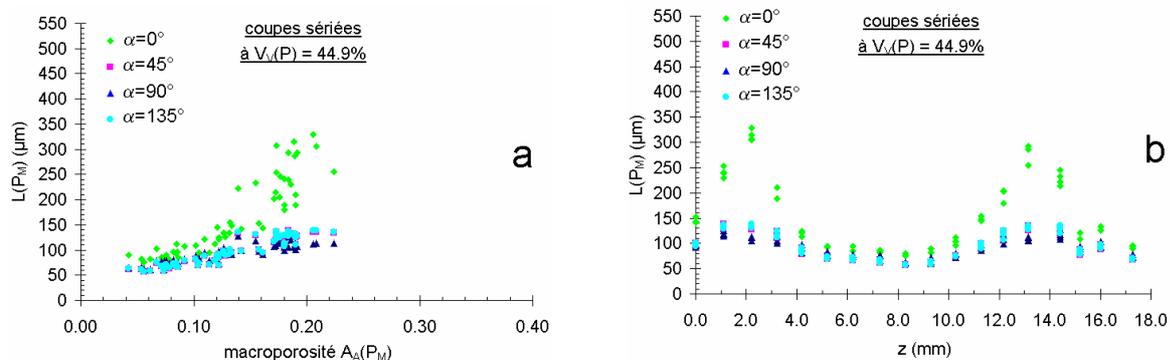


Fig. IV-20 : Libre parcours moyen pour les images d'un échantillon UD Cousu Verre à $A_A(P) = 44,9\%$ en fonction de la macroporosité (a) et en fonction de la profondeur z (b) (Bizet, 2004)

Dans le cas de l'UD Cousu Verre, le libre parcours moyen dans les macropores évolue davantage pour une macroporosité élevée. A contrario pour de forts taux volumiques de fibres, cette tendance disparaît et le libre parcours moyen tend vers une valeur minimale. Contrairement aux libres parcours moyens dans les macropores, celui des micropores ne

présentent pas d'orientation préférentielle. Lorsque le taux volumique de fibres augmente, le libre parcours moyen, que ce soit dans les micropores ou les macropores, diminue car celui-ci est une fonction qui représente la taille de pores dans la préforme.

Dans ce travail de thèse, les libres parcours moyens des macropores en fonction de l'orientation sur les coupes de l'image 3D de l'UD Cousu Lin ont été déterminés. Les effets d'anisotropie sont ainsi révélés par la moyenne des libres parcours moyens des macropores $\overline{L(P_M)}$ en fonction de l'orientation (Tab. IV-1).

en μm	$\alpha=0^\circ$	$\alpha=45^\circ$	$\alpha=90^\circ$	$\alpha=135^\circ$	Moyenne
$\overline{L(P_M)}$	197,5	129,0	103,6	134,1	141,1

Tab. IV-1 : Moyenne des libres parcours moyens des macropores pour l'UD Cousu de Lin

Ces résultats montrent une tendance identique à celle observée par Bizet (Bizet, 2004).

IV. C. 3. Perméabilité géométrique

Si les grandeurs géométriques de la porosité sont identifiées, alors il devient intéressant de relier ces caractéristiques à la perméabilité du milieu K par l'intermédiaire de l'équation classique de Kozeny-Carman (Bear, 1972) :

$$K = C_0 \frac{V_V(P)^3}{S_V(P)^2} \quad \text{éq. IV-4}$$

où C_0 est la constante de Kozeny-Carman, $S_V(P)$ la fraction spécifique d'interface pore/solide (par unité de volume de matériau), et $V_V(P)$ la fraction volumique de porosité

Dans la relation de Kozeny-Carman, la surface d'interface spécifique entre les pores et le solide peut être remplacée par le libre parcours moyen dans la phase poreuse à l'aide d'une loi stéréologique générale (De Hoff, et al., 1968) reliant ces deux paramètres :

$$\overline{L(P)} = 4 \frac{V_V(P)}{S_V(P)} \quad \text{éq. IV-5}$$

La perméabilité définie par Kozeny-Carman peut donc être réécrite pour un milieu fibreux sous la forme (Bizet, 2004):

$$K = \frac{C_0 \overline{L(P)}^2 V_V(P)}{16} \quad \text{éq. IV-6}$$

A l'aide de l'interprétation du libre parcours moyen donnée précédemment, la perméabilité longitudinale peut s'écrire sous la forme (Bizet, 2004) :

$$K = \frac{\pi^2 C_0}{64} r_f^2 \frac{(A_A(P))^3}{(1 - A_A(P))^2} \quad \text{éq. IV-7}$$

avec r_f le rayon de fibre dans le cas d'une préforme unidirectionnelle.

Le libre parcours moyen remplace d'une certaine manière le rayon hydraulique moyen utilisé dans d'autres formulations et dont la justification est toujours un sujet de discussion. Nous pouvons également effectuer une comparaison avec le modèle de Gebart (Gebart, 1992) appliqué aux préformes UD qui donnent:

$$K = \frac{8}{c} r_f^2 \frac{(A_A(P))^3}{(1 - A_A(P))^2} \quad \text{éq. IV-8}$$

avec c le facteur de forme égal à 53 pour un arrangement triangulaire et 57 pour un arrangement carré, soit respectivement une constante C_0 équivalente à 0,979 et 0,910 avec l'expression $\frac{\pi^2}{64} C_0 = 0,154 C_0$ dans l'éq. IV-7.

Kozeny et Carman ont étudié ce problème pour des milieux poreux avec différents tubes capillaires et l'ont résolu pour diverses formes de section de tubes :

- la constante C_0 , dite constante de Kozeny-Carman, est égale à 0,5 lorsque les capillaires ont une section circulaire,
- C_0 est égale à 0,562 pour un carré,
- C_0 est égale à 0,597 pour un triangle équilatéral.

Selon Carman, la valeur $C_0 = 0,5$ permet de représenter au mieux les données expérimentales.

Ce modèle est parfois appelé modèle du rayon hydraulique car il reste valable dans le cas où la taille des pores n'est pas unique mais suit une distribution. Dans ce cas et si l'écart-type

n'est pas trop grand, il suffit de remplacer le rayon des pores par le rayon hydraulique, défini comme deux fois le rapport du volume poreux sur la surface mouillée par le fluide.

IV. D. Perméamètre et perméabilités saturée/insaturée

IV. D. 1. Présentation du perméamètre

Les mesures de perméabilité en milieu fibreux saturé et régime permanent se font à l'aide de la mesure du couple débit-pression et de la loi de Darcy. Pour les mesures de perméabilité en milieu fibreux insaturée, nous définirons dans un premier temps une identification de la perméabilité suivant le protocole de mesures développé par Ferland *et al.* (Ferland, et al., 1996) et Bréard (Bréard, 1997).

IV. D. 1. i. Dispositif d'injection et choix du liquide

Pour ces différentes mesures de perméabilité longitudinale, nous disposons de deux systèmes d'injection, à débit imposé ou à pression imposée, associés à un perméamètre tel que représenté sur la Fig. IV-21.

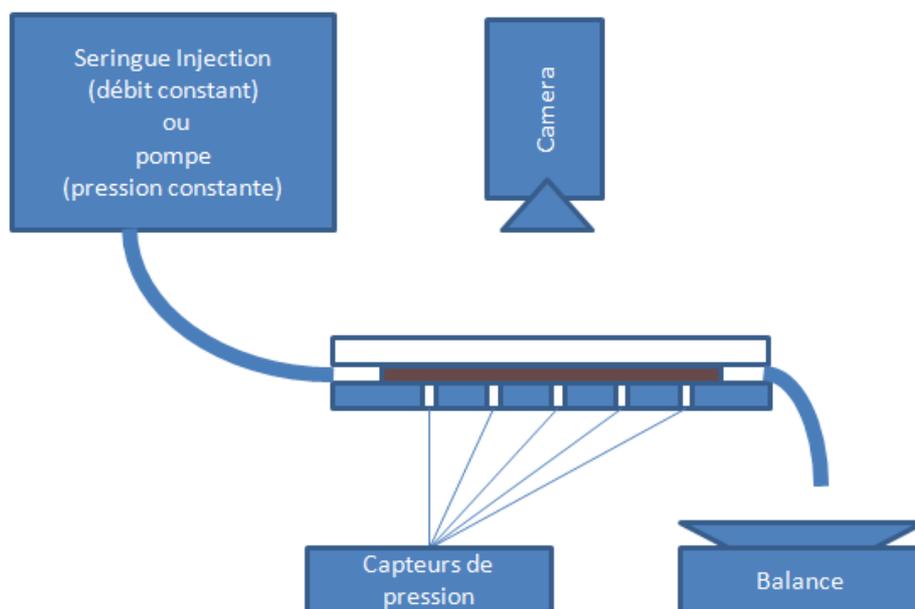


Fig. IV-21 : Dispositif de mesure du perméamètre 1D

En premier lieu, un piston Hypaject est prévu pour délivrer une pression constante sur une gamme de $0,6$ à $7,0 \cdot 10^5$ Pa avec des essais limités à $3,0 \cdot 10^5$ Pa dans le cadre de notre étude.

Un deuxième système d'injection, constitué d'une seringue de 6 litres disposée dans une machine d'essais universels (30kN-INSTRON), permet d'effectuer des analyses à débit contrôlé et limité par une décharge de sécurité réglée dans notre cas à $2,0 \cdot 10^5$ Pa.

Lors des essais, la température est contrôlée et la viscosité corrigée suivant la courbe de la Fig. IV-22. Il a été choisi un liquide modèle, l'huile silicone 47v100 (Rhodorsil) de viscosité newtonienne et partiellement mouillante (cf. chapitre III).

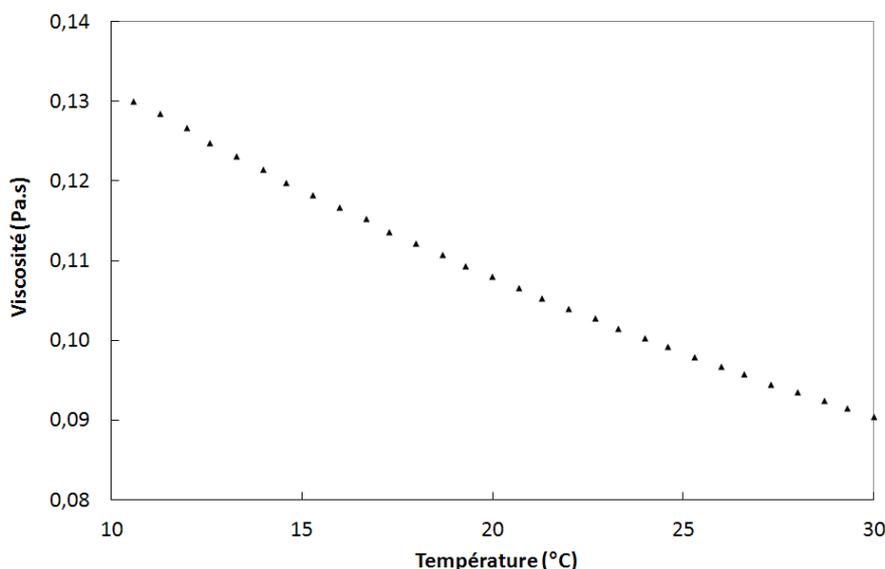


Fig. IV-22 : Viscosité de l'huile silicone en fonction de la température (Bizet, 2004)

IV. D. 1. ii. Mesure en régime permanent

Pour quantifier la perméabilité saturée, des injections d'huile silicone 47v100 sont effectuées dans différentes préformes prédisposées dans une cavité constituée d'une face métallique inférieure et d'une face supérieure en verre (Fig. IV-23). L'étanchéité de la cavité est assurée par un joint en élastomère. Afin de limiter les écoulements préférentiels, une colle silicone a été déposée entre la préforme et les parois de la cavité. L'épaisseur du moule est réglable par l'intermédiaire d'un système permettant de varier la hauteur de la face inférieure du moule, la face supérieure du moule restant fixe. Les caractéristiques géométriques des préformes analysées sont :

- épaisseur : de 1,5 à 3,85 mm
- largeur : 100 mm
- longueur : 300 à 500 mm

L'écoulement du liquide s'effectue alors dans une préforme comprimée entre les deux parois rigides jusqu'à une épaisseur fixée, imposant ainsi le taux volumique de fibres dans la préforme. Le débit d'écoulement dans la cavité est déterminé par acquisition de la masse de liquide sortant du moule. Cette masse est mesurée par une balance (Denver Instrument) d'une précision de 0,01g.



Fig. IV-23 : Moule a) ouvert, b) fermé et c) comprimé

L'écoulement se fait dans le sens des fibres pour les UD et dans l'un des deux sens des fibres pour les BD. Ces mesures permettent alors d'identifier la composante de perméabilité K et plus précisément K_{sat_D} dans le cas des mesures en régime permanent.

IV. D. 1. iii. Mesures en régime transitoire

L'analyse des écoulements en régime transitoire va permettre d'identifier la perméabilité insaturée notée K_{insat_D} et par la suite, avec prise en compte de la pression capillaire, K_{insat_D-Pc} . Lors de ces essais, l'infiltration d'une préforme est étudiée et plus précisément la dynamique du front d'imprégnation caractérisant la saturation progressive de la préforme.

Comme précisé précédemment, la cavité est équipée d'une face supérieure en verre transparente permettant un suivi *in situ* de l'infiltration de la préforme. L'ensemble des enregistrements en pression est piloté par le logiciel Labview. Afin de suivre l'infiltration de la préforme en régime transitoire, l'évolution du front de liquide est enregistré au cours de l'écoulement par une caméra numérique.

Dans le paragraphe qui suit, les différents modèles permettant d'identifier la perméabilité sont détaillés.

IV. D. 2. Mesures de perméabilités

IV. D. 2. i. Perméabilité saturée en régime permanent

Afin de ne pas être soumis aux effets liés à la saturation progressive de la préforme, il convient dans un premier temps d'effectuer des mesures sur une préforme totalement saturée de liquide. Dans ce cas, après application directe de la loi de Darcy, nous pouvons déduire la perméabilité saturée (éq. IV-1):

$$K_{sat_D} = \frac{Q L \eta}{\Delta P A} \quad \text{éq. IV-9}$$

où Q est le débit de liquide dans la préforme, L la longueur de préforme, η la viscosité du liquide utilisé, ΔP la différence de pression appliquée, A la section de la préforme. Pour toutes les préformes étudiées, les pressions imposées vont de 0,6 à $2,4 \cdot 10^5$ Pa.

Après avoir déterminé le rapport $Q/\Delta P$ pour une fraction volumique de fibres donnée, la perméabilité saturée nommée K_{sat_D} est identifiée.

Les canaux d'écoulement étant modifiés en fonction de la fraction volumique de fibres, l'évolution de la perméabilité est analysée en fonction de V_f .

Nous avons fait le choix de représenter l'évolution des perméabilités mesurées en fonction de $(1 - V_f)^3/(V_f)^2$ (Fig. IV-24), comme cela est précisé dans l'éq. IV-7 ou éq. IV-8, pour toutes les préformes UD et BD à base de fibres de lin et de verre. Le LOMC ayant participé à une étude internationale comparative sur la perméabilité des milieux fibreux (Arbter, et al., 2011), nous avons souhaité tenir compte des problématiques inhérentes aux variabilités constatées sur ces mesures, d'où une représentation de tous nos résultats comparés à la référence du coussin unidirectionnel de fibres de verre dans le cas des études sur UD. Dans un premier temps, il est constaté que la perméabilité des préformes à base de fibres de lin croît moins vite que celle du verre (Fig. IV-24). Une possibilité d'interpréter ces différences est d'analyser les coefficients C_0 ou c respectivement associés aux modèles des éq. IV-7 ou éq. IV-8. Nous

pouvons également tenir compte du facteur $C_0 r_f^2$ (Tab. IV-2) en fonction de l'élément considéré : la fibre, la mèche ou le faisceau. D'après les résultats de la Fig. IV-24, la relation est bien linéaire et permet d'identifier les coefficients C_0 en fonction de l'architecture de la préforme.

