



**HAL**  
open science

## Influence d'un vieillissement hygrothermique sur la morphologie et sur les propriétés mécaniques d'un composite bio-sourcé : polyester insaturé-fibres de lin

Matthias Rouch, Moussa Gomina, Gaëlle Alise, Davy Duriatti, Annette Roy

### ► To cite this version:

Matthias Rouch, Moussa Gomina, Gaëlle Alise, Davy Duriatti, Annette Roy. Influence d'un vieillissement hygrothermique sur la morphologie et sur les propriétés mécaniques d'un composite bio-sourcé : polyester insaturé-fibres de lin. Journées Nationales sur les Composites 2017, École des Ponts Paris-Tech (ENPC), Jun 2017, 77455 Champs-sur-Marne, France. pp.1-10. hal-01621615

**HAL Id: hal-01621615**

**<https://hal.science/hal-01621615v1>**

Submitted on 23 Oct 2017

**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.

## **Influence de vieillissements hygrothermiques sur les propriétés physiques et mécaniques d'un composite bio-sourcé fibres de lin-polyester insaturé**

### ***Influence of hygrothermal ageing on the physical and mechanical properties of a bio-sourced flax fiber- unsaturated polyester- composite***

**M. Rouch<sup>1</sup>, M. Gomina<sup>2</sup>, A. Roy<sup>1</sup>, G. Alise<sup>1</sup> et D. Duriatti<sup>3</sup>**

1 : RESCOLL ROCHEFORT  
ZA de Beligon, rue Maurice Mallet, 17303 Rochefort Cedex  
e-mail : matthias.rouch@rescoll.fr / annette.roy@rescoll.fr / gaelle.alise@rescoll.fr

2 : CRISMAT/CNRT MATERIAUX  
6 bd Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex 4  
e-mail : moussa.gomina@ensicaen.fr

3 : DEPESTELE/TEILLAGE VANDECANDELAERE  
5 rue de l'Eglise – 14540 Bourguébus  
e-mail : dduriatti@depestele.com

#### **Résumé**

L'étude du vieillissement hygrothermique et de la durabilité est une préoccupation majeure pour l'utilisation fiable des composites renforcés par des fibres naturelles. Cet article aborde l'influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés physiques et mécaniques d'un polyester insaturé renforcé par des fibres unidirectionnelles de lin. Une étude de l'absorption d'eau et du gonflement induit a préalablement été menée en immergeant les matériaux dans de l'eau distillée à 23°C ou 70°C. Les résultats de l'absorption d'eau indiquent que la présence des fibres augmente considérablement la quantité d'eau absorbée et le gonflement est exacerbé. Le gonflement volumique total du composite est régi par le comportement hydrique des fibres dans le plan transverse. Suite à l'immersion dans l'eau à 70°C, le gonflement qui s'ensuit augmente dans un premier temps puis diminue essentiellement du fait de la dégradation des fibres : dégradation des pectines, des hémicelluloses et de la paroi primaire. Cela se traduit par des abattements des propriétés mécaniques (-20%) qui ne sont pas observés après un vieillissement en immersion à 23°C.

#### **Abstract**

Hygrothermal ageing and durability are major concerns for the use of plant fiber composites. This paper aims at investigating the effects of hygrothermal ageing on the physical and mechanical properties of unidirectional flax fiber composites (UD-FFC). Water absorption behavior and the induced swelling were investigated by immersing UD-FFC in distilled water at 23°C or 70°C. The results show a drastic influence of the fibers on the water sorption and induced swelling. The increase in volume is governed by the swelling in the plane transverse to the direction of the fibers. At 70°C, the increases of water uptake and swelling vs. time are followed by marked falls due to the degradation of pectins, hemicelluloses and primary wall of the fiber. Damage generated after immersion at 70°C is accompanied by significant reductions of the mechanical properties (-20%), which is not the case after ageing at 23°C.

**Mots Clés :** Composite bio-sourcé, fibre de lin, vieillissement hygrothermique, sorption d'eau, propriétés mécaniques.

**Keywords:** Bio-sourced composite, flax fiber, hygrothermal ageing, water uptake, mechanical properties.

## 1. Introduction

Dans le contexte actuel de recherche de performances, l'allègement des structures revêt une grande importance, notamment dans le domaine du transport ou plus généralement des pièces mobiles. L'association des fibres végétales à des résines polymères permet de proposer des solutions dans des domaines de contraintes et de températures compatibles avec ces constituants. Cependant, l'évolution au cours du temps des propriétés de ces matériaux (dit vieillissement) est encore mal connue, tant en ce qui concerne les interactions des fibres végétales avec le milieu ambiant (défini par les paramètres température, humidité, UV...) que celles avec les matrices polymères qui sont elles-mêmes évolutives avec le milieu.

