



**HAL**  
open science

## Biocomposites élaborés par thermocompression sous vide pour applications marines

Victor Popineau, Amandine Céline, Christophe Baley, Antoine Le Duigou

### ► To cite this version:

Victor Popineau, Amandine Céline, Christophe Baley, Antoine Le Duigou. Biocomposites élaborés par thermocompression sous vide pour applications marines. 21ème Journées Nationales sur les Composites, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) - Bordeaux, Jul 2019, Bordeaux, Talence, France. hal-02420694

**HAL Id: hal-02420694**

**<https://hal.science/hal-02420694>**

Submitted on 20 Dec 2019

**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.

## ***Biocomposites élaborés par thermocompression sous vide pour applications marines***

Vacuum thermocompressed biocomposites for marine application

V. Popineau<sup>1</sup>, A. Celino<sup>2</sup>, C. Baley<sup>1</sup>, A. Le Duigou<sup>1</sup>

1 : Université Bretagne-Sud IRDL UMR CNRS, Pole Thématique Composite, 56321 Lorient Cedex  
victor.popineau@univ-ubs.fr, antoine.le-duigou@univ-ubs.fr et christophe.baley@univ-ubs.fr

2 : Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique, Université de Nantes, 44600 Saint Nazaire, France.  
amandine.celino@univ-nantes.fr

### **Résumé**

Les procédés industriels actuels permettent difficilement la mise en œuvre de pièces composites de grandes tailles (>3m), à hautes performances mécaniques, biobasées et recyclables. Dans cette étude, différents paramètres de mise en œuvre par thermocompression sous vide, d'empilements unidirectionnels (UD) de fibres de lin et de films de Polypropylène modifié à l'anhydride maléique (MAPP), ont été comparés et discutés. Les essais mécaniques, le suivi gravimétrique, et l'observation au MEB des échantillons formés, ont montré que dans la mesure où le polymère est assez chauffé pour que l'imprégnation soit homogène, un temps et une température de cuisson plus faibles diminuent les dégradations thermiques des fibres de lin et préservent leurs caractéristiques mécaniques. Le composite formé par la cuisson optimisée présente des caractéristiques mécaniques comparables aux résultats de la littérature pour les composites renforcés de fibres longues de lin, et ce malgré un taux de porosité relativement élevé comparé à ce que l'on obtient via d'autres procédés. Des essais cycliques incrémentaux ont permis de décomposer le comportement mécanique des stratifiés formés.

### **Abstract**

The fabrication of big sized (>3m), highly performant, biobased and recyclable composite parts is difficult with the current industrial processes. In this study, several parameters for the vacuum thermocompression of stacks of UD flax plies and MAPP films are compared. Mechanical tests, gravimetric analysis and SEM observations of the composites formed showed that if the polymer is heated enough and the impregnation is homogeneous, the shorter are the processing time and temperature, the less important are the thermal degradation within the flax fiber, and the more preserved are their mechanical characteristics. Although the porosity rate obtained is higher than what is reachable with other processes, the composite formed with the optimized parameters shows mechanical characteristics that are comparable to the data available in the literature for composites reinforced with flax fibers. Cyclic tests allow the decomposition of the formed composite mechanical behavior.

**Mots Clés :** Fibres de lin, Thermocompression sous vide, Biocomposite, Propriétés mécaniques

**Keywords :** Flax fibers, Vacuum thermocompression, Biocomposite, Mechanical properties

## **1. Introduction**

Les fibres végétales, et plus particulièrement les fibres de lin, sont appréciées pour leurs bonnes caractéristiques mécaniques [1] et leur faible densité [2], qui en font une alternative aux fibres de verre pour le renforcement de matériaux composites. Elles sont aussi plus intéressantes que ces dernières sur le plan environnemental [3]. Les biocomposites thermoplastiques renforcés de fibres de lin peuvent être mis en forme par injection [4] ou sous presse à plateaux chauffants [5]. Ces procédés permettent difficilement l'obtention de pièces composites de grandes dimensions et renforcées de fibres longues, nécessaires à certaines industries, telles que l'industrie nautique. L'infusion de résine ou la RTM associés à une cuisson par autoclave sont des procédés qui permettent l'obtention de ce type de pièce, mais les résines thermodurcissables employées sont des matrices qui ne peuvent être recyclées et les coûts de production sont très élevés. Mises à part les matrices thermoplastiques liquides (aPA6 par exemple [6]) qui sont en train de voir le jour, peu d'alternatives existent.

La thermocompression sous vide est un procédé qui permet l'imprégnation de renforts par une matrice thermoplastique [7] pour des pièces de grandes dimensions (>3m) et à des coûts de production réduit. Ce

procédé fait cependant intervenir des températures élevées et des temps d'exposition longs (Lin/PLLA, 190 °C, 60 min [7]), auxquels sont sensibles les fibres végétales. D'une part, les fibres végétales hydrophiles contiennent de l'eau dont la teneur varie avec l'environnement (température et humidité relative)[8]. Ces évolutions de teneur en eau induisent des variations dimensionnelles, représentées par un coefficient d'expansion hygroscopique  $\beta$  de l'ordre de 0,0114 def/%MC pour une fibre de lin [9]. Cela peut se traduire par des couplages thermo-hygro-mécaniques au sein du stratifié formé, qu'il convient d'appréhender. D'autre part, soumises aux hautes températures (> 190 °C), les fibres de lin voient leurs caractéristiques mécaniques se dégrader [10].

Dans ce travail, on cherche à déterminer si la thermocompression sous vide permet l'obtention de pièces biocomposites à hautes performances, et à étudier les effets du procédé sur la santé matière de la pièce. Des échantillons sont mis en œuvre avec différents paramètres de procédé, et sont étudiés en traction monotone longitudinale, afin de déterminer les paramètres optimaux. Une étude en traction cyclique permet la décomposition du comportement du matériau, et le suivi gravimétrique permet de mettre en avant la présence d'évolutions de masse, et donc de couplages thermo-hygro-mécaniques. Enfin, des mesures de densité ainsi que des observations MEB des échantillons permettent d'observer la santé matière des composites formés.

