

Durabilité des bio-composites à matrice thermoplastique

Durability of thermoplastic bio-composites
R.Manaii^{1,2}, S.Terekhina¹, L.Guillaumat¹ et D.Duriatti²

1 : Laboratoire Angevin de Mécanique, Procédés et innovAtion
2 Boulevard du Ronceray, 49100 Angers

e-mail : Racha.manaii@ensam.eu, Svetlana.Terekhina@ensam.eu, Laurent.guillaumat@ensam.eu

2 : Teillage Vandecandelaere, Depestele
5 Rue de l'Église, 14540 Bourguébus
e-mail : dduriatti@depestele.com

Résumé

L'aspect hydrophiles des fibres de lin complique leur utilisation avec des résines thermoplastiques qui elles sont hydrophobes. Dans ce contexte, le groupe DEPESTELE qui développe des solutions de renfort (fibres végétales, tissus comelés, ...) issues de la biomasse est très actif dans la communauté scientifique des bio-composites et mène plusieurs études soit pour développer de nouveaux produits et procédés, soit pour mieux comprendre le comportement mécanique de ses matériaux. Une analyse thermique en se basant sur calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a aboutit à des révélations quant à la polymérisation de la résine utilisée. Différents essais ont été effectués afin de déterminer les cycles de post-cuisson adéquats pour les plaques Elium[®] et composite Lin/Elium[®]. Les essais mécaniques ont permis de déterminer les propriétés mécaniques du matériau étudié. Des essais de charge-décharge ont mis en évidence que le matériau absorbe une énergie non négligeable durant la sollicitation qui peut correspondre à différents mécanismes (plasticité, endommagement,...).

Abstract

Flax fibres are used as reinforcements, mainly because of their interesting mechanical properties compared with other natural fibres and also because of availability in different forms in France. Being very hydrophilic flax fibers, or even all plant fibers, this aspect complicates their use with thermoplastic resins which they are hydrophobic. In this study, flax fabrics provided from Depestele associated an innovative acrylic resin Elium[®] has been used. Thermal analysis based on differential scanning calorimetry (DSC) resulted in revelations as to the polymerization of the used resin. Various tests were performed to determine the appropriate post-cure cycles for Elium[®] and Lin / Elium[®] composite plates. Tensile tests were carried out to determine the mechanical properties of manufactured flax/Elium plates.

Mots Clés : lin, durabilité, endommagement, thermoplastique

Keywords : Flax, damage, thermoplastic, durability

1. Introduction

Les matériaux composites à fibres végétales présentent un intérêt scientifique et économique exceptionnel compte tenu de leur faible coût, faible masse spécifique, flexibilité de mise en œuvre, propriétés mécaniques compétitives, recyclabilité, manipulation et conditions de travail plus sûres et principalement leur respect de l'environnement. Ainsi, les fibres végétales sont devenues une catégorie importante de renfort [1] et d'après les prédictions, la consommation totale de matériaux biodégradables augmentera à un rythme annuel moyen de près de 13% [2]. Plusieurs fibres végétales ont été étudiées pour renforcer les polymères comme le lin, le chanvre, le palmier, le jute, le bananier, le bambou, le coton, le bois, le jute, le kenaf, le chanvre, le sisal, l'ananas, le coco [3-5]. Certaines de ces fibres notamment le lin, le chanvre et le sisal sont compétitives par rapport au verre d'un point de vue mécanique et peuvent parfois les surpasser en terme de propriétés mécaniques quand il s'agit d'estimer les propriétés spécifiques.

L'intérêt porté sur les fibres de lin est aussi de pouvoir valoriser une ressource locale. En effet, la France est le premier producteur mondial de fibres de lin. Cependant, l'utilisation de ces fibres dans la fabrication de matériaux composites est assujettie à la connaissance de leur comportement

mécanique, aussi bien en statique qu'en dynamique, en conséquent, ils font l'objet de nombreux travaux: [6-9] abordant leur comportement mécanique et leur durabilité.