En effet, de nombreux travaux ont étudié le vieillissement de polymères techniques sous les effets de la température ou de l'humidité, notamment. Il ressort que l'absorption d'eau dans un polymère peut conduire à sa dégradation selon différents processus de vieillissement : le vieillissement physique, le vieillissement chimique et le vieillissement osmotique. Lors de l'absorption d'eau, les molécules d'eau peuvent s'insérer dans le réseau tridimensionnel entre les groupements polaires des chaînes macromoléculaires voisines [1]. Celle-ci va permettre une augmentation de la mobilité des chaînes dans la phase amorphe du matériau. C'est le phénomène de *plastification*. Cette mobilité accrue va dégrader les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère. Ce phénomène est cependant réversible après désorption de l'eau. A long terme, les molécules d'eau vont rompre les chaînes macromoléculaires par le biais des liaisons covalentes. Il survient alors des coupures de chaînes et la formation de produits. C'est le phénomène d'*hydrolyse* [2]. Les fragments résiduels peuvent ainsi diffuser vers l'extérieur de l'échantillon. C'est le phénomène de *lessivage* [3-4]. Les effets chimiques sont irréversibles. Les microcavités initialement présentes ou créées à l'issue d'une dégradation hydrolytique sont des chemins préférentiels de l'absorption d'eau. Elles constituent des poches d'eau où les petites molécules organiques (généralement issues de la dégradation hydrolytique ou d'une réticulation incomplète) se dissolvent et augmentent la pression osmotique [5]. C'est le phénomène d'*osmose*.

Des travaux récents ont traité de l'influence de la température et de l'eau sur la structure et le comportement mécanique des fibres végétales. Compte tenu de la nature des constituants de ces fibres, leur température maximale d'utilisation est d'environ 200°C, sur des temps relativement courts [6]. Des changements morphologiques importants ont été reportés suite à l'immersion de fibres de lin dans de l'eau distillée pendant différentes durées [7]. L'exposition des fibres de lin à différentes conditions hygrothermiques a permis d'analyser les rôles de la température et de l'eau sur le comportement mécanique. Il ressort que le comportement mécanique de la fibre est gouverné par l'état physique de l'eau dans la fibre et sa teneur. Aux basses températures (<20°C), le comportement fragile de la fibre s'explique par la relative rigidité des phases amorphes du fait de la faible mobilité de l'eau. Au-delà de 60°C, avec le départ de l'eau, la matrice amorphe de la fibre (hémicelluloses et pectines) perd de sa plasticité : la rupture survient de façon fragile.

L'influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques des composites incorporant des fibres végétales est souvent abordée sous l'angle de l'absorption d'eau par les fibres et au niveau de l'interface fibre-matrice (f/m) [8-9]. Les molécules d'eau s'infiltraient au sein du matériau par le biais de la matrice puis par capillarité le long des fibres à l'interface fibres/matrice et jusqu'au cœur (lumen) des fibres. Cette absorption d'eau provoque des décohésions à l'interface fibres/matrice par gonflement différentiel entre les fibres et la matrice qui accentue la prise en eau et la cinétique de dégradation. En revanche, l'effet de l'anisotropie structurelle des fibres végétales sur le gonflement des composites est peu documenté. En effet, du fait de leur structure complexe et de leur bio-composition, les fibres de lin présentent une anisotropie en termes de propriétés hygrométriques, physiques et mécaniques [10] qui se répercute directement sur celles du composite.

Dans le but d'étudier l'influence de vieillissements hygrothermique sur l'abatement des propriétés mécaniques d'un composite polyester insaturé renforcé par des fibres de lin. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'étude de la sorption d'eau, à différentes températures, par le composite et le polymère massif avant d'analyser l'influence de la prise en eau sur les propriétés physiques (gonflement) puis mécaniques.

## 2. Matériaux et méthodes

### 2.1 Présentation des matériaux

Le matériau utilisé pour cette étude est un composite unidirectionnel (UD) fabriqué par infusion sous vide. Il est composé de 6 plis de fibres de lin UD (220 g/m<sup>2</sup>) et d'une matrice polyester insaturé Isophtalique DCPD (NORESTER 823©) de la société NORD COMPOSITE (Condé-Folie, France). Après réticulation, la température de transition vitreuse est 90°C sur un domaine de [70 – 105°C]. Le lin, de la variété Arétha, a été cultivé dans la plaine de Caen (Normandie) en 2012 ; le défibrage et la transformation ont été faits par DEPESTELE (Bourguébus, Normandie). La mise en œuvre et la réticulation ont été réalisées dans des conditions ambiantes, 23°C et 50% RH. Une post-cuisson de 4h à 80°C a été menée afin d'assurer une réticulation complète. Le composite ainsi obtenu a une épaisseur  $h=3,2$  mm et un taux massique de fibres de 38%, soit un taux volumique de 31%. Les plaques polyester avaient une épaisseur d'environ  $h=3,2$  mm.

### 2.2 Absorption d'eau

Les échantillons de dimensions 100\*100\*h mm sont immergés dans de l'eau distillée portée à 23°C ou 70°C. La prise en eau par le polymère massif et le composite a été évaluée par suivi gravimétrique à l'aide d'une balance numérique SORTORIUS LA230S de précision 0,1 mg. Les échantillons (3 pour chaque temps et chaque température) sont prélevés de l'eau distillée après des temps de séjour prédéterminés et pesés.

La teneur en eau  $M_t$  à l'instant  $t$  est évaluée selon l'équation (Eq. 1) :

$$M_t = \frac{mt - md}{md} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

où  $mt$  est la masse de l'échantillon à l'instant  $t$  et  $md$  la masse à l'état anhydre ( $\approx 0\%$  d'eau).