Pour un même taux volumique de fibres, il y a trois ordres de grandeur entre la perméabilité la plus haute et la perméabilité la plus basse sur la Fig. IV-24. La perméabilité la plus faible, dans le sens des fibres, est celle de la préforme faite main (UD Main Lin) à base de 7 mèches par pli tandis que la perméabilité la plus haute est celle de la préforme tissée (UD Tissé Lin). Cela peut s'expliquer par les différences d'architecture entre les préformes. Dans le cas des mèches déposées manuellement, celles-ci ne sont pas maintenues par un fil de couture ou un tissage et, la préforme étant comprimée lors de la mise en forme, la répartition des fibres sera plus proche d'une répartition homogène que celle constatée dans les préformes cousues et tissées. Nous pouvons également ajouter que la préforme en plis cousus de lin (UD Cousu Lin) a une perméabilité très proche tout en restant légèrement supérieure à la préforme élaborée avec des mèches déposées manuellement. Ces résultats sur la préforme unidirectionnelle cousue lin confirment qu'elle n'est pas constituée de mèches mais davantage d'une nappe cousue de fibres de lin présentant peu de macropores. Des différentes pentes, nous pouvons identifier les constantes C_0 que nous résumons dans le Tab. IV-2 en prenant l'hypothèse que nous disposons d'un milieu homogène à une seule échelle de pore avec un rayon moyen de fibre.

Pour les préformes de fibres de lin cousues et déposées main, les facteurs C_0 déterminés sont très proches des constantes proposées par Gebart (Gebart, 1992) soit 0,91 et 0,97. Pour les préformes en tissés de lin et en cousus de verre, les valeurs du facteur sont très éloignées, ce qui se justifie par la présence des mèches et par conséquent, par l'influence d'une double échelle de pores. Il est donc essentiel de proposer une analyse de la loi de Kozeny-Carman avec une prise en compte de la double échelle de pores telle que Bizet l'a également proposé (cf. paragraphe IV. C).

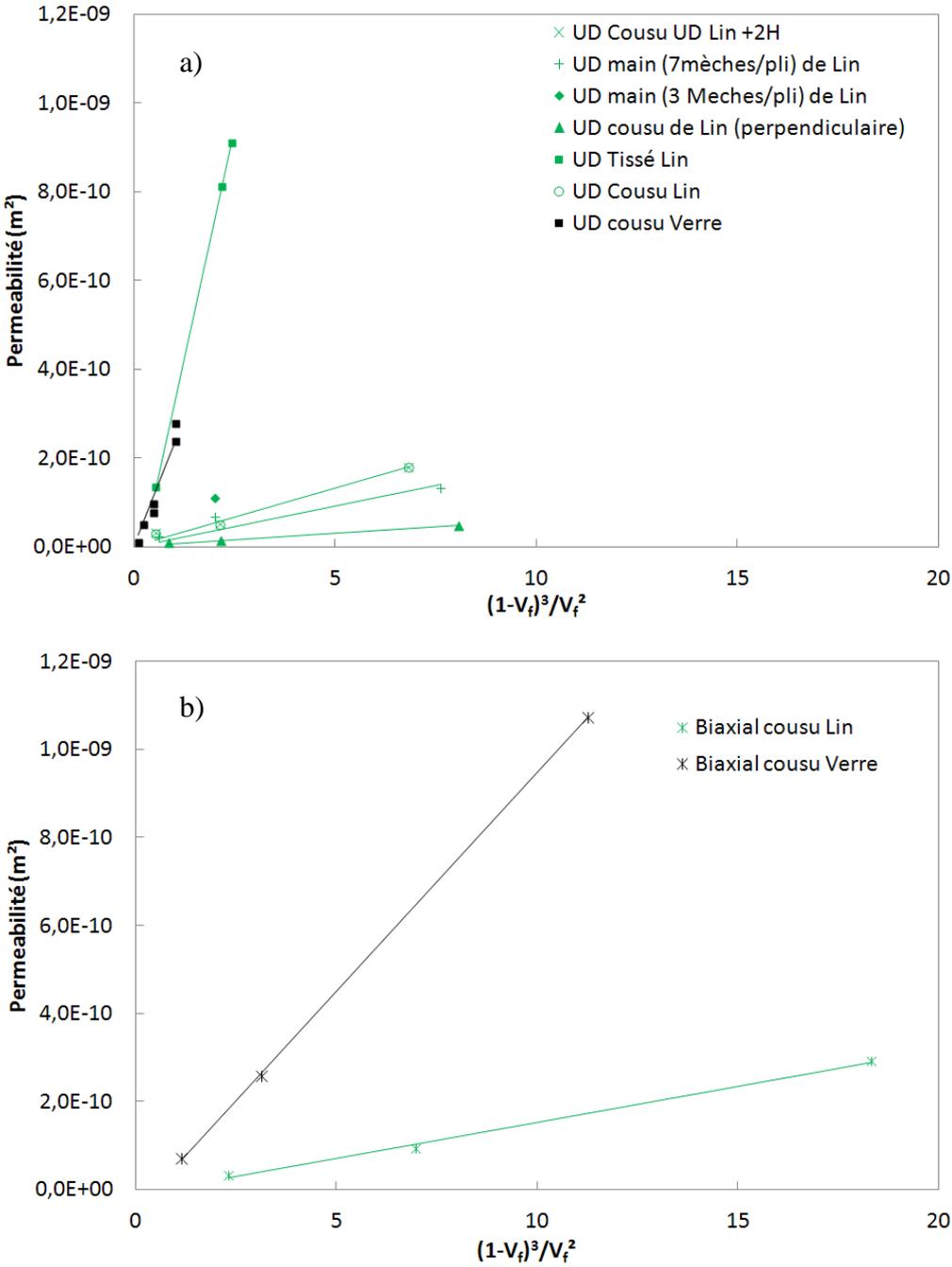


Fig. IV-24 : Perméabilités K_{sat_D} (en régime permanent) pour les préformes a) UD (unidirectionnels) et b) BD (biaxiaux)

	Pente 10^{-11} m^2	r_f μm	C_0	Ratio $C_0\text{Lin}/$ $C_0\text{Verre}$
UD Cousu Verre	23,1	8,7	19,8	1
UD Tissé Lin	46,3	12	20,8	1,05
UD Cousu Lin	2,64	12	1,19	0,06
UD Main Lin	1,85	12	0,83	0,05

Tab. IV-2 : Facteur du modèle de Gebart en saturé

Dans un premier temps, nous pouvons illustrer l'influence de l'effet du rayon de fibre dans le modèle à une échelle de pores à la manière de la Fig. IV-25, ce qui reviendrait à définir un rayon de fibre équivalent de $40 \mu\text{m}$ pour l'UD Cousu Verre et de $52 \mu\text{m}$ pour l'UD Tissé Lin.

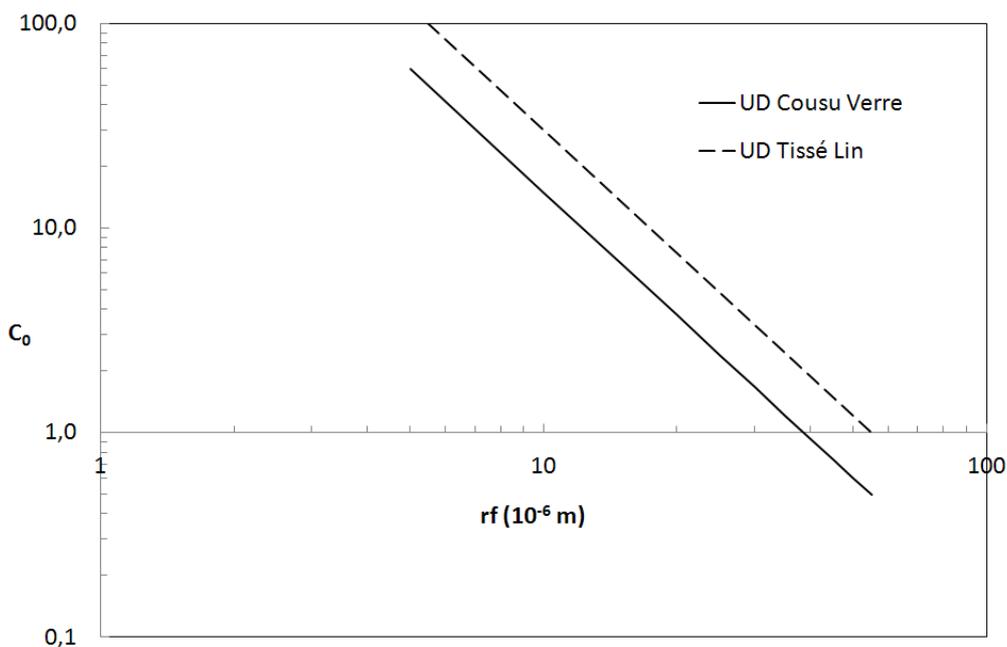


Fig. IV-25 : Evolution de la constante C_0 en fonction du rayon de fibre équivalent pour une approche à une échelle de pores

Le tissu biaxial de fibres de lin étant constitué de 2 couches superposées d'unidirectionnel cousu, il est possible de déterminer la perméabilité de cet empilement à partir des

perméabilités planaires longitudinale et transverse de la préforme de fibres de lin UD cousue. La perméabilité peut alors être définie suivant un modèle en parallèle (Fig. IV-26) tel que :

$$K_{Biaxial} = 0,5K_{\perp} + 0,5K_{//} \quad \text{éq. IV-10}$$

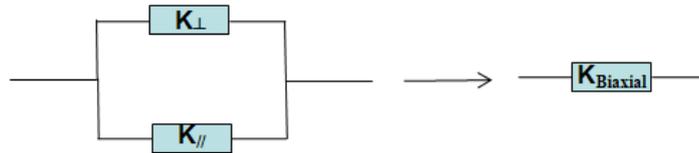


Fig. IV-26 : Perméabilité d'une préforme biaxiale représentée par la perméabilité d'un modèle en parallèle

où K_{\perp} est la perméabilité transverse de la préforme cousue unidirectionnelle, $K_{//}$ est la perméabilité longitudinale de la préforme cousue unidirectionnelle et $K_{Biaxial}$ la perméabilité de la préforme biaxiale.

En appliquant ce modèle additif à partir des valeurs de perméabilités UD, nous obtenons la perméabilité de la préforme biaxiale cousue de lin (BD Cousu Lin) avec une bonne correspondance avec les données expérimentales (Fig. IV-27).

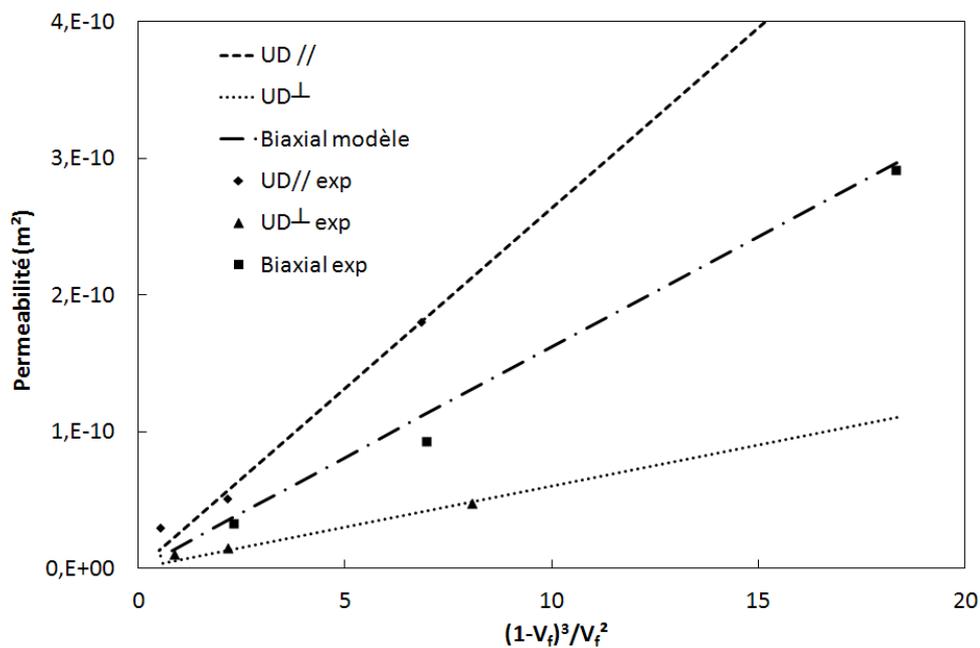


Fig. IV-27 : Modélisation de la perméabilité K_{sat_D} de la préforme biaxiale de lin (BD Cousu Lin)

IV. D. 2. ii. Perméabilité insaturée en régime transitoire

Si la préforme n'est pas totalement saturée, alors il faut tenir compte de l'effet de la pression capillaire suivant les conditions d'injection. Dans un premier temps, la perméabilité transitoire est analysée sans prendre en compte la pression capillaire dont l'effet sera abordé dans le prochain paragraphe.

La perméabilité insaturée est calculée avec la loi de Darcy à pression constante :

$$K_{insat_D} = \frac{\phi \mu}{2\Delta P} m^2 \text{ avec } m = W_f \quad \text{éq. IV-11}$$

où W_f est la position du front au cours du temps et à débit constant :

$$K_{insat_D} = \frac{\phi \mu}{2} c^2 \text{ avec } c = \frac{W_f^2}{\sqrt{I_p(t)}} \quad \text{éq. IV-12}$$

avec :

$$I_p(t) = \int_0^t \Delta P dt \quad \text{éq. IV-13}$$

De nombreux travaux expérimentaux ont été menés afin de déterminer les perméabilités saturée et insaturée sur diverses préformes fibreuses, notamment pour le suivi d'un front d'écoulement afin d'obtenir une perméabilité insaturée (Bréard, 1997) (Luo, et al., 2001) (Binétruy, 1996).

Au cours de l'infiltration, cette perméabilité insaturée varie et a tendance à converger vers la perméabilité saturée. Dans le cas de l'unidirectionnel de verre, utilisé comme référence dans notre étude, Bizet a analysé cette différence entre K_{sat} et K_{insat} et il est démontré que la perméabilité insaturée dépend en partie des paramètres d'injection et du couple liquide/fibre. Nous donnons un exemple d'identification de la perméabilité insaturée comparée à la perméabilité saturée et en fonction de la saturation progressive de la préforme sur la Fig. IV-28 avec un rapport tendant vers un. Dans le cas présent, il se déduit que la perméabilité K_{insat_D} tend, lorsque l'avancée du front tend vers la longueur de la préforme, vers K_{sat_D} , ce qui n'est pas toujours confirmé dans la littérature.

De ces valeurs de perméabilité, nous reprenons le même processus d'identification de la constante de Kozeny-Carman comme nous l'avons fait pour la perméabilité saturée. Des résultats obtenus en Fig. IV-29, nous confirmons le même comportement que pour le cas saturé.