## 2. Matériaux et méthodes

### 2.1 Matériaux et thermocompression sous vide

Les matériaux composites sont élaborés à partir d'une matrice polymère thermoplastique et de fibres de lin. Les nappes de lin unidirectionnelles de 50 g/m<sup>2</sup> (Flaxtape, FT50) sont fournies par Linéo. Elles sont constituées de fibres de lin rouies à terre, teillées puis peignées. D'après le fabricant, aucun traitement physique ou chimique n'a été effectué. Les films de polymère ont été obtenus par extrusion de polypropylène (PP) (PPC 3660 de Total Petrochemicals) et de PP compatibilisé avec 4 % de PP greffé à l'anhydride maléique (Arkema Orevac CA 100) (MAPP).

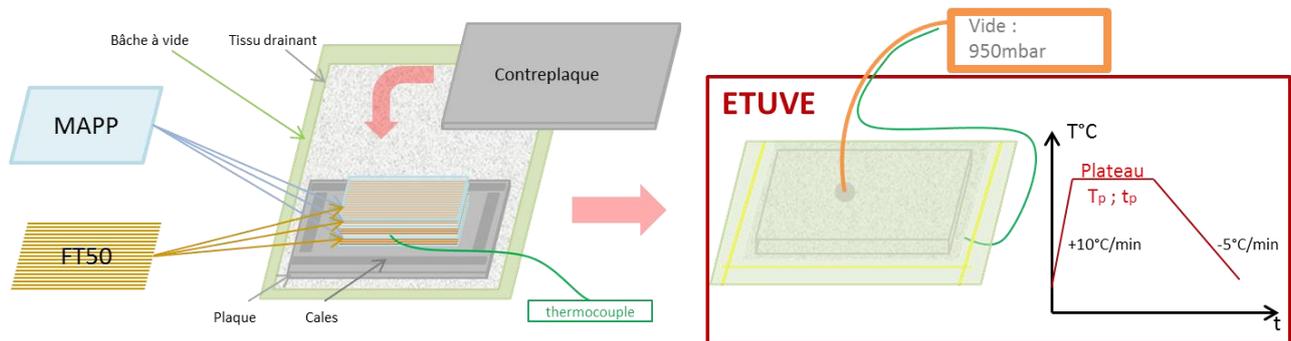


Fig. 1 - Schéma de la thermocompression sous vide.

Des plis de FT50 et des films de MAPP sont empilés sur une plaque d'aluminium. Le taux volumique de fibres visé est de 40 %. Des cales permettent de piloter l'épaisseur finale de la pièce. Une contreplaque est posée sur l'empilement. Un tissu drainant, puis une bâche à vide sont installés autour de l'ensemble, qui est placé dans une étuve et mis sous vide (< 50 mbar). Un schéma du procédé de fabrication est présenté (Fig. 1). Le cycle de cuisson appliqué aux plaques présente une montée en température de 10 °C/min, suivi d'un plateau, et d'un refroidissement à 5 °C/min jusqu'à température ambiante. Différents temps et températures de plateau, présentés (Tab. 1), sont testés afin d'étudier leur influence sur les caractéristiques mécaniques de la pièce finale. Deux thermocouples placés respectivement au centre de l'étuve, et au milieu de l'épaisseur d'une plaque, enregistrent les températures pendant la cuisson.

|       | 170°C | 180°C | 190°C | 200°C |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 45min |       | X     |       | X     |
| 60min | X     | X     | X     | X     |
| 75min | X     | X     |       | X     |

Tab. 1 - Paramètres de plateau étudiés.

## 2.2 Suivi gravimétrique

Le suivi de la teneur en eau des fibres de lin, via leur masse, permet de surveiller les couplages thermo-hygro-mécaniques induits par leur mise en œuvre. Les fibres de lin sont stockées à 23 °C, 50 %HR plusieurs semaines avant mise en œuvre. Leur teneur en eau dans ces conditions a été déterminée en les séchant sous vide à 105 °C, pendant 72 h [9], et en mesurant la variation de masse à l'aide d'une balance de précision 10<sup>-4</sup> g, présentée section 2.4.

Les empilements sont pesés avant et après mise en œuvre, afin d'observer la variation de teneur en eau des fibres pendant la thermocompression sous vide. Ils sont ensuite conditionnés à 23 °C, 50 %HR et pesés régulièrement jusqu'à stabilisation de la masse. Cette stabilisation indique que la distribution de teneur en eau dans le matériau est homogène et que les essais de caractérisation mécaniques peuvent être menés. Ces mesures se font à l'aide d'une balance de précision 0,01 g.

## 2.3 Rhéométrie

La rhéologie du MAPP employé est étudiée afin d'obtenir des informations sur le jeu de paramètres de mise en œuvre du composite. Elle est faite à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (MCR-301) d'Anton Paar Physica, en mode faible amplitude, monté d'une géométrie de 25 mm à plateaux parallèles. Un four à convection d'air CTD 450 permet la mise en température pendant l'expérimentation. Les vitesses de déformation sont choisies dans la gamme 0,01 s<sup>-1</sup> – 100 s<sup>-1</sup> et les viscosités sont relevées au plateau newtonien.

## 2.4 Microstructure du matériau

Les taux volumiques apparents de fibres  $v_f$ , et de porosité  $v_p$ , sont déterminés à partir de la densité des composites  $d_c$ , selon la norme ISO 1183. Une balance Toledo Mettler MS-DNY-54 (précision 10<sup>-4</sup> g) permet la pesée des échantillons dans l'air  $m_{c,air}$ , et dans l'éthanol  $m_{c,etOH}$ . L'équation (Eq. 1) nous permet alors de calculer la densité de l'échantillon, avec la densité de l'éthanol  $d_{etOH}$ .

$$d_c = \frac{m_{c,air} d_{etOH}}{m_{c,air} - m_{c,etOH}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$v_f$  et  $v_p$  sont alors calculés grâce aux équations (Eq. 2) et (Eq. 3), qui font appel à la masse de fibres présentes dans l'échantillon  $m_f$ , leur densité  $d_f$ , ainsi qu'à la densité de la matrice  $d_m$  :

$$v_f = \frac{d_c m_f}{d_f m_c} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$v_p = 1 - v_f - v_m = 1 - v_f - \frac{d_c}{d_m} \left( 1 - \frac{m_f}{m_c} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Afin d'observer la qualité de l'imprégnation des composites, des échantillons ont été placés dans des plots de résine époxy pour être observés au microscope électronique à balayage (MEB).

