



HAL
open science

Impact du vieillissement hygrothermique de deux ans sur les propriétés de composites Polyéthylène fibres de lin

Laetitia van Schoors

► To cite this version:

Laetitia van Schoors. Impact du vieillissement hygrothermique de deux ans sur les propriétés de composites Polyéthylène fibres de lin. Journées Nationales sur les Composites 2017, École des Ponts ParisTech (ENPC), Jun 2017, 77455 Champs-sur-Marne, France. hal-01622832

HAL Id: hal-01622832

<https://hal.science/hal-01622832>

Submitted on 24 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.

Impact de vieillissements hygrothermique et microbiologique sur les propriétés de composites Polyéthylène fibre de lin

Impact of a hygrothermal and microbiological ageing on the composites polyethylene flax fibers properties

Laetitia Van Schoors¹, Marielle Gueguen-Minerbe¹, Hajer Rabi¹, Peter Davies²

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

2 : LCSM,
Ifremer Centre de Bretagne
Adresse, ZI de la pointe du diable- CS10070- 29280 Plouzané
e-mail : Peter.davies@ifremer.fr

Résumé

Des composites en polyéthylène fibres de lin ont été soumis à des cycles de sorption - désorption à 30°C sous 96 % d'humidité relative. Les caractéristiques mécaniques diminuent durant le cycle de sorption, notamment le module, du fait de phénomènes de plastification, mais ces chutes retrouvent leurs valeurs initiales après séchage. Une étude multi-échelle a permis de confirmer qu'aucune évolution significative de ces composites ne semble se produire dans ces conditions de vieillissement. En parallèle, des vieillissements microbiologiques effectués sur ces mêmes natures de composites ont permis de mettre en évidence que ce type de vieillissement a quant à lui un impact sur les caractéristiques mécaniques et notamment sur le module des composites.

Abstract

Flax fiber polyethylene composites were subjected to sorption - desorption cycles in 30 ° C in 96% relative humidity. The mechanical properties decrease during the sorption cycle, especially the modulus due to plasticizing phenomena, but regain their initial values after drying. A multi-scale study confirmed that no significant evolution of these composites occurs under these ageing conditions. In parallel with the microbiological ageing carried out on these same types of composites, it has been possible to show that this type of ageing has a strong impact on the mechanical characteristics and in particular on the moduli of composites.

Mots Clés : Composite, fibres de lin, vieillissement hygrothermique, vieillissement biologique, propriétés physico-chimiques, propriétés mécaniques.

Keywords : Flax fibre composite, hygrothermal ageing, biological ageing, physico-chemical properties, Mechanical properties.

1. Introduction

Les composites à base de fibres végétales et de matrices thermoplastiques se sont fortement développés au cours de la dernière décennie, du fait de leur faible coût et de leur faible impact environnemental [1] -[3] . Les fibres de lin sont des fibres largement utilisées dans les composites grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques associées à une faible densité [4] -[5] , ayant pour conséquence des propriétés spécifiques intéressantes.

Cependant, les fibres végétales présentent une grande variabilité dans leurs caractéristiques selon le climat, les conditions de culture ... [6] , une faible stabilité thermique [7] , une forte hydrophilie qui les rend sensibles à l'eau et à l'humidité [1] et une composition chimique qui peut engendrer des dégradations d'origine biologique [8] [[9] .

Dans le cas spécifique des composites, une mauvaise qualité de l'interface peut également être observée du fait des fibres hautement hydrophiles peu compatibles avec une matrice hydrophobe.

Cependant, pour améliorer la compatibilité entre les fibres naturelles hydrophiles et les polymères hydrophobes [4], une des méthodes consiste à utiliser un agent de couplage.

Une autre préoccupation actuelle pour poursuivre le développement de composites renforcés par les fibres végétales est leur comportement à long terme. Des études ont été menées sur les effets de l'immersion sur les fibres et les caractéristiques des composites, mais l'impact de l'humidité doit encore être exploré [1] [3] -[10] 11].