Pour rester dans une perspective écologique, l'association des fibres de lin avec un polymère thermoplastique présente un atout majeur. Des résines thermoplastiques (TP) hautes performances pouvant rivaliser en termes de performances mécaniques et de tenue en température avec les résines thermodurcissables (TD) de type époxyde ont été développées. Toutefois, les TP nécessitent toujours un apport de chaleur et de pression pour la mise en œuvre ce qui pénalise souvent leur utilisation avec des fibres de lin qui se dégradent sous une température élevée ($>200^{\circ}\text{C}$). En plus, ces fibres prometteuses sont constituées d'éléments qui les rendent très hydrophiles [10]. Cet aspect des fibres de lin voire de toutes les fibres végétales complique leur utilisation avec des résines thermoplastiques qui elles sont hydrophobes d'où la nécessité d'étudier leur durabilité comme dans le cadre de cette étude.

2. Matériaux et outils expérimentaux

2.1 Matériaux

Les matériaux utilisés dans cette étude sont constitués de fibres de lin et de la résine TP Elium[®] comme matrice. Les fibres sont issues de la biomasse et associent rigidité et légèreté. Les fibres ont été fournies par le groupe DEPESTELE sous forme de tissus bidirectionnels équilibrés à armature sergé avec un grammage de 360 g/m^2 . Les tissus sont reconnus pour leur meilleure résistance au délaminage et propriétés transverses par rapport aux structures unidirectionnelles. La résine a été fournie par Arkema. Selon le fournisseur, la résine Elium[®] est « la première résine thermoplastique liquide qui permet de fabriquer des pièces composites ». Mise sur le marché en 2014, elle est unique en son genre et s'adapte à des technologies de transformations classiques de résines thermodurcissables (Resin Transfer Moulding, Infusion, Flex-molding). C'est une résine acrylique qui est activée par un peroxyde. En termes de performances, Arkema affirme qu'elle possède des propriétés mécaniques similaires à l'époxy. Elle est également post-formable et recyclable grâce à sa nature thermoplastique. Les plaques de composites ont été fabriquées par infusion.

2.2 Essais

Des analyses thermiques ont été effectuées sur la résine pure et le composite. Une analyse thermique se basant sur la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a abouti à des résultats intéressants quant à la polymérisation de cette résine. Différents essais ont été effectués selon le cycle thermique de la fig.1 afin de déterminer les cycles de post-cuisson adéquats pour les plaques Elium[®] pure et composite Lin/Elium[®].

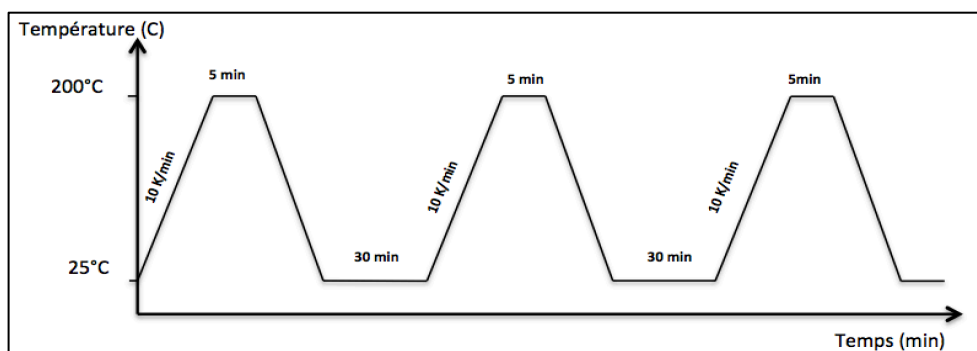


Fig. 1 Cycle thermique des essais de DSC

Pour déterminer les propriétés mécaniques du composite des essais de tractions ont été effectués sur une machine de traction hydraulique Instron 8802 d'une capacité de 100 kN. Les essais ont été

réalisés selon la norme ISO 527. Les éprouvettes ont été prélevées à partir de plaques suivant les directions 0° , 90° et $\pm 45^\circ$ (orientation définie par rapport à la chaîne du tissu) post-cuites (PC) et non post-cuites (NPC). Des talons métalliques ont été collés sur les éprouvettes afin de diminuer la concentration de contraintes dans la zone utile.