## 2.5 Tests mécaniques en traction

Les essais mécaniques en traction ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction électromécanique MTS Criterion Model 42, sur laquelle sont montés une cellule d'effort 5 kN et un extensomètre MTS. Les essais ont été réalisés en laboratoire à 23 °C, 50 %HR, en accord avec la norme ISO 527. Les plaques UD ont été découpées selon la direction [0°] (L), en éprouvettes larges de 15 mm, pour 1 mm d'épaisseur. 5 éprouvettes ont été testées par cycle de cuisson. La vitesse de déplacement du vérin est fixée à 1 mm/min.

Le module initial  $E_1$  est calculé entre 0,025 % et 0,1 % de déformation et le module résiduel  $E_2$  après 0,4 % de déformation, comme le préconisent Shah et al. [11].

Les essais cycliques incrémentaux ont été menés afin de décomposer le comportement en traction du matériau. Ils ont été effectués dans les mêmes conditions que les essais monotones, sur des éprouvettes (L), avec une vitesse de déplacement du vérin fixée à 1 mm/min. Aucun protocole standard n'existe pour ces

essais [12]. Pour obtenir un nombre suffisant de cycles et couvrir les différentes phases du comportement du composite, des incréments de 200 N, qui correspondent à environ 5 % de l'effort maximal déterminé pendant les essais monotones, sont effectués à chaque cycle [13]. La déformation plastique est calculée à chaque cycle comme la déformation du matériau revenu à 2 % de l'effort à rupture  $F_{\max}$  déterminé en traction monotone. Le module sécant est calculé dans chaque cycle entre ce point et le point de croisement des courbes de décharge et de recharge. La position de ces données est schématisée (Fig. 2).

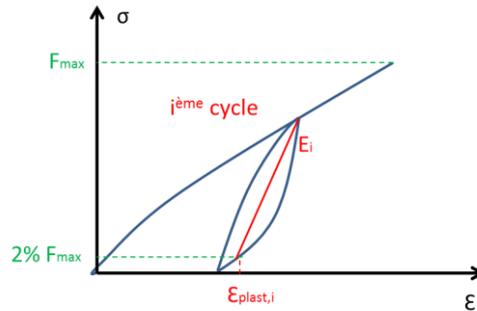


Fig. 2 - Post-traitement de la traction cyclique.

### 3. Résultats et Discussions

#### 3.1 Influence des paramètres du cycle de cuisson, mécanismes d'imprégnation

Un des premiers objectifs de ce travail est de définir, dans le procédé de fabrication des composites, les températures et temps de plateau à étudier. Dans les travaux de Le Duigou et al. [7], portant sur la thermocompression sous vide de composites PLLA/lin ( $T_f = 175,1$  °C [4]), les paramètres temps/température correspondant au plateau du cycle de cuisson ont été optimisés pour (190 °C, 60 min). Une étude calorimétrique du MAPP nous a permis de déterminer sa température de fusion à  $166,4 \pm 2,1$  °C. Se basant sur les résultats issus de [7] et sur l'étude de la rhéologie du MAPP (Fig. 3a), quatre températures d'imprégnation ont été choisies : 170, 180, 190, 200 °C.

Sur la Fig. 3a est présentée l'évolution de la viscosité du MAPP aux plateaux newtoniens en fonction de la température. On observe une décroissance quasi-linéaire de la viscosité avec la température. Riedel et al. [5] conseillent une viscosité de 100 Pa.s pour la mise en œuvre par film-stacking de composites à matrices thermoplastiques. Cependant, les fibres de lin se dégradent rapidement au-dessus de 190 °C [10]. Ainsi, les températures considérées permettent un compromis entre une imprégnation optimale et la sauvegarde mécanique des fibres.

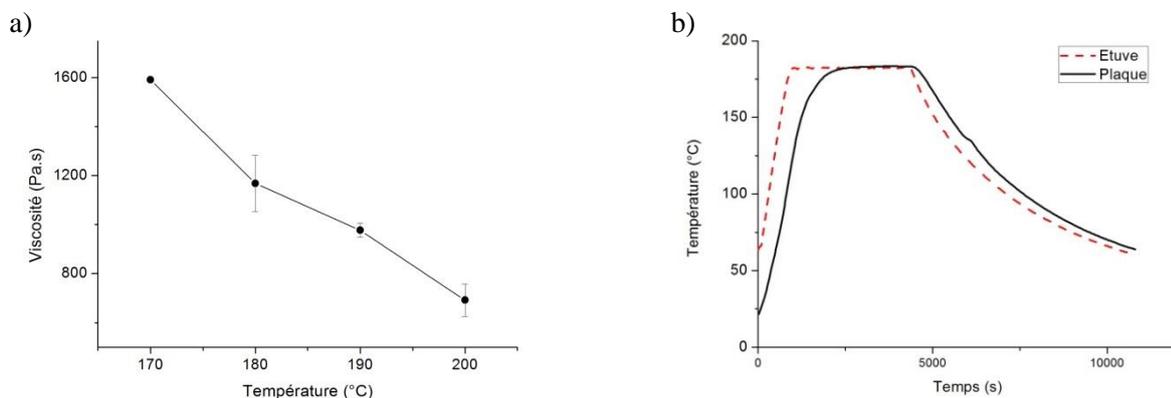


Fig. 3 - (a) Viscosité du MAPP aux plateaux newtoniens. (b) Mesures des thermocouples pendant la cuisson (180 °C, 60 min).

Ouagne et al. [14], dans des travaux sur la thermocompression sous presse de mats de lin et de PLLA, ont estimé le temps d'imprégnation à l'aide de la loi de Darcy en milieu insaturé utilisée par Bréard et al. [15]. Ils considèrent que le temps d'imprégnation est le temps que met le polymère fondu à traverser une épaisseur de préforme de lin, ce qui s'exprime selon l'équation (Eq. 4) :

$$t_{imp} = \frac{\mu e_{2plis}^2 \vartheta}{2K_z P} \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec  $\mu$  la viscosité du polymère à la température de plateau ;  $e_{2plis}$  l'épaisseur de 2 plis de FT50, distance maximale entre 2 films de MAPP ;  $\vartheta$  la porosité du FT50 sec ;  $K_z$  la perméabilité transverse du FT50, mesurée à  $1,31 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$  sur une préforme de la même gamme [16]; et  $P$  la pression appliquée à la matrice thermoplastique, estimée ici à 1 bar : le vide appliqué.