Dans cette étude, l'impact d'un vieillissement hygrothermique à 30°C et 96% H.R sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des composites a été évalué. En parallèle à cette étude, l'effet des micro-organismes sur les performances de ces matériaux a également été évalué.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Les matériaux de l'étude sont des composites modèle constitués d'une matrice polyéthylène basse densité et de 0%, 18%, 38% et 42% en masse de fibres courtes de lin. Le composite avec 42% en masse de fibres possède également 1% en masse d'agent de couplage Licocene MAPE 4351. Les matériaux ont été mis en œuvre par le groupe Depestele. La matrice seule et le composite contenant 18% de fibres ont été injectés à 180°C sous une pression de 50 bars et les autres composites à 190°C et 55 bars du fait d'une viscosité plus élevée.

2.2 Vieillissements hygrothermique et biologique

Ces matériaux modèles ont été soumis à des vieillissements contrôlés en laboratoire. Avant les différents vieillissements, les échantillons ont été séchés à 30°C jusqu'à atteindre une masse constante. Le vieillissement hygrothermique a consisté à réaliser un premier cycle de sorption pendant 137 jours, suivi d'un cycle de désorption pendant 117 jours. Les échantillons ont été pesés à intervalles réguliers pendant toute la durée du vieillissement.

La teneur en humidité M_t (%) de chaque échantillon a été calculée selon l'équation suivante (1) :

$$M_t(\%) = \frac{(w_t - w_0)}{w_0} \times 100$$

(éq. 1)

En parallèle, des vieillissements biologiques ont été effectués à 30°C dans 96% d'humidité relative. Les échantillons non vieillis ont subi au préalable des traitements spécifiques :

- Pour s'approcher des conditions stériles, des échantillons ont été nettoyés à l'éthanol, puis exposés 30 minutes aux U.V.
- D'autres échantillons ont été inoculés avec une suspension de $1,4 \times 10^4$ UFC.ml⁻¹ (unités formant colonies).

Les souches inoculées ont été isolées de solutions dans lesquelles des échantillons de composites avaient été immergés, puis ont été cultivées dans un milieu de culture spécifique.

2.3 Caractérisations mécaniques et physico-chimiques

Analyse mécanique

Des caractérisations mécaniques ont été réalisées sur des éprouvettes standards (1BA) à l'aide d'une machine de traction Instron™ équipée d'un extensomètre et d'une cellule de force de 100 N. Les valeurs de module (MPa) et de résistance (MPa) correspondent à la moyenne de trois ou quatre échantillons. Le module a été calculé entre 0,1 et 0,3% d'allongement.

Mesures des quantités d'eau

L'analyse thermogravimétrique associée à un spectromètre de masse a été utilisée pour quantifier l'eau présente dans les échantillons, avant et après le vieillissement. Les échantillons ont été analysés avec un ATG-MS Netzschsta 449F1 et QMS403C. Les essais ont été réalisés à 10°C/min sous gaz inerte.

Mesures en densité

Les mesures de densité ont été effectuées selon la méthode d'Archimède en utilisant comme solvant le dodécane. La densité moyenne (n=3) a été calculée en utilisant l'équation (2) :

$$\text{Density} = \frac{(M1 \times \rho \text{ solvant} - M2 * \rho \text{ air})}{(M1 - M2)}$$

(éq.2)

M1 est la masse (g) d'un échantillon dans l'air, M2 est la masse du même échantillon dans le dodécane, ρ solvant = 0,7487 et ρ air = 0,0006.

Analyse morphologique

Les faciès de rupture ont été analysés par microscopie électronique à balayage (Philips XL30) en mode électrons secondaires, sous une tension comprise entre 10 et 15 kV à une distance de travail de 10 mm.