En parallèle du suivi gravimétrique, la longueur  $L$ , la largeur  $l$  et l'épaisseur  $h$  des échantillons sont mesurées afin de mesurer les variations dimensionnelles en fonction du temps d'immersion. Un repère est placé sur les échantillons afin que les mesures soient toujours faites au même endroit. Les variations dimensionnelles  $\Delta(L, l, h)_t$  sont évaluées selon l'équation (Eq. 2) :

$$\Delta(L, l, h)_t = \frac{(L,l,h)_t - (L,l,h)_d}{(L,l,h)_d} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

où  $(L, l, h)_t$  sont les dimensions mesurées à l'instant  $t$  et  $(L, l, h)_d$  sont les dimensions mesurées à l'état anhydre.

La diffusion de l'eau au sein des matériaux composites à matrice organique a fait l'objet de nombreuses études ciblées sur la matrice polymère [11], les fibres naturelles [12] ou le bio-composite [8]. Les cinétiques d'absorption d'eau par les matériaux polymères sont fréquemment décrites par la loi de Fick. Dans le cas d'une plaque mince d'épaisseur  $h$  plongée dans un liquide à température et pression constantes, celui-ci pourra diffuser dans le matériau avec une concentration égale sur toute la surface. L'équation de Fick peut alors s'écrire selon l'équation (Eq. 3) [13]. La simplification de cette dernière, lorsque  $\frac{M_t}{M_s} < 0,6$ , permet d'estimer le coefficient de diffusion  $D$  à partir de la partie linéaire de la courbe  $\frac{M_t}{M_s} = f(\sqrt{t})$ , équation (Eqs.4 et 5). Afin de prendre en compte la longueur  $L$  et la largeur  $l$  du matériau, un facteur de correction est appliqué au coefficient de

diffusion, voir l'équation (Eq. 6). Pour permettre la comparaison d'échantillons de différentes épaisseurs, le temps de diffusion est corrigé d'un facteur  $h$ .

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{h^2}\right) \quad (\text{Eq.3})$$

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \quad (\text{Eq.4})$$

$$D = \frac{\pi k^2 h^2}{16} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$D_c = D \left(1 + \frac{h}{L} + \frac{h}{w}\right)^{-2} \quad (\text{Eq. 6})$$

où  $M_s$  est la teneur en eau à saturation du matériau,  $D$  le coefficient de diffusion et  $k$  la pente de la partie linéaire de la courbe  $\frac{M_t}{M_s} = f(\sqrt{t})$ .

### 2.3 Comportement mécanique

Dans le but d'étudier l'influence de la prise en eau sur les propriétés mécaniques du polymère massif et du composite, des essais de traction uniaxe ont été menés sur des éprouvettes soumises à un vieillissement hygrothermique, c'est-à-dire une immersion dans de l'eau distillée à 23°C ou 70°C sur des durées atteignant 70 jours. Pour chaque température, 10 échantillons sont prélevés toutes les 2 semaines pour une caractérisation mécanique à l'état humide (5 échantillons) et après séchage en étuve à 50°C jusqu'à stabilisation de la masse (5 échantillons).

Les éprouvettes composites de dimensions  $L=250$  mm ;  $l= 25$  mm et  $h= 3,2$  mm avec une longueur de jauge de 150 mm ont été sollicitées par traction à une vitesse de 1 mm/min sur une machine ZWICK/ROELL Z250 de capacité 250 kN. Les éprouvettes de polymère massif de forme haltère avec une section utile de 10 mm\*3 mm ont été testées à la vitesse de 1 mm/min sur une machine LLOYD LR50K de capacité 50 kN. Dans les deux cas la déformation longitudinale est mesurée à l'aide d'un extensomètre longitudinal de base de mesure 50 mm.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Prise en eau

Les cinétiques de prise en masse aux températures de 23°C et 70°C sont présentées dans la figure 1a pour le polymère massif et la figure 1c pour le composite respectivement, en tenant compte de l'épaisseur d'échantillon. Pour une température d'essai de 23°C, la prise en masse du polymère massif augmente de façon monotone jusqu'à un niveau plateau d'environ 1,3%. L'anomalie dans la prise en eau qui survient après  $t^{1/2}/\text{mm} = 900$  (soit  $9 \cdot 10^6$  secondes) est interprétée par la relaxation structurale du matériau, engendrée par la présence de molécules d'eau, augmentant ainsi le volume libre [11]. La prise en masse amorce une diminution au-delà d'environ  $t^{1/2}/\text{mm} = 1400$  (soit  $\approx 2 \cdot 10^7$  secondes). Pour une température d'essai de 70°C, la prise en masse du polymère massif augmente rapidement jusqu'à une valeur maximale d'environ 2,6% puis diminue très vite vers un palier situé à environ 1,25% (au bout de  $t^{1/2}/\text{mm} = 1000$ , soit  $\approx 5,5 \cdot 10^6$  secondes).

Dans le cas du composite (Fig. 1c et 1d), les résultats indiquent que la présence des fibres de lin exacerbe la prise en eau. A saturation le niveau est +8,7% contre +1.3% pour le polymère à 23°C et +9,5% contre +2,5% pour le polymère à 70°C. Ces augmentations sont attribuées au caractère très hygrophile des fibres [14]. Le plateau de saturation de prise de masse est bien marqué pour une température de maintien de 23°C alors qu'il n'y en a pas quand on opère à 70°C (Fig. 1c). Une décroissance monotone est observée après une valeur maximale de prise en masse de 9,5%.