À 180 °C, cette équation nous permet d'estimer un temps d'imprégnation d'environ 15 s, ce qui est bien inférieur au temps de mise en œuvre utilisé par Le Duigou et al. [7]. Sur la Fig. 3b, est représentée l'évolution des températures, mesurées via des thermocouples dans l'étuve et à cœur du matériau, au cours de la cuisson, pour les paramètres (180 °C, 60 min). Les courbes montrent que le cœur de la plaque n'atteint 180 °C qu'environ 30 min après que l'étuve ait atteint cette température. Ainsi, le temps de mise en œuvre est principalement limité par la mise en température des outils et des matériaux.

Les paramètres de cuisson étudiés dans ces travaux, présentés (Tab. 1), s'axent autour des paramètres suivants : 180 °C et 60 min. Les temps 45 min et 75 min sont aussi étudiés pour la température 180 °C, et les températures 170 °C, 190 °C, et 200 °C sont étudiées pour le temps 60 min. D'autres temps sont étudiés pour les températures extrêmes.

### 3.2 Santé matière et microstructures résultantes

La densité du MAPP a été mesurée dans l'éthanol à l'aide de l'équation (Eq. 1) et vaut  $0,9 \pm 0,01$ . La densité des fibres de lin utilisées a été mesurée à Ifremer (Brest), à l'aide d'un pycnomètre à hélium, et vaut  $1,48 \pm 0,02$ . Ces résultats sont cohérents avec les données de la littérature [17], [18].

Les taux volumiques de fibres et de porosité obtenus pour les échantillons issus des différentes cuissons sont présentés (Fig. 4). On observe un taux de fibres de  $41,9 \pm 1,8\%$ , proche des 40 % visés. Le taux de porosité est de  $9,2 \pm 0,6 \%$  en moyenne sur les cuissons. Bien que la méthode de caractérisation soit discutable, ce taux de porosité est assez élevé comparé à ce que l'on peut obtenir par d'autres procédés, comme la presse chauffante ([19] Lin/PP,  $v_p = 4 \%$ ), qui fait intervenir des pressions plus élevées, ou à l'infusion de résine ([20] Lin/Polyester,  $v_p = 1 \%$ ), où les viscosités des résines impliquées sont bien plus faibles.

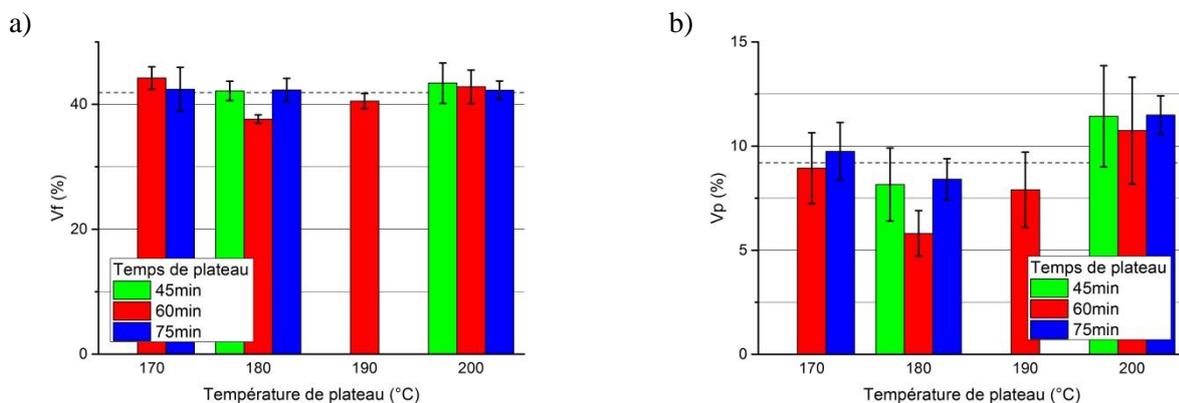


Fig. 4 - Taux volumiques de fibres (a) et de porosité (b) des stratifiés issus des différentes cuissons. Les droites pointillées présentent les valeurs moyennes sur toutes les cuissons.

Pour les différentes cuissons, les fibres (unitaires et faisceaux) sont réparties de manière homogène dans la section. Seules les cuissons à 170 °C présentent des couches successives de MAPP et de nappes de fibres encore distinctes. Les images (Fig. 5) montrent les observations au MEB d'échantillons issus des cuissons (170 °C, 75 min) et (180 °C, 45 min). Les cadres rouges présentent des zones riches en matrice.

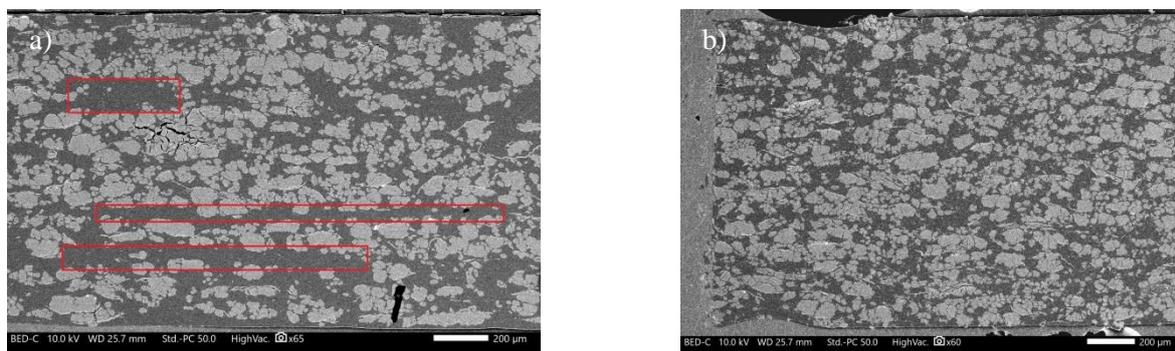


Fig. 5 - Observation au MEB de sections d'échantillons issus des cuissons (170 °C, 75 min) (a) et (180 °C, 45 min) (b). Les cadres rouges présentent des zones riches en matrice.