Analyse chimique

Les évolutions chimiques induites par le vieillissement ont été analysées par spectroscopie IRTF en mode ATR (réflexion totale atténuée) Nicolet™ impact 380, dans une gamme de nombres d'ondes comprise entre 400 à 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres ont été traités avec le logiciel Omnic™ 3.1.

3. Résultats et discussion

3.1 Vieillissement hygrothermique

La figure 1 présente l'évolution de l'absorption d'humidité de chaque matériau lors des cycles hygrothermiques en fonction du temps de vieillissement. Le polyéthylène absorbe très peu d'eau du fait de son caractère hydrophobe. Ainsi, pour les composites, les prises de masse sont dues à la présence des fibres de lin.

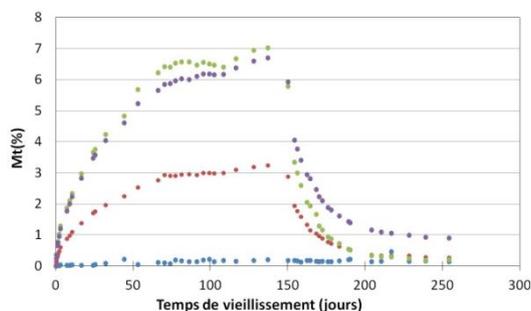


Fig. 1. Absorption d'eau du PE (bleu), des composites contenant 18%(rouge), 38%(vert) et 42% + agent de couplage (violet) de fibres de lin en fonction du temps de vieillissement, à 30°C et 96% d'humidité relative.

Lors du cycle de sorption, il apparaît pour les composites contenant 18 et 38% de fibres de lin que plus la quantité de fibres est importante, plus l'absorption d'eau est grande. Cette augmentation due au pourcentage des fibres est attribuée à leur comportement hydrophile et, plus spécifiquement, à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyle et carboxyle des fibres [3] [8] -[13] . De plus, il apparaît que les masses à saturation sont proportionnelles à la quantité de fibres présentes pour les composites contenant 18 et 38% en masse de fibres.

Concernant le composite contenant 42% de lin et un agent de couplage, la masse à saturation est légèrement plus faible que celle du composite contenant 38% de lin et sans agent de couplage. Ainsi, l'agent de couplage réduit légèrement la quantité d'eau absorbée.

Lors des cycles de désorption, les masses en fin de cycle sont quasiment identiques à celles des composites initiaux sans agent de couplage. Cependant, à la fin du cycle de désorption, pour le composite avec agent de couplage, la masse résiduelle est de 1%. Afin de déterminer l'origine de cette masse résiduelle, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées. Elles montrent que l'échantillon après désorption ne contient que 0,3% d'eau en plus que le composite à $t=0$. Ainsi la masse résiduelle de 0,7% (1- 0,3) après désorption peut être attribuée à des interactions entre l'eau et un constituant de ces composites. Entre les composites avec 38% et 42% de fibres de lin, leur seule différence est la présence d'un agent de couplage ; cette masse résiduelle est due à ce dernier, qui pourrait interagir avec l'eau.

3.2 Vieillessement hygrothermique : évolution des propriétés mécaniques et physico-chimiques

Afin d'identifier les effets de ce vieillissement sur les propriétés mécaniques des matériaux, des essais en traction ont été réalisés sur des échantillons à la fin des cycles de sorption et désorption, puis comparés à leurs valeurs initiales.

Comme illustré Figure 2, le vieillissement n'impacte pas significativement la résistance à la rupture, quels que soient le matériau et le temps de vieillissement.

