HAL
open science

Influence des conditions de fabrication sur les propriétés mécaniques et physicochimiques d'un composite lin/époxy unidirectionnel

Thomas Cadu, Laetitia van Schoors, Olivier Sicot, Emmanuel Keita, Loic Divet, Stéphane Fontaine

To cite this version:

Thomas Cadu, Laetitia van Schoors, Olivier Sicot, Emmanuel Keita, Loic Divet, et al.. Influence des conditions de fabrication sur les propriétés mécaniques et physicochimiques d'un composite lin/époxy unidirectionnel. Journées Nationales sur les Composites 2017, École des Ponts ParisTech (ENPC), Jun 2017, 77455 Champs-sur-Marne, France. hal-01621622

HAL Id: hal-01621622

https://hal.science/hal-01621622v1

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 des conditions de fabrication sur les propriétés mécaniques et physicochimiques d'un composite lin/époxy unidirectionnel

Effects of process conditions on mechanical and physicochemical properties of unidirectional flax/epoxy composite

Thomas Cadu[1,2], Laetitia Van Schoors[2], Olivier Sicot[1], Emmanuel Keita[3], Loïc Divet[2] et Stéphane Fontaine[1]

1 : DRIVE EA1859
Univ. Bourgogne Franche-Comté
F- 58000 Nevers, France
e-mail : thomas.cadu@u-bourgogne.fr

2 : MAST, CPDM
IFSTTAR Université Paris Est
F- 77447 Marne la Vallée Cedex 2
e-mail : laetitia.van-schoors@ifsttar.fr

3 : MAST, NAVIER
IFSTTAR Université Paris Est
F- 77447 Marne la Vallée Cedex 2
e-mail : emmanuel.keita@ifsttar.fr

Résumé

Cette étude est centrée sur la mise au point d'un procédé de fabrication de plaques composites stratifiées constituées d'une résine époxyde DGEBA et de fibres de lin. L'objectif est de fabriquer un matériau homogène ayant de bonnes propriétés mécaniques. La thermocompression permet d'obtenir des composites possédant un taux de fibre élevé. Nous utilisons un renfort et une matrice séparés, plutôt qu'un pré-imprégné, pour pouvoir contrôler pleinement les constituants de nos composites. Différents paramètres du cycle de cuisson ont été étudiés afin d'optimiser les propriétés mécaniques des composites et le temps de mise en œuvre. Une analyse multi-échelle a été menée sur les composites fabriqués pour évaluer les modifications de propriétés. L'article présente l'influence de différents paramètres liés à la mise en œuvre, notamment la température de cuisson et le conditionnement des fibres, sur les propriétés du composite.

Abstract

This study focused on the development of a manufacturing process of laminated composites made from DGEBA epoxy matrix and flax fibers. The aim is to produce a material with good and low dispersed mechanical properties. Thermocompression is the chosen manufacturing method because it enables the production of composite with high fiber content. We used separated matrix and reinforcement, and not a prepreg, to fully control each component of our composites. Several curing cycle parameters have been tested in order to optimize mechanical properties and processing time. A multi-scale analyze has been carried on the produced composites in order to quantify the range of properties' modifications. The article displays the influences of different process parameters, such as curing temperature and conditioning of fibers, on composites properties.

Mots Clés : Fibres de lin ; époxy ; composite ; mise en œuvre
Keywords : Flax fibres ; epoxy ; composite ; manufacturing process

1. Introduction

Depuis maintenant de nombreuses années, les fibres synthétiques sont utilisées pour fabriquer des matériaux composites performants. Mais les règlementations actuelles tendent à inciter les entreprises à réduire l'impact environnemental de leurs matériaux. Les fibres végétales apparaissent alors comme une alternative viable à leurs homologues synthétiques. En effet, leurs faibles densités, de l'ordre de 1,45 pour le lin, leurs permettent d'avoir des propriétés spécifiques comparables à celles des fibres de verre [1-2]. L'utilisation de ce type de fibres est une alternative pour remplacer la fibre de verre dans certaines applications telle que l'automobile, pour diminuer l'impact