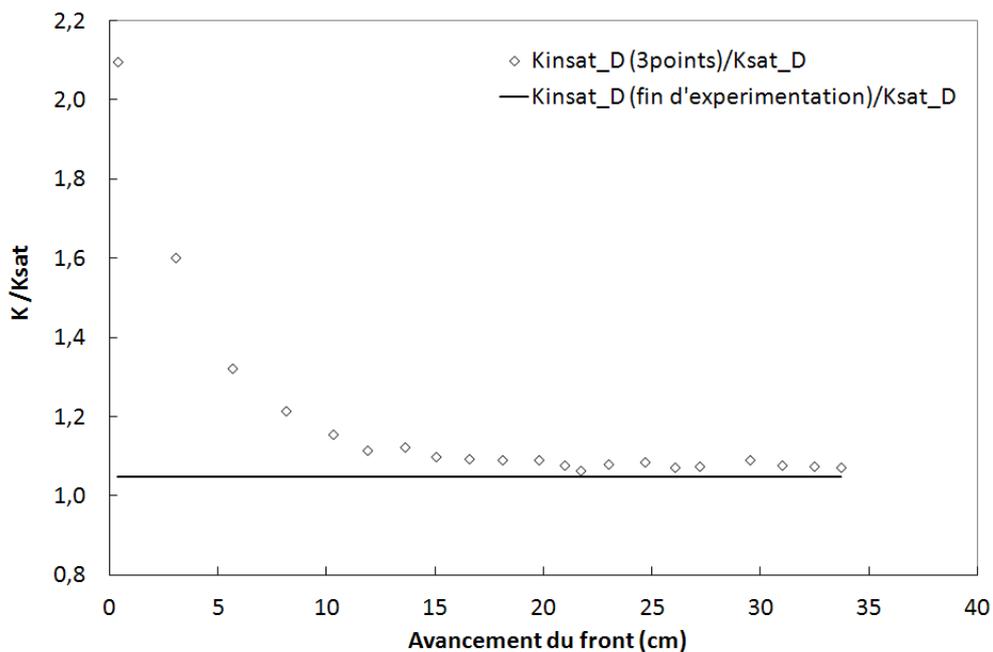


Fig. IV-28 : Exemple d'évolution des perméabilités K_{insat_D} en fonction de l'avancement du front pour une préforme unidirectionnelle cousue de fibres de lin à $V_f = 35,4\%$

	Pente 10^{-11} m^2	r_f μm	C_0	Ratio $C_0\text{Lin}/C_0\text{Verre}$
UD Cousu Verre	39,1	8,7	33,5	1
UD Tissé Lin	20,7	12	9,33	0,28
UD Cousu Lin	2,3	12	1,04	0,03
UD Main Lin	2,16	12	0,97	0,03

Tab. IV-3 : Analyse des perméabilités insaturées verre et lin

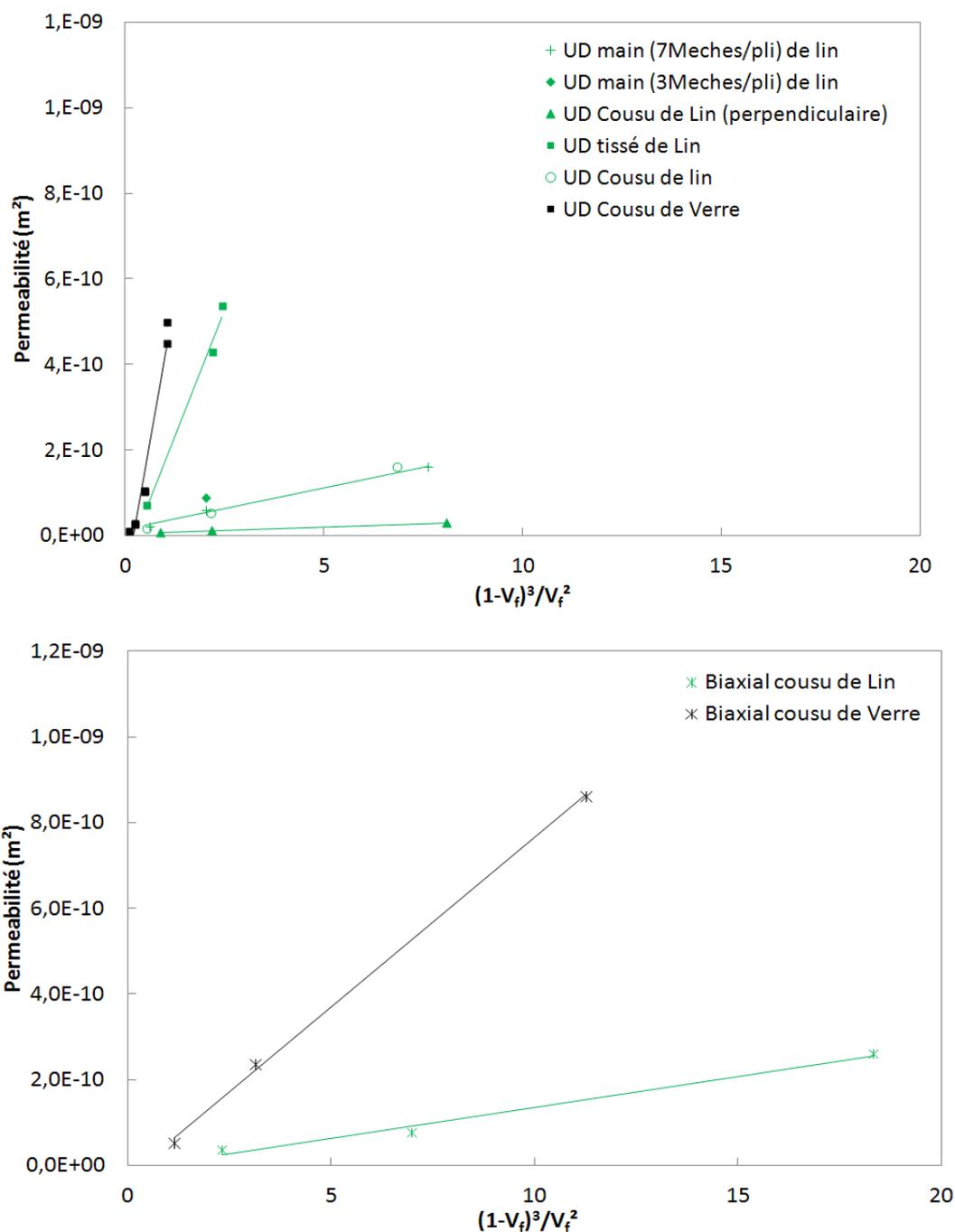


Fig. IV-29 : Perméabilités K_{insat_D} (en régime transitoire) pour les préformes a) UD (unidirectionnels) et b) BD (biaxiaux)

Les constantes obtenues confirment de nouveau que les préformes de lin main et unidirectionnel sont proches d'une architecture de fibres alignées. Ce qui n'est pas le cas pour les préformes de cousu de verre et tissé de lin du fait de la présence des mèches. Nous

remarquons que la constante C_0 pour la cousu de verre a augmenté tandis que celui du tissé de lin a diminué. L'impact des forces capillaires peut expliquer ces modifications. Et c'est ce que nous allons chercher à analyser dans la suite de ce chapitre.

IV. E. Influences de la pression capillaire et de la double échelle de pores sur l'identification de la perméabilité

IV. E. 1. Prise en compte de la pression capillaire

Dans le régime transitoire, l'infiltration d'un liquide dans une préforme peut être analysée avec une perméabilité insaturée dépendant des paramètres d'injection. De plus, durant le régime transitoire, contrairement au régime permanent, il existe une interface triple solide/liquide/gaz liée aux effets capillaires. Il est donc nécessaire de faire intervenir cette force capillaire dans l'expression des forces pilotant l'écoulement du liquide dans le milieu fibreux. Dans leur approche, Amico et Lekakou (Amico, et al., 2001) utilisent la loi de Darcy en considérant que la pression appliquée au liquide n'est pas seulement composée de la différence de pression entre les points d'injection et d'évent, mais également d'une pression capillaire, suivant la relation :

$$\frac{dW_f}{dt} = -\frac{K}{\eta(1-V_f)} \frac{(\Delta P)}{W_f} \text{ avec } \Delta P = P_i + P_c + P_v + P_g \quad \text{éq. IV-14}$$

où P_i est la pression d'injection à l'entrée du moule, P_c la pression capillaire, P_v la pression de vide à l'évent du moule et P_g la force gravitationnelle.

La pression capillaire va être fonction d'une part de paramètres physicochimiques dépendant des gaz présents lors de l'infiltration (air ou éventuels composés organiques volatiles) et du couple fibre/matrice et d'autre part de l'architecture de la préforme avec l'influence de la distribution des tailles de pores.

Une analyse plus approfondie sur les phénomènes aux interfaces et sur la mouillabilité statique et dynamique a récemment été proposée dans le cadre de la thèse de Ben Abdelwahed (Ben Abdelwahed, 2011). L'infiltration d'un liquide dans une préforme fibreuse étant un processus dynamique, l'angle de contact dynamique doit être pris en compte en fonction de la vitesse d'écoulement. L'expression de Laplace peut être appliquée pour déterminer la pression capillaire suivant la relation :

$$P_c = \frac{2\gamma \cos\theta_d}{R_p} \quad \text{éq. IV-15}$$

avec R_p un rayon capillaire équivalent.

Il a été vu auparavant que le rayon de pore équivalent du milieu fibreux peut être décrit par une approche stéréologique. En intégrant ces résultats dans l'expression de la pression capillaire, il vient :

$$P_c = \frac{8}{\pi r_f} \frac{V_f}{1 - V_f} \gamma \cos\theta_d \quad \text{éq. IV-16}$$

Mortensen et Wong (Mortensen, et al., 1990) ont également décrit cette pression capillaire par l'expression :

$$P_c = S_f \gamma \cos\theta_d \quad \text{éq. IV-17}$$

où S_f est la surface d'interface par unité de volume de pores (ou surface spécifique).

Par identification, la surface spécifique pour un milieu fibreux vaut $2/R_p$.

Si le milieu est considéré comme un ensemble de cylindres disposés de façon homogène, alors Verrey a proposé une expression de la surface spécifique (Verrey, et al., 2006) :

$$S_f = \frac{2}{r_f} \frac{V_f}{1 - V_f} \quad \text{éq. IV-18}$$

Cette expression montre que cette approche de Verrey *et al.* est similaire à l'approche basée sur les données stéréologiques.

Verrey *et al.* (Verrey, et al., 2006) proposent un protocole expérimental sur la base de différentes expériences d'écoulement pour déterminer la valeur de la pression capillaire. Cette

approche consiste à mener deux types d'expériences, l'un à pression constante et l'autre à débit constant.

Dans le cas d'une injection à pression constante, un paramètre cinétique de l'écoulement ψ est analysé tel que :

$$\psi^2 = \frac{2K}{\eta(1 - V_f)} (P_i - P_c) \quad \text{éq. IV-19}$$

Ce paramètre cinétique est défini comme la pente de l'avancée du front au carré par rapport au temps. Dans ces conditions, il est nécessaire d'effectuer plusieurs essais d'injection à différentes pression d'injection pour en extrapoler la pression capillaire lorsque $\psi^2 = 0$; soit une pression capillaire dans un cas quasi statique.

De la même façon que pour la perméabilité transitoire décrite précédemment (Kinsat_D), le front d'avancée d'huile silicone est extrait par analyse d'images du fichier vidéo décrivant l'infiltration. Cet essai est répété plusieurs fois à différentes pressions d'injection et à un taux volumique de fibres fixé. La surface spécifique étant fonction du taux volumique de fibres, il est décidé de travailler avec le même taux de fibres de 35,6% pour toutes les expériences. Le paramètre cinétique est ensuite représenté en fonction de la pression d'injection (Fig. IV-30). La pression capillaire définie par l'éq. IV-19 est représentée sur la Fig. IV-30 par l'abscisse à l'origine et est donc obtenu par l'équation de la droite. La pression capillaire déduite pour ce cas est de 65mbars. Cette pression capillaire est déterminée pour un paramètre cinétique qui tend vers 0 donc plutôt pour un cas quasi-statique.

La seconde approche de Verrey consiste à mesurer les variations de pression lors d'une injection à débit constant. Dans ce cas, la pression d'injection évolue sous la forme :

$$P_i = \frac{Q^2 \eta}{A^2 K (1 - V_f)} t + P_c \quad \text{éq. IV-20}$$

Nous pouvons alors extrapoler la pression capillaire en faisant une régression linéaire de la pression d'injection en fonction du temps et déterminer la pression capillaire d'après l'ordonnée à l'origine.

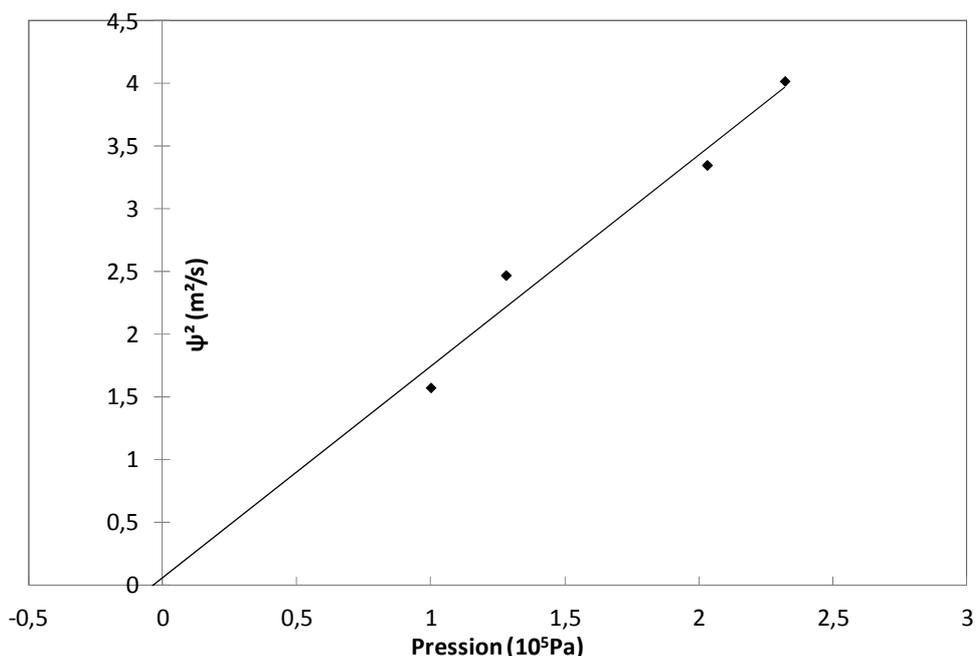


Fig. IV-30 : Détermination de la pression capillaire à pression constante d'un unidirectionnel cousu de lin à un taux volumique de fibres de 35,6%

Ces essais sont effectués toujours sur des préformes d'unidirectionnel cousu lin avec un taux volumique de fibres de 35,6%. Afin d'analyser la variation de pression capillaire, plusieurs nombres capillaires variant de $8 \cdot 10^{-4}$ à $7 \cdot 10^{-3}$ ont été choisis dans la même gamme que ceux des essais sur les angles de contact dynamique sur fibres unitaires.

Dans chaque essai, l'acquisition de la pression est faite à partir de quatre capteurs. Sur chaque courbe de capteur donnant la pression en fonction du temps est déterminée la pression capillaire par le coefficient-directeur de la partie gauche de la courbe représentée Fig. IV-31 et identifié au terme correspondant de l'éq. IV-20. La Fig. IV-32 récapitule les résultats d'une telle approche sur l'unidirectionnel cousu de verre et montre une variation importante de la pression capillaire en fonction du nombre capillaire. Les résultats expérimentaux y sont comparés au modèle exprimé dans l'éq. IV-17. La différence constatée entre le modèle et les résultats expérimentaux peut notamment s'expliquer par la rugosité de surface des fibres comme cela a été proposé par Verrey. La modification de surface spécifique due à la rugosité déterminée par des mesures de surface de fibres à l'AFM donnent : pour la fibre de verre, la rugosité de 1,0035 et son impact sur le modèle reste faible, comme le montre la Fig. IV-32. La

différence entre modèle et expériences sur la pression capillaire ne peut donc pas être expliquée par la seule rugosité de surface des fibres notamment pour les fibres de verre.