3. Résultats

3.1 DSC

Les résultats de la fig.2 montrent un pic exothermique lors du premier chauffage en l'absence d'une post-cuisson suggérant un manque de polymérisation. Deux types d'Elium[®] ont été testées avec des proportions de catalyseur allant de 2 à 4 %. Ce pic a été présent pour tous les essais effectués et se produit toujours à la même plage de température entre 100 et 160 °C. Dès le deuxième chauffage, ce pic disparaît. Comme la résine Elium[®] est amorphe, ce dernier ne peut être ni un pic de cristallisation, ni de fusion. Puisque qu'il est fréquent d'observer ce phénomène pour les thermodurcissables lors de leur cuisson in-situ, ce pic a été considéré comme une indication de la reprise de la polymérisation et qu'il disparaît une fois que celle-ci est bien finie. Des essais sur des échantillons en composite lin/Elium[®] ont montré la présence du même pic mais à une plage de température entre 70 et 120 °C. Ce décalage de température est attribué à la présence des fibres qui accélèrent la polymérisation. Les cycles de post-cuisson sont définis comme suit :

- 30 minutes à 120°C pour le composite
- 30 minutes à 150°C pour la résine

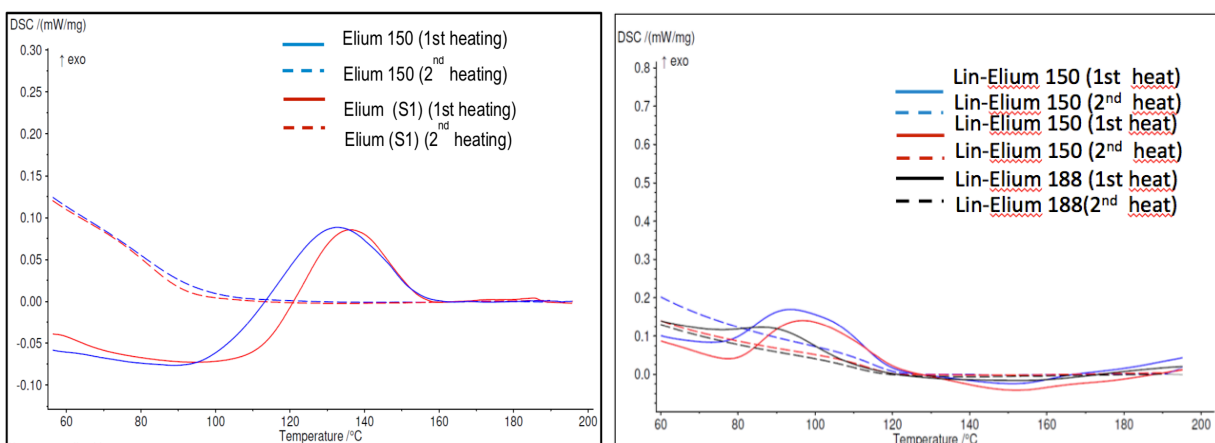


Fig. 2 Résultats DSC pour la résine pure (à gauche) et le composite (à droite)

3.2 Traction monotone

Les courbes contrainte-déformation sont présentées sur la fig.3. On constate qu'il y a peu de dispersion au niveau de la première partie des courbes mais elle plus marquée sur le reste de la courbe. Ceci pourrait être dû à la présence de pores dans la structure dus au procédé utilisé et à la variabilité du matériau notamment celle des fibres. Pour tous les essais un comportement bilinéaire est observé. Cela est bien caractéristique des composites à renfort végétal [11] Sur les courbes on peut distinguer trois zones. On remarque une première zone linéaire très courte associée au domaine élastique et à partir de laquelle le module d'élasticité a été déterminé. Une deuxième partie non-linéaire marquée par une diminution de la rigidité survient à un niveau relativement faible de contrainte et de déformation aux alentours de 20 MPa et inférieur à 0.2% respectivement. Cette non-linéarité est souvent expliquée par la combinaison de micro endommagements, par de la viscoélasticité et de la viscoplasticité. Elle est également attribuée à l'endommagement de la

matrice et à la réorientation des microfibrilles dans la fibre de lin [12]. La courbe évolue ensuite quasi linéairement jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