De façon générale, l’occurrence du palier de saturation en eau résulte de la compétition entre le mécanisme d’absorption d’eau (prise en masse) et ceux de dégradations chimiques et physiques (perte de masse). Dans le cas du polymère et du composite (Fig. 1a et 1c), les pertes de masse relevées indiquent que la dégradation des matériaux prend le dessus, du fait de l’hydrolyse de la résine [15] et de certains composés des fibres tels que la pectine et les hémicelluloses [16-17], ainsi que l’extraction des produits formés.

L’analyse des données dans les Fig. 1a et 1c par le modèle unidirectionnel de Fick (Fig. 1b et 1d) permet d’évaluer les coefficients de diffusion. Les paramètres issus du suivi gravimétrique, c’est-à-dire la prise en masse à saturation et le coefficient de diffusion D, sont répertoriés dans le tableau 1.

Matériau	Température	Prise en masse à saturation	Coefficient de diffusion	Variation dimensionnelle		
				$\Delta e$ (%)	$\Delta L$ (%)	$\Delta I$ (%)
résine	23°C	+1.3 / +1.7	1.19E-06	+0.4	+0.4	+0.4
	70°C	+2.5	1.32E-06	+0.5	+0.5	+0.5
composite	23°C	+8.7	4.94E-07	+8	+0.05	+0.7
	70°C	+9.5	1.94E-06	+10	-0.3	+0.5

Tab. 1 : Valeurs à saturation ou valeurs maximales de l’absorption d’eau et des variations dimensionnelles pour le polymère et le composite immergé à 23°C ou 70°C.

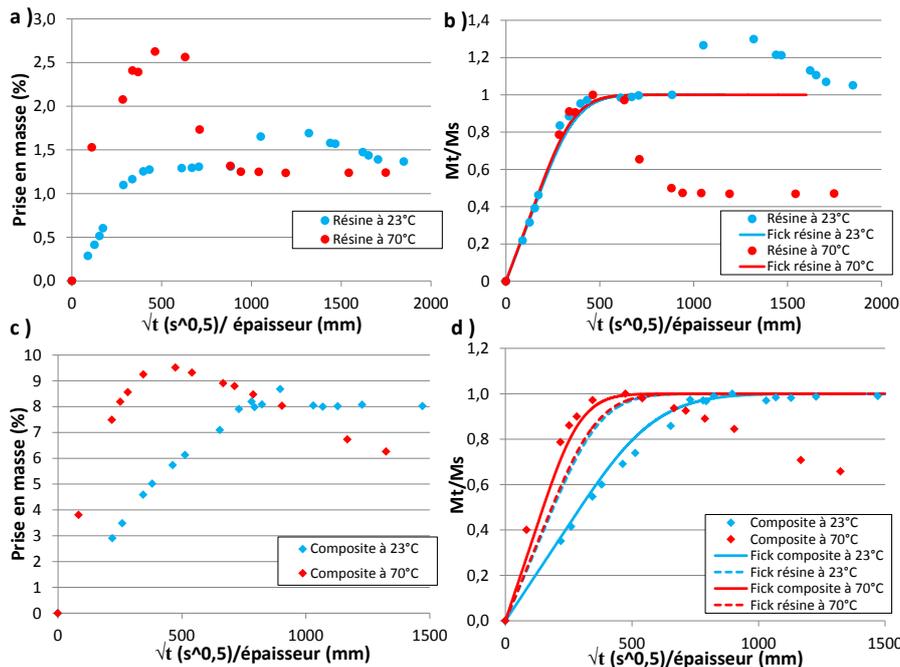


Fig. 1 : Evolution de la prise en masse du polymère (a) et du composite (c) à 23°C et 70°C ; modélisation des données expérimentales par la loi de Fick (b et d)

La comparaison des coefficients de diffusion montre bien que les cinétiques de diffusion sont thermoactives pour les deux matériaux :  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$  contre  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$  pour le polymère et  $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$  contre  $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$  pour le composite. Cependant, il est important de noter que la cinétique de diffusion au sein du composite à 23°C est plus faible que celle du polymère massif. La création de microfissure au sein de la matrice, engendrée par le gonflement différentiel entre les fibres et la matrice, permet une sorption d’eau supplémentaire [9]. Cette dégradation évolutive retarde donc le niveau de saturation en eau et par conséquent la cinétique de diffusion. Dhakal et

al. [14], Roudier et al. [18] reportent les mêmes phénomènes. L'élévation de la température à 70°C supprime ce phénomène observé car la dégradation des interfaces fibres/matrice survient plus tôt.

### 3.2 Variations dimensionnelles

La prise en eau s'accompagne de variations dimensionnelles que nous présentons sur les figures 2 et 3. Pour le polymère massif au comportement isotrope, les valeurs moyennes des variations de  $L$ ,  $l$  et  $h$  sont représentées dans les figures 2a et 2b. La saturation en eau correspond à des gonflements stabilisés de 0,37% au bout de  $t^{1/2} = 5000$  (soit  $\approx 25 \cdot 10^6$  secondes) et 0,47% au bout de  $t^{1/2} = 3000$  (soit  $\approx 9 \cdot 10^6$  secondes) pour des températures de 23°C et 70°C, respectivement. A 70°C, le gonflement initial est suivi d'une contraction du matériau à partir de  $t^{1/2} = 3000$  (soit  $\approx 9 \cdot 10^6$  secondes). Cette diminution du gonflement est le résultat d'un gauchissement du matériau visible à l'œil nu. La dégradation des chaînes par hydrolyse engendrerait un réarrangement des chaînes macromoléculaires avec l'apparition de contraintes internes.