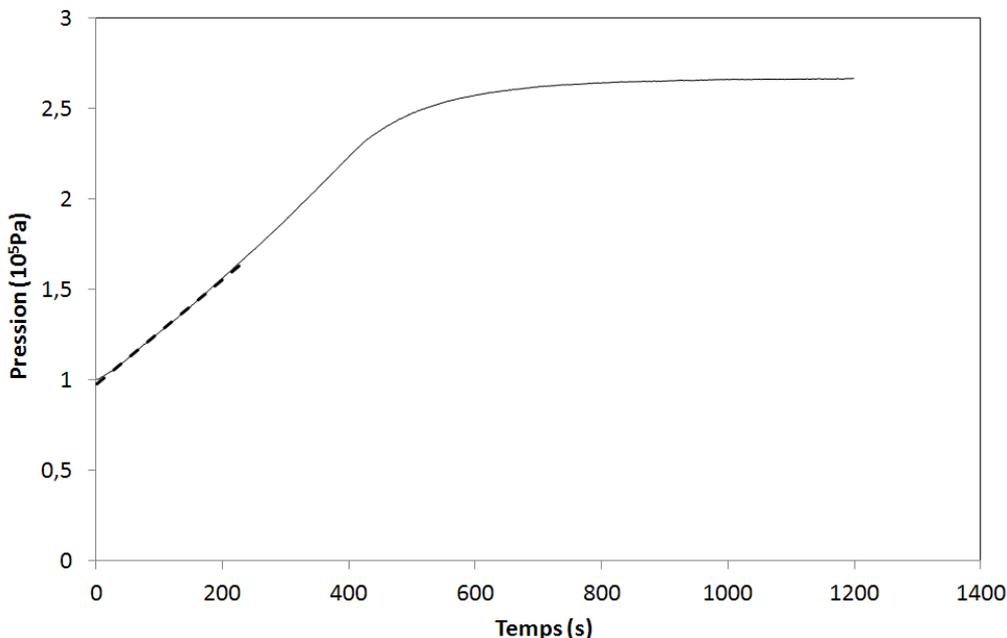


Fig. IV-31 : Détermination de la pression capillaire d'un unidirectionnel cousu de lin à un taux volumique de 35,6% et $Ca = 2,49 \cdot 10^{-3}$

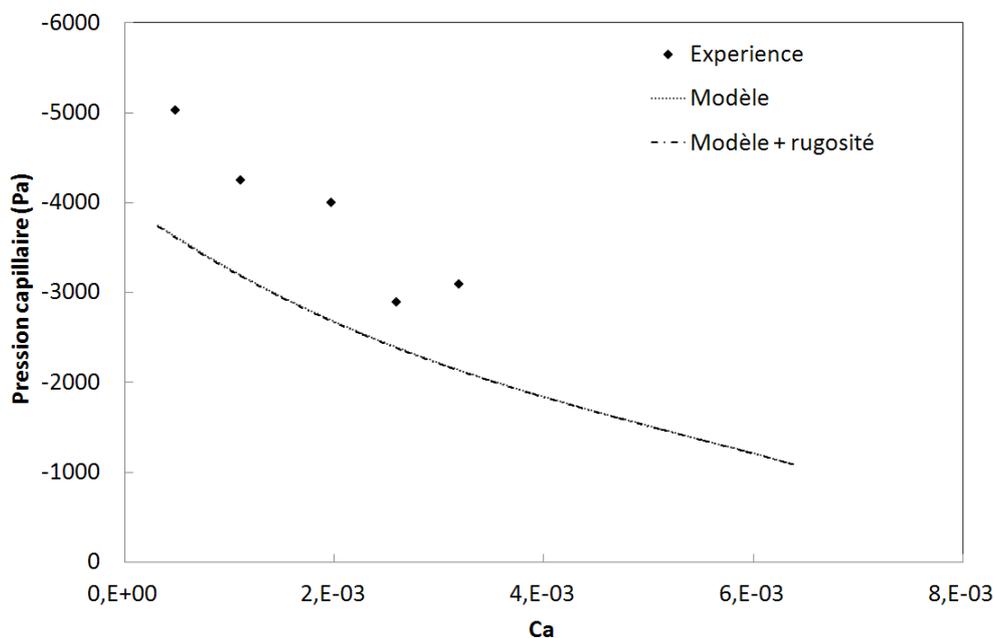


Fig. IV-32 : Evolution de la pression capillaire en fonction du nombre capillaire dans une préforme de fibres de verre cousu unidirectionnel avec une huile silicone à $V_f = 50\%$ ($\gamma = 20,9 \text{ mN/m}$, $\eta = 0,01 \text{ Pa.s}$)

Afin de déterminer la pression capillaire pour l'infiltration d'une préforme en fibre de lin, le même protocole expérimental et les modèles associés ont été appliqués que pour la préforme unidirectionnel cousue en verre.

Les analyses de surface en AFM montrent que l'augmentation de la surface de la fibre de lin est évaluée à environ 11,1% pour une rugosité arithmétique de 106 nm. Comme nous pouvons le constater sur la Fig. IV-33, le modèle tenant compte de la rugosité donne une approche plus adaptée pour la pression capillaire sur l'unidirectionnel cousu de lin. Cependant, un biais important demeure et semble ne pouvoir s'expliquer que par la variabilité de l'architecture des préformes. Le modèle actuellement proposé considère une préforme homogène à une seule échelle de pores. Or les préformes sont pour la plupart très hétérogènes, à cause des coutures ou du tissage, générant ainsi une répartition bimodale des tailles de pores.

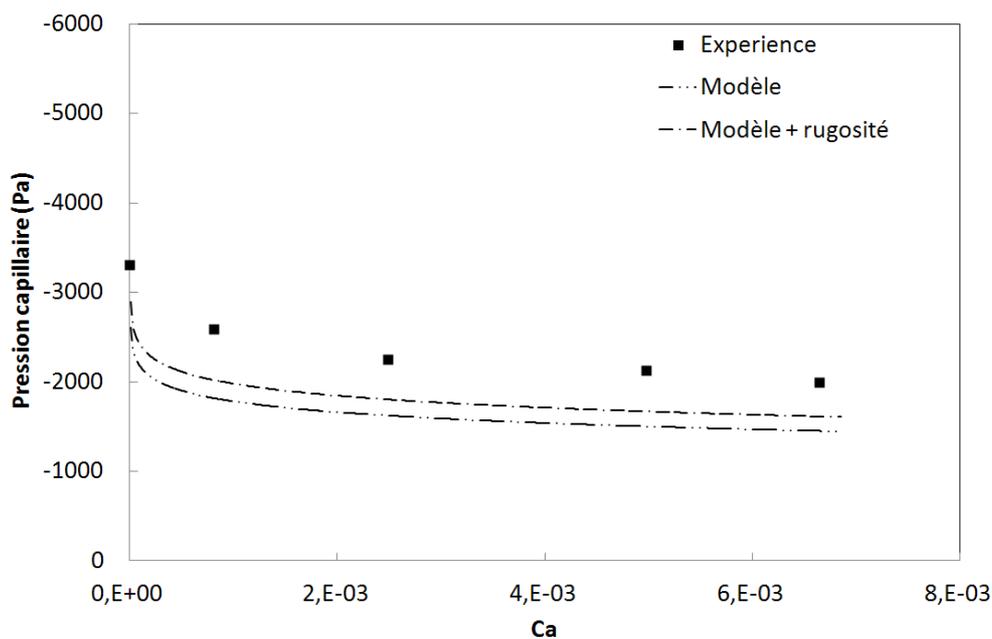


Fig. IV-33 : Evolution de la pression capillaire due au nombre capillaire dans une préforme de lin cousu unidirectionnel avec une huile silicone à $V_f = 35\%$ ($\gamma = 20,9 \text{ mN/m}$, $\eta = 0,01 \text{ Pa.s}$)

IV. E. 2. Influence de la microstructure sur l'infiltration

Les phénomènes gouvernant les écoulements en milieux fibreux, i.e. les forces visqueuses et capillaires, sont reliés aux tailles des canaux d'écoulement. Dans un premier temps, si les canaux d'écoulement sont considérés comme des cylindres dont la caractéristique géométrique est égale au rayon capillaire équivalent, alors les forces capillaires peuvent être reliées au rayon du tube par l'intermédiaire de l'expression de Laplace (éq. IV-15). Ainsi, dans les microcanaux, la pression capillaire sera plus importante tandis que l'écoulement visqueux sera prépondérant dans les canaux de plus grande taille. Sur l'UD Cousu Verre, Bizet montre que le libre parcours moyen dans les microcanaux est environ 20 fois plus petit que dans les macrocanaux (Bizet, 2004).

Le modèle de perméabilité proposé par Bizet ou celui de Gebart relie directement la perméabilité à la fraction volumique et au rayon de fibre, par l'intermédiaire du libre parcours moyen dans le cas de Bizet. Pour le calcul de la perméabilité dans une mèche, K_μ , il suffit de remplacer le taux volumique de fibres par le taux de fibres dans la mèche dans l'éq. IV-7, soit :

$$K_\mu = \frac{\pi^2 C_{0,\mu}}{64} r_f^2 \frac{(A_A(P_\mu))^3}{(1 - A_A(P_\mu))^2} \quad \text{éq. IV-21}$$

où $C_{0,\mu}$ est la constante de Kozeny-Carman pour les micropores, K_μ , la perméabilité dans les mèches, $A_A(P_\mu)$, la fraction surfacique des micropores dans la mèche.

ou, d'après l'éq. IV-6 :

$$K_\mu = \frac{C_{0,\mu}}{16} \overline{L(P_\mu)}^2 V_V(P_\mu) \quad \text{éq. IV-22}$$

où $\overline{L(P_\mu)}$ est le libre parcours moyen dans les micropores.

Il en est de même pour la perméabilité des macropores :

$$K_M = \frac{\pi^2 C_{0,M}}{64} a^2 \frac{(A_A(P_M))^3}{(1 - A_A(P_M))^2} \quad \text{éq. IV-23}$$

où $C_{0,M}$ est la constante de Kozeny-Carman pour les macropores, K_M , la perméabilité dans les macropores, $A_A(P_M)$, la fraction surfacique des macropores et a , le rayon équivalent de la mèche.

ou, d'après l'éq. IV-6 :

$$K_M = \frac{C_{0,M}}{16} \overline{L(P_M)}^2 V_V(P_M) \quad \text{éq. IV-24}$$

où $\overline{L(P_M)}$ est le libre parcours moyen dans les macropores.

D'après ces relations, la perméabilité des macropores est donc beaucoup plus grande que la perméabilité des micropores. Il est donc prévisible que la perméabilité de la préforme à base de mèches disposées manuellement soit inférieure à celle des autres préformes. Etant donné que pour la préforme tissée en lin, la proportion de macropores est plus importante que pour les autres préformes en lin. La répartition des fibres est donc un paramètre primordial.

D'après les travaux de L. Bizet et les modèles de Dullien (Dullien, 1979) et Lundström (Lundström, 2000) il est proposé comme hypothèse que la vitesse de Darcy globale est la somme des vitesses de filtration des deux types de pores, ce qui conduit à ce que la perméabilité d'un renfort fibreux dans le sens des fibres est une perméabilité décrite suivant deux échelles d'après la relation :

$$K_{Geo} = \frac{K_\mu A_\mu + K_M A_M}{A_\mu + A_M} \quad \text{éq. IV-25}$$

en fonction des surfaces des micropores A_μ et macropores A_M .

D'après la définition donnée de $A_A(P_\mu)$, le taux surfacique total de pores est défini par :

$$A_A(P) = A_A(P_\mu)[1 - A_A(P_M)] + A_A(P_M) \quad \text{éq. IV-26}$$

Il vient donc :

$$K_{Geo} = \frac{K_\mu A_A(P_\mu)[1 - A_A(P_M)] + K_M A_A(P_M)}{A_A(P_\mu)[1 - A_A(P_M)] + A_A(P_M)} \quad \text{éq. IV-27}$$

Sur la base du modèle à double échelle de pores défini par l'éq. IV-27 et en fonction des libres parcours moyens dans les macropores et les micropores représentés sur la Fig. IV-20 et dans

(Bizet, 2004), nous pouvons effectuer une analyse comparative sur la préforme de verre des différentes valeurs de la perméabilité K_{Geo} (Fig. IV-34).

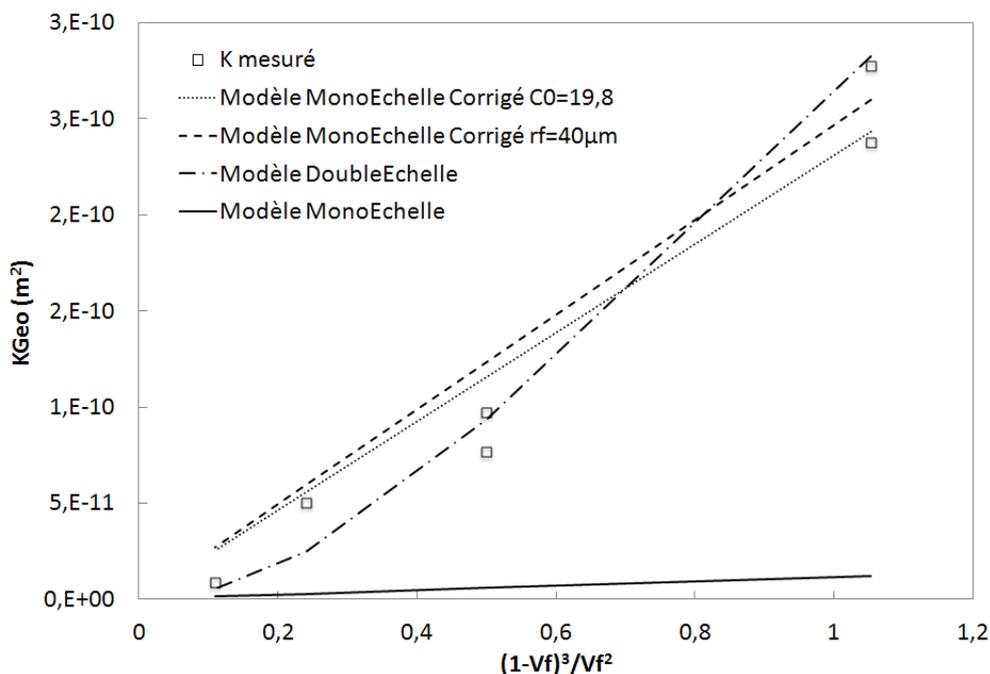


Fig. IV-34 : Perméabilité d’une préforme de fibres de verre fonction du taux de fibres

Ces résultats montrent que l’architecture est un paramètre primordial à prendre en compte dans l’estimation de la perméabilité. Le modèle à double échelle de pores (Double Echelle), adapté aux données expérimentales permet d’estimer les constantes de Kozeny-Carman pour les micropores et les macropores. Dans le cas présenté Fig. IV-34, nous pouvons alors estimer les constantes respectives à $C_{0,\mu}=5$ et $C_{0,M}=1$ et justifier l’emploi d’un modèle à double échelle de pores. La compression du fil de trame exercée sur mèches peut expliquer une modification du facteur de forme et d’une éventuelle tortuosité des canaux d’écoulement. Une analyse paramétrique plus approfondie de ces coefficients est proposée en perspective de ce travail.

Pour analyser l’influence de l’architecture sur la pression capillaire, des études ont été réalisées sur des canaux interconnectés de taille différentes (Ben Abdelwahed, 2011) permettant de définir la pression capillaire suivant la relation.

$$P_c = \left(\frac{1}{R_m} - \frac{1}{R_M} \right) 2 \gamma \cos\theta_d \tag{eq. IV-28}$$

avec R_m le rayon des microcanaux et R_M le rayon des macrocanaux.

Dans le cas de d'une architecture à deux tailles de pores, les rayons R_m et R_M correspondent aux rayons équivalents définis par l'éq. III-34 et du fait que $R_m \ll R_M$, la pression capillaire s'exprime par :

$$P_c = \frac{2 (1 - A_A(P_\mu))}{r_f A_A(P_\mu)} \gamma \cos\theta_d \quad \text{éq. IV-29}$$

Dans cette expression, la pression capillaire est bien fonction de l'architecture et plus particulièrement celle des micropores avec la présence de la fraction de volume de fibres dans les mèches : $V_{f,mèche} = 1 - A_A(P_\mu)$. Par exemple, d'après les données présentées Fig. IV-9, pour un taux volumique de fibres global de 50% d'unidirectionnel de verre, le taux de macropores est de 37% et le taux de micropores est donc de 63%, soit un taux volumique de fibres intramèches de 61%.

