



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin

Arnaud Regazzi

► **To cite this version:**

Arnaud Regazzi. Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français. NNT : 2013ENMP0050 . pastel-00958086

**HAL Id: pastel-00958086**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00958086>**

Submitted on 11 Mar 2014

**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.

École doctorale n° 364 : Sciences Fondamentales Appliquées

**Doctorat ParisTech**

**THÈSE**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité Sciences et génie des matériaux**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Arnaud Regazzi**

le 12 décembre 2013

**Contribution à l'étude du vieillissement couplé  
thermo-hydro-mécanique de biocomposites  
PLA/lin**

Directeurs de thèse : **Anne BERGERET & Jean-Marc HAUDIN**

**Jury**

<b>M. Lamine BOUBAKAR</b> , Professeur, FEMTO-ST	Président
<b>M. Peter DAVIES</b> , Ingénieur de recherche, IFREMER	Rapporteur
<b>M. Jean-Claude GRANDIDIER</b> , Professeur, ENSMA	Rapporteur
<b>M. Bruno FAYOLLE</b> , Maître de conférences, Arts et Métiers ParisTech	Examineur
<b>M. Stéphane CORN</b> , Maître assistant, École des Mines d'Alès	Examineur
<b>M. Patrick IENNY</b> , Maître assistant, École des Mines d'Alès	Examineur
<b>Mme Anne BERGERET</b> , Professeur, École des Mines d'Alès	Examineur
<b>M. Jean-Marc HAUDIN</b> , Professeur, Mines ParisTech	Examineur
<b>M. Vincent PLACET</b> , Ingénieur de recherche, FEMTO-ST	Invité
<b>M. Jean-Charles BÉNÉZET</b> , Maître de recherche, École des Mines d'Alès	Invité

**T  
H  
È  
S  
E**

**MINES ParisTech**  
**CEMEF - UMR 7635**

B.P. 207 - 06904 Sophia Antipolis Cedex

Travaux réalisés au Centre des Matériaux des mines d'Alès de l'École des mines d'Alès

# Remerciements

On se réserve souvent le meilleur pour la fin et c'est bien à l'issue de la rédaction de ce manuscrit que j'ai le plaisir de livrer des déclarations plus subjectives et de laisser les sentiments parler. L'exercice n'en est pas pour autant plus évident : quel que soit le soin apporté à l'expression de ma gratitude, celle-ci ne pourra retranscrire mon ressenti de façon exhaustive. Mais je tente malgré tout de relever le défi parce que je tiens, par-dessus tout, à faire honneur et montrer à toutes ces personnes ma reconnaissance pour leur contribution scientifique et/ou morale au cours de cette thèse.

Avant toute chose, je tiens à remercier l'ensemble des membres de mon jury Lamine Boubakar, Bruno Fayolle, Vincent Placet et plus particulièrement mes rapporteurs Peter Davies et Jean-Claude Grandidier d'avoir accepté de se pencher sur mes travaux et de me faire profiter de leur expertise. L'excellence de leurs travaux constituant pour moi un critère de choix très tôt dans cette étude, j'ai été particulièrement ravi de les voir tous accepter cette proposition avec enthousiasme. Ces rencontres furent toutes enrichissantes sur le plan scientifique mais également humain.

Je ne peux m'empêcher d'exprimer également toute ma reconnaissance et mon affection à l'ensemble de mon équipe d'encadrement. Je pense à Jean-Marc Haudin qui a très gentiment accepté de diriger ma thèse à l'École des mines de Paris et qui a su apporter un regard objectif et empli de sagesse sur mes travaux. Merci à lui, tout comme à Anne, pour la confiance sans faille qu'ils m'ont accordé durant ces trois années. Merci à Jean-Charles pour sa patience et son optimisme. Je garderai toujours un excellent souvenir de notre séjour à Bruxelles. Quant à Patrick et Stéphane, les mots me manquent pour exprimer ma gratitude et le respect que je leur accorde. Ils ont été d'un point de vue scientifique et humain d'un soutien indéfectible et resteront bien après cette thèse des êtres chers.

Je souhaite rendre hommage à mes parents qui m'ont soutenu sans faille durant toute ma scolarité, approuvant chacun de mes choix même s'ils ne les comprenaient pas forcément. Leur fierté et leurs encouragements ont été, au-delà de cette thèse, un repère inaliénable et une force me poussant toujours vers l'avant. Je n'oublie pas non plus le restant de ma grande famille, oncles, tantes, cousins, cousines et mère-grand pour leur soutien moral, leurs visites à Alès et leurs accueils chaleureux. J'ai toujours pu trouver chez eux, le refuge dont j'avais besoin lors des moments de doutes et d'hésitation. Ils seront toujours pour moi des êtres d'une valeur inestimable sur qui j'aurai besoin de compter, et je sais, sur qui je pourrai compter.

Un immense merci à mes amis, Guich, Amandine, Seb, Vince, Hélène, Roro, Loren, Alex d'avoir organisé ces petits weekends et répondu présents à mes invitations aux voyages qui ont été autant de bouffées d'air indispensables et avec qui j'ai passé des moments tout simplement inoubliables. De ceux qui font que la vie n'a pas de prix.

Ces années n'auraient jamais été aussi agréables sans la présence de mes deux compagnons de bureau Olivier et Guilherme qui ont été en première ligne de mon humeur, parfois

massacrante, et avec qui la complicité s'est avérée être une véritable source de motivation.

J'ai également une pensée pour Thibault pour son soutien constant, Angélique pour sa bonne humeur et son écoute, Romain pour nos innombrables échappées cévenoles, musicales et sportives, Mélanie pour sa compassion et ses encouragements répétés, Fred pour ses nombreuses invitations à gravir les montagnes, et Ingrid pour sa tendresse, sa confiance, sa bienveillance et ses réflexions personnelles.

Par ailleurs, je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire, et en particulier Rodolphe, Belkacem et Nicolas pour leurs suggestions et leur sympathie, sans oublier les techniciens Sylvain, Benjamin, Loïc et Kevin pour leur aide et leur disponibilité. Je suis également reconnaissant de l'accueil chaleureux de l'équipe de la halle mécatronique, des encouragements de Françoise et des nombreux services rendus par Sylvie et Danièle.

Je finirai par deux personnes particulièrement chères à mes yeux, qui m'ont accompagné de bout en bout de cette expérience, et sans qui je n'en serais probablement pas là aujourd'hui.

Je pense à Lydie qui a été une véritable maman. Patiente, à l'écoute, d'excellent conseil, prête à rendre service et toujours disponible, je lui serai toujours redevable.

Et enfin Violette, qui a été ma confidente et d'un soutien indispensable malgré des périodes difficiles. Elle n'a jamais douté de mes capacités et toujours fait preuve d'une bienveillance remarquable. Je garderai en permanence une affection particulière pour celle qui a été au plus proche du début à la fin.

Un grand merci à toutes ces personnes mais aussi toutes les autres que j'ai oublié et que j'ai pu fréquenter durant ces années mémorables !