### 3.3 Suivi gravimétrique des composites

La teneur en eau des fibres du FT50 conditionné est de  $7,21 \pm 0,16$  %, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature [8], [21], [22]. La pesée des empilements juste avant et juste après cuisson permet de suivre la variation de teneur en eau des fibres pendant le procédé. On observe que la cuisson a peu d'influence sur cette évolution, et que les composites perdent  $7,12 \pm 0,61$  % de leur masse durant la cuisson. Pour les temps et températures de cuisson considérés, les fibres perdent donc pratiquement toute l'eau qu'elles contiennent.

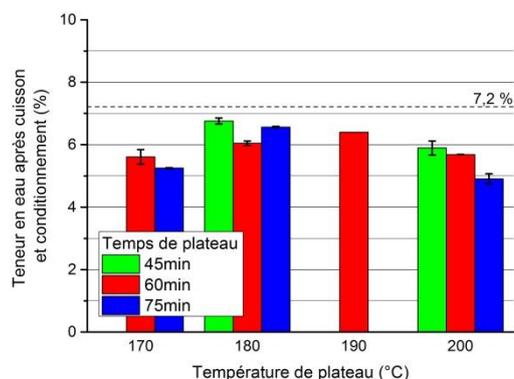


Fig. 6 - Teneur en eau des fibres après mise en œuvre et conditionnement à 23 °C, 50 %RH. La ligne pointillée présente la teneur en eau des fibres non mises en œuvre, à 23 °C, 50 %RH.

La figure Fig. 6 présente la teneur en eau des fibres dans les différents composites mis en œuvre après stabilisation de la masse à 23 °C, 50 %RH. On remarque que les fibres ne reprennent pas toute l'eau qu'elles ont perdue lors du procédé. Mises à part les cuissons à 170 °C, on observe globalement que plus les temps et températures de cuisson sont élevés, moins les fibres reprennent l'eau qu'elles ont perdue durant la cuisson. Ce phénomène appelé hornification a déjà été décrit pour le bois par Diniz et Castro [23]. Gourier et al. [24] l'ont observé sur des fibres de lin seules. Soumise à de fortes températures, l'eau liée chimiquement aux polysaccharides contenus dans les parois des fibres se retire. Cela engendre des modifications irréversibles dans la matrice polysaccharide, rendant les fibres moins hydrophiles. La perte de tendance hydrophile des composites issus des cuissons à 170 °C pourrait s'expliquer par une meilleure isolation des fibres due aux couches de polymère plus épaisses les séparant. La saturation ne serait alors que partielle, et la variation de masse très lente.

### 3.4 Comportement mécanique des stratifiés

On observe peu de différences entre les comportements mécaniques dans les différentes cuissons. Seules les caractéristiques mécaniques globales, présentées (Fig. 9), diffèrent. Une courbe de traction longitudinale typique des échantillons formés est présentée (Fig. 7). On y observe leur comportement non linéaire, caractéristique des bio-composites : une première partie de courbe où la pente varie peu, suivie d'un coude, puis d'une évolution linéaire, avec une pente plus faible. Ce comportement a déjà été décrit dans la littérature [1], [25], [26], et correspond, entre autres, à l'expression à l'échelle macroscopique de la non linéarité du comportement mécanique des fibres naturelles, due à la réorientation des microfibrilles de cellulose au sein même des fibres. Les deux sections séparées par le coude correspondent aux préconisations de Shah et al. [11] quant au calcul des modules : autour de 0,1 % et après 0,3 % de déformation.

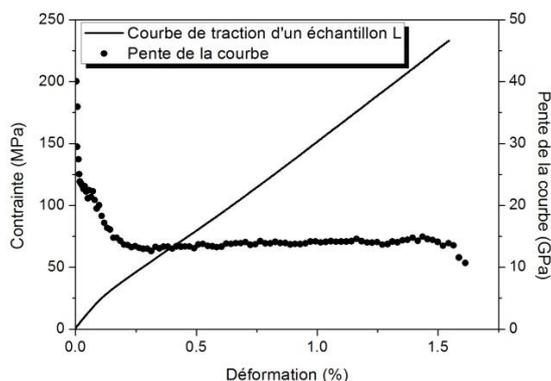


Fig. 7 - Comportement en traction longitudinale typique des échantillons testés.

La partie plastique de la déformation lors de la traction des échantillons est présentée (Fig. 8a). Elle a été déterminée grâce aux essais cycliques. Le module sécant dans les cycles, normalisé par le module initial déterminé en traction monotone longitudinale, est présenté (Fig. 8b). Sur les deux graphes est rajoutée la courbe de traction monotone longitudinale du même matériau. Lors des trois premiers cycles, avant 0,1 % de déformation, on n'observe pas de variation de la déformation plastique, ni du module sécant. Le comportement du composite avant 0,1 %, début du coude, est donc élastique, et le coude de la courbe de traction correspond au début des phénomènes irréversibles. Le module initial  $E_1$ , dont le calcul est recommandé par Shah [11] entre les déformations 0,025 % et 0,1 % de déformation, correspond à un module élastique. On observe ensuite une croissance quasi-linéaire de la déformation plastique avec la déformation totale, déjà observée par Bravo et al. [12]. En ce qui concerne le module sécant, on observe sa chute après 0,1 % de déformation. Il augmente de nouveau passé 0,4 %, jusqu'à même dépasser le module initial. Monti et al. [27] attribuent cela à plusieurs causes, dont le phénomène de stick-slip au sein même des fibres.