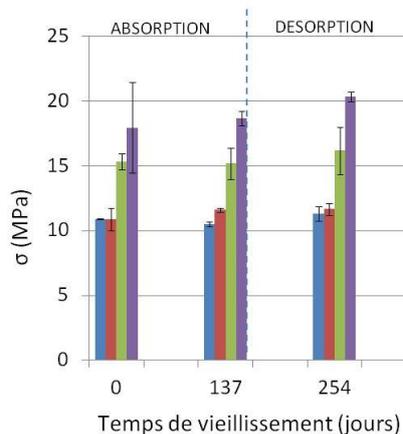


Fig. 2. Evolution de la résistance en traction du PE (bleu) et des composites contenant 18%(rouge) 38%(vert) et 42%+ agent de couplage (violet) de fibres de lin en fonction du temps de vieillissement, à 30°C et 96% d'humidité relative.

Comme présenté Figure 3, il apparaît que le module élastique est quant à lui plus faible à la fin du cycle de sorption qu'initialement. Pour le polyéthylène pur, aucune évolution significative n'est observée. Les diminutions de module observées pour les composites peuvent être attribuées à des phénomènes de plastification, déjà décrits dans la littérature [10] -[12] . Les molécules d'eau peuvent générer des phénomènes de plastification, notamment des microfibrilles de cellulose.

De plus, en comparant les modules initiaux et finaux à la fin du cycle de désorption, aucune évolution significative n'est observée, quel que soit le matériau. Ainsi, ce type de vieillissement n'entraîne pas de dégradation irréversible pouvant conduire à des chutes des caractéristiques mécaniques.

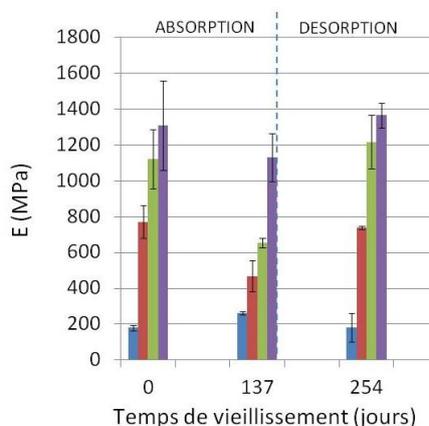


Fig. 3. Evolution du module en traction du PE (bleu) et des composites contenant 18%(rouge), 38%(vert) et 42%+ agent de couplage (violet) de fibres de lin en fonction du temps de vieillissement, à 30°C et 96% d'humidité relative.

Notons que la masse résiduelle, mesurée après séchage des composites avec agent de couplage, n'induit pas de chutes des propriétés mécaniques et n'aurait finalement pas d'impact sur les propriétés mécaniques.

Des analyses chimiques réalisées par spectroscopie infrarouge n'ont révélé aucune évolution chimique significative entre les matériaux initiaux et après désorption, quels que soient les composites analysés.

Des mesures de densité ont également été effectuées sur ces composites, sans qu'aucune évolution significative n'ait été observée quel que soit le matériau étudié (Figure 4).

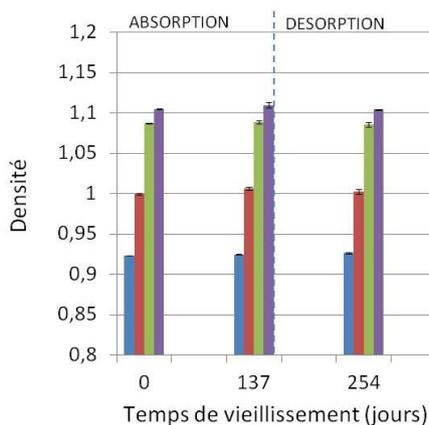


Fig. 4. Evolution de la densité du PE (bleu) et des composites contenant 18%(rouge), 38%(vert) et 42%+ agent de couplage (violet) de fibres de lin en fonction du temps de vieillissement, à 30°C et 96% d'humidité relative.

Des photographies de faciès de rupture prises au microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires, représentatives des composites natifs et vieillis (fin du cycle de désorption), sont présentées Figure 5. Aucune différence significative n'est observée, ni à l'échelle des fibres, ni à l'interface après vieillissement.