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>ii</b>
<b>Abréviations</b>	<b>viii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Synthèse bibliographique</b>	<b>4</b>
<b>1 Les biocomposites</b>	<b>6</b>
1.1 Généralités . . . . .	6
1.2 Les biopolymères . . . . .	10
1.3 Les fibres végétales . . . . .	11
1.3.1 Structure . . . . .	11
1.3.2 Préparation . . . . .	12
1.3.3 Propriétés . . . . .	13
<b>2 Le vieillissement des polymères</b>	<b>16</b>
2.1 Généralités . . . . .	16
2.2 Vieillissement thermique . . . . .	19
2.2.1 Relaxation structurale . . . . .	19
2.2.2 Thermolyse (vieillissement anaérobie) . . . . .	20
2.3 Vieillissement en milieu réactif . . . . .	24
2.3.1 Sorption . . . . .	24
2.3.2 Diffusion . . . . .	26
2.3.3 Plastification . . . . .	32
2.3.4 Gonflement . . . . .	33
2.3.5 Hydrolyse . . . . .	35
2.3.6 Fissuration sous contrainte (interaction mécano-physique) . . . . .	36
2.4 Vieillissement mécanique . . . . .	40
2.4.1 Fluage . . . . .	40
<b>3 Les composites PLA/lin et leur vieillissement</b>	<b>43</b>
3.1 Introduction . . . . .	43
3.2 Le poly(acide lactique) . . . . .	45
3.2.1 Structure . . . . .	46
3.2.2 Synthèse . . . . .	47
3.2.3 Propriétés . . . . .	48
3.2.4 Vieillissement . . . . .	49

3.3	Le lin . . . . .	51
3.3.1	Culture . . . . .	51
3.3.2	Propriétés . . . . .	51
3.3.3	Vieillissement . . . . .	51
3.4	Les biocomposites PLA/lin . . . . .	53
3.4.1	Propriétés . . . . .	53
3.4.2	Vieillissement . . . . .	54
3.4.3	Endommagement mécanique . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Méthodologie d'étude</b>	<b>60</b>
4.1	Problématique . . . . .	60
4.2	Conditionnement thermo-hydrique . . . . .	61
4.3	Sollicitations mécaniques . . . . .	61
4.4	Démarche . . . . .	62
<b>II</b>	<b>Matériaux &amp; Techniques expérimentales</b>	<b>63</b>
<b>5</b>	<b>Matériaux</b>	<b>65</b>
5.1	Poly(acide lactique) . . . . .	65
5.2	Fibres de lin . . . . .	65
5.3	Composites . . . . .	66
5.4	Mise en œuvre . . . . .	66
5.4.1	Compoundage . . . . .	66
5.4.2	Mise en forme . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>69</b>
6.1	Techniques de vieillissement . . . . .	69
6.1.1	Vieillissement thermo-hydrique . . . . .	70
6.1.2	Vieillissement mécanique . . . . .	71
6.2	Techniques de caractérisation . . . . .	74
6.2.1	Analyses physico-chimiques . . . . .	74
6.2.2	Analyses mécaniques . . . . .	76
<b>III</b>	<b>Résultats et Discussions</b>	<b>80</b>
<b>7</b>	<b>Phénoménologie du vieillissement thermo-hydrique</b>	<b>82</b>
7.1	Analyses optiques . . . . .	82
7.2	Analyses microscopiques . . . . .	85
7.3	Masse moléculaire . . . . .	89
7.4	Analyses thermiques . . . . .	91
7.4.1	Évolution des phénomènes de fusion . . . . .	91
7.4.2	Évolution des phénomènes de cristallisation . . . . .	94
7.5	Propriétés physiques . . . . .	96
7.5.1	Effets thermiques . . . . .	96
7.5.2	Effets thermo-hydriques . . . . .	98
7.6	Comportement visco-élastique . . . . .	102
7.6.1	Effets thermiques . . . . .	102
7.6.2	Effets thermo-hydriques . . . . .	103

7.7	Comportement à rupture . . . . .	105
7.8	Conclusion . . . . .	107
<b>8</b>	<b>Réversibilité des propriétés fonctionnelles après vieillissement thermo- hydrique</b> . . . . .	<b>109</b>
8.1	Généralités . . . . .	109
8.2	Propriétés physiques . . . . .	110
8.2.1	Effets thermiques . . . . .	110
8.2.2	Effets thermo-hydriques . . . . .	111
8.3	Comportement visco-élastique . . . . .	112
8.4	Comportement à rupture . . . . .	113
8.5	Résilience à l'impact . . . . .	116
8.6	Conclusion . . . . .	118
<b>9</b>	<b>Phénoménologie du vieillissement thermo-hydro-mécanique</b> . . . . .	<b>119</b>
9.1	Fluage . . . . .	119
9.2	Vieillissement thermo-hydrique <i>in situ</i> . . . . .	122
9.3	Couplage thermo-hydro-mécanique . . . . .	124
9.4	Conclusion . . . . .	129
<b>10</b>	<b>Modélisation du vieillissement thermo-hydrique</b> . . . . .	<b>130</b>
10.1	Objectif . . . . .	130
10.2	Choix du modèle . . . . .	131
10.2.1	Diffusion . . . . .	132
10.2.2	Gonflement hydrique . . . . .	133
10.2.3	Comportement mécanique . . . . .	134
10.3	Implémentation . . . . .	135
10.3.1	Grandeurs . . . . .	135
10.3.2	Géométrie . . . . .	135
10.3.3	Maillage . . . . .	137
10.3.4	Conditions aux limites . . . . .	137
10.3.5	Conditions initiales . . . . .	137
10.3.6	Calcul . . . . .	137
10.4	Résultats . . . . .	137
10.4.1	Diffusion . . . . .	137
10.4.2	Gonflement . . . . .	140
10.4.3	Module d'élasticité . . . . .	146
10.5	Conclusion . . . . .	148
	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>151</b>
	<b>Annexes</b> . . . . .	<b>155</b>
	<b>A Comparaison des techniques d'évaluation de la rigidité</b> . . . . .	<b>155</b>
	<b>B Suivi de la rigidité au cours des essais de fluage en traction</b> . . . . .	<b>159</b>

<b>Listes</b>	<b>161</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>161</b>
<b>Liste des tables</b>	<b>166</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>167</b>



# Abréviations

ADN : acide désoxyribonucléique  
AHA : acide alpha-hydroxylé  
ARN : acide ribonucléique  
DMTA : analyse thermo-mécanique dynamique DSC : calorimétrie différentielle à balayage  
ESC : fissuration sous contrainte environnementale  
EF : éléments finis  
FRF : fonction de réponse fréquentielle  
ISO : organisation internationale de normalisation  
PA 6 : polyamide 6  
PA 66 : polyamide 66  
PA 11 : polyamide 11  
PBAT : poly(adipate-co-téréphtalate de butylène) PBS : poly(butylène succinate)  
PBT : poly(téréphtalate de butylène) PCL : polycaprolactone  
PE : polyéthylène  
PEO : poly(éthylène glycol)  
PET : poly(téréphtalate d'éthylène)  
PHA : polyhydroxyalcanoates  
PIB : polyisobutylène (ou polyisobutène)  
PLA : poly(acide lactique)  
PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)  
POM : polyoxyméthylène  
PP : polypropylène  
PPS : poly(sulfure de phénylène) PU : polyuréthane  
PVA : poly(acétate de vinyle)  
PVC : poly(chlorure de vinyle)  
RDM : résistance des matériaux

# Introduction

## Contexte

De nos jours, l'utilisation des matières plastiques est devenue indispensable dans notre quotidien. Ces matériaux sont omniprésents et ont atteint un tel degré d'intégration dans notre mode de vie qu'il est à présent inconcevable de s'en passer.

Cependant, face aux énormes quantités produites chaque année à partir de ressources fossiles, et malgré l'attrait certain qu'ils représentent, le tribut à payer en termes d'environnement s'avère de plus en plus lourd. Ce système industriel a atteint un stade où il n'est plus compatible avec un développement durable.

Une alternative prometteuse réside dans l'utilisation de matériaux plastiques biosourcés, c'est à dire issus de ressources renouvelables. L'avantage de faire appel à l'utilisation de composés issus de la biomasse permet, à l'inverse de ceux provenant de ressources fossiles, d'inclure le produit d'utilisation au sein du cycle biologique (ou cycle du carbone) et donc ainsi de diminuer son impact sur l'environnement.