Les propriétés mécaniques du composite lin/Elium[®] sont présentées sur la fig.4. Le matériau a un module de rigidité (E) d'une valeur moyenne de $22,2 \pm 3$ et $22,8 \pm 4$ GPa pour les éprouvettes à 0° et 90° respectivement. Une résistance légèrement meilleure à la rupture a été observée pour les éprouvettes à 90° . Ceci est attribué à une dégradation dans la direction de la chaîne compte-tenu du fait que les fibres lors du tissage sont bien tendues. Une valeur moyenne de $8,75 \pm 1$ et $8,6 \pm 0.7$ GPa pour la rigidité hors axes $\pm 45^\circ$ respectivement pour les éprouvettes non post-cuites (NPC) et post-cuites (PC). Aucun effet de la post-cuisson n'a été observé pour les directions transversale et longitudinale. En revanche on constate une augmentation de 25% de la déformation à la rupture pour les éprouvettes post-cuites à $\pm 45^\circ$.

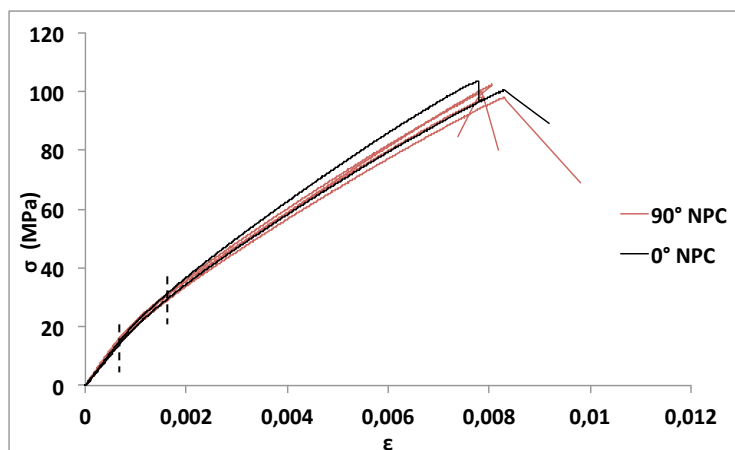


Fig. 3 Courbe de traction du matériau lin/Elium[®]

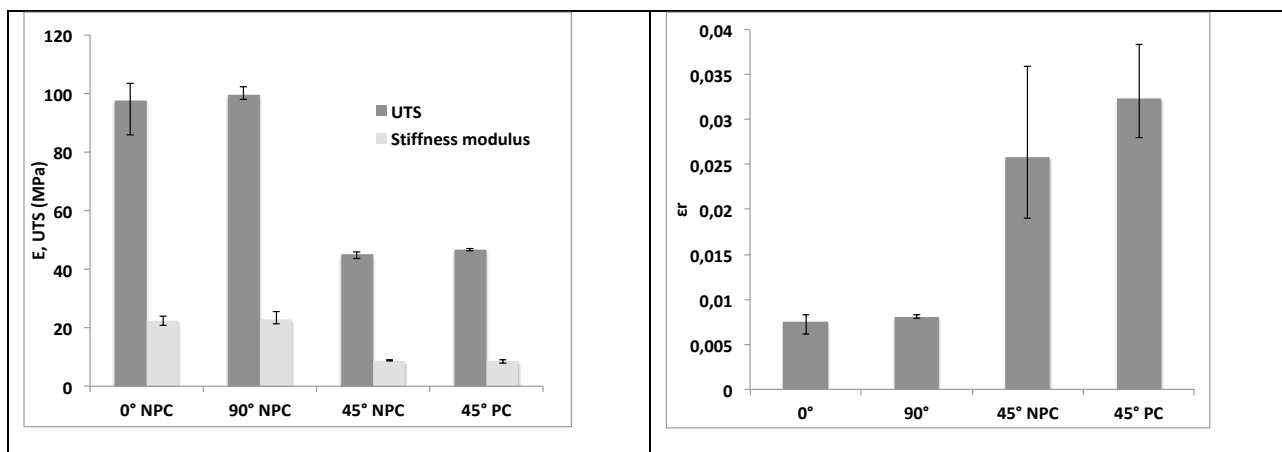


Fig. 4 Propriétés mécaniques du matériau lin/Elium[®]

Pour identifier les mécanismes d'endommagement qui ont abouti à la rupture des éprouvettes, des échantillons ont été découpés puis métallisés pour observer les faciès de rupture au microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats présentés à la fig.5 montrent la présence de pores pour tous les échantillons. Les mêmes mécanismes d'endommagements ont été observés : arrachement de fibres, décohésion fibre/matrice, délaminage intra-pli et délaminage inter-plis comme le montre la fig.5. Lorsque le composite est sollicité en traction, la tension générée dans les mèches longitudinales engendre une déformation de flexion dans les mèches transverses ce qui entraîne l'apparition de fissures. Plus la déformation augmente plus ces fissures se propagent jusqu'à atteindre l'interface entre les torons longitudinaux et transversaux ce qui entraîne un délaminage intra-pli et inter-pli. La rupture finale du tissu correspond à la rupture des fibres.