Sur la Fig. IV-35 l'impact de l'architecture est intégré dans la détermination de la pression capillaire. Cette nouvelle correction sur le taux volumique de fibres intramèches, c'est-à-dire d'une caractéristique de l'architecture de la préforme permet de prédire plus précisément la pression capillaire.

IV. E. 3. Application aux préformes en fibres de lin

En suivant le même protocole pour la pression capillaire, nous pouvons analyser l'influence de l'architecture des préformes de lin sur l'identification des perméabilités insaturées. Le modèle à double échelle de pores appliqué à l'UD Cousu Lin donne une valeur de la perméabilité de $5,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ et $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ pour des valeurs respectivement de $C_{0,\mu} = 1$ et $C_{0,\mu} = 5$, la valeur de $C_{0,M}$ étant maintenue à 1. Pour $C_{0,\mu} = 1$, la valeur de perméabilité trouvée est très proche du résultat expérimental donnant $5,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$. Pour cet exemple, la perméabilité des macropores est de $1,55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ tandis que la perméabilité micropores est de $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$. La perméabilité d'une préforme de lin peut donc être obtenue sur la base de l'éq. IV-27 sur la base du taux volumique de fibres dans la mèche (Fig. IV-36).

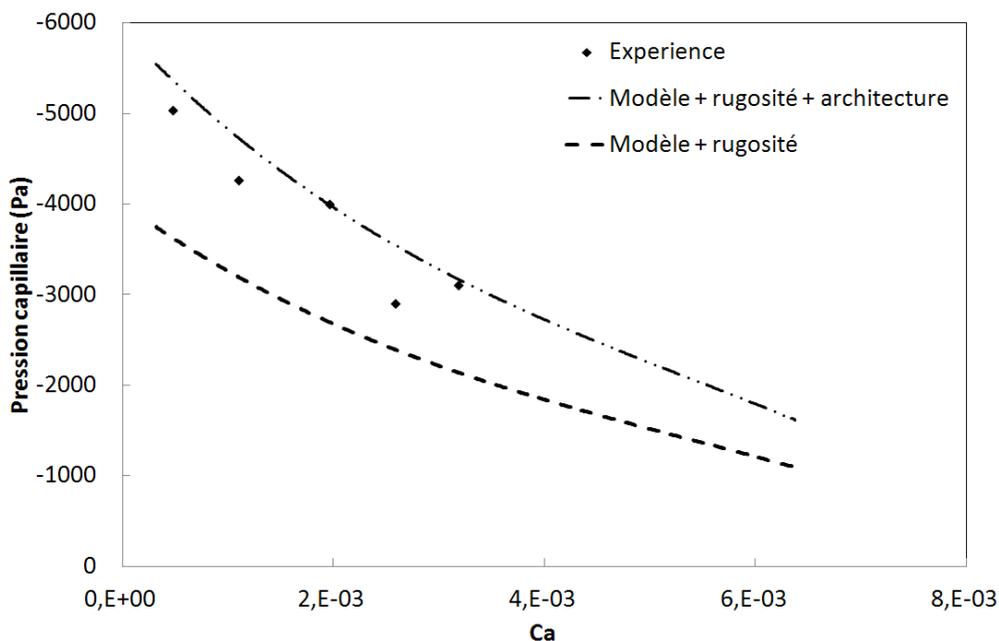


Fig. IV-35 : Correction de la pression capillaire de préforme cousue de fibres de verre par l'architecture du renfort Fig. IV-32

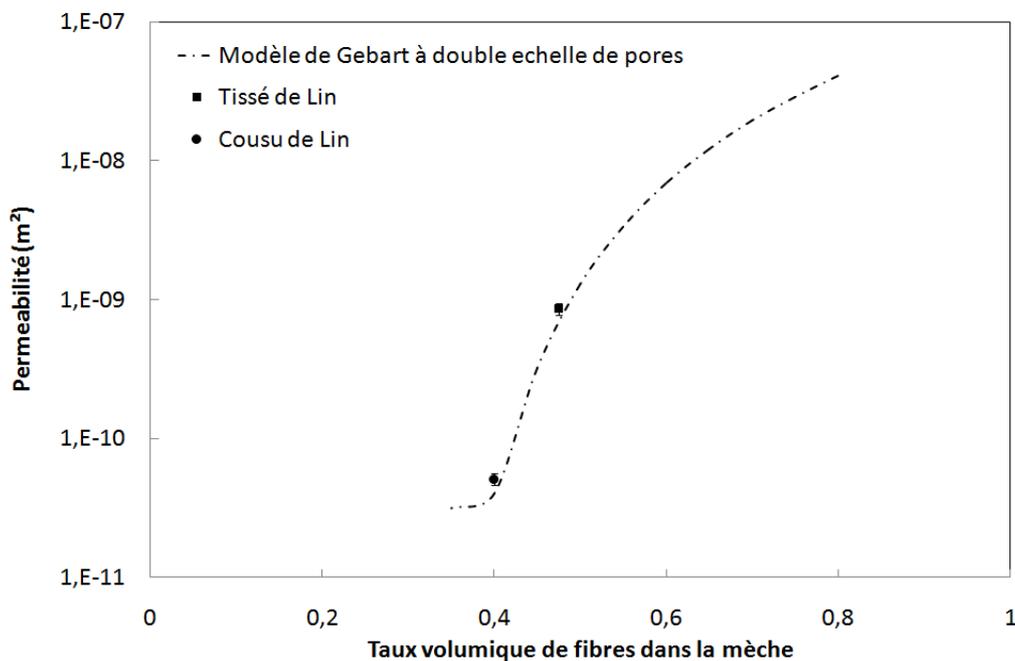


Fig. IV-36 : Modèle de perméabilité double échelle pour une préforme de lin et comparaison avec les valeurs expérimentales pour un taux volumique de fibres global de 35%

La Fig. IV-36 met en évidence l'effet de compression des mèches lié à une couture ou un tissage. En effet, plus la mèche est comprimée pour un même taux de fibres global, plus la

perméabilité est importante et donc plus l'infiltration sera aisée. En-dessous d'un taux de fibres dans la mèche de 40%, alors la perméabilité est la même que pour un milieu homogène (35% de fibres uniformément réparties dans toute la préforme).

Des études numériques, telle que la thèse de Nguyen (Nguyen, 2011), constatent également l'effet de la compression des mèches et de l'empilement, incluant également l'effet de d'empilement des plis (« nesting ») et du nombre de plis sur la valeur de la perméabilité.

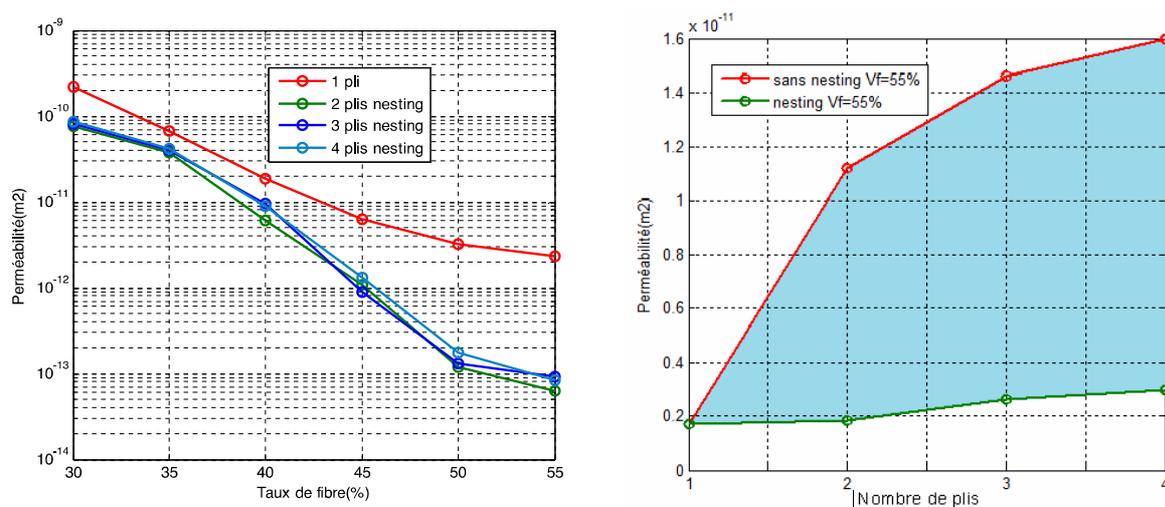


Fig. IV-37 : Valeurs numériques de la perméabilité planaire sur un renfort tissé : représentation de la perméabilité en fonction du nombre de plis et du nesting (a) ; représentation de la perméabilité à iso-taux de fibres pour un renfort comprimé (b) (d'après (Nguyen, 2011))

Contrairement aux fibres de verre, il est nécessaire d'appliquer deux paramètres de correction afin de bien estimer la pression capillaire : la rugosité des fibres et l'architecture du renfort. Il est nécessaire de rappeler que la rugosité des fibres a un double impact sur la pression capillaire : elle modifie le rayon capillaire équivalent mais également l'angle de contact solide/liquide.

La pression capillaire est également déterminée comme pour le verre. Le taux volumique de fibres dans une mèche est de 40% pour un taux volumique de fibres global de 35%. Cette prise en compte de l'architecture sur la pression capillaire obtenue par l'approche du rayon capillaire équivalent est ajoutée aux résultats précédents de la Fig. IV-33. La correction appliquée avec le taux volumique de fibres dans la mèche d'après l'éq. IV-29 permet alors d'obtenir une pression capillaire en conformité avec les données expérimentales (Fig. IV-38).

La pression capillaire favorise l'imprégnation du milieu fibreux. La Fig. IV-39 montre la pression capillaire corrigée par l'architecture et la rugosité obtenue à partir de l'éq. IV-29 et une validation par la valeur expérimentale trouvée pour l'UD Cousu de Lin. Suivant la courbe obtenue, il peut être intéressant d'ajuster la tension de couture ou plus généralement d'augmenter le taux volumique de fibres au sein de la mèche afin d'augmenter cette pression capillaire.

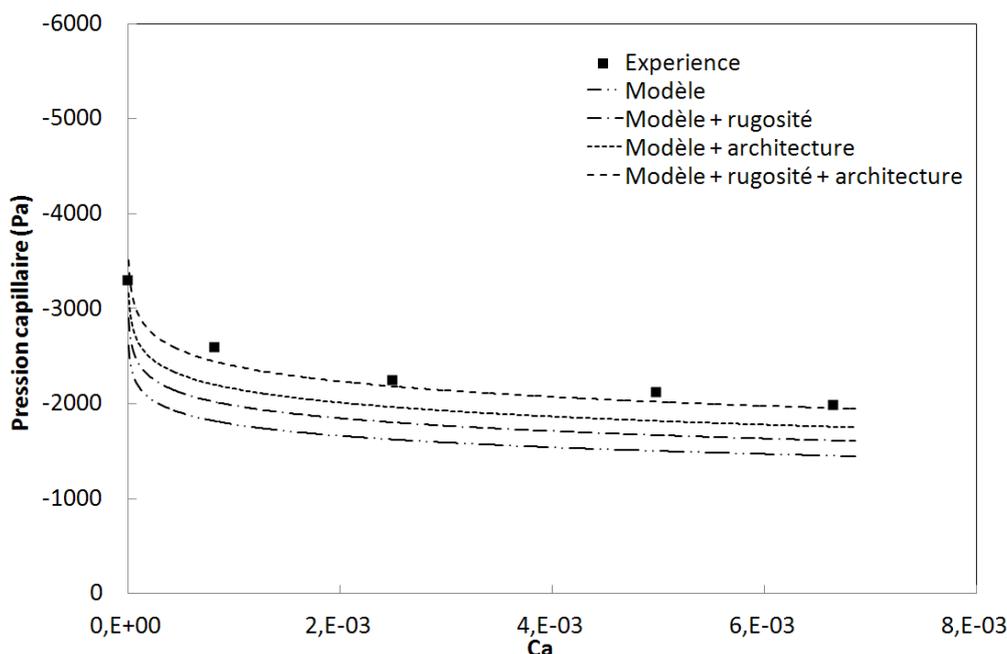


Fig. IV-38 : Correction de la pression capillaire de préforme UD Cousu Lin par l'architecture du renfort (Fig. IV-33)

IV. F. Synthèse sur l'infiltration des renforts à base de lin et application à une résine biosourcée

Les résultats sur l'étude de l'infiltration de préforme fibreuse sont synthétisés ici.

La Fig. IV-40 regroupe les valeurs de perméabilité pour toutes les injections à pression constante concernant l'UD Cousu Verre et l'UD Cousu Lin :

- la perméabilité saturée (K_{sat_D}) calculée à partir de la loi de Darcy en régime permanent,

- la perméabilité insaturée (K_{insat_D}) calculée à partir de la loi de Darcy en régime transitoire,
- et la perméabilité insaturée calculée à partir de la loi de Darcy en régime transitoire avec prise en compte de la pression capillaire (K_{insat_D-Pc}).

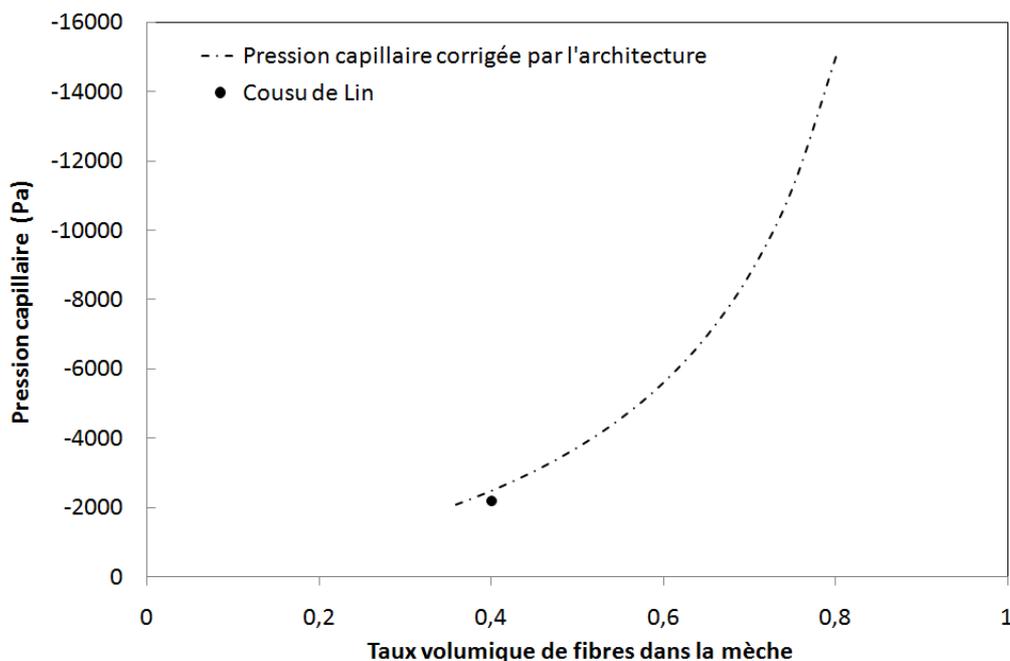


Fig. IV-39 : Pression capillaire (à $Ca = 2.10^{-4}$) de la préforme UD Cousu Lin en fonction du taux volumique de fibres dans la mèche ($V_f = 35\%$) pour l'huile silicone ($\gamma = 20,9 \text{ mN/m}$, $\eta = 0,01 \text{ Pa.s}$)

Aussi bien pour le lin que pour le verre, ces résultats montrent que, lorsque la pression capillaire est prise en compte, alors la valeur modifiée de la perméabilité insaturée tend bien vers la valeur de perméabilité saturée correspondante. La différence entre les perméabilités saturée (K_{sat_D}) et insaturée corrigée (K_{insat_D-Pc}) décroît lorsque la pression d'injection augmente (Fig. IV-40), ce qui rend plus intéressant la prise en compte de la pression capillaire dans la perméabilité insaturée à faible pression d'injection.