Les objectifs de cette alternative sont de [206] :

1. diminuer l'utilisation de ressources fossiles (préservation des stocks et indépendance des pays producteurs),
2. diminuer l'émission de gaz à effet de serre,
3. minimiser la consommation d'énergie sur l'ensemble du cycle de vie du produit,
4. valoriser les produits issus de l'agriculture.

Certes l'épuisement à long terme des ressources pétrolières est un moteur supplémentaire à l'utilisation des plastiques biosourcés mais il est nécessaire de relativiser cette économie étant donné que la production de plastique ne représentait que 8% de la consommation mondiale de pétrole en 2005 [54] : 4% en tant que matières premières et 3-4% utilisés pour la production [210]. Par conséquent, une production raisonnée des plastiques n'a pas pour ambition immédiate de réduire massivement la consommation de ressources fossiles, mais la démarche s'inscrit davantage dans un contexte global de nécessité de développement durable [14].

Cet enjeu environnemental se répercute et se transforme indubitablement en un nouvel enjeu économique. Certes, ces polymères biosourcés sont relativement nombreux et leur coût est relativement indépendant des fluctuations importantes du cours du baril. Cependant, face aux lobbies du pétrole et à un rapport performances/prix rarement favorable comparé aux polymères pétrosourcés, ces avantages s'avèrent être des atouts indispensables et nécessaires au développement de l'utilisation de ces matériaux [205].

Il apparaît de plus en plus évident que l'écoconception des matériaux plastiques passe désormais par la valorisation de la biomasse [102].

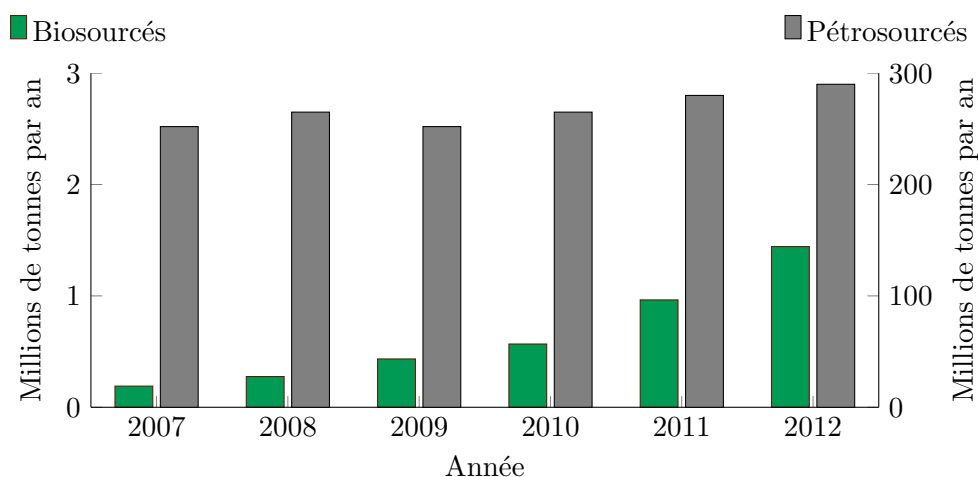


FIGURE 1 – Évolution de la production mondiale de plastiques entre 2007 et 2012 [162] [111]

Bien que la production de plastiques biosourcés soit encore anecdotique face à la production totale des polymères (cf. FIG. 1), leur production mondiale a augmenté de plus de 750% entre 2007 et 2012 alors que celle des plastiques pétrosourcés n'a augmenté que de 15% sur cette même période.

## Enjeux

Pour des applications qui requièrent certaines exigences en terme de propriétés mécaniques, ces plastiques sont généralement renforcés de fibres végétales. On parle alors de composites biosourcés. Dans ce domaine, il existe un frein supplémentaire à leur développement qui est le manque de connaissances de leur comportement au cours de leur vieillissement [178]. L'emploi des composites répond nécessairement à un besoin structurel et donc l'évolution des propriétés mécaniques est un aspect particulièrement déterminant dans leur choix. Il n'est pas envisageable de promouvoir l'utilisation de composites issus, au moins en partie, de la biomasse, s'il est impossible d'anticiper l'évolution de leur comportement en fonction du temps. C'est à cette **problématique d'éco-durabilité** que cette thèse se propose de répondre en partie.

L'emploi des composites biosourcés à matrice thermoplastique commence à se développer dans le domaine du bâtiment, de l'automobile, des sports et loisirs [232] [166]. Dans ces applications, ils sont tous soumis à des sollicitations de type thermo-hydrigue et mécanique. Or la plupart des méthodes de vieillissement accéléré ne combinent pas ces deux types d'endommagement et se contentent de les étudier de manière séparée. Leur combinaison peut entraîner en particulier certains mécanismes et donc des conséquences très différentes sur les propriétés. Dans cette thèse, on se propose de développer plusieurs méthodes d'étude du **vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique**. La démarche consiste clairement à se rapprocher des conditions d'utilisation potentielles de tels matériaux afin de **déterminer les mécanismes physico-chimiques** intervenant.

L'évolution de ces propriétés mécaniques sera évaluée préférentiellement de manière *in situ* afin de s'affranchir de la complexité et des incertitudes engendrées par l'occurrence d'un déplacement des échantillons entre le système de vieillissement et celui de caractérisation. Ce choix est primordial afin de pouvoir quantifier l'évolution de la dégradation de

manière directe, continue et instantanée. Mais cette méthode de **caractérisation *in situ*** permet surtout de déterminer de manière effective les propriétés mécaniques des matériaux dans leur environnement de vieillissement telles que celui qui pourrait être rencontré dans des conditions de service, et non dans un environnement standard tel que défini dans des essais normalisés. En effet, dans le cas des polymères, la température en particulier peut jouer un rôle non négligeable vis-à-vis de leur comportement mécanique.

Au-delà de la détermination des mécanismes de dégradation et de l'étude expérimentale de l'évolution des propriétés mécaniques, l'objectif, à terme, est de pouvoir quantifier et **modéliser l'évolution des propriétés** des composites. Le but ultime de cette modélisation est de prédire leur comportement dans des **conditions réelles d'utilisation**. Cette compréhension est primordiale pour une utilisation accrue, variée et adaptée des biocomposites.

Première partie

**Synthèse bibliographique**

---

Cette synthèse bibliographique doit permettre d’appréhender la globalité de cette étude et donc d’apporter les éléments nécessaires à sa mise en place. Dans cette optique, les différents aspects susceptibles d’être traités ainsi que les connaissances scientifiques requises à la compréhension des résultats sont ici présentés de manière exhaustive afin de servir de base aux futures investigations.

Dans un premier temps, une description générale des **biocomposites thermoplastiques** est réalisée. Elle vise à introduire les notions de matériaux polymères biosourcés, de fibres naturelles et de biocomposites. Par ailleurs, quelques ambiguïtés sur le terme ”bio” pourront être levées.

Dans un second temps, le **vieillissement** des polymères, qu’il soit d’origine thermique, hydrique, mécanique ou couplée, est présenté de manière la plus exhaustive possible ainsi que les mécanismes qui y sont associés.

Enfin, la dernière partie de cette synthèse s’intéresse plus particulièrement aux matériaux retenus pour mener l’étude de la durabilité des biocomposites à travers leurs propriétés et leur comportement au vieillissement thermo-hydrique.