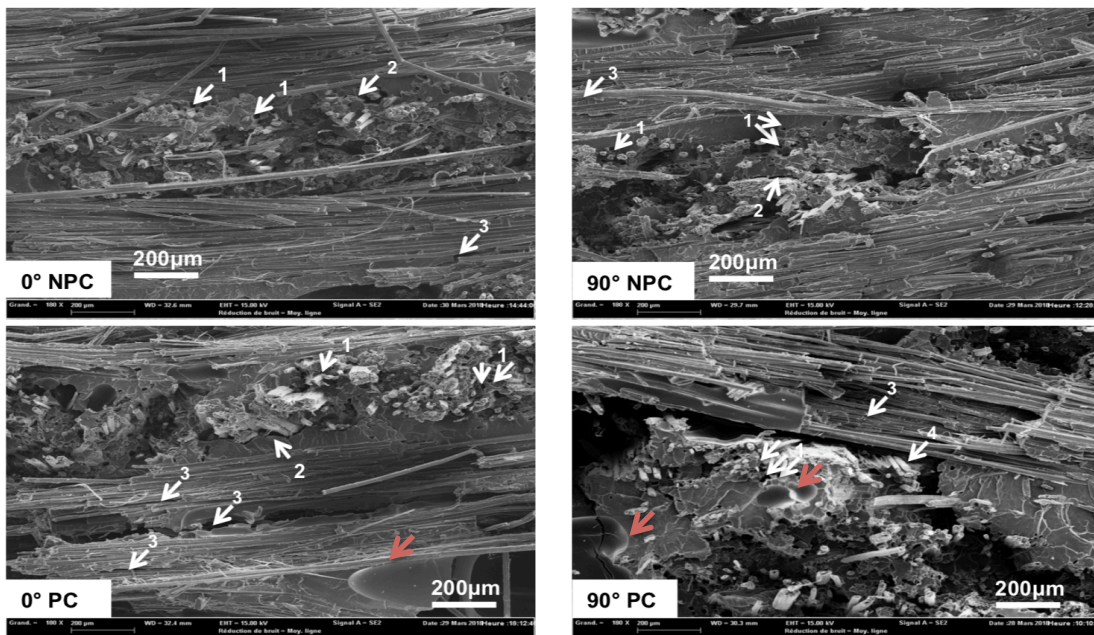


Fig. 5 Mécanismes d'endommagement observés 1: arrachement de fibre, 2: décohésion fibre/matrice, 3: délamination intra-ply, 4: délamination inter-plis, les pores (en rouge)

3.3 Traction cyclée

Des essais de charge-décharge en traction ont été effectués. L'objectif de ces essais est de distinguer les différentes phases du comportement mécanique du composite notamment l'évolution de l'endommagement. Les boucles de décharge sont réalisées de manière à éviter d'imposer des sollicitations en compression au matériau.

La fig.6 montre l'évolution du comportement mécanique en charge décharge du matériau. Une augmentation de l'aire engendrée par les boucles d'hystérésis en fonction de la charge imposée peut être constatée. Il est à noter que qu'une déformation résiduelle apparaît à la fin de chaque cycle et augmente avec le niveau de chargement du cycle. Ce comportement lors des décharges/recharges successives montre que le matériau absorbe une énergie non négligeable durant cette phase qui peut correspondre à différents mécanismes.