Au début de l'imprégnation, il subsiste une grande différence entre perméabilité saturée et insaturée (Fig. IV-41). Cette différence ne peut s'expliquer par des phénomènes capillaires car les forces capillaires sont minimales à cet instant comme le montre la correction. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par deux approches : l'insaturation et le régime inertiel.

D'autre part, lors d'une expérience à pression constante, le liquide pénètre dans la préforme avec une vitesse initiale importante. Il est donc possible que l'augmentation de la perméabilité en début de préforme soit liée à une augmentation de la vitesse d'écoulement et donc la présence d'un régime purement inertiel, ce que la loi de Darcy ne prend pas en compte.

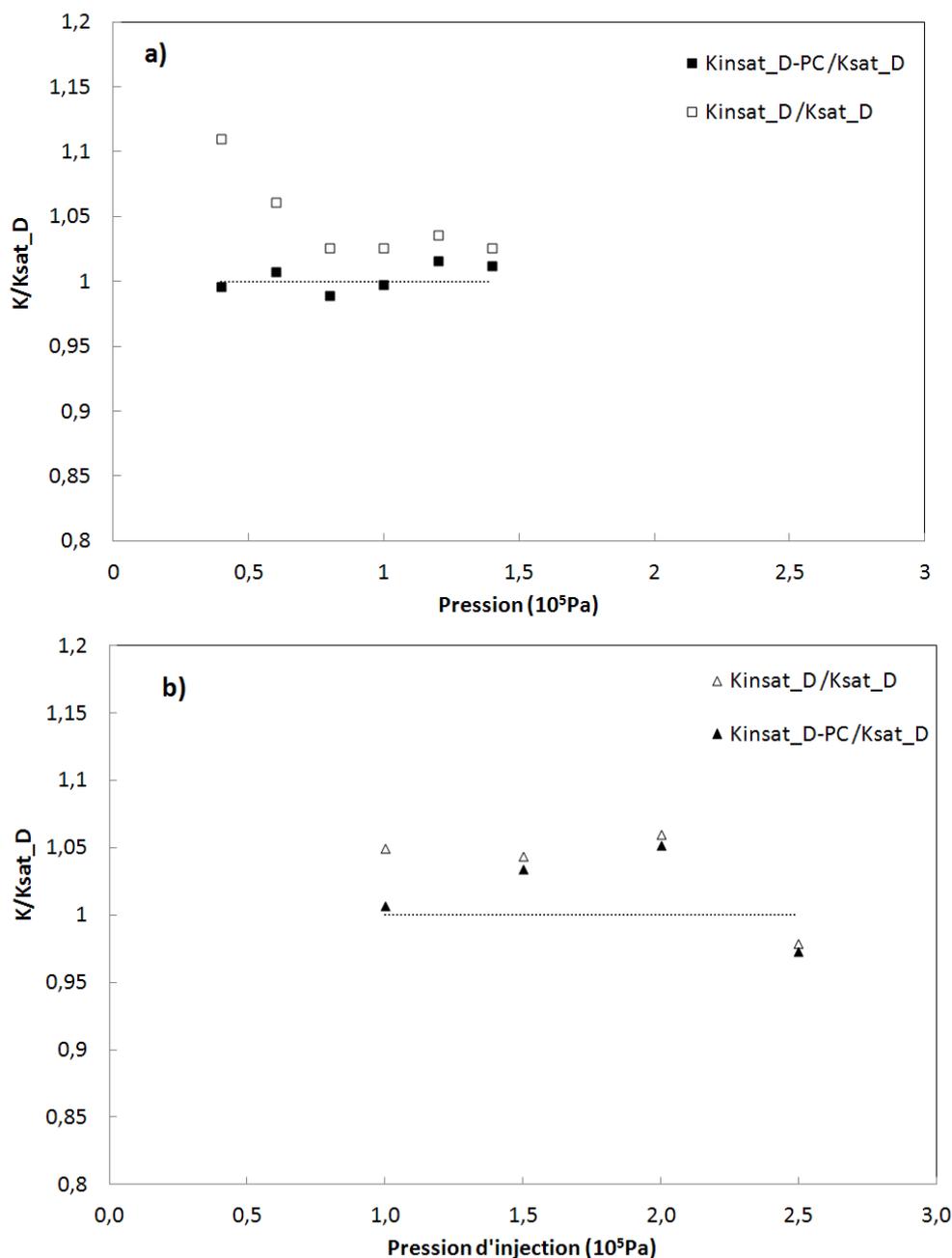


Fig. IV-40 : Evolution des perméabilités insaturées (en fin de préforme) en fonction de la pression d'injection a) unidirectionnel cousu de fibres de verre ($V_f = 50\%$), a) unidirectionnel cousu de fibres de lin ($V_f = 35\%$)

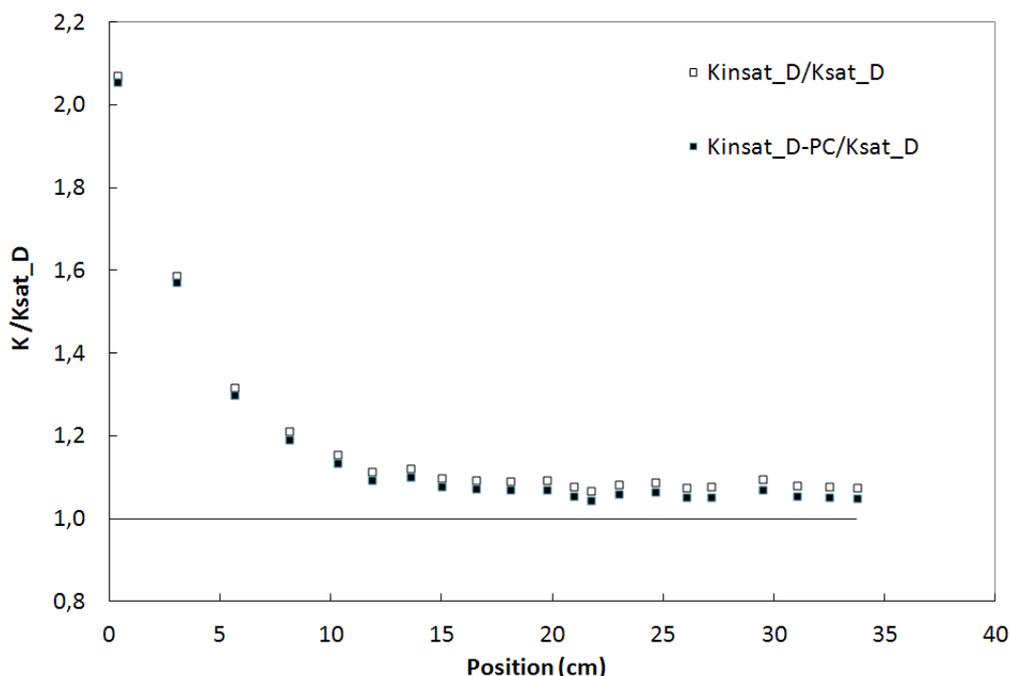


Fig. IV-41 : Evolution des perméabilités insaturées au cours de la saturation de la préforme UD Cousu Lin avec l'huile silicone ($\gamma=20,9\text{mN/m}$, $\eta=0,01\text{Pa.s}$)

Les mêmes corrections sur les perméabilités mesurées à débit constant sont résumées sur la Fig. IV-42. Une légère différence par rapport aux essais à pression constante demeure car la pression capillaire à débit constant est à peu près la même tout au long de l'infiltration.

Un essai est effectué avec une préforme de lin unidirectionnel cousu et une matrice Greenpoxy 55 (Sicommin) à pression constante de 10^5 Pa. L'objectif de cette expérience est d'utiliser l'ensemble des données acquises et des modèles établis durant ce travail et de valider les résultats obtenus avec les liquides modèles. Nous avons utilisé le même dispositif de mesure qu'avec les liquides modèles. La Fig. IV-43 donne les perméabilités obtenues avec le suivi du front d'infiltration. De nouveau sur cet essai, la perméabilité insaturée est légèrement supérieure à la perméabilité saturée et cette différence tend à diminuer lorsque la pression capillaire est prise en compte. Ces données permettent alors de quantifier les temps d'infiltration en fonction des paramètres intrinsèques et extrinsèques de l'essai.

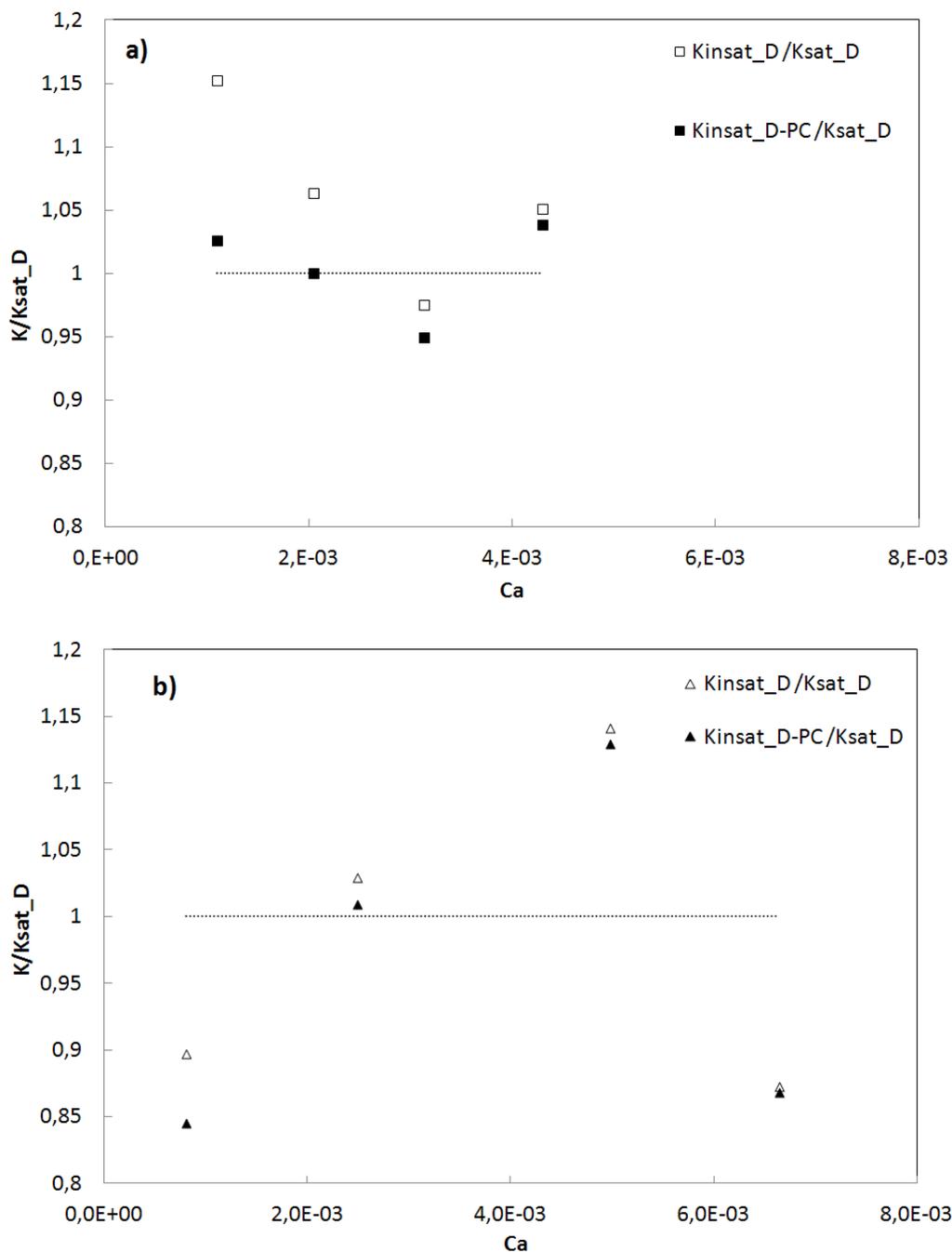


Fig. IV-42 : Evolution des perméabilités insaturé (en fin de préforme) en fonction du nombre capillaire à débit d'injection constant a) unidirectionnel cousu de fibres de verre ($V_f = 50\%$),
 a) unidirectionnel cousu de fibres de lin ($V_f = 35\%$)

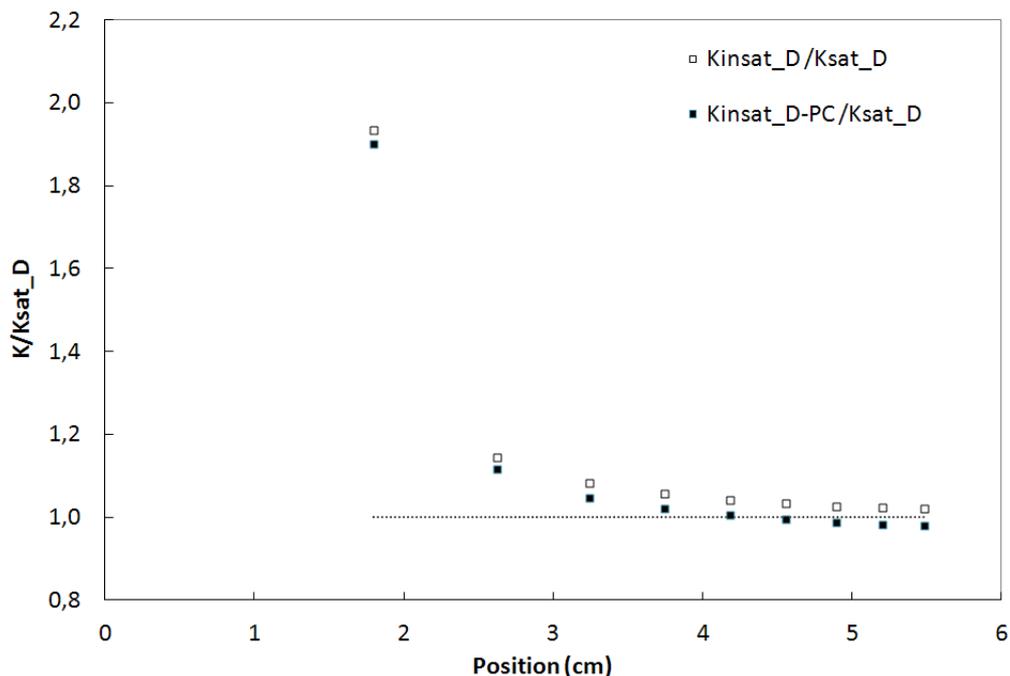


Fig. IV-43 : Evolution des perméabilités K_{insat_D} et K_{insat_D-PC} au cours de l'infiltration de la préforme UD Cousu Lin avec la matrice greenpoxy 55

IV. G. Conclusion

Ce chapitre rapporte les différentes phases de l'étude qui a permis de mettre évidence les paramètres de contrôle de l'infiltration de liquide dans une préforme à base de fibres de lin.

Une première étude de la perméabilité montre que des préformes élaborées avec les mêmes fibres mais agencées suivant diverses d'architectures pouvaient avoir des perméabilités très différentes. L'ordre des perméabilité de la plus haute à la plus faible est le suivant : tissé > cousu > mèche déposée à la main.

L'étude d'une préforme unidirectionnelle tissée de lin a présenté des perméabilités très proches d'une préforme unidirectionnelle cousue de verre utilisée comme référence. L'analyse des écoulements dans des préformes de lin d'architectures relativement éloignées, tissée et cousue, confirme que pour le tissé, la répartition des pores entre micropores et

macropores est différente de celle du cousu, i.e. favorise les conduits macropores et amène par conséquent une injectabilité plus importante de cette préforme tissée.