# Chapitre 1

## Les biocomposites

### Sommaire

---

<b>1.1 Généralités</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>1.2 Les biopolymères</b> . . . . .	<b>10</b>
<b>1.3 Les fibres végétales</b> . . . . .	<b>11</b>
1.3.1 Structure . . . . .	11
1.3.2 Préparation . . . . .	12
1.3.3 Propriétés . . . . .	13

---

Du fait de la récente prise de conscience de l'intérêt des matériaux biosourcés, leur étude représente un domaine de recherche relativement émergent. Il s'agit d'un engouement général à la fois de la part des consommateurs mais aussi des producteurs pour les biomatériaux et en particulier pour les polymères biosourcés. Dans un premier temps, cette étude va introduire les polymères biosourcés en définissant certains termes et en présentant leur intérêt. Enfin, un inventaire des différents polymères biosourcés puis des fibres naturelles sera réalisé.

### 1.1 Généralités

De nombreux termes utilisant le préfixe "bio" dans le milieu des polymères existent aussi bien dans la littérature que dans la vie de tous les jours. Il est nécessaire de préciser quelque peu leurs définitions qui quelquefois sont encore ambiguës et discutées. Les confusions peuvent être faciles et sont même parfois voulues.

#### **Biomasse**

La biomasse est l'ensemble regroupant les matières organiques vivantes quelle que soit leur origine (végétale, animale, bactérienne ou fongique). Ce terme est essentiellement utilisé dans le domaine énergétique où elle représente une source d'énergie renouvelable (par réaction chimique ou plus généralement par combustion) à l'inverse du pétrole. Ce terme peut également être employé pour définir la masse organique susceptible de se décomposer par biodégradation.

#### **Biosourcé**

Cet adjectif caractérise tout ce qui est directement ou indirectement issu de la biomasse. Par anglicisme, le terme "bio-basé" peut aussi être rencontré.

### Biopolymère

Un biopolymère est un polymère biosourcé. Celui-ci peut être présent à l'état naturel, dans ce cas on parle d'agropolymère, ou bien être synthétisé artificiellement à partir de produits issus de la biomasse, auquel cas on parle de biodérivé (comme les biomonomères par exemple) [205]. Le corolaire veut qu'un polymère naturel soit un biopolymère mais la réciproque n'est pas toujours vraie.

### Bioplastique

Les bioplastiques regroupent l'ensemble des polymères biosourcés et des polymères biodégradables. La confusion entre ces deux catégories de polymères peut être piégeuse car il n'existe aucun lien de cause à effet entre le caractère naturel d'un polymère et sa capacité à se dégrader naturellement (exemple : le caoutchouc naturel qui n'est pas biodégradable).

### Biodégradable

Se dit d'une substance qui peut, sous l'action d'organismes vivants, se décomposer en éléments divers dépourvus d'effet dommageable sur le milieu naturel [59]. Cette aptitude à se dégrader s'apprécie en tenant compte à la fois du degré de décomposition d'une substance et du temps nécessaire pour obtenir cette décomposition [121]. À noter, qu'à lui seul, ce terme ne définit ni la durée, ni la nature et ni les caractéristiques des produits issus de la dégradation. Cela lui laisse une grande part d'ambiguïté puisque tous les polymères peuvent être considérés comme dégradables à très long terme. C'est pourquoi, il existe plusieurs normes qui permettent de mesurer la biodégradabilité des matériaux au sein de différents environnements contrôlés (cf. TAB. 1.1).

NORME	Milieu	Système	Mesure
ISO 14851 : 1999	aqueux	aérobie	O <sub>2</sub>
ISO 14852 : 1999	aqueux	aérobie	CO <sub>2</sub>
ISO 14853 : 2005	aqueux	anaérobie	Biogaz
ISO 14855 : 2005	compost	aérobie	CO <sub>2</sub>
ISO 17556 : 2003	sol	aérobie	O <sub>2</sub>

TABLE 1.1 – Quelques normes internationales de caractérisation de la dégradabilité

### Biocompostable

Ce terme, majoritairement associé au secteur de l'emballage, sous-entend la notion de biodégradabilité dans des conditions spécifiques de dégradation [100] : une température et une hygrométrie élevées correspondant à des conditions dites de compostage. Il tend enfin à responsabiliser le consommateur concernant la fin du cycle de vie du produit et l'incite ainsi à éviter de le jeter n'importe où. Cette propriété est définie par la norme internationale ISO 20200.

### Biofragmentable

Se dit des matériaux dont la fin de vie se traduit par une dégradation visuelle (physique) mais sans dégradation moléculaire des éléments synthétiques (chimique). Les fragments issus de la "dégradation" sont constitués de chaînes de polymères et d'oligomères, on ne peut donc pas les qualifier de biodégradables puisqu'ils ne se retrouvent pas sous forme de molécules élémentaires.

La confusion la plus fréquente se situe entre les termes biosourcé et biodégradable. En effet, un polymère biodégradable n'est pas forcément biosourcé et *vice versa* (cf. FIG. 1.1).



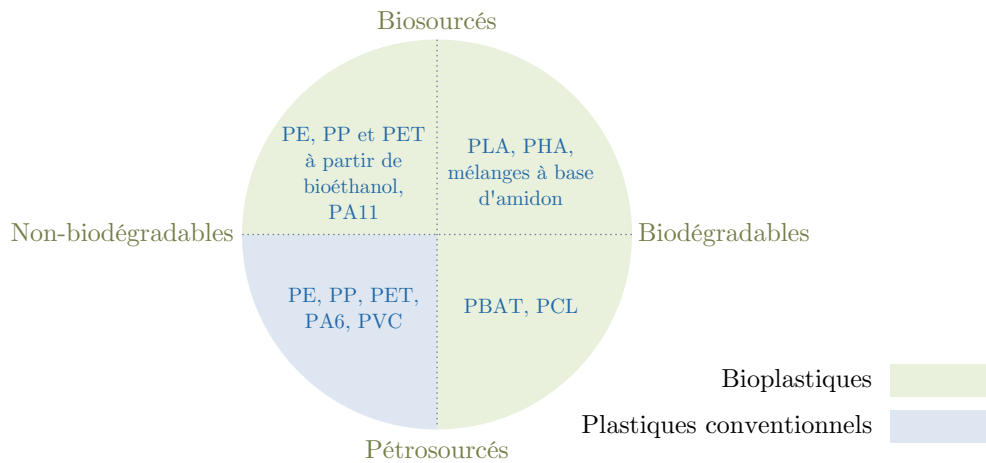


FIGURE 1.1 – Quelques polymères classés par leur origine et leur dégradabilité [111]

Comme cela a déjà été précisé, les polymères biosourcés ont comme principal avantage de s'inscrire au sein du cycle du carbone (cf. FIG. 1.2). Une différence est toutefois notable suivant le caractère dégradé ou non du matériau :

- s'il est biodégradable, le polymère sera fragmenté puis assimilé et minéralisé par les micro-organismes et les enzymes. Il réintègre ainsi la biomasse grâce à la culture végétale ou par consommation des micro-organismes [44].
- s'il n'est pas biodégradable, le polymère peut malgré tout être valorisé et réintégrer le cycle biologique à plus long terme. N'étant pas issu de la pétrochimie, il n'y a