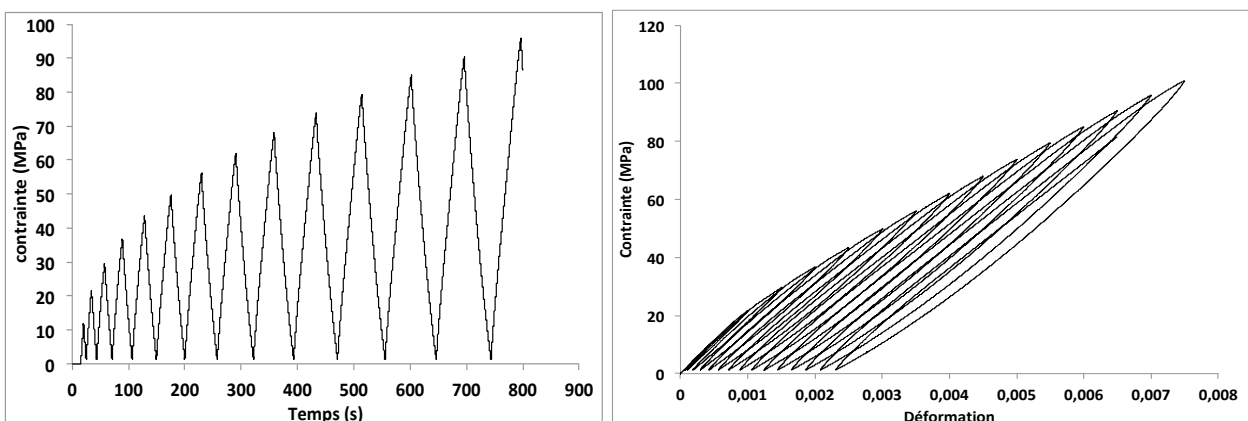


Fig. 6 Exemple de consigne pour les essais charge-décharge (à gauche), courbe charge-décharge (à droite)

L'évolution de la perte de rigidité en fonction du niveau de contrainte est présentée sur la fig.7. Cette perte P est calculée à chaque cycle le rapport suivant :

$$P = \frac{E_0}{E_i}$$

Où E_0 et E_i sont les modules de rigidité, initial (partie élastique du premier cycle) et pour chaque cycle respectivement.

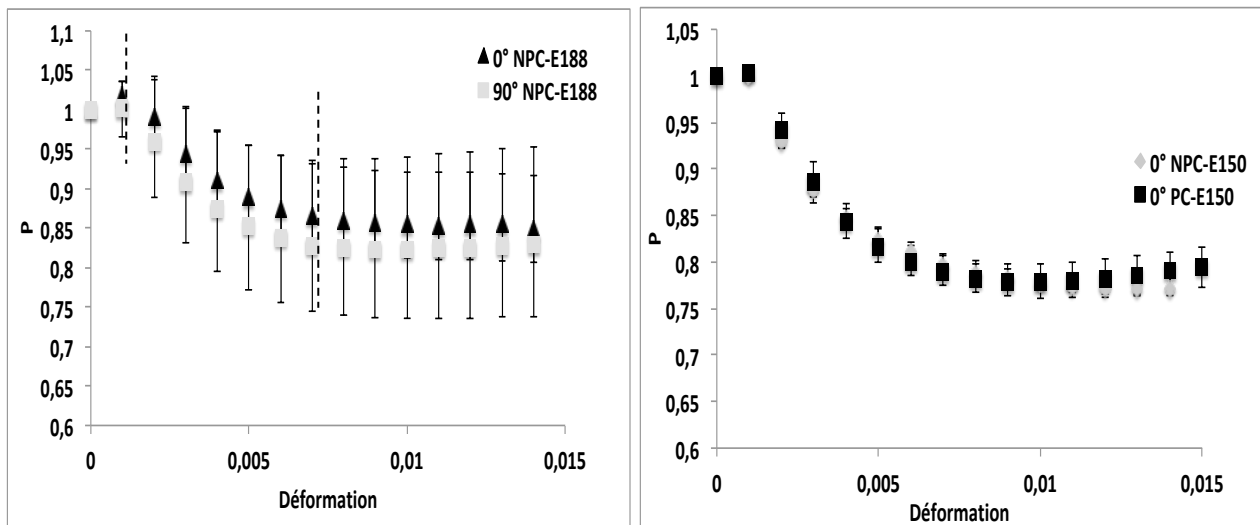


Fig. 7 Evolution de la perte de rigidité pour Elium 188 (à gauche) et Elium 150 (à droite)