La perméabilité en régime transitoire a été mesurée et a permis de valider les mécanismes d'écoulement qui n'étaient pas pris en compte dans l'approche classique de Darcy. Les effets capillaires peuvent notamment expliquer une part des biais constatés sur les résultats. Les pressions capillaires ont alors été mesurées et l'effet de l'architecture y a été ajouté. La pression capillaire s'exerce essentiellement au niveau des mèches car la surface spécifique des micropores est très grande devant la surface spécifique des macropores. Cet agencement des conduits micropores doit donc être pris en considération lors de mise en œuvre à faible pression d'injection, notamment avec modes d'infiltration par infusion.

Les deux indicateurs utilisés que sont la perméabilité et la pression capillaire montrent l'importance de l'architecture fibreuse. La perméabilité est directement reliée à l'agencement des mèches et à la répartition entre les taux surfaciques de micropores et macropores, au-delà du taux volumique de fibres. Ces paramètres ne sont pas spécifiques à la nature des fibres ainsi qu'il a été démontré avec des mesures réalisées sur des préformes à base de fibres de lin et de verre. Il en est de même avec la pression capillaire qui augmente en fonction du taux volumique de fibres dans les mèches. Ces deux indicateurs caractérisant l'infiltration montrent le soin à apporter au contrôle de la distribution entre les canaux micropores et macropores.

Sur la base de ces analyses, il est alors possible de proposer une prédiction de l'infiltration de n'importe quel liquide en connaissant les paramètres textiles de la préforme mais également les paramètres de mouillage du couple fibre/matrice.

Conclusion générale et perspectives

Les composites à matrice organique sont très utilisés pour les applications où l'allègement des structures est un critère de conception. Ces matériaux constitués d'un polymère renforcé par une architecture fibreuse sont donc très utilisés dans les domaines du transport comme le nautisme, l'aéronautique, l'automobile mais également dans d'autres domaines tels que la construction, les sports et loisirs...

Les fibres naturelles ont donc vocation à se développer pour favoriser l'émergence de nouveaux renforts et également consolider les démarches environnementales. Ces fibres présentent des caractéristiques intéressantes pour être substituées à la fibre de verre dans de multiples applications. En effet, leur faible impact sur l'environnement (Le Duigou, 2010) ainsi que leur biodégradabilité les positionnent favorablement vis à vis des fibres synthétiques. De plus, leur culture locale est également un point fort pour développer des solutions moins onéreuses et moins énergivores dans le développement de ces matériaux.

Cependant, les fibres naturelles sont très différentes des fibres synthétiques de par leur composition et leur structure (section non circulaire, microcomposite, non continuité de la fibre) mais également vis à vis de certaines propriétés spécifiques (résistance thermique et résistance à l'humidité). Ce sont autant de paramètres dont il faudra tenir compte dans l'élaboration des matériaux composites. L'utilisation de résine synthétique fera également fortement diminuer l'intérêt de l'application de ces fibres naturelles dans les composites. Pour cela, l'application de résines totalement ou au moins partiellement biosourcées sera un atout majeur et favorisera l'ACV des produits écoconçus.

Afin de choisir le couple fibre/matrice le plus adapté, une base de données issue principalement de la littérature et consolidée par quelques mesures a été élaborée. Le traitement de ces données a montré que parmi les fibres naturelles, le lin ainsi que le chanvre étaient les deux fibres donnant les caractéristiques mécaniques les plus élevées pour des applications en matériaux composites. De même, plusieurs résines semblent bien adaptées à ces matériaux : vinylester, epoxy, PCL/amidon et polypropylène, et également des résines biosourcées: Greenpoxy 55 (Sicomine) ou polilyte 31325-00 (Reichold) pour ne citer qu'une partie d'entre elles. Il semble donc intéressant de retenir ces résines pour la mise en œuvre d'éco-composites. Pour ce qui est des procédés d'élaboration, plusieurs technologies LCM donnent des résultats satisfaisants en respectant les critères environnementaux : plus

particulièrement RTM, infusion LRI-RFI et film stacking. Les procédés d'infiltration par injection et infusion de résine semblent donc être intéressants pour la mise œuvre de matériaux composites à fibres naturelles.

Afin de mieux appréhender les mécanismes physiques pilotant l'infiltration d'un liquide dans une préforme fibreuse, nous avons proposé une démarche suivant une analyse multi-échelles : microscopique (mouillabilité à l'échelle de la fibre), mésoscopique (mèche) et macroscopique (préforme). Pour une fibre donnée, il est possible de proposer une gamme de tensions de surface pour lesquelles l'adhésion sera optimale. Par exemple, si la surface de fibre est très polaire, il semble opportun de choisir une résine à tension de surface très polaire ou alors de fonctionnaliser la résine (Aranberri-Askargorta, et al., 2003). Inversement, pour une résine donnée, il sera possible d'adapter la composante polaire de la fibre de lin par traitement de celle-ci comme le montrent les travaux de Baley (Baley, et al., 2006) afin que l'adhésion fibre/matrice soit de meilleure qualité. Dans une analyse de la mouillabilité dynamique, l'angle de contact sera modifié par les forces visqueuses lors de l'infiltration de la résine dans la préforme. Pour cette raison, l'évolution de cet angle de contact a été quantifiée en fonction du nombre capillaire pour contrôler les paramètres pertinents tels que la vitesse d'écoulement du liquide, sa viscosité et sa tension de surface. A l'échelle de la mèche, des remontées capillaires ont été analysées. La mèche étant un milieu poreux relativement homogène, il peut être modélisé par un capillaire de rayon équivalent. Après comparaison des rayons capillaires équivalents des mèches de verre et de lin, il est montré que la répartition en faisceaux dans les mèches de lin implique une diminution des forces capillaires. L'individualisation des fibres est donc avantageux pour augmenter la surface d'échange résine/fibre au cours de l'écoulement. L'augmentation de cette surface augmentera aussi la surface d'adhésion de la matrice sur la fibre. Cependant, cette position devra être reconsidérée lors de l'analyse globale procédé-structure-propriété qui devra tenir compte de la variabilité des architectures fibreuses à base de fibres de lin.

A l'échelle de la préforme, l'architecture de deux renforts à fibres de lin a été étudiée à l'aide de coupes microscopiques pour l'un et de microtomographie par rayons X pour l'autre. L'analyse des écoulements dans des préformes totalement saturées a permis de caractériser leur perméabilité en comparaison de leur propriété intrinsèque identifiée sur la base des paramètres morphologiques de l'espace poral. Les mesures réalisées lors des écoulements en

régime transitoire dans des préformes en cours de saturation permettent d'analyser la compétition entre les forces capillaires et visqueuses. La pression capillaire a été déterminée expérimentalement et théoriquement en tenant compte de l'architecture du renfort double échelle des renforts et l'étude comparative a donné des résultats encourageants pour interpréter la perméabilité insaturée. La mesure de perméabilité montre qu'il est nécessaire de favoriser les canaux macropores et si leur proportion augmente, le libre parcours moyen de ces conduits macropores sera accentué et par conséquent l'infiltration en sera facilitée. Cette modification de l'architecture explique en grande partie les différences constatées entre l'infiltration d'une préforme à base de fibres de verre et de lin. Des études complémentaires permettront de mieux appréhender les différents régimes d'écoulements dans ces milieux, tels que les régimes purement inertiel, visco-inertiel, purement visqueux et visco-gravitationnel, comme cela a été précisé dans les précédents travaux de Ben Abdelwahed (Ben Abdelwahed, 2011).

Il sera également intéressant de poursuivre les analyses pour connaître l'évolution de la tension de surface ainsi que de l'angle de contact en fonction de la température. Ces couplages multiphysiques avec des résines réactives sera une analyse importante en vue de mieux contrôler les effets induits sur la santé matière des matériaux élaborés par des procédés LCM : présence de porosités intra et inter mèches, contrôle de la cristallinité intra et inter mèches... La présence de faisceaux au sein de la préforme permettra d'envisager d'autres modes d'élaboration en proposant de mieux maîtriser les couplages hygrothermiques et d'assurer des associations cohérentes entre les pectines présentes au sein du lin et la résine biosourcée envisagée pour lier l'ensemble des constituants.

Lors de la détermination de la perméabilité insaturée, les problèmes de saturation de la préforme ont été évoqués. En effet, il serait intéressant de proposer un nouveau modèle permettant de tenir compte d'une perméabilité relative fonction de la saturation pour des préformes à base de fibres de lin dont le processus de saturation semble être plus complexe qu'une simple approche à double échelle de pores

Références Bibliographiques

- ADEME. 2003.** Les Emissions de COV dans le secteur des composites (polyester). 2003.
- Ali, K., et al. 2009.** Surface tensions and thermodynamic parameters of surface formation of aqueous salt solutions: III. Aqueous solution of KCl, KBr and KI. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009, Vol. 337, pp. 194-199.
- Alix, S. 2009.** Effets de traitements enzymatiques et chimiques sur les propriétés des fibres de lin : Application à l'élaboration de matériaux composites. *Thèse de l'Université de Rouen*. 2009.
- Alix, S., et al. 2008.** Biocomposite materials from flax plants: Preparation and properties. *Composites: Part A*. 2008, Vol. 39, pp. 1793–1801.
- Alix, S., et al. 2009.** Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres. *Bioresource Technology*. 2009, pp. 4742–4749.
- Alvarez, V., Mondragón, I. et Vázquez, A. 2006.** Influence of chemical treatments on the interfacial adhesion between sisal fibre and different biodegradable polymers. *Composite Interfaces*. 2006, pp. 605–616.
- Amico, S. et Lekakou, C. 2001.** An experimental study of the permeability and capillary pressure in resin-transfer moulding. *Composites Science and Technology*. 2001, Vol. 61, 13, pp. 1945-1959.
- André, A. 2006.** Strengthening of timber structures with flax fibres. *thèse of Luleå University of Technology*. 2006.
- Aranberri-Askargorta, I., Lampke, T. et Bismarck, A. 2003.** Wetting behavior of flax fibers as reinforcement for polypropylene. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003, pp. 580–589.
- Arbter, R., et al. 2011.** Experimental determination of the permeability of textiles: A benchmark exercise. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011, Vol. 42, 9, pp. 1157-1168.
- Aziz, S.H. et Ansell, M.P. 2004.** The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: part 2 – cashew nut shell liquid matrix. *Composites Science and Technology*. 2004, Vol. 64, pp. 1231–1238.

Baley, C. 2002. Analysis of the flax fibers tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2002, pp. 939-948.

Baley, C. 2003. Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice organique renforcés par des fibres de lin. *Rapport HDR*. 2003.

Baley, C. 2005. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'Ingénieur*. 2005, pp. 1-12.

Baley, C., et al. 2006. Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion. Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006, Vol. 37, pp. 1626–1637.

Baley, C., Grohens, Y. et Pillin, I. 2004. Etat de l'art sur les matériaux composites biodégradables. *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*. 2004, pp. 135-166.

Batra, S.K. 1998. *Other long vegetable fibers, in Handbook of fibre science and technology*,. New York : Lewin M, Pearce EM editor., 1998.

Bear, J. 1972. Dynamics of fluids in porous media. *Dover publication, inc*. 1972.

Ben Abdelwahed, M.A. 2011. Mécanisme d'imprégnation en milieu fibreux: modélisation et application à la mise en oeuvre des matériaux composites à fibres longues. *Thèse de l'Université du Havre*. 2011.

Bert, F. 2007. Lin : filière, production, transformation, marchés, freins au développement de nouvelles valorisations. *Présentation à la Région Haute-Normandie*. 2007.

Bico, J. 2000. Mécanismes d'imprégnation : Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux. *Thèse de l'Université de Paris VI*. 2000.

Binétruy, C. 1996. Calcul et validation expérimentale de la perméabilité et prevision de l'imprégnation de tissus en moulage RTM. *Thèse de l'Université de Lille*. 1996.

Bisanda, E.T.N. et Ansell, M.P. 1992. Properties of sisal/CNSL composites. *Journal of Materials Science*. 1992, pp. 1690-1700.

Bizet, L. 2004. Analyse d'un renfort à fibres pour matériaux composites. Microstructure et permeabilité. *Thèse de l'Université du havre*. 2004.

- Blake, T.D. et Haynes, J.M. 1969.** Kinetics of Liquid/Liquid Displacement. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1969, Vol. 30, 3, pp. 421-423.
- Bledzki, A.K. et Gassan, J. 1999.** Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*. 1999, pp. 221–274.
- Bodros, E. et Baley, C. 2008.** Study of the tensile properties of stinging nettle fibres. *Materials Letters*. 2008, Vol. 62, pp. 2143–2145.
- Bodros, E., et al. 2007.** Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Composites Science and Technology*. 2007, pp. 462-470.
- Bogoeva-Gaceva, G., et al. 2007.** Natural Fiber Eco-Composites. [éd.] Society of Plastics Engineers. *Polymer Composites*. 2007, Vol. 28, pp. 98-107.
- Bréard, J. et Saouab, A. 2005.** Numerical simulation of liquid composite molding processes. *Revue européenne des éléments finis*. 2005.
- Bréard, J. 1997.** Matériaux composites à matrice polymère: modélisation numérique de la phase de remplissage du procédé RTM et détermination expérimentale de la perméabilité d'un renfort fibreux. *Thèse de l'Université du Havre*. 1997.
- Bréard, J. 2004.** Modélisation de la perméabilité/compressibilité des renforts fibreux et contrôle de la santé matière lors de la mise en forme des matériaux composites Application à la simulation des procédés LCM « Liquid Composite Molding ». *HDR de l'université du Havre*. 2004.
- Bréard, J., et al. 1999.** Caractérisation expérimentale d'un milieu poreux double porosité. *14ème Congrès Français de Mécanique*. 1999.
- Busnel, F. 2006.** Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice organique renforcés par des fibres de lin - Influence des traitement chimiques sur la liaison interfaciale fibre/matrice. *Thèse de l'Université de Bretagne sud*. 2006.
- Cantero, G., et al. 2003.** Effect of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composite. *Composites Science and Technology*. 2003, Vol. 63, pp. 1247-1254.

Cassie, A.D.D. et Baxter, S. 1944. Wettability of Porous Surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 1944, 324, pp. 546-551.

Charlet, K. 2008. Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques. *Thèse de l'Université de Caen.* 2008.

Colonna, P. 2006. La chimie verte. *Lavoisier.* 2006.

Comas-Cardona, S., Binetruy, C. et Krawczak, P. 2007. Unidirectional compression of fibre reinforcements. Part 2: A continuous permeability tensor measurement. *Composites Science and Technology.* 2007, Vol. 67, pp. 638–645.

Darcy, H. 1856. Les fontaines publiques de la ville de dijon. *Dalmon.* 1856.

Davies, G.C. et Bruce, D.M. 1998. Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibers. *Textile Research Journal.* 1998, pp. 623-629.

De Gennes, P.G. 1985. Wetting: statics and dynamics. *Reviews of modern physics.* 1985, Vol. 57, 3, pp. 827-863.

De Gennes, P.G., Brochard-Wyart, F. et Quéré, D. 2005. Gouttes, Bulles, perles et ondes. *Belin.* 2005.

De Hoff, R.T. et Rhines, F.N. 1968. Quantitative Microscopy. *Mc Graw Hill.* 1968.

Defoirdt, N., et al. 2010. Assessment of the tensile properties of coir, bamboo and jute fibre. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2010, Vol. 41, pp. 588–595.

Driouich, A. <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/textiles/08-lin-fibre.html>.

Dullien, F.A.L. 1979. Porous media : fluid transport and pore structure. *Academic Press.* 1979.

Eicchorn, S.J., et al. 2001. Current international research into cellulosic fibres and composites. [éd.] Kluwer Academic Publishers. *Journal of Materials Science.* 2001, Vol. 36, pp. 2107 – 2131.