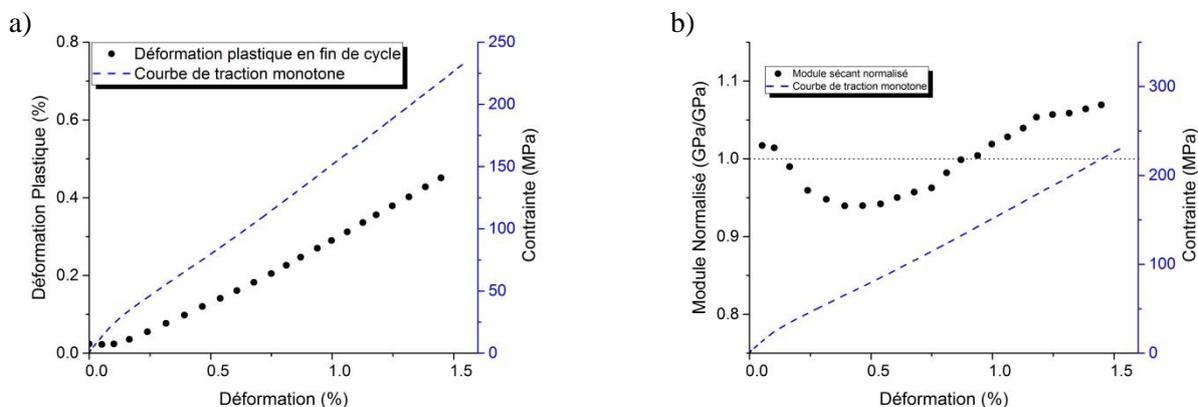


Fig. 8 - Evolution de la déformation plastique (a) et du module sécant normalisé (b) en fonction de la déformation atteinte dans les cycles. la courbe de traction monotone correspondante est aussi tracée.

Ainsi, jusque 0,1 % de déformation, les composites ont un comportement élastique non-linéaire. Cette non-linéarité peut s'expliquer par la réorientation des microfibrilles dans les fibres. Après 0,1 % de déformation, le matériau s'endommage, des déformations plastiques apparaissent, et la raideur du matériau diminue. Cette chute de raideur s'exprime sur la courbe de traction par une diminution de la pente observée dans le coude. Après 0,4 % de déformation, les phénomènes de stick-slip se mettent en place, et malgré l'augmentation de la déformation plastique, le gain en raideur des fibres permet une évolution toujours linéaire de la courbe de traction.

### 3.5 Caractéristiques mécaniques des stratifiés

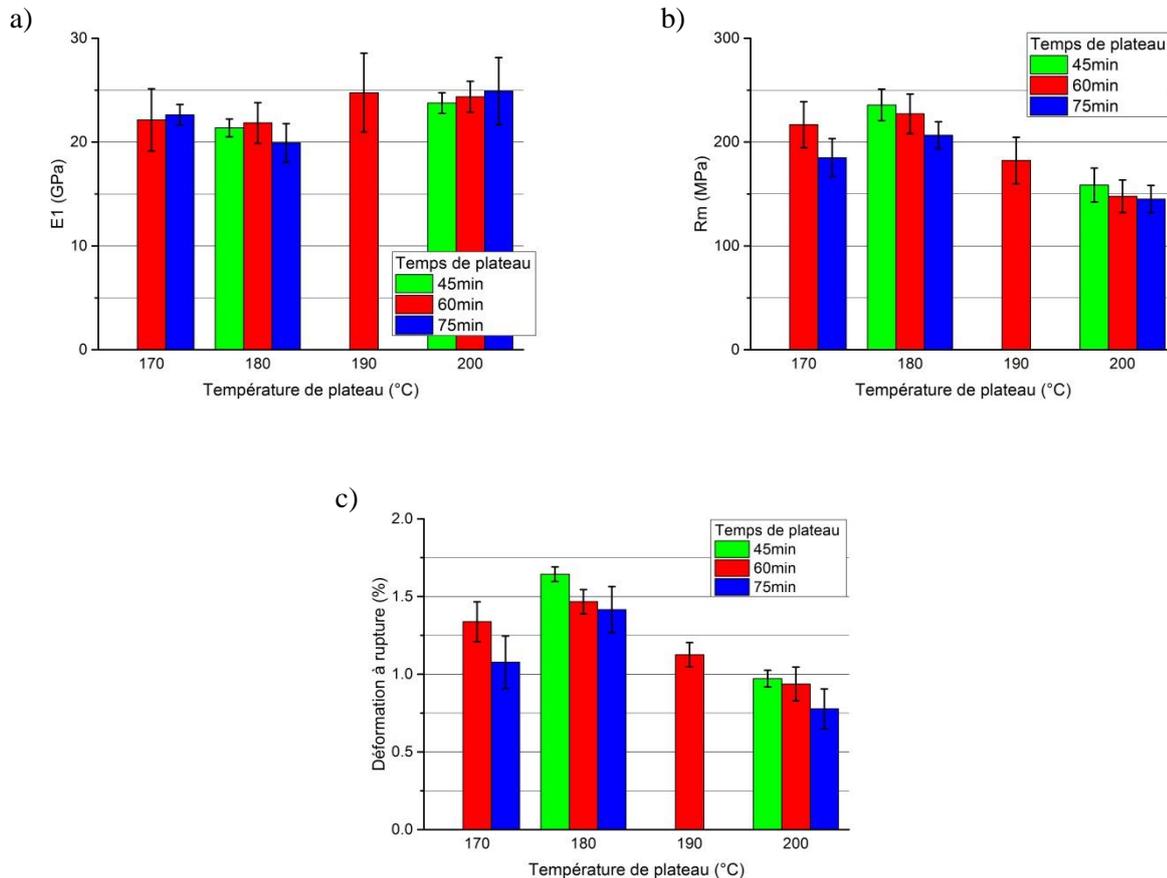


Fig. 9 - Caractéristiques mécaniques des stratifiés obtenus en fonction des différents paramètres de cuisson : Module initial (a), Résistance longitudinale  $R_m$  (b), Déformation à rupture (c).

Les caractéristiques mécaniques des composites obtenus dans cette étude sont comparées (Fig. 9). En ce qui concerne l'évolution du module initial ( $E_1$ ), l'augmentation du temps ou de la température de plateau a peu d'influence, si ce n'est un léger raidissement. Siniscalco et al. [28], sur des composites lin/MAPP, ont observé le phénomène inverse : la température de cuisson aurait tendance à diminuer le module initial des stratifiés UD testés. En ce qui concerne la résistance longitudinale ( $R_m$ ) et la déformation à rupture, on observe leur augmentation avec la température jusque 180 °C, puis leur diminution. On observe aussi que plus le temps de plateau est long, moins les composites sont résistants. Ces résultats sont cohérents avec les données de Gourier et al. [24], et montrent que les fibres perdent en propriétés mécaniques avec les températures élevées, ce qui accompagne leur dégradation biochimique, comme il est montré Fig. 6 avec la différence de teneur en eau après mise en œuvre, liée à un phénomène d'hornification. En ce qui concerne les cuissons à 170 °C, l'inhomogénéité de leur structure, (Fig. 5a), pourrait expliquer leur rupture précoce, malgré la préservation des fibres pendant la mise en forme. Les paramètres (180 °C, 45 min) semblent alors permettre l'obtention des stratifiés les plus résistants.