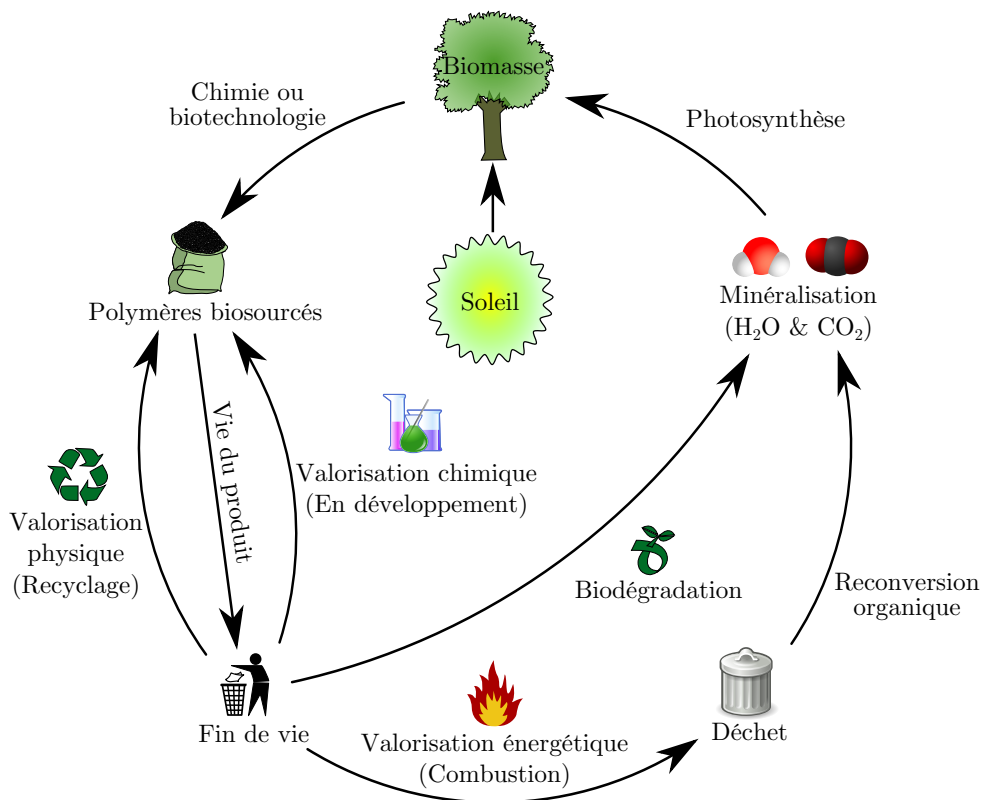


FIGURE 1.2 – Modèle du cycle de vie d'un matériau biosourcé

pas de "création" de carbone. Comparé à l'analogie de la baignoire, cela revient à la remplir à la même vitesse qu'elle est vidée : la quantité globale de carbone reste constante.

De manière générale, les polymères non biodégradables peuvent être valorisés de trois manières différentes [174] :

1. La valorisation physique (ou recyclage mécanique) : Cette technique est la plus respectueuse de l'environnement puisque la matière est fondue afin d'être à nouveau mise en œuvre et réutilisée. Cependant, en raison des propriétés amoindries de ce produit de deuxième génération, il est souvent nécessaire de le mettre en œuvre avec une portion de polymère vierge. Une autre possibilité est de réutiliser la totalité du produit recyclé mais cette fois-ci dans l'optique d'une application différente de sa première utilisation où la diminution des propriétés ne sera pas rédhibitoire.
2. La valorisation chimique (ou recyclage chimique) : Le principe de cette technique est de reconvertir le polymère en matière première. Une fois cette étape réalisée il devient possible de réutiliser les monomères et intermédiaires chimiques obtenus afin de synthétiser de nouvelles molécules. Cependant, cette voie n'en est encore qu'à ses débuts et les premières unités pilotes commencent seulement à faire leur apparition. Les exemples les plus représentatifs sont la dépolymérisation du PET par hydrolyse/thermolyse dans le but de récupérer de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique [174], et la technologie LooPLA<sup>®</sup> qui par hydrolyse permet d'obtenir de l'acide lactique à partir du PLA [LooPLA.org].
3. La valorisation énergétique (ou recyclage énergétique) : Cette technique consiste à récupérer la chaleur de la combustion du plastique. Elle s'applique essentiellement aux pièces de petites dimensions car, dans ce cas, le recyclage n'est pas rentable en raison du coût de nettoyage. Par ailleurs, le bilan énergétique de la valorisation des matières plastiques après leur première utilisation pourrait devenir plus avantageux que le recyclage.

Malgré les avantages et inconvénients de ces trois méthodes de valorisation, elles s'avèrent de plus en plus complémentaires.

## 1.2 Les biopolymères

Les polymères biosourcés sont par définition des polymères qui sont issus directement ou indirectement de la biomasse. Ceux directement issus de la biomasse, sont appelés agropolymères s'ils proviennent du milieu végétal ou animal, et polymères microbiens s'ils proviennent de bactéries. Ils forment à eux deux les polymères naturels. À l'inverse, les polymères indirectement issus de la biomasse sont obtenus par transformation chimique de produits biosourcés, et on parle dans ce cas de bio-dérivés (cf. FIG. 1.3) [95].

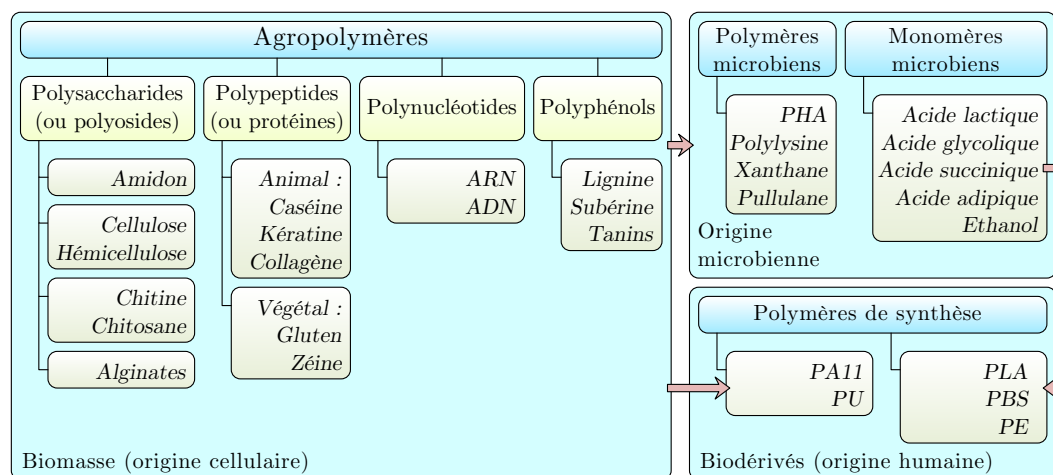


FIGURE 1.3 – Origine des polymères biosourcés (d'après [95], [205], [21], [33])

La chimie des polymères est née de la découverte, en 1834 par Anselme Payen, de la cellulose qui n'est autre que le constituant principal du bois et donc un agropolymère (de la famille des polysaccharides car issus d'un enchaînement de glucose). Justement ces polymères naturels (agropolymères et polymères microbiens) sont en majorité représentés par 5 grandes familles :

- les polysaccharides
- les polypeptides
- les polynucléotides
- les polyphénols
- les polymères microbiens

Parmi les biodérivés, les ressources naturelles permettent d'extraire des biomonomères qui peuvent être utilisés pour polymériser directement d'autres polymères, comme le poly(acide lactique) (PLA) dont le monomère, l'acide lactique, est produit par fermentation (de fécule de pomme de terre ou de dextrose de maïs ou encore de mélasse) en présence de micro-organismes. Cependant, certains polymères biosourcés peuvent également être synthétisés à partir d'autres éléments issus de la biomasse en particulier les triglycérides et autres corps gras qui constituent une voie prometteuse entre autres pour la synthèse des copolymères à blocs [28]. Dans cette famille, grandissant de jours en jours, on trouve les polyamides (PA) ou les polyuréthanes (PU).