- Fang, Q., Hanna et M.A. 2001.** Characteristics of biodegradable Mater-Bi®-starch based foams as affected by ingredient formulations. *Industrial Crops and Products*. mai 2001, Vol. 13, 3, pp. 219-227.
- Ferland, P., Guittard, D. et Trochu, F. 1996.** Concurrent methods for permeability measurement in resin transfer molding. *Polymer Composites*. 1996, Vol. 17, pp. 149–158.
- Franck, R.R. 2005.** Bast and other plant fibres. *Woodhead publishing limited*. 2005.
- Francucci, G., Rodríguez, E. S. et Vázquez, A. 2010.** Study of saturated and unsaturated permeability in natural fiber fabrics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010, pp. 16–21.
- Fries, N. et Dreyer, M. 2008.** The transition from inertial to viscous flow in capillary rise. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008, Vol. 327, 1, pp. 125–128.
- Gay, D. 2005.** Matériaux composites (5 éd.). *Lavoisier*. 2005.
- Gebart, B.R. 1992.** Permeability of unidirectionnal reinforcements for RTM. *Journal of composite materials*. 1992, Vol. 26, 8, pp. 1101-1133.
- Gourichon, B., Binetruy, C. et P., Krawczak. 2006.** Experimental investigation of high fiber tow count fabric unsaturation during RTM. *Composites Science and Technology*. 2006, Vol. 66, pp. 976–982.
- Guérault, S. 2012.** Analyse expérimentale de la saturation des milieux fibreux à double échelle de pores: application à la mise en oeuvre des matériaux composites par procédés RTM. *Thèse de l'Université du Havre*. 2012.
- Guillon, D.,. 1995.** Fibres de verre de renforcement. *Technique de l'ingénieur*. 1995.
- Hoffmann, R. 1975.** A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid—gas systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1975, Vol. 50, 2, pp. 228-241.
- Jacob John, M. et Thomas, S. 2008.** Biofibres and biocomposites. [éd.] Elsevier. *Carbohydrate Polymers*. 2008, Vol. 71, pp. 343–364.

Jayaraman, K. et Halliwell, R. 2009. Harakeke (phormium tenax) fibre–waste plastics blend composites processed by screwless extrusion. *Composites: Part B*. 2009, Vol. 40, pp. 645–649.

Joffe, R., Andersons, J. et Wallström, L. 2003. Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibers with different surface treatments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2003, pp. 603–612.

Kalogianni, E.P., et al. 2004. A dynamic wicking technique for determining the effective pore radius of pregelatinized starch sheets. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2004, Vol. 35, pp. 159–167.

Labat, L. 2001. Etude des défauts de type vides pour la maîtrise du procédé RTM. *Thèse de l'Université du Havre*. 2001.

Landreau, E. 2008. Matériaux issus de ressources renouvelables : Mélanges amidon plastifié/PA11 compatibilisés. 2008.

Le Duigou, A. 2010. Contribution à l'étude des biocomposites. *Thèse de l'Université de Bretagne sud*. 2010.

Lebel-Lavacry, A. 2012. Modélisation et simulation de la saturation en milieu fibreux à double échelle de pores pour la mise en oeuvre des matériaux composites par procédés RTM. *Thèse de l'Université du Havre*. 2012.

Lee, N.-J. et Jang, J. 1999. The effect of fibre content on the mechanical properties of glass fibre mat/polypropylene composites. *Composites: Part A*. 1999, Vol. 30, pp. 815–822.

Lee, Y.-K., et al. 2002. Curing monitoring of phenolic resin resins via atomic force microscope and contact angle. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2002, Vol. 22, 5, pp. 375–384.

Li, X., Tabil, L.G. et Panigrahi, S. 2007. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *Journal of Polymers and The Environment*. 2007, Vol. 15, pp. 25–33.

Liang, S., Gning, P.B. et Guillaumat, L. 2012. A comparative study of fatigue behaviour of flax/epoxy and glass/epoxy composites. *Composites Science and Technology*. 2012, Vol. 72, pp. 535–543.

Liu, F.P., et al. 1994. Characterization of the interface between cellulosic fibers and a thermoplastic matrix. *Composite Interfaces*. 1994, Vol. 22, 6, pp. 419-432.

Liu, T., Choi, K.-F. et Li, Y. 2008. Wicking in twisted yarns. *Journal of colloid and interface science*. 2008, Vol. 318, pp. 134-139.

Lomov, S.V., et al. 2001. Textile composites: modelling strategies. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2001, Vol. 32, 10, pp. 1379–1394.

Lundström, T.S. 2000. The permeability of non-crimped stitched fabrics. *Composites Part A*. 2000, Vol. 31, pp. 1345-1353.

Luo, Y., et al. 2001. Permeability measurement of textile reinforcements with several test fluids. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2001, Vol. 32, pp. 1497–1504.

Maffezzolia, A., et al. 2004. Cardanol based matrix biocomposites reinforced with natural fibres. *Composites Science and Technology*. 2004, Vol. 64, pp. 839–845.

Manfredi, L.B., Fraga, A.N. et Vázquez, A. 2006. Influence of the network structure and void content on hygrothermal stability of resol resin modified with epoxy–amine. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, pp. 588–597.

Marais, S., et al. 2005. Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties. *Composites: Part A*. 2005, Vol. 36, pp. 975–986.

Masoodi, R., et al. 2010. An Approach to Model Resin Flow in LCM Preforms made of Swelling, Liquid-Absorbing Natural Fibers. *FPCM 10*. 2010.

Mathur, V.K. 2006. Composite materials from local resources. [éd.] Elsevier. *Construction and Building Materials*. 2006, Vol. 20, pp. 470–477.

Miao, M. et Finn, N. 2008. Conversion of natural fibres into structural composites. [éd.] The Textile Machinery Society of Japan. *Journal of Textile Engineering*. 2008, Vol. 54, 6, pp. 165-177.

Mohanty, A. K., Misra, M. et Drzal, L. T. 2002. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. [éd.] Plenum Publishing Corporation. *Journal of Polymers and the Environment*. April 2002, Vol. 10, 1/2, pp. 19-26.

Mohanty, A.K., Khan, M.A. et Hinrichsen, G. 2000. Influence of chemical surface modification on the properties of biodegradable jute fabrics—polyester amide composites. *Composites: Part A*. 2000, Vol. 31, pp. 143–150.

Mortensen, A. et Wong, T. 1990. Infiltration of Fibrous Preforms by a Pure Metal" Part III. Capillary Phenomena. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1990, Vol. 21, pp. 2257-2263.

Mukherjee, P.S. et Satyanarayana, K.G. 1986. Structure and properties of some vegetable fibers. II. Pineapple fibre. *Journal of Materials Science*. 1986, Vol. 21, 1, pp. 51-56.

Neirinck, B., et al. 2010. Influence of short chain organic acids and bases on the wetting properties and surface energy of submicrometer ceramic powders. *Journal of colloid and interface science*. 2010, Vol. 348, pp. 654-660.

Nguyen, Q.T. 2011. Analyse expérimentale et numérique de la compaction des renforts fibreux. Application pour la perméabilité. *Thèse de l'Université de Lyon*. 2011.

Owen, D. K. and Wendt, R.C. 1969. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 1969 йил, Vol. 13, 8, pp. 1741-1747.

Pappas, D., et al. 2006. Surfacedmodification of polyamide fibers and films using atmospheric plasmas. *Surface and Coatings Technology*. 2006, pp. 4384–4388.

Park, J.-M., et al. 2006. Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission. *Composites Science and Technology*. 2006, pp. 2686–2699.

Petrov, P.G. et Petrov, J.G. 1991. Comparison of the static and dynamic contact angle hysteresis at low velocities of the three-phase contact line. *Colloids and Surfaces*. 1991, Vol. 61, pp. 227-240.

Placet, V. 2009. Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009, pp. 1111–1118.

Quééré, D. 2003. Loi du mouillage et de l'imprégnation. *Technique de l'ingénieur*. 2003.

Rapport de l'institut technique du Lin. 2008. Du lin à la fibre. 2008.

Rapport technique de l'institut technique du lin. 2010. *Point sur les emblavements réalisés en 2010*. 2010.

Rong, M.Z., et al. 2002. Interfacial interactions in sisal/epoxy composites and its influence on impact performance. *Polymer Composites*. 2002, pp. 182–192.

Rong, M.Z., et al. 2001. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology*. 2001, Vol. 61, pp. 1437–1447.

Satyanarayana, K. G., Arizaga, G.G.C. et Wypych, F. 2009. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - an overview. *Progress in Polymer Science*. 2009, Vol. 34, pp. 982-1021.

Satyanarayana, K.G., Guimaraes, J.L. et Wypych, F. 2007. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. [éd.] Elsevier. *Composites: Part A*. 2007, Vol. 38, pp. 1694–1709.

Sauer, B.B. et Kampert, W.G. 1998. Influence of Viscosity on Forced and Spontaneous Spreading: Wilhelmy Fiber Studies Including Practical Methods for Rapid Viscosity Measurement. *Journal of colloid and interface science*. 1998, Vol. 199, pp. 28-37.

Scott, G. 2000. 'Green' polymers. [éd.] Elsevier. *Polymer Degradation and Stability*. 2000, pp. 1-7.

Spaid, M.A.A. et Phelan, F.R. 1998. Modeling void formation dynamics in fibrous porous media with the lattice Boltzmann method. *Composites Part A*. 1998, Vol. 29, pp. 749–755.

Spelt, J.K. et Neumann, A.W. 1987. Solide surface tension : The equation of state approach and the theory of surface tension components. Theoretical and conceptual considerations. *Langmuir*. 1987, pp. 588-591.

Summerscales, J., Dissanayake, N.P.J., Virk, A.S. et Hall, W.,. 2010. A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010, Vol. 41, pp. 1329–1335.

Tanner, L.H. 1979. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1979, Vol. 12, p. 1473.

Thielemans, W. et Wool, R.P. 2004. Butyrated kraft lignin as compatibilizing agent for natural fiber reinforced thermoset composites. *Composites: Part*. 2004, Vol. 35, pp. 327–338.

Thuault, A. 2011. Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique de la fibre de lin. *Thèse de l'Université de Caen*. 2011.

Tosin, M., Degli-Innocenti, F. et Bastioli, C. 1996. Effect of the Composting Substrate on Biodegradation of Solid Materials Under Controlled Composting Conditions. [éd.] Plenum Publishing Corporation. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. 1996, Vol. 4, 1, pp. 55-63.

Trana, L.Q.N., et al. 2011. Wetting analysis and surface characterisation of coir fibres used as reinforcement for composites. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*. 2011, pp. 251–260.

Umer, R., Bickerton, S. et Fernyhough, A. 2011. The effect of yarn length and diameter on permeability and compaction response of flax fibre mats. *Composites: Part A*. 2011, Vol. 42, pp. 723–732.

Van de Velde, K. et Kiekens, P. 2002. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*. 2002, Vol. 21, pp. 433–442.

Van de Velde, K. et Kiekens, 2003. Effect of Flax/PP panel process on resulting composite properties. *Journal of thermoplastic composite materials*. 2003, Vol. 16, pp. 413-431.

Van de Velde, K. et Kiekens, 2001. Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites. *Composite Structures*. 2001, pp. 355-360.

Van de Velde, K. et Kiekens, 1999. Wettability of natural fibres used as reinforcement for composites. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1999, Vol. 271, 1, pp. 87-93.

Van den Oever, M.J.A., Bos, H.L. et van Kemenade, M.J.J.M. 2000. Influence of the Physical Structure of Flax Fibres on the Mechanical Properties of Flax Fibre Reinforced Polypropylene Composites. *Applied Composite Materials*. 2000, Vol. 7, 5-6, pp. 387-402.

Verrey, J., Michaud, V. et Manson, J.-A.E. 2006. Dynamic capillary effect in liquid composite moulding with non-crimp fabrics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006, Vol. 37, pp. 92-102.

Vincent, J.F.V. 2000. A Unified Nomenclature for Plant Fibres for Industrial Use. *Applied Composite Materials*. 2000, Vol. 7, 5-6, pp. 269–271.

Voinov, O.V. 1976. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*. 1976, Vol. 11, 5, pp. 714-721.

Washburn, E.W. 1921. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.* 1921, Vol. 17, p. 273.

Wenzel, R.N. 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1936, Vol. 28, 8, pp. 988-994.

Wilhelmy, L. 1863. Ueber die abh angigkeit der capillarit ats-constanten des alkohols von substanz und gestalt des benetzten festen korpers. *Ann. Physik*. 1863, Vol. 119, pp. 177–217.

Wool, R. et Susan Sun, X. 2005. Bio-Based Polymers and Composites. [ d.] CRC. *Elsevier*. 2005, p. 640.

Young, T. 1805. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Royal Society of London*. 1805, p. 65.

Yu, L. et Dean, K., Li, L. 2006. Polymer blends and composites from renewable resources. [ d.] Elsevier. *Progress in Polymer Science*. 2006, Vol. 31, pp. 576–602.

Zhmud, B., Tiberg, F. et Hallstensson, K. 2000. Dynamics of capillary rise. *Journal of colloid and interface science*. 2000, Vol. 228, pp. 263-269.

Zisman, W.A. 1964. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *Advances in Chemistry*. 1964, Vol. 43, pp. 1-51.

Résumé

Ce travail est une contribution à l'amélioration des éco-composites élaborés par infiltration dans une préforme de fibres naturelles dans des procédés de type LCM (Liquid Composite Molding).

Des travaux expérimentaux et théoriques se sont concentrés sur le choix du couple fibre/matrice. Ce couple détermine non seulement les caractéristiques mécaniques de l'éco-composite obtenu via leurs caractéristiques respectives mais aussi via l'adhésion à l'interface. La mouillabilité au niveau microscopique et l'imprégnation au niveau mésoscopique sont directement reliées à ce choix. Il est cependant possible de modifier la fibre ou la matrice par traitement afin d'améliorer leur compatibilité.

Des essais de remontée capillaire dans des fibres et des mèches de lin ont permis de mettre en évidence l'importance de la répartition en faisceaux durant l'imprégnation des mèches. Les résultats obtenus lors de l'infiltration de préformes à fibres de lin à pression ou à débit imposés et constants montrent l'importance des forces capillaires dans une partie des mécanismes d'écoulement de liquides. Dans ce type d'expérimentation, l'architecture au travers de la répartition micro/macropores de la préforme joue un rôle prépondérant dans l'infiltration. Il paraît donc indispensable d'adapter les paramètres textiles vis-à-vis des procédés de type LCM pour appliquer ces derniers aux fibres naturelles. Afin d'éviter l'influence de la polymérisation de la matrice durant l'imprégnation, des liquides modèles avec des caractéristiques proches des matrices sont utilisés pour les différentes expérimentations. Les résultats ont ensuite été validés avec un essai sur une matrice polymère biosourcée.

Abstract

This work is a contribution to improve eco-composites elaborated by impregnation of a polymer matrix in a natural fibrous preform by LCM processes.

Experimental and theoretical works focus on the fibre/matrix pair. This pair determines not only the mechanical characteristics of the composite by their own characteristics but also by the adhesion between the two components. Fibre and matrix have also an impact on wettability at microscopic scale and impregnation at mesoscopic scale. Both can be modified by treatment to have a better compatibility for adhesion.

Capillary rise experiments have been performed on fibers and yarns. These tests emphasize the effect of bundles in flax yarns on capillary impregnation. At the scale of flax fabric, impregnation experiments driven by constant pressure or constant flow rate show the influence of capillary pressure over liquid flow. Architecture of the fibrous preform and especially repartition of micropores and macropores plays an important role over liquid impregnation. Therefore, the adaptation of natural fibre textiles is essential to optimize impregnation during LCM process. To avoid the influence of matrix polymerization during impregnation, all experiments have been performed with model liquids whose characteristic are close to matrix one's. Results are then validated with a biosourced polymer matrix.