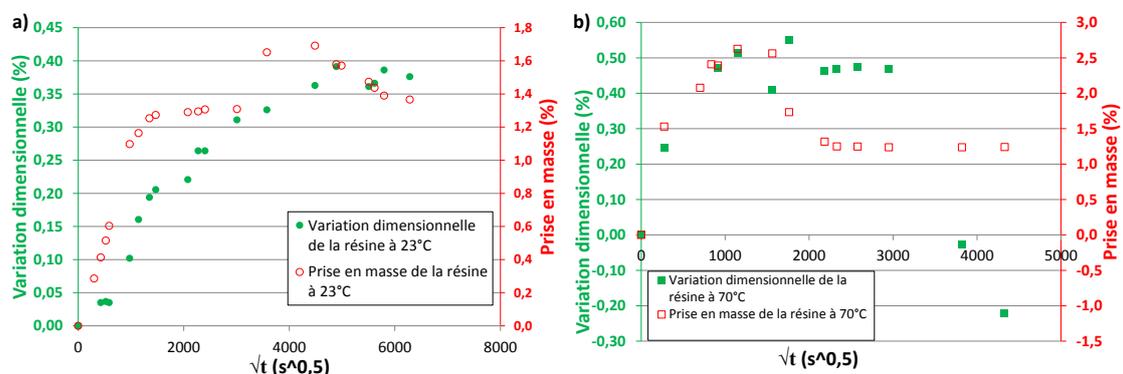


Fig. 2 : Variations dimensionnelles du polymère immergé à 23°C (a) et à 70°C (b).

Les taux de variation de  $L$ ,  $l$  et  $h$  pour le composite aux températures de 23°C et 70°C sont représentées sur les figures 3a et 3b respectivement, ainsi que les prises en eau correspondantes. Pour les deux températures on remarque tout d'abord un gonflement anisotrope du composite : le taux de variation de l'épaisseur  $h$  est bien plus grand que ceux de  $L$  et  $l$ . Par ailleurs, les variations d'épaisseur sont bien corrélées aux prises en eau ; les variations volumiques du composite sont gouvernées par l'épaisseur. Les agrandissements des parties basses des figures 3a et 3b permettent d'apprécier les variations de  $L$  et  $l$  (Fig. 3b et 3d). A 23°C le taux de variation de  $L$  est quasiment nul (environ 0,05%) alors que celui de  $l$  atteint une valeur plateau d'environ 0,65%. A 70°C on relève une contraction longitudinale jusqu'à un palier d'environ -0,3% ; le faible gonflement initial en largeur  $l$  est suivi d'une contraction continue. Les variations dimensionnelles à l'état d'équilibre sont répertoriées dans le tableau 1.

Du fait de la nature des constituants et de la morphologie de la fibre, il existe un écart important entre les gonflements dans les directions axiale et radiale. En effet, sous l'action de l'humidité le gonflement axial est entravé par la grande rigidité des microfibrilles de cellulose par ailleurs essentiellement hydrophobes. Par contre, le gonflement dans le plan d'orthotropie mécanique de la fibre est important de par le caractère hygrophile des constituants de la phase amorphe. L'important gonflement dans les premiers temps de maintien dans l'eau (jusqu'à  $10^6$  s) est suivi d'une stabilité remarquable à environ 10% (entre  $10^6$  s et  $6,2 \cdot 10^6$  s) puis d'une lente contraction. Il s'ensuit une grande différence de variation dimensionnelle entre  $L$  et  $h$ . Par contre, le grand écart de variation dimensionnelle entre  $h$  et  $l$  semble paradoxal. Cependant, en considérant que lors de la mise en œuvre du composite par infusion sous vide, les fibres sont compactées selon l'épaisseur  $h$ , la densité de contacts fibre/fibre est plus grande dans l'épaisseur que dans la largeur. Dans l'eau, le gonflement en largeur est entravé par les languettes de matrice présentes entre les fibres. Par contre,

le gonflement dans l'épaisseur  $h$  serait proportionnel au nombre de contacts fibre/fibre. Cet effet du compactage a été invoqué également par Regazzi et al. sur un matériau PLLA/lin [19] et par Madsen et al. sur un composite époxy/jute [20]. La variation dimensionnelle  $l$  du composite, de même ordre de grandeur que celle du polymère massif, proviendrait donc de la superposition du gonflement de ce dernier (prépondérant) et de la contribution des fibres (mineure). La comparaison des variations dimensionnelles  $l$  entre le composite et le polymère massif montre que la contraction du composite survient assez tôt après l'immersion ( $t \approx 5,6 \cdot 10^5$  s). L'absorption d'une quantité d'eau plus importante par le composite participe à accélérer le processus d'hydrolyse de la matrice polymère par le biais des microfissures créées.