Les courbes montrent trois zones distinctes pour toutes les directions de sollicitation ainsi que pour les différentes variantes de la résine. La perte de rigidité est quasi nulle dans la première partie jusqu'à une déformation approximative de 0,2% et elle correspond au domaine élastique du matériau. Une deuxième partie caractérisée par une diminution marquante de la rigidité (près de 15 %) et qui évolue linéairement jusqu'à atteindre un palier vers 0,09% de déformation. Cette perte peut être expliquée par l'apparition de différents mécanismes d'endommagement. La dernière partie se présente sous forme de palier jusqu'à la rupture. Il est à noter que pour les composites avec la résine Elium 150 (E150) une légère augmentation de la rigidité est observée, ce comportement est souvent associé à l'alignement des fibres dans l'axe de sollicitation au cours des cycles. Une dispersion plus importante est constatée pour les composites avec la résine Elium 188 (E188), ceci peut être dû à la présence d'une porosité plus importante induite par la mise en œuvre. La post-cuisson ne semble pas avoir un effet sur le comportement dans les directions longitudinale et transversale.

4. Conclusion

Une analyse thermique en se basant sur calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a abouti à des révélations quant à la polymérisation de la résine. Différents essais ont été effectués afin de déterminer les cycles de post-cuisson adéquats pour les plaques Elium[®] et composite Lin/Elium[®].

Les essais mécaniques ont permis de déterminer les propriétés mécaniques du matériau étudié. Les résultats ont montré que la post-cuisson n'a pas d'effet sur le module de Young et la contrainte à la rupture, par contre, elle améliore légèrement l'allongement à la rupture. Des essais de charge-décharge ont mis en évidence que le matériau absorbe une énergie non négligeable durant la sollicitation qui peut correspondre à différents mécanismes (plasticité, endommagement,...).

Remerciements

Nous remercions l'ingénieur de recherche GALLEGOS Linamaria pour son aide sur les essais.

Références

- [1] Ray, D., Sengupta, S., Sengupta, S. P., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2007). A study of the mechanical and fracture behavior of jute-fabric-reinforced clay-modified thermoplastic starch-matrix composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(10–11), 1075–1084. <https://doi.org/10.1002/mame.200700111>
- [2] Ramesh, M., Palanikumar, K., & Reddy, K. H. (2017). Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79(February), 558–584. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.094>
- [3] Joshi, S. V., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., & Arora, S. (2004). Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(3), 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.016>
- [4] Gent, B. C., Leuven, H., Rue, S. P., & Saint-jean, B. (2010). Les composites : des matériaux d'avenir Partie 8 : Les composites biosourcés, 1–10.
- [5] Baley, C. (2013). Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'ingénieur*, 42142210(am5130), 1–17. <https://doi.org/am5130>
- [6] Liang, S., Gning, P. B., & Guillaumat, L. (2012). A comparative study of fatigue behaviour of flax/epoxy and glass/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 72(5), 535–543. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.01.011>
- [7] Fotouh, A., Wolodko, J. D., & Lipsett, M. G. (2014). Fatigue of natural fiber thermoplastic composites. *Composites Part B: Engineering*, 62, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.02.023>
- [8] Oksman, K., Skrifvars, M., & Selin, J. F. (2003). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, 63(9), 1317–1324. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00103-9)
- [9] Singleton, A. C. N., Baillie, C. A., Beaumont, P. W. R., & Peijs, T. (2003). On the mechanical properties, deformation and fracture of a natural fibre/recycled polymer composite. *Composites Part B: Engineering*, 34(6), 519–526. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(03\)00042-8](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(03)00042-8)
- [10] Bourmaud, A., Le Duigou, A., & Baley, C. (2015). *Mechanical performance of flax-based biocomposites. Biocomposites: Design and Mechanical Performance* (Fourteenth). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-373-7.00013-5>
- [11] Shah, D. U., Schubel, P. J., Clifford, M. J., & Licence, P. (2013). Fatigue life evaluation of aligned plant fibre composites through S-N curves and constant-life diagrams. *Composites Science and Technology*, 74, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.015>
- [12] Baley, C. (2002). Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(7), 939–948. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00040-4328](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00040-4328)