Les caractéristiques mécaniques du composite obtenu par la cuisson optimisée (180 °C, 45 min) sont comparées (Fig. 10) avec les composites renforcés de fibres de lin disponibles dans la littérature [10], [19], [20], [29]–[37]. Malgré le taux de porosité relativement élevé présenté par le composite, et la matrice MAPP, plus faible mécaniquement que d'autres matrices disponibles, le composite obtenu présente des caractéristiques mécaniques équivalentes aux résultats de la littérature. Cela peut s'expliquer par la faible influence de la porosité sur la tenue mécanique des stratifiés UD en sollicitation longitudinale, où la qualité de l'interface fibre/matrice influe moins que la qualité des fibres de renforcement.

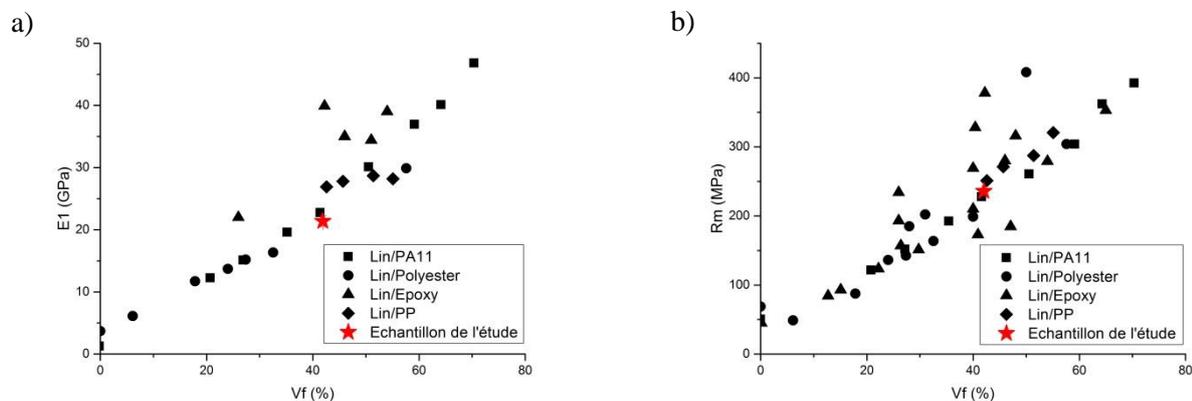


Fig. 10 - Comparaison du module initial (a) et de la résistance mécanique (b) des composites issus de la cuisson optimisée (180 °C, 45 min) avec les résultats de la littérature.

## Conclusion

Dans cette étude, des stratifiés d'UD de lin et de MAPP sont mis en forme par thermocompression sous vide. Ce procédé permet l'obtention de pièces de grandes dimensions (>3m) en thermoplastique renforcé de fibres végétales longues, recyclables et utilisables dans l'industrie nautique. Différents paramètres de procédé sont testés et des essais de traction monotone longitudinale ont permis de déterminer les paramètres donnant les composites aux meilleures caractéristiques mécaniques. On montre que le stratifié le plus performant est celui dont l'imprégnation est la plus homogène et dont la température et le temps de plateau ont été les plus faibles, limitant ainsi les dégradations biochimiques des fibres et la diminution de leurs caractéristiques mécaniques.

L'étude montre que la thermocompression sous vide permet la mise en œuvre de biocomposites hautes performances, aux caractéristiques mécaniques comparables aux autres composites renforcés de fibres longues de lin de la littérature, et ce malgré les taux de porosité obtenus, élevés comparés à ce que l'on obtient par d'autres procédés. Ce procédé est cependant limité par le temps de chauffe des outils et des matériaux, et un meilleur contrôle de la température des outils permettrait d'accélérer la mise en œuvre. Les porosités induites par ce procédé pourraient s'avérer néfastes pour le vieillissement en environnement humide des composites, agissant comme des canaux préférentiels pour l'eau.

Des essais cycliques ont permis d'observer le comportement mécanique en traction des stratifiés formés. Après un comportement élastique, à partir de 0,1 % de déformation, la baisse de raideur progressive du matériau fait apparaître un coude dans la courbe de traction. Des déformations plastiques apparaissent aussi à ce moment-là et augmentent linéairement jusqu'à la rupture du matériau. Passé 0,4 % de déformation, les phénomènes de stick-slip apparaissent au sein des fibres et la raideur du matériau augmente de nouveau.

L'analyse gravimétrique montre que les composites formés sont hydrophiles et peuvent reprendre jusque 7 % de leur masse après cuisson, à 23 °C, 50 %HR. Il serait intéressant de caractériser plus finement les couplages thermo-hygro-mécaniques induits. Péron et al. [38] l'ont déjà fait pour les couplages thermo-mécaniques au sein de stratifiés thermoplastiques (verre/PA66), en validant expérimentalement leur calcul grâce à des stratifiés asymétriques.

## Remerciements

Je remercie la Région Bretagne et le Département du Morbihan pour le financement de travaux de recherche, ainsi que Maelenn Le Gall d'Ifremer pour les mesures de densité.