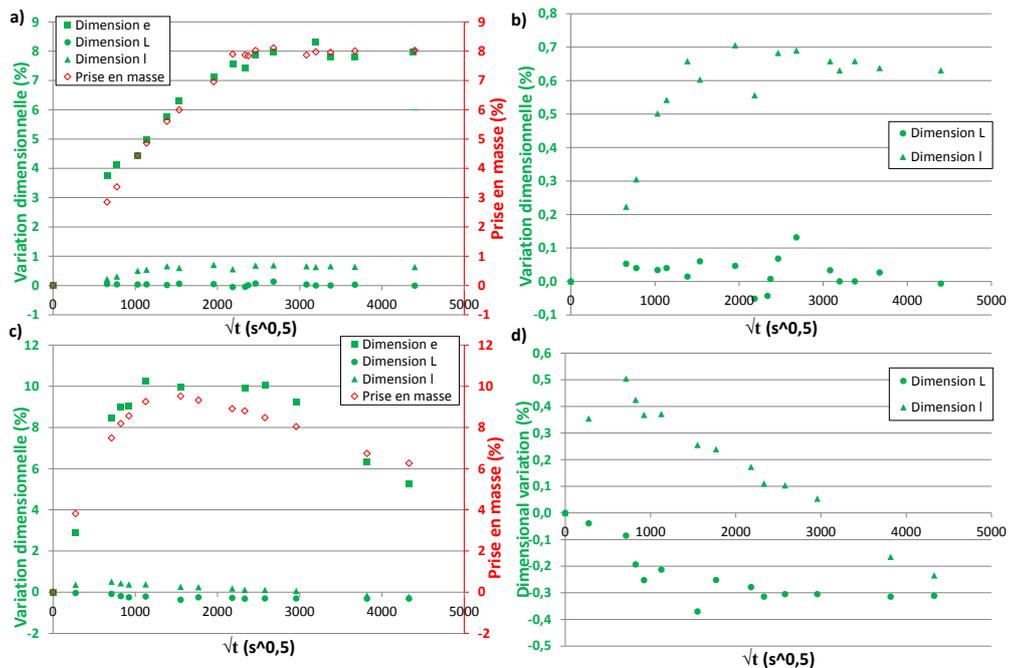


Fig. 3 : Variations dimensionnelles du composite immergé à 23°C (a) et 70°C (c), et zoom sur les variations dimensionnelles L et l du composite immergé à 23°C (b) et 70°C (d).

La contraction en longueur  $L$  du composite à 70°C est surprenante et plus difficile à comprendre. En effet, le fait que le polymère massif présente une déformation de +0,5% indique que les mécanismes de contraction observés sont gouvernés par les fibres. Cichocki et al. [21] ont montré que des fibres de jute présentaient un coefficient d'expansion thermique longitudinal négatif ( $\alpha_{1f} = -25 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  à 75°C) contrairement au sens transversal ( $\alpha_{2f} = +122 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  à 50°C). Cet auteur ne fait pas de parallèle entre les comportements thermique et hydrique, mais il reste à comprendre les mécanismes à l'origine du comportement hydrique paradoxal de la fibre de lin.

### 3.3 Evolution des propriétés mécaniques

Les résultats des essais de traction sont regroupés dans la figure 4. Pour une meilleure comparaison, les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur initiale. L'erreur de mesure prise en compte est l'écart maximal mesuré par rapport à la valeur moyenne des cinq échantillons testés.

On remarque que le vieillissement par immersion à 23°C affecte faiblement la rigidité du polymère massif (réduction de 10%) seulement au-delà de 56 jours (Fig. 4a) Cette réduction se manifeste aussi bien sur les échantillons humides que sur ceux séchés. En revanche, la contrainte à la rupture est dégradée au-delà de 14 jours (Fig. 4b), quand bien même l'absorption d'eau n'a pas atteint le niveau de saturation. Cette perte de propriété est due à l'hydrolyse des chaînes secondaires de la structure moléculaire, dites « pendantes », qui sont très sensibles à l'hydrolyse. La coupure de ces

chaînes se fait par le biais des fonctions ester provoquant ainsi des phénomènes d’osmose dans les microcavités [11;15]. Ce phénomène d’hydrolyse, combiné à un lessivage, conduit à la perte de masse observée après séchage du polymère massif (Fig. 5).

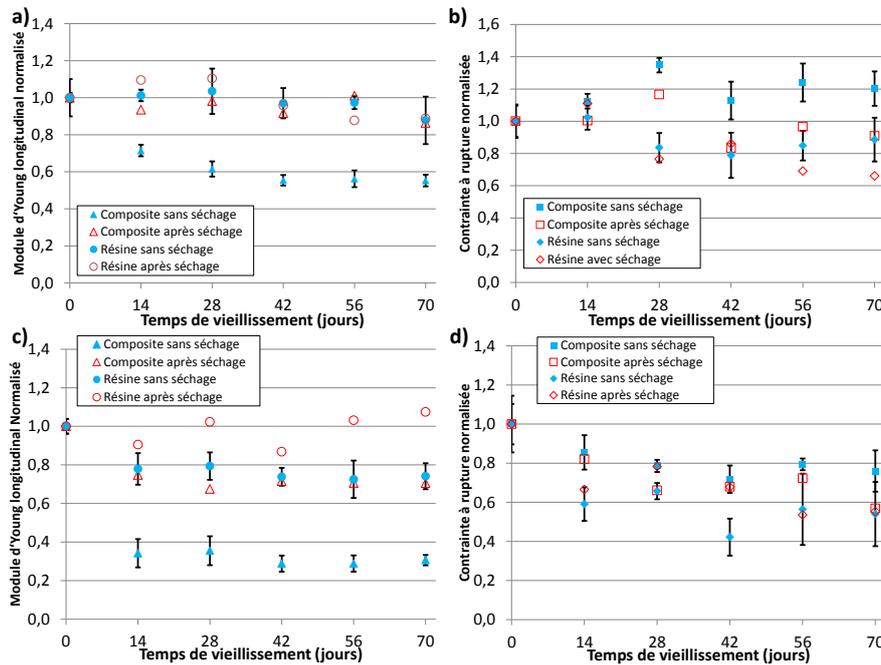


Fig. 4 : Evolution des propriétés mécanique de la résine et du composite après immersion à 23°C (a-b) et 70°C(c-d).