Enfin, au regard de la diversité de l'origine des biopolymères et surtout des progrès récents dans leur synthèse, il est impossible d'en réaliser un inventaire exhaustif (en particulier concernant les biodérivés).

### 1.3 Les fibres végétales

Les fibres naturelles représentent une catégorie très vaste de matériaux malgré leur usage encore relativement limité dans le domaine des composites. Ces fibres peuvent être regroupées en trois catégories suivant leur origine [151] :

- végétale : tiges, troncs, feuilles, graines, fruits
- animale : laine, poils, sécrétions
- minérale : amiante

De manière générale les fibres les plus susceptibles de présenter un intérêt en tant que renfort dans les composites sont celles qui remplissent un rôle structural dans la nature, comme les tiges par exemple [47]. L'utilisation de ces fibres naturelles, et *a fortiori* des fibres végétales qui s'avèrent être les plus disponibles, est justifiée par [25] :

- la nécessité de prise en compte de l'impact environnemental sur l'analyse de cycle de vie des matériaux
- la possibilité de valoriser les ressources et déchets agricoles

La variété de fibres lignocellulosiques utilisées en tant que renfort est très large [97] : abaca, bambou, bananier, chanvre, fibre de coco, coton, jute, kéraf, lin, ramie, raphia, sisal... Parmi celles-ci, les plus utilisées en Europe pour la réalisation de matériaux composites sont les fibres de chanvre et de lin du fait de leurs propriétés mécaniques spécifiques très intéressantes et leur disponibilité [57].

#### 1.3.1 Structure

D'un point de vue microscopique, une fibre végétale peut être assimilée à un matériau composite, dont la matrice, principalement constituée d'hémicellulose et de lignine, est renforcée de microfibrilles de cellulose.

Ces trois polymères sont les constituants essentiels des fibres végétales et sont complétés par la présence de pectines et de protéines [118]. La cellulose, homopolymère du D-glucose est le plus présent. À l'inverse, l'hémicellulose n'est pas un homopolymère même si elle appartient toujours à la famille des polysaccharides. Elle est généralement constituée en majorité de xylose malgré la présence de nombreux autres glucides. Par contre, la lignine n'est pas un polymère glucidique et est uniquement constituée d'unités de trois différents alcools phénylpropénoïques [180].

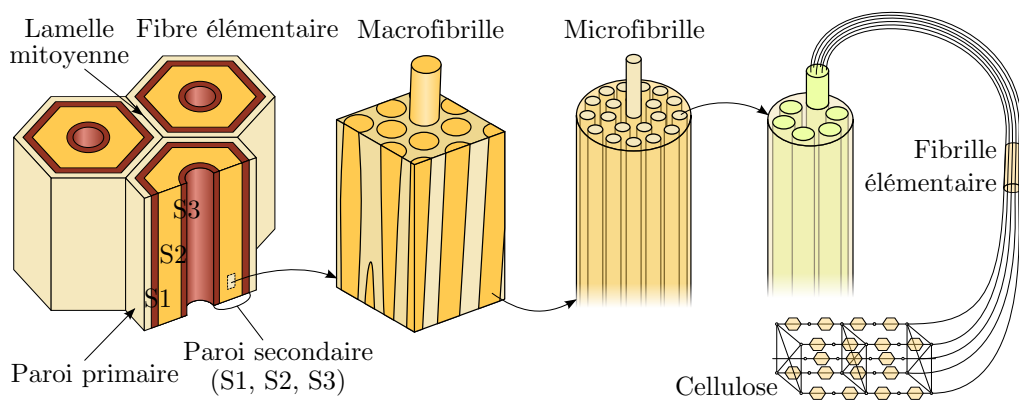


FIGURE 1.4 – Structure des fibres végétales (d'après [144], [198], [172], [17])

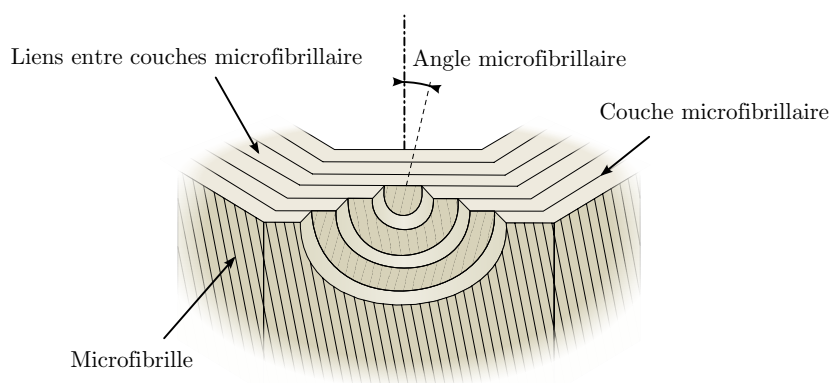


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de l'orientation des microfibrilles au sein de la paroi secondaire S2 [179]

Les végétaux sont constitués de faisceaux de fibres élémentaires. La structure détaillée des fibres unitaires révèle deux parois principales dont la seconde peut être subdivisée en trois couches (S1, S2, S3) [53] (cf. FIG. 1.4).

Suivant l'échelle d'observation adoptée, chaque fibre unitaire végétale se décompose en :

- macrofibrilles (ou fibrilles) de  $0,5 \mu\text{m}$  de diamètre  
Elles fournissent les propriétés mécaniques de la fibre unitaire
- microfibrilles entre 10 et 30 nm de diamètre  
Elles sont constituées de 6 fibrilles élémentaires pour les plantes terrestres
- fibrilles élémentaires entre 3,5 et 5 nm de diamètre  
Elles sont constituées de 6 chaînes cellulosiques
- chaînes cellulosiques  
Leur longueur est généralement comprise entre 50 et 100 molécules de cellulose

Chacune des fibres unitaires est reliée par une fine couche de pectine amorphe appelée lamelle mitoyenne [198]. La paroi primaire, plutôt pauvre en cellulose et riche en pectine, est constituée de microfibrilles enchevêtrées qui forment un maillage très élastique permettant de s'adapter à la croissance de la cellule. La paroi secondaire, qui procure à la fibre une grande partie de ses propriétés mécaniques [160], est beaucoup plus riche en cellulose. Les fibrilles sont orientées en hélice autour de l'axe de la fibre et l'angle qu'elles forment avec celui-ci est appelé angle microfibrillaire (cf. FIG. 1.5).

À noter que cette organisation est tout sauf parfaitement ordonnée et les enchevêtrements impliquent l'existence d'interstices ou de porosités. Dans ces zones "amorphes", lorsque les macrofibrilles ne sont pas orientées, l'eau peut pénétrer entre les interstices ainsi formés et sa propagation est accentuée par la forte hydrophilie de l'hémicellulose [172]. Son absorption provoque un écartement des microfibrilles de cellulose et donc le gonflement de la fibre.

### 1.3.2 Préparation

La partie utilisée pour réaliser la fibre textile est généralement la tige de la plante. On parle alors de fibre libérienne, comme dans le cas du lin, du chanvre, de la ramie et du jute. L'écorce et la périphérie de la tige s'avèrent renfermer les fibres disposant des meilleures propriétés mécaniques. Elles se présentent alors sous forme de faisceaux et pour les extraire, plusieurs étapes sont nécessaires [71] :

- le rouissage : permet d’hydrolyser la pectose qui lie les fibres entre elles au sein de la tige. Il est réalisé dans le champ, les plantes coupées ou arrachées sont laissées au sol permettant ainsi aux microorganismes de libérer des enzymes dégradant les pectines.
- le broyage : permet de fragmenter les parties ligneuses. Cette étape de décortication est généralement réalisée de manière mécanique à l’échelle industrielle mais d’autres techniques existent comme la séparation en phase vapeur, ultrasonique, chimique ou enzymatique.
- le teillage : permet de séparer les fragments ligneux. Il consiste à isoler les fibres textiles du reste des composants non fibreux de la tige (”buchettes”).
- le peignage (ou cardage) : permet de démêler et aérer les fibres.