environnemental des composites stratifiés. En moyenne, la production de fibres végétales pour les matériaux composites nécessite 60% moins d'énergie que celle des fibres de verre [3]. Depuis plusieurs années la filière lin se restructure afin de proposer des fibres aux propriétés et au format adapté à la production de composites stratifiés, ce qui ouvre la porte à une utilisation plus massive de ces matériaux. Cependant, la structure des fibres de lin est complexe et résulte de l'association de constituants multiples (cellulose, hémicellulose, pectine, lignine, cires…) [1]. Cette structure peut déjà être vue comme un composite dans lequel les micro-fibrilles de cellulose viennent renforcer une matrice pectique. Schématiquement, les hémicelluloses peuvent alors être vues comme l'interface entre les fibrilles et la matrice. Ceci induit un comportement complexe et l'utilisation de ces fibres représente un défi car elle fait apparaitre des difficultés lors de la fabrication des composites, liées, notamment, à leur faible température de dégradation, leur grande sensibilité à l'humidité et la dispersion de leurs propriétés. Les procédés de mise en œuvre doivent donc être adaptés afin de permettre la fabrication de composites de bonne qualité. L'objectif de cette étude est de développer un procédé de fabrication robuste qui permette d'optimiser la production de composites stratifiés, pour une utilisation en tant que peau de matériau sandwich. Cet article présente l'influence du pré-conditionnement des fibres et de la température de cuisson.

2. Matériaux et méthodes d'analyses

2.1 Fibres de lin et matrice époxyde

Les fibres de lin utilisées dans cette étude sont des fibres unidirectionnelles sans fils de couture (LINEO FlaxTape 110). La matrice DGEBA employée est produite par la société Sicomin et est composée d'un pré-polymère (SR 8500) et d'un durcisseur aminé (SZ 8525). La température de transition vitreuse donnée par le fabricant pour une cuisson d'une heure et demie à 80°C est de 104°C. Avec nos conditions de fabrication, nous avons mesuré une température de transition vitreuse de 108°C pour la matrice seule.

2.2 Conditionnement

Une partie des fibres de lin ont été conditionnées, préalablement à la fabrication du composite, à 23°C et 50% d'humidité relative pendant 7 jours dans une enceinte climatique, Vötsch VC 7100.

2.3 Presse de thermocompression

Une presse chauffante Fontijne Grotnes TPC 321 a été utilisée pour fabriquer les plaques stratifiées par thermocompression. Les températures de mise en œuvre (80°C et 60°C) ont été choisies pour éviter les dégradations thermiques des fibres au cours de la mise en œuvre [4] tout en garantissant une bonne réticulation de la matrice.

2.4 Tests de traction

Les éprouvettes de traction (250x25x2mm) ont été découpées à l'aide d'une scie de carreleur refroidie par eau. Les bords et surfaces des éprouvettes ont été immédiatement séchés à l'aide de papier absorbant. Les essais ont été réalisés dans le domaine quasi-statique à 1mm/min sur une machine de traction MTS Criterion Model 45 équipée d'une cellule de force de 100 kN MTS (LPS.105) et d'un extensomètre MTS d'ouverture 50 mm (634.31F-24). Pour chaque paramètre testé 4 essais ont été réalisés sur des éprouvettes à 0°.

2.5 Calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC)

Les essais de MDSC ont été réalisés avec un calorimètre différentiel à balayage TA Instrument DSC 250. La MDSC a été préférée à la DSC classique car elle permet de découpler les phénomènes réversibles et non-réversibles et rend ainsi possible la mesure des températures de transition vitreuse

(Tg) des matériaux en dépit des phénomènes thermiques liés aux fibres. Pour chaque analyse, deux cycles ont été réalisés, de 25°C à 130°C pour le premier et de 25°C à 150°C pour le second, avec une vitesse de montée de 1°C/min. La température de transition vitreuse mesurée lors du premier cycle est notée Tg1 et Tg2 lors du deuxième. La comparaison de Tg1 et Tg2 permet d'évaluer l'état de réticulation de la matrice.

2.6 Mesures de densité

Les densités des fibres et des composites ont étés mesurées en utilisant le principe d'Archimède. Chaque échantillon est pesé dans l'air puis en immersion. Du dodécane a été employé afin d'éviter la pénétration du solvant dans le matériau. La densité (d) a été calculée en utilisant l'équation 1.

$$d = \frac{m_{air} \times d_{dod} - m_{dod} \times d_{air}}{m_{air} - m_{dod}} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Où m_{air} est la masse de l'échantillon mesurée dans l'air, m_{dod} est la masse de l'échantillon mesurée dans le dodécane, d_{air} la densité de l'air ($6\ 10^{-4}$ à 21°C) et d_{dod} la densité du dodécane (0.7487 à 21°C).