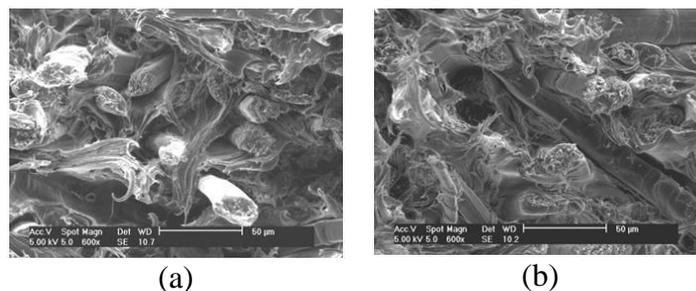


Fig. 5. Photographies MEB des faciès de rupture de composites PE natifs (a) et vieillis (b) (fin du cycle de désorption) contenant 38% en masse de lin (grossissement 600x).

Dans cette étude, il apparaît que, malgré le caractère très hydrophile des fibres de lin, ces conditions de vieillissement n’ont finalement pas d’impact significatif sur les caractéristiques physico-chimiques, morphologiques et mécaniques des composites.

3.3 Vieillessement biologique : évolution des propriétés

Lors du vieillissement, le développement de micro-organismes a cependant été observé en surface du composite contenant des pourcentages massiques élevés de fibres. Afin de comprendre les conséquences que peuvent avoir ces micro-organismes sur les propriétés des composites, nous avons comparé les propriétés mécaniques d’un composite PE contenant 38% en masse de fibres courtes de lin, stérilisé et inoculé, après 90 jours de vieillissement à 30°C et 96% d’humidité relative.

Comme présenté Figures 6 et 7, il apparaît que la présence de micro-organismes a peu de conséquences sur la résistance en traction, mais entraîne une chute du module, même après seulement 90 jours de vieillissement

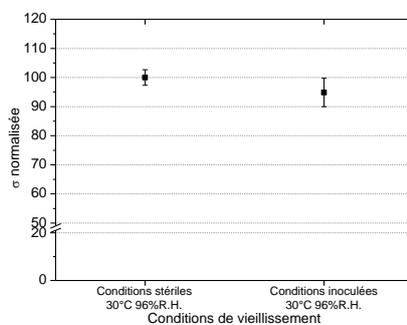


Fig. 6. Résistance en traction normalisée de PE contenant 38% en masse de lin, après 90 jours de vieillissement à 30°C et 96% d’humidité relative, en conditions stérile et inoculée.

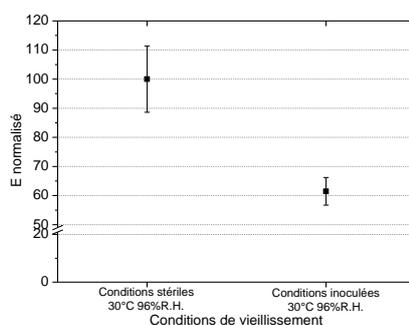


Fig. 7. Module en traction normalisé de PE contenant 38% en masse de lin, après 90 jours de vieillissement à 30°C et 96% d’humidité relative, en conditions stérile et inoculée.

Afin [1] de comprendre les origines de ces évolutions, des analyses IRTF ont été réalisées, mais aucune différence significative n'est observée entre les matériaux stérilisés et inoculés. Sur les mêmes fibres de lin, mais non enrobées d'une matrice polyéthylène, un vieillissement jusqu'à 14 mois a été réalisé dans des conditions identiques aux composites. Par une étude de fractionnement, il est apparu que deux composants de la fibre étaient en quantité moindre après inoculation : la lignine et la cellulose. Les chutes de modules pourraient être liées à la consommation de ces deux composants par les micro-organismes. Il est important de noter qu'une même étude sur le PE seul n'a révélé aucune évolution.