## Références

- [1] C. Baley, "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, pp. 939–948, 2002.
- [2] P. Wambua, J. Ivens, and I. Verpoest, "Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, pp. 1259–1264, 2003.
- [3] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, "Environmental impact analysis of the production of flax fibres to be used as environmental impact analysis of the production of flax fibres to be used as composite material reinforcement," *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 5, no. March 2015, pp. 1–13, 2011.
- [4] A. Le Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, "Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax / poly(L-lactide) composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, pp. 1471–1478, 2008.
- [5] E. Bodros, I. Pillin, N. Montrelay, and C. Baley, "Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 462–470, 2007.
- [6] K. Van Rijswijk, J. J. E. Teuwen, H. E. N. Bersee, and A. Beukers, "Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part I: The vacuum infusion process," *Compos. Part A*, vol. 40, no. 1, pp. 1–10, 2009.
- [7] A. Le Duigou, J. M. Deux, P. Davies, and C. Baley, "PLLA/flax mat/balsa bio-sandwich manufacture and mechanical properties," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 18, no. 5, pp. 421–438, 2011.
- [8] C. A. S. Hill, A. Norton, and G. Newman, "The water vapor sorption behavior of natural fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 3, pp. 1524–1537, 2009.
- [9] A. le Duigou, J. Merotte, A. Bourmaud, P. Davies, K. Belhouli, and C. Baley, "Hygroscopic expansion: A key point to describe natural fibre/polymer matrix interface bond strength," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 151, pp. 228–233, 2017.
- [10] A. Bourmaud, A. Le Duigou, C. Gourier, and C. Baley, "Influence of processing temperature on mechanical performance of unidirectional polyamide 11-flax fibre composites," *Ind. Crops Prod.*, vol. 84, pp. 151–165, 2016.
- [11] D. U. Shah, "Damage in biocomposites: Stiffness evolution of aligned plant fibre composites during monotonic and cyclic fatigue loading," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, pp. 160–168, 2016.
- [12] A. Bravo, L. Toubal, D. Koffi, and F. Erchiqui, "Characterization of tensile damage for a short birch fiber-reinforced polyethylene composite with acoustic emission," *Int. J. Mater. Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 79–89, 2013.
- [13] A. Le Duigou, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, "Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite," *Ocean Eng.*, vol. 90, pp. 140–148, 2014.
- [14] P. Ouagne, L. Bizet, and C. Baley, "Analysis of the film stacking processing parameters for PLLA / flax fibre biocomposites," *J. Compos. Mater.*, vol. 44, no. 10, pp. 1201–1215, 2011.
- [15] J. Bréard, Y. Henzel, F. Trochu, and R. Gauvin, "Analysis of dynamic flows through porous media. Part I: Comparison between saturated and unsaturated flows in fibrous reinforcements," *Polym. Compos.*, vol. 24, no. 3, pp. 391–408, 2003.
- [16] E. Ameri, G. Lebrun, and L. Laperrière, "A study of permeability and mechanical properties of unidirectional flax fiber reinforced composites," in *CANCOM2015 - CANADIAN INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS*, 2015.
- [17] M. Le Gall, P. Davies, N. Martin, and C. Baley, "Recommended flax fibre density values for composite property predictions," *Ind. Crops Prod.*, vol. 114, pp. 52–58, 2018.
- [18] A. Amiri, Z. Triplett, A. Moreira, N. Brezinka, M. Alcock, and C. A. Ulven, "Standard density measurement method development for flax fiber," *Ind. Crops Prod.*, vol. 96, pp. 196–202, 2017.
- [19] B. Madsen and H. Lilholt, "Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites - an evaluation of the influence of porosity," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 9, pp. 1265–1272, 2003.
- [20] D. U. Shah, P. J. Schubel, P. Licence, and M. J. Clifford, "Determining the minimum, critical and maximum fibre content for twisted yarn reinforced plant fibre composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 15, pp. 1909–1917, 2012.
- [21] F. Gouanvé, S. Marais, A. Bessadok, D. Langevin, and M. Me, "Kinetics of water sorption in flax and PET fibers," vol. 43, pp. 586–598, 2007.
- [22] S. Alix, E. Philippe, A. Bessadok, L. Lebrun, C. Morvan, and S. Marais, "Bioresource Technology Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 20, pp. 4742–4749, 2009.
- [23] J. M. B. Fernandes Diniz, M. H. Gil, and J. A. A. M. Castro, "Hornification — its origin and interpretation in wood pulps," *Wood Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 489–494, 2004.
- [24] C. Gourier, A. Le Duigou, A. Bourmaud, and C. Baley, "Mechanical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 64, pp. 159–166, 2014.
- [25] G. Coroller *et al.*, "Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 51, pp. 62–70, 2013.
- [26] M. Assarar, D. Scida, A. El Mahi, C. Poilâne, and R. Ayad, "Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 2, pp. 788–795, 2011.
- [27] A. Monti, A. El Mahi, Z. Jendli, and L. Guillaumat, "Mechanical behaviour and damage mechanisms analysis of a flax-fibre reinforced composite by acoustic emission," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 90, pp. 100–110, 2016.
- [28] D. Siniscalco, O. Arnould, A. Bourmaud, A. Le Duigou, and C. Baley, "Monitoring temperature effects on flax cell-wall mechanical properties within a composite material using AFM," *Polym. Test.*, vol. 69, no. April, pp. 91–99, 2018.
- [29] T. Cadu *et al.*, "What are the key parameters to produce a high-grade bio-based composite? Application to flax/epoxy UD laminates produced by thermocompression," *Compos. Part B Eng.*, vol. 150, pp. 36–46, 2018.
- [30] C. Baley, Y. Perrot, F. Busnel, H. Guezencoc, and P. Davies, "Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 24, pp. 2984–2987, 2006.
- [31] K. Charlet, C. Baley, C. Morvan, J. P. Jernot, M. Gomina, and J. Bréard, "Characteristics of Herme's flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, pp. 1912–1921, 2007.
- [32] 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, 2012.
- [33] M. Hughes, J. Carpenter, and C. A. S. Hill, "Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 2499–2511, 2007.
- [34] L. Marrot, A. Bourmaud, P. Bono, and C. Baley, "Multi-scale study of the adhesion between flax fibers and biobased thermoset matrices," *Mater. Des.*, vol. 62, pp. 47–56, 2014.
- [35] J. Baets, D. Plastria, J. Ivens, and I. Verpoest, "Determination of the optimal flax fibre preparation for use in unidirectional flax-epoxy composites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 33, no. 5, pp. 493–502, 2014.
- [36] N. Martin, P. Davies, and C. Baley, "Comparison of the properties of scutched flax and flax tow for composite material reinforcement," *Ind. Crops Prod.*, vol. 61, pp. 284–292, 2014.
- [37] K. Oksman, "High quality flax fibre composites manufactured by the resin transfer moulding process," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 20, pp. 621–627, 2001.
- [38] M. Péron, F. Jacquemin, P. Casari, G. Orange, J. L. Baillieu, and N. Boyard, "Thermo-mechanical characterization of a thermoplastic composite and prediction of the residual stresses and lamina curvature during cooling," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1896, 2017.