L’élévation de la température d’immersion induit une diminution plus forte du module de Young (Fig. 4c). Cependant, le module est totalement recouvert après séchage. Le phénomène impliqué est donc une plastification du polymère. La perte de masse mesurée après séchage et la cinétique associée sont d’autant élevées que la température est forte (Fig. 5): phénomène d’hydrolyse accentué. Cet endommagement structural influence directement les propriétés à rupture de la résine comme on peut le voir sur la figure 4.d. Au vue de la stabilité de la rigidité après séchage, on peut conclure que les phénomènes d’hydrolyse ont lieu principalement sur les chaines secondaires sans pour autant endommager la structure macromoléculaire primaire [11].

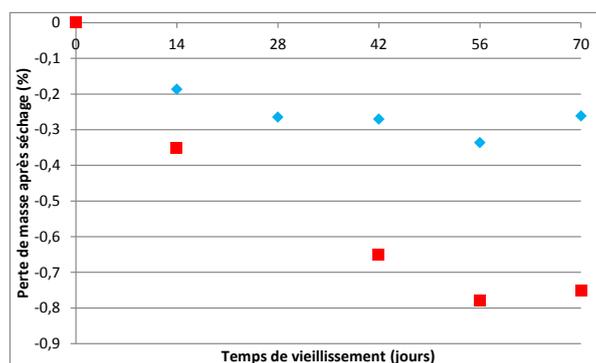


Fig.5 : Cinétique de perte de masse de la résine après immersion à 23°C et 70°C puis séchage.

Dans le cas du composite dans l’état humide, l’abattement sur le module de Young est très important ; mais l’on retrouve le niveau du polymère massif après séchage. Cet effet de plastification est donc régi par la présence des fibres. Cela induit une évolution des propriétés mécaniques typique d’une plastification, c’est-à-dire une diminution de la rigidité et une augmentation de la déformation à rupture. De plus, on constate que la contrainte à rupture du composite non séché augmente jusqu’à atteindre une valeur plateau à 1,2 après 28 jours

d'immersion. Cette amélioration de la résistance à la rupture s'explique par le gonflement des fibres qui augmente la qualité de l'interface fibres/matrice et donc le transfert de charge. Le fait de sécher le matériau permet de recouvrer la totalité des propriétés mécaniques initiales.

A 70°C, on constate que la rigidité du composite décroît dès le début de vieillissement et atteint un niveau palier (-70%) au bout de 42 jours (Fig. 4c). Après séchage l'abatement plus faible (30%) est atteint au bout de 28 jours. La cinétique de l'évolution de la contrainte à la rupture est la même pour les échantillons humides ou secs. Dans le premier cas la valeur palier correspond à un abatement d'environ 30% alors que la décroissance est continue dans le cas des échantillons séchés.

Les résultats du comportement mécanique reportés ci-dessus révèlent qu'à l'état humide, de par le caractère hygrophile des fibres de lin, la rigidité du composite est fortement affectée au cours du vieillissement à 70°C. Après séchage le module est partiellement recouvré. Le fait que les valeurs de résistance à la rupture des échantillons séchés soient plus basses mais très voisines de celles des échantillons humides peut s'expliquer par un manque de cohésion entre les fibres et la matrice polyester.

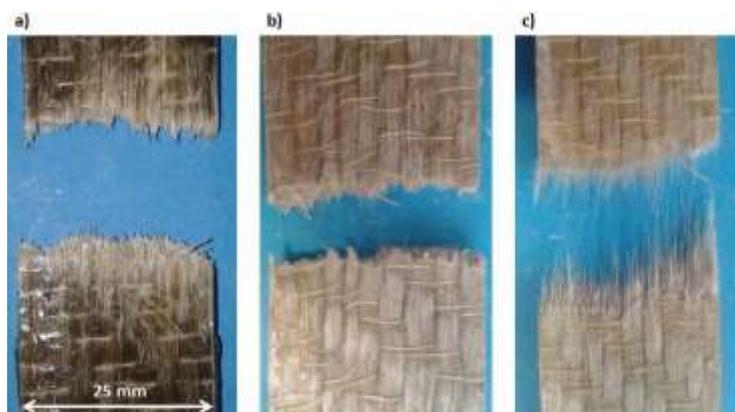


Fig.6 : Photos de faciès de rupture après essais de traction des échantillons non vieilli (a), et vieilli 70 jours en immersion à 23°C (b) et 70°C (c).

Les profils de rupture du composite sont comparés dans la figure 6 pour différentes conditions de vieillissement. L'échantillon non vieilli et celui vieilli à 23°C pendant 70 jours présentent des profils relativement plats : la rupture procède au niveau des mèches de fibres (les fibres réagissent ensemble au sein des mèches). Par contre le profil en brosse des échantillons vieillis à 70°C pendant 70 jours témoigne de décohésions fibre/matrice très étendues. Cela illustre les différences de variation dimensionnelle entre les fibres et la matrice polyester sous l'action de l'eau. D'autre part, cela signifie que les parois mitoyennes (riches en pectines) entre les fibres au sein des faisceaux sont détruites. Ces deux mécanismes contribuent à la réduction de la rigidité et de la contrainte à rupture par un défaut de transfert de charge sur les fibres.