4. Conclusions

Dans cette étude, les composites polyéthylène renforcés par des fibres de lin ont été soumis à un cycle de sorption-désorption à 96% H.R. à 30°C. Lors du cycle de sorption, il apparaît pour les composites sans agent de couplage que la quantité d'eau absorbée est proportionnelle à la quantité de fibres de lin. Pour le composite contenant 42% en masse de fibres, l'agent de couplage limiterait légèrement la quantité d'eau absorbée.

En fin de désorption, a contrario des composites sans agent de couplage, une masse résiduelle de 1% est mesurée pour le composite avec agent de couplage. L'agent de couplage interagirait donc probablement avec l'eau.

Notons toutefois que dans ces conditions de vieillissement, aucune dégradation significative n'a été mise en évidence pour l'ensemble de ces matériaux. Les seules évolutions des propriétés mécaniques peuvent être attribuées à un phénomène de plastification en environnement humide, phénomène physique réversible.

Cependant, lors d'un vieillissement biologique, il apparaît que la présence de micro-organismes conduit à une légère diminution de la résistance, mais à une chute importante du module. En analysant les fibres non enrobées dans une matrice polymère mais ayant subi ce même vieillissement, les chutes de module peuvent être liées à la consommation de cellulose et de lignine par les micro-organismes.

Références

- [1] Arbelaz, A.; Fernandez, B.; Ramos, J. A.; Mechanical properties of short flax-fibre bundle/polypropylene composites: influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. *Composite Science and Technology*, vol. 65, pp. 82-92, 2005.
- [2] Baley, C.; Morvan, C.; Grohens, Y.; Influence of the adsorbed water on the tensile strength of flax fibers. *Macromolecular Symposia*, vol. 222, pp. 195-201, 2005.
- [3] Joseph, P.V.; Rabello, M.S.; Mattoso, L.H.C.; Joseph K., et al.; Environmental effects on the degradation behavior of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composite Science and Technology*, vol. 62, pp. 1357-1372, 2002.
- [4] Bledzki, A.K.; Gassan, J.; Effect of coupling agents on the moisture absorption of natural fibre-reinforced plastics. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 236, pp.129-138, 1996.
- [5] Al Maadeed M., Nogellova, Z.; Mičušík, M.; Novak, I., et al.; Mechanical, sorption and adhesive properties of composites based on low density polyethylene filled with date palm wood powder, *Materials and Design*, vol. 53, pp. 29-37, 2014.
- [6] Di Bella, G.; Fioreb, V.; Valenzab, A.; Effect of areal weight and chemical treatment on the mechanical properties of bidirectional flax fabrics reinforced composites. *Materials and Design*, 2010, vol. 31, n°9, pp. 4098-4103, 2010.
- [7] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H. et al.; Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, vol. 86, pp. 1781-1788, 2007.
- [8] Dhakal, H.; Zhang, Z.Y.; Richardson, M.O.W.; Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, vol. 97, pp. 1674-1683, 2007.
- [9] Almgren, K.; Wood-fibre composites: Stress transfer and hygroexpansion. *KTH Fibre and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Sweden* 2010.
- [10] Le Duigou A., Bourmaud A., Balnoisa E., Davies P., Baley C., Improving the interfacial properties between flax fibres and plla by a water fibre treatment and drying cycle. *Industrial Crops And Products*, vol. 39, pp. 31- 39, 2012.

- [11] Thuault, A., Eve S., Blond D., Breard J., Gomina M., Effects of the hygrothermal environment on the mechanical properties of flax fibres. *Journal Of Composite Materials*, vol. 48, pp. 1699-1707, 2014.
- [12] Beg M.D.H., Pickering K.L., Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. part ii: hygrothermal ageing and its effects. *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, vol. 39, pp.1565–1571, 2008.
- [13] Chevali V.S., Dean D.R., Janowski G.M., effect of environmental weathering on flexural creep behavior of long fibre-reinforced thermoplastic composites. *Polymer Degradation And Stability*, vol. 95, pp. 2628–2640, 2008