3. Procédé de fabrication

Dans cette étude, des constituants séparés (fibres/matrice) ont été choisis plutôt qu'un pré-imprégné afin de permettre la maîtrise de chaque constituant. Au vu de la disparité des paramètres utilisés pour la mise en œuvre de composites à base de fibres végétales, un procédé spécifique a été proposé. La thermocompression a été préférée à la fabrication sous vide car elle permet d'obtenir un taux de fibre plus élevé. Les températures sélectionnées sont inférieures à 100°C pour limiter l'évaporation de l'eau. Les premiers composés à être affectés par la température sont les cires et les graisses. Leur fusion commence aux alentours de 60°C. Cependant, l'influence d'une température de mise en œuvre inférieure à 60°C n'a pas été étudiée ici. Différents paramètres ont été testés pour optimiser les propriétés mécaniques du composite final. Le module initial a été choisi comme paramètre dimensionnant pour une utilisation finale du composite en tant que peau d'un matériau sandwich. L'objectif était d'obtenir un matériau avec un module supérieur à 30 GPa.
Avant la mise en œuvre, une partie des fibres de lin a été pré-conditionnée à 23°C et 50% d'humidité relative pendant une semaine. Les plaques stratifiées de 12 plis unidirectionnels ont été fabriquées par imprégnation et drapage manuel. Le moule a été conçu afin de permettre à l'excédent de résine d'être évacué lors de la mise sous pression. L'utilisation de différentes proportions massiques de fibres et résine ont été testées dans une pré-étude, la résine est introduite en excès et le surplus est chassé par pression au cours de la mise en œuvre. Un ratio de 2 : 1 de résine/fibre (en masse) a été choisi pour permettre une bonne répartition de la résine et imprégnation des fibres, sous une pression de 3 bars (ce paramètre a été optimisé dans le cadre d'une autre étude). Le cycle de mise en œuvre est présenté sur la figure suivante (Fig. 1). La cuisson comporte deux paliers, un premier de quinze minutes et un second d'une heure. Le moule est laissé dans la presse pour un refroidissement jusqu'à 20°C (R1), ou jusqu'à 60°C (R2). Ensuite le moule est sorti de la presse.

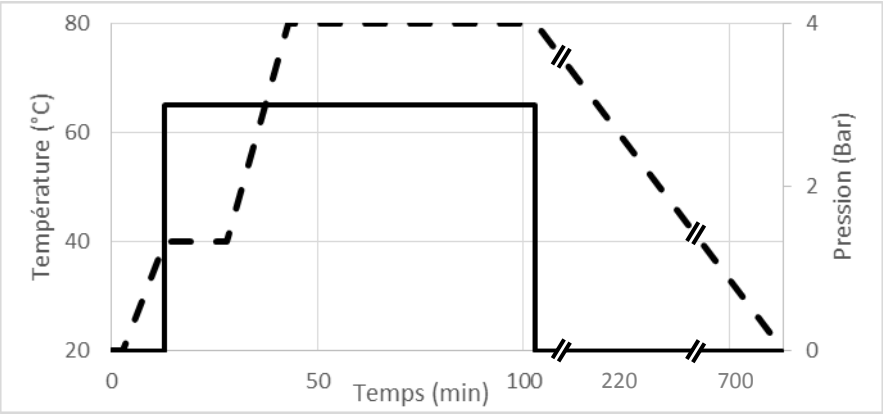

Fig. 1. Cycle de mise en œuvre. (Température en traits discontinus et pression en traits plein)

4. Résultats

4.1 Détermination des modules

Les essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes unidirectionnelles (sens longitudinal) de 25x250mm à une vitesse de 1mm/min. Les fibres de lin présentent généralement un comportement bilinéaire en traction [1] et ce comportement est également observé pour le composite. Pour certains auteurs, la première zone est attribuée à une déformation élastique des parois cellulaires et la seconde à un réalignement des microfibrilles de cellulose selon l'axe de sollicitation avec un comportement visco-elasto-plastique [1]. L'utilisation du module d'Young indiqué par la norme ISO 527-4, pour les composites, ne semble pas pertinent car la plage de déformation utilisée pour le calculer (0,05% à 0,25% de déformation) englobe le point d'inflexion [5]. Dans cette étude, E1 et E2 ont été préférés pour décrire le comportement des échantillons. E1 est défini comme la première pente de la courbe contrainte/déformation (0,01% à 0,15% de déformation) et E2 la pente de cette courbe juste après le point d'inflexion (0,25% à 0,4%). Ils sont calculés par régression linéaire comme présenté sur la figure suivante (Fig. 2).