#### 4. Conclusion

Cette étude avait pour but d'étudier l'influence de l'absorption d'eau sur le gonflement et sur les propriétés mécaniques d'un composite unidirectionnel bio-sourcé constitué d'un polyester insaturé et de fibres de lin. Les principales conclusions qui en ressortent sont les suivantes :

- La présence des fibres conduit à une augmentation de la quantité d'eau absorbée et un accroissement du gonflement
- La structure complexe des fibres et le gonflement anisotrope qu'elles manifestent induisent un gonflement anisotrope du composite L'augmentation de volume du composite est surtout dû à la forte expansion en épaisseur.

- A 23°C, la variation dimensionnelle longitudinale du composite est quasiment nulle et celle en largeur est très faible. A cette température les pertes de performances mécaniques après 14 jours de maintien sont surtout imputables à la dégradation du polyester, les fibres conservant leurs bonnes propriétés mécaniques.
- A 70°C, le gonflement atteint une valeur palier puis diminue de façon monotone du fait de l'hydrolyse du polyester, de la dégradation des parois primaires des fibres et de la liaison fibre/matrice. Les propriétés mécaniques du composite sont notablement affectées au cours du maintien.

Ces résultats montrent qualitativement et quantitativement l'influence de la température de vieillissement dans l'eau sur ces biocomposites. Dans la suite du travail, les endommagements relevés et les abattements sur les propriétés mécaniques lors de ces essais de vieillissement accéléré seront comparés à ceux obtenus sur des échantillons exposés à des conditions naturelles.

## Références

- [1] P. Peyser et W. D. Bascom, « The anomalous lowering of the glass transition of an epoxy resin by plasticization with water », *Journal of Materials Science*, vol. 16, no. 1, p. 75-83, 1981.
- [2] M. J. Adamson, « Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials », *Journal of Materials Science*, vol. 15, no. 7, p.1736-1745, 1980.
- [3] B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. Thominet, et J. Verdu, « Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water », *Polymer*, vol. 43, no. 24, p. 6439-6447, nov. 2002.
- [4] N. Chaupart, G. Serpe, et J. Verdu, « Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis », *Polymer*, vol. 39, no. 6, p. 1375-1380, 1998.
- [5] C. H. Lau, K. A. Hod, et W. W. Wright, « Structure and Properties Relationships of Epoxy Resins Part 1: Crosslink Density of Cured Resin: (II) Model Networks Properties », *British Polymer Journal*, vol. 18, no. 5, p. 316-322, 1986.
- [6] Choosing between film or powder of PA11 for processing continuous flax fiber-reinforced composites F. Destaing, P. Jouannot-Chesney, M. Gomina, J. Breard. *Revue des Composites et des Matériaux Avancés* (2016) DOI : 10.3166/RCMA.26.1-n
- [7] A. Thuault, S. Eve, D. Blond, J. Breard, M. Gomina. Effects of the hydrothermal environment on the mechanical properties of flax fibres. *Journal of Composite Materials* (2014) Vol. 48 Issue 14 pp. 1699-1707
- [8] A. Chilali, M. Assarar, W. Zouari, H. Kebir, and R. Ayad, "Effect of geometric dimensions and fibre orientation on 3D moisture diffusion in flax fibre reinforced thermoplastic and thermosetting composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 95, pp. 75-86, Apr. 2017.
- [9] N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, "A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres," *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 424-442, May 2013.
- [10] A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, and P. Casari, "The hygroscopic behavior of plant fibers: a review," *Front. Chem.*, vol. 1, 2014.
- [11] B. Mortaigne, "Travaux de thèse : Vieillissement hydrolitique de Polyesters insaturés réticulés par le styrène." 1989.
- [12] S. Alix, L. Colasse, C. Morvan, L. Lebrun, and S. Marais, "Pressure impact of autoclave treatment on water sorption and pectin composition of flax cellulosic-fibres," *Carbohydr. Polym.*, vol. 102, pp. 21-29, Feb. 2014.
- [13] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2. ed., Reprint. Oxford: Clarendon Press, 1976.
- [14] H. Dhakal, Z. Zhang, and M. Richardson, "Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 7-8, pp. 1674-1683, Jun. 2007.
- [15] F. Bélan, "Travaux de thèse : Amélioration de la résistance à l'hydrolyse de résines polyester." 1995.
- [16] A. Le Duigou, A. Bourmaud, and C. Baley, "In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing," *Ind. Crops Prod.*, vol. 70, pp. 204-210, Aug. 2015.
- [17] Y. Li and B. Xue, "Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 126, pp. 144-158, Apr. 2016.
- [18] A. Roudier, "Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin," Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2012.
- [19] A. Regazzi, R. Léger, S. Corn, and P. Ienny, "Modeling of hydrothermal aging of short flax fiber reinforced composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 90, pp. 559-566, Nov. 2016.
- [20] B. Madsen, P. Hoffmeyer, and H. Lilholt, "Hemp yarn reinforced composites – III. Moisture content and dimensional changes," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 11, pp. 2151-2160, Nov. 2012.
- [21] F. R. Cichocki Jr and J. L. Thomason, "Thermoelastic anisotropy of a natural fiber," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 5, pp. 669-678, 2002.