Dans le cas où l’on souhaite obtenir des rovings, l’orientation des fibres est maintenue durant tous les procédés, de la récolte au produit final, afin d’éviter la dispersion des fibres et faciliter la filature. Cependant, les lignes de fabrication de ces torons continus sont différentes et bien moins répandues que celles des fibres courtes.

La fibre unitaire obtenue à la suite de l’extraction possède une section circulaire imparfaite (hexagonale en général) qui comporte éventuellement une cavité centrale (lumen) (cf. FIG. 1.4).

Dans les composites, une mauvaise adhésion entre fibres et matrice est un paramètre rédhibitoire car cette adhérence joue un rôle primordial sur la transmission des contraintes et la tenue au vieillissement. Pour cette raison, des post-traitements sont fréquemment effectués sur ces fibres. Ils peuvent avoir plusieurs objectifs comme une meilleure séparation des fibres, le nettoyage de leur surface, la diminution de l’hydrophilie, l’amélioration de la compatibilité chimique et de la mouillabilité vis-à-vis de la matrice polymère [155].

La plupart de ces traitements consistent à modifier la composition de surface des fibres entre autres grâce à :

- des traitements physico-chimiques (ex : ozonation, plasma froid, irradiation) [17],
- des traitements chimiques qui créent des liaisons chimiques avec le polymère (exemples : silanes, isocyanates et acides carboxyliques) [17] [7],
- des traitements alcalins qui dissolvent la lignine (sur les lamelles mitoyennes) ainsi que la pectine et des cires présentes sur la surface externe (ex : soude) [17] [98],
- des traitements d’acétylation qui améliorent la stabilité dimensionnelle et la durabilité des fibres [17],
- des traitements thermiques (sous atmosphère inerte) qui permettent de stabiliser la paroi cellulaire (résistance mécanique et à la dégradation environnementale) [17],
- une fonctionnalisation du polymère matriciel qui crée des groupes réactifs sur la matrice au lieu de la fibre ; le polymère possède le rôle d’agent de compatibilisation qui est réactif vis-à-vis de la cellulose (ex : anhydride maléique) [17].

Les traitements visant à compatibiliser fibres et matrices par des agents de couplage chimiques semblent montrer une bonne efficacité, tout comme, certes dans une moindre mesure, les traitements de nettoyage alcalins [109] [89].

### 1.3.3 Propriétés

L’angle microfibrillaire ainsi que le pourcentage total de cellulose sont les paramètres les plus déterminants au regard des propriétés mécaniques de la fibre (cf. TAB.1.2). Mais compte-tenu de leur caractère naturel, d’importantes dispersions de leurs performances

NATURE	Angle microfibrillaire [°]	Taux de cellulose [%]	Module d'Young [GPa]	Contrainte de traction [MPa]	Élongation à rupture [%]
Lin	5-10	70	70	700	3
Chanvre	2-6	70	65	800	3
Ramie	7-10	72	65	800	3
Jute	7-10	65	30	500	1,8
Sisal	10-25	66	12	600	3
Noix de coco	30-49	40	5	200	30
Abaca	10-12	60	50	600	4
Coton	20-30	90	8	450	8

TABLE 1.2 – Propriétés mécaniques moyennes de quelques fibres végétales [144]

peuvent être observées. Non seulement celles-ci vont dépendre des conditions de culture mais aussi de la zone de prélèvement dans la plante et dans la longueur de la fibre. De plus, le diamètre, un des facteurs les plus importants vis à vis des performances mécaniques tel le module d'Young [16], est rarement identique d'une fibre à l'autre.

Par ailleurs le comportement non-linéaire des fibres ne facilite pas la détermination du module d'Young. En effet, lorsque les fibres sont soumises à un effort de traction, leur comportement est régi par deux effets [187] : la réorientation des fibrilles suivant l'axe de sollicitation et leur glissement les unes par rapport aux autres. De ce fait ce comportement n'est pas parfaitement linéaire et une augmentation de la rigidité est observée lors de l'alignement des fibrilles suivant l'axe de sollicitation. Enfin, les conditions de caractérisation (moyens d'essais, montage des fibres, vitesse de sollicitation, température, humidité...) dans la littérature sont souvent différentes ce qui ne facilite pas les comparaisons. Par conséquent, il ne faut donc pas conclure trop rapidement sur un classement de l'intérêt que ces fibres représentent pour telle ou telle application.

D'autant plus que pour être utilisée en tant que renfort dans un composite, la fibre doit répondre à certains critères d'ordre morphologique afin de faire bénéficier au matériau de ses caractéristiques mécaniques (cf. TAB.1.3). Bien que le pourcentage de cellulose et l'angle microfibrillaire soient déterminants, le rapport d'aspect (longueur/diamètre) de la fibre est primordial afin d'éviter son déchaussement de la matrice. Enfin, un profil

NATURE	Angle micro-fibrillaire	Taux de cellulose [%]	Diamètre [ $\mu\text{m}$ ]	Longueur [mm]	Rapport L/d [-]	Densité [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
Lin	5-10	60-81	5-76	4-77	1687	1,4-1,52
Chanvre	2-6	57-92	10-51	8-55	960	1,4-1,6
Ramie	7-10	68-85	16-126	40-250	3500	1,5-1,56
Jute	7-10	51-84	5-30	1-6	110	1,3-1,5
Sisal	10-25	43-88	7-47	0,8-8	100	1,0-1,5
Noix de coco	30-49	32-53	12-24	0,3-1,2	35	1,15-1,5
Abaca	10-12	56-68	10-46	2-12	240	1,4-1,5
Coton	20-30	82-96	12-38	10-64	1200	1,5-1,6

TABLE 1.3 – Propriétés physiques de différentes fibres végétales [17] [144]

thermique adapté lors de la mise en œuvre permet d'éviter la dégradation de la fibre et ainsi de faire pleinement bénéficier au composite de ses propriétés [158].



# Chapitre 2

## Le vieillissement des polymères

### Sommaire

---

<b>2.1 Généralités</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Vieillissement thermique</b>	<b>19</b>
2.2.1 Relaxation structurale	19
2.2.2 Thermolyse (vieillissement anaérobie)	20
<b>2.3 Vieillissement en milieu réactif</b>	<b>24</b>
2.3.1 Sorption	24
2.3.2 Diffusion	26
2.3.3 Plastification	32
2.3.4 Gonflement	33
2.3.5 Hydrolyse	35
2.3.6 Fissuration sous contrainte (interaction mécano-physique)	36
<b>2.4 Vieillissement mécanique</b>	<b>40</b>
2.4.1 Fluage	40

---

Cette partie a pour but de décrire les phénomènes et les mécanismes impliqués dans le vieillissement des matériaux polymères, de les interpréter et d'anticiper l'évolution de leur comportement. Après une introduction sur les termes et notions générales du vieillissement, un inventaire des différents mécanismes est présenté ci-après en fonction des différents facteurs d'endommagement.

### 2.1 Généralités

Avant d'entrer davantage dans le sujet, il convient de définir quelques notions, et en particulier celle de vieillissement. Celui-ci correspond à une évolution lente d'une ou plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou de la combinaison de plusieurs de ces causes [142]. Cette évolution peut se traduire par plusieurs modifications d'ordre microscopique : modification de la structure, de la composition ou de la morphologie des macromolécules.