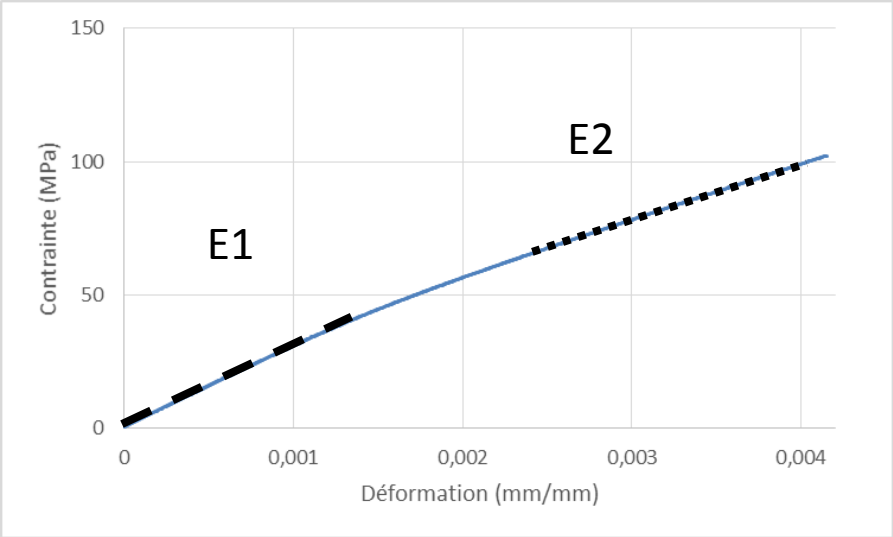

Fig. 2. Courbes contrainte/déformation d'un composite lin/époxy. Détermination des modules E1 et E2

4.2 Mesure des densités

La densité des échantillons des composites à 12 plis fabriqués par thermocompression a été mesurée à 1,29 ± 0,01. La densité de la résine a été mesurée à 1,19 ± 0,001 et celle des fibres de lin à 1,45 ± 0,01 ce qui est en accord avec la littérature [1]. Le taux de fibres a été évalué à 46% en volume.

4.3 Influence des paramètres de fabrication

Effets du pré-conditionnement des fibres sur les propriétés mécaniques du composite

L'influence des conditions de stockage des fibres sur les propriétés mécaniques du composite a été évaluée en comparant des éprouvettes fabriquées avec des fibres pré-conditionnées et des fibres non-conditionnées. La température et l'hygrométrie de la salle de stockage des fibres non-conditionnées ont été mesurées, respectivement, à 22°C et 30%. La différence de quantité d'eau entre les fibres non-conditionnées et celles conditionnées pendant une semaine a été évaluée à 2% en masse. La cuisson est réalisée à 80°C et le refroidissement R1 est utilisé. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant (Tab. 1). Le conditionnement des fibres n'induit pas de variation significative de la contrainte à rupture (-6%), mais a un impact plus important sur les modules E1 (+12%) et E2 (+25%). Par ailleurs, certaines études ont montré que sécher les fibres de lin à 105°C pendant 14h réduit drastiquement les propriétés mécaniques des fibres [6]. Nos résultats sont donc en accord avec le fait qu'en dessous d'un certain pourcentage d'eau, les propriétés mécaniques des composites fabriqués à partir de fibres de lin sont réduites.

	Fibres non-conditionnées	**Fibres conditionnées**	**Évolution**
σ (MPa)	364.90 ± 17.96	343.10 ± 10.08	-6%
E1 (GPa)	28.87 ± 1.68	32.25 ± 1.39	+12%
E2 (GPa)	17.69 ± 0.96	22.08 ± 0.90	+25%
Tg	Tg1 > Tg2	Tg1 > Tg2	

Tab. 1. Propriétés du composite en fonction du conditionnement des fibres

A la vue de ces résultats, nous avons décidé de systématiquement conditionner les fibres de lin avant la fabrication du composite.

Influence de la température de cuisson sur les propriétés mécaniques du composite

Les fibres naturelles sont beaucoup plus sensibles à la dégradation thermique que les fibres synthétiques telles que les fibres de verre ou de carbone. Dans cette partie, les fibres sont conditionnées et le refroidissement R2 est utilisé. Les éprouvettes fabriquées avec la température de cuisson la plus élevée présentent les meilleures propriétés mécaniques, comme présenté dans le tableau suivant (Tab. 2). La contrainte à rupture est supérieure d'environ 12%. Les augmentations sont moins significatives pour E1 (+7%) et E2 (+6%) mais il y a tout de même une tendance.
La cuisson à 60°C ne peut pas être la source d'une plus grande dégradation thermique des fibres. Ainsi, il est probable que les propriétés de la matrice et/ou de l'interface sont améliorées avec la cuisson à 80°C. Les propriétés mécaniques de la matrice époxy étant faibles (σ ≈ 85MPa et E ≈ 3GPa [7]) devant celles des fibres, une modification de ces dernières ne peut expliquer cette augmentation. Ces constatations confirment une meilleure adhésion fibre/matrice qui permet un meilleur transfert de charge entre les fibres, conduisant à une contrainte à rupture plus élevée pour le composite.

	Cuisson à 60°C	**Cuisson à 80°C**	**Évolution**
σ (MPa)	262.24 ± 40.09	294.94 ± 35.06	+12%
E1 (GPa)	24.99 ± 1.90	26.67 ± 2.00	+7%
E2 (GPa)	16.30 ± 0.32	17.24 ± 1.28	+6%
Tg	Tg1 < Tg2	Tg1 > Tg2	

Tab. 2. Propriétés du composite en fonction de la température de cuisson.

Influence du pré-conditionnement des fibres et de la température de cuisson sur la température de transition vitreuse du composite

Les températures de transition vitreuse de chaque composites ont été mesurées par MDSC. Pour chaque analyse sur les composites fabriqués avec une cuisson à 60°C, Tg1 est inférieure à Tg2 ce qui tend à montrer que la réticulation de la résine est incomplète. Ce phénomène n'est pas observé pour une cuisson à 80°C que ce soit avec les fibres conditionnées ou non-conditionnées. La matrice semble donc être bien réticulée à 80°C. Quels que soient les paramètres de fabrication choisis au cours de notre étude, les composites présentent des températures de transition vitreuse supérieures à celle mesurée sur la résine seule. Un tel phénomène a déjà été observé dans le cas de polymères chargés et est attribué à l'interaction entre les charges et le polymère qui réduit la mobilité des chaines macromoléculaires [8].

En se basant sur ces résultats, nous concluons que pour avoir des composites présentant des propriétés mécaniques optimisées et peu dispersées, le procédé de mise en œuvre doit comprendre l'utilisation de fibres pré-conditionnées, une température de cuisson de 80°C et un refroidissement dans la presse jusqu'à 20°C.

5. Conclusion

L'objectif de cette étude était de proposer un cycle de fabrication robuste, qui permette la production, dans un temps raisonnable, de composites possédants de bonnes propriétés mécaniques. L'influence du conditionnement des fibres et de la température de cuisson sur les propriétés mécaniques du composite a été étudiée au travers d'essais de traction et de MDSC. Le procédé de fabrication a été adapté pour convenir à la foi à la résine et aux fibres de lin. Les paramètres ont été ajustés pour optimiser les propriétés mécaniques du composite. Il a été observé que le pré-conditionnement des fibres a un effet bénéfique sur les modules du composites. De plus, le fait de diminuer la température de mise en œuvre n'est pas intéressant. Le composite fabriqué avec une cuisson à 60°C présente des propriétés inférieures à celui fabriqué avec une cuisson à 80°C. Finalement, ce procédé de fabrication permet de produire des composites avec des propriétés stables et une température de transition vitreuse homogène entre plaques.

Références

[1] K. Charlet, "Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques." Université de Caen / Basse-Normandie, 06-May-2008.

[2] G. Coroller, A. Lefeuvre, A. Le Duigou, A. Bourmaud, G. Ausias, T. Gaudry, and C. Baley, "Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 51, pp. 62–70, Aug. 2013.

[3] D. Brosius, "Natural Fiber Composites Slowly Take Root," *Compos. Technol.*, vol. 12, pp. 32–37, 2006.

[4] M. J. John and S. Thomas, "Biofibres and biocomposites," *Carbohydr. Polym.*, vol. 71, no. 3, pp. 343–364, Feb. 2008.

[5] M. Berges, R. Léger, V. Placet, V. Person, S. Corn, X. Gabrion, J. Rousseau, E. Ramasso, P. Ienny, and S. Fontaine, "Influence of moisture uptake on the static , cyclic and dynamic behaviour of unidirectional flax fibre-reinforced epoxy laminates," *Compos. Part A*, vol. 88, pp. 165–177, 2016.

[6] C. Baley, A. Le Duigou, A. Bourmaud, and P. Davies, "Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 8, pp. 1226–1233, Aug. 2012.

[7] L. S. Penn and H. Wang, "Epoxy Resins," in *Handbook of composites*, Second edi., S. T. Peters, Ed. Springer US, 1998, pp. 48–74. ISBN : 978-0-412-54020-2

[8] A. Yim, R. S. Chahal, and L. E. St.Pierre, "The Effect of Polymer-Filler Interaction Energy on the Tg of Filled Polymers," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 43, no. 3, pp. 583–590, 1973.