On pourra définir également ce qu'est la durabilité : il s'agit de l'aptitude d'un matériau à résister au vieillissement. Ainsi, plus un matériau vieillit lentement, plus il sera qualifié de durable.

Parmi les conséquences du vieillissement, on dissociera :

- les phénomènes irréversibles, dont le vieillissement se traduit par un changement irrémédiable des propriétés ; on parle alors d'endommagement,
- les phénomènes réversibles, dont le vieillissement se traduit par une modification temporaire des propriétés ; la suppression du facteur responsable du vieillissement entraîne une restitution des propriétés.

À noter concernant la notion d'endommagement, que celui-ci peut se manifester à l'échelle microscopique sans qu'à l'échelle macroscopique, les propriétés du matériau soient immédiatement altérées.

On fera également la différence entre :

- facteurs (causes) qui constituent les éléments de l'environnement qui sont à l'origine du vieillissement (i.e. température, rayonnements, eau, gaz...),
- processus (conséquences) qui constituent les phénomènes physico-chimiques engendrés par la présence des différents facteurs (i.e. thermolyse, irradiation, plastification, oxydation...).

Il existe de nombreux mécanismes de dégradation qui varient en fonction d'une multitude de paramètres. Cette étude s'attardera uniquement sur ceux qui sont susceptibles d'entrer en jeu lors du vieillissement de composites de la vie quotidienne ou tout du moins ceux qui ont un impact non négligeable sur celui-ci. L'utilisation de composites biosourcés vise à l'heure actuelle principalement trois secteurs : l'automobile, le bâtiment et les sports & loisirs [232] [32]. Le choix a été fait de se limiter aux 3 facteurs communs à ces applications et déterminants pour la durée de vie de ces matériaux, à savoir la température, l'eau et les contraintes mécaniques. Ces travaux ignoreront donc toute autre origine de vieillissement (telle que les rayonnements, les gaz, les bactéries...) devant l'étude déjà complexe de l'influence de ces 3 facteurs.

Les processus de vieillissement agissent à l'échelle microscopique sur les chaînes macromoléculaires qui assurent la cohésion mécanique du matériau. Pour cette raison, ces phénomènes se manifestent à l'échelle macroscopique par une modification des propriétés mécaniques qui se traduit très souvent par une diminution des propriétés mais parfois aussi par une augmentation.

Selon les mécanismes mis en jeu, on peut classer les causes du vieillissement selon deux catégories :

- le vieillissement physique : comme son nom l'indique, il concerne les mécanismes impliquant une modification prolongée de la configuration spatiale des chaînes sans altération de leur structure chimique comme les déformations sous contrainte mécanique, les relaxations, l'absorption ou la diffusion de molécules,
- le vieillissement chimique : compte tenu du nombre de facteurs pouvant modifier la nature chimique des molécules, ceux-ci peuvent être triés en sous-catégories : vieillissements thermo-chimique, thermo-oxydatif, photochimique, radiochimique, biochimique et, de manière générale, les vieillissements résultant d'agressions chimiques. À noter que ces phénomènes sont systématiquement irréversibles et donc synonymes d'endommagement [203].

Plusieurs données et modèles existent afin de prévoir le comportement à long terme de structures monolithiques, mais ceux-ci montrent rapidement leurs limites dans le cas de systèmes hybrides ou multiphasés comme les composites sandwichs ou à fibres naturelles. En effet, dans les composites, le vieillissement peut agir sur chaque constituant de manière séparée ou combinée. D'autre part, des interactions, qui peuvent catalyser le processus, se produisent fréquemment à l'interface renfort/matrice. Dans tous les cas, cette

zone conditionne de manière très importante les propriétés globales du composite et sa durabilité.

Par conséquent, l'étude du comportement à long terme de ces matériaux nécessite de déterminer la tenue au vieillissement de chaque composant de manière séparée, puis combinée, tout en couplant résultats d'analyses physico-chimiques et résultats de mesures mécaniques afin de relier comportement micro et macroscopique.

Les derniers paramètres à prendre en compte, dont la durabilité dépend fortement, sont les conditions de mise en œuvre. En effet, un processus optimisé peut permettre d'améliorer la tenue au vieillissement de manière significative.

## 2.2 Vieillissement thermique

Le vieillissement thermique concerne tout vieillissement dont la cinétique est essentiellement gouvernée par la température. Plusieurs cas mettent en évidence ce phénomène de dégradation suivant l'échelle de température à laquelle le matériau est soumis : la dégradation par pyrolyse (températures très élevées), la dégradation à l'état fondu et enfin, celle qui nous intéresse dans ces travaux, la dégradation dans les conditions d'utilisation.

En pratique, ce dernier cas est le plus complexe à étudier car les cinétiques sont particulièrement longues et de surcroît sont souvent couplées à d'autres phénomènes de vieillissement. Afin de les évaluer, il est nécessaire de recourir à des essais de vieillissement accéléré qui posent le problème de la représentativité des conditions réelles d'utilisation.

La température va être à l'origine principalement de trois types de dégradation : (i) la relaxation structurale, dépendant essentiellement des conditions de refroidissement lors de la mise en œuvre, (ii) la thermolyse, dépendant uniquement de la température, et (iii) l'oxydation dépendant de la quantité d'oxygène et de la température.

### 2.2.1 Relaxation structurale

La mise en œuvre des polymères implique lors du refroidissement une très importante diminution de la mobilité moléculaire. Une fois que le polymère a atteint la température ambiante, celui-ci continue de tendre vers un équilibre thermodynamique, mais les changements de configuration du réseau macromoléculaire se déroulent à une vitesse beaucoup trop lente pour que cet équilibre aboutisse dans une échelle de temps comparable à celle de la vitesse de refroidissement (état "méta-stable").

C'est cet état métastable du polymère qui est à l'origine des relaxations structurales qui sont considérées comme une manifestation du vieillissement [67].

Ce phénomène est donc spontané et n'implique *a priori* aucune interaction avec l'environnement extérieur. Les seuls paramètres thermodynamiques dont il dépend sont la température et la contrainte. Dans tous les cas, le vieillissement par relaxation structurale est indépendant de l'atmosphère et n'entraîne de variations ni de la masse, ni de la masse moléculaire, ni de la composition.

Trois cas peuvent être distingués :

- la relaxation structurale isotrope des zones amorphes à l'état vitreux qui stabilise progressivement les conformations moléculaires (en dessous de la température de transition vitreuse),
- la post-cristallisation des polymères semi-cristallins qui poursuit leur cristallisation lorsque celle-ci a été figée durant la mise en forme (exclusivement entre la température de transition vitreuse et la température de fusion),
- la relaxation d'orientation qui tend à désorienter les chaînes de polymères lorsqu'elles ont été orientées durant la mise en forme (généralement au-dessus de la température de transition vitreuse).

Le vieillissement par relaxation structurale se caractérise essentiellement par une diminution de la complaisance en fluage et une augmentation de la contrainte au seuil haut de plasticité, mais surtout par une fragilisation du matériau.

Ce vieillissement est mis en évidence par des analyses thermiques différentielles (variations d'enthalpie, de volume, de chaleur massique...). Sa modélisation cinétique a été grandement étudiée mais le modèle de Kovacs et al. reste le plus connu [105].

## 2.2.2 Thermolyse (vieillessement anaérobie)

### 2.2.2.1 Principe

Le vieillissement thermique en l'absence d'oxygène (milieu anaérobie) met essentiellement en jeu la stabilité intrinsèque des polymères qui dépend de trois paramètres principaux :

- l'énergie de dissociation des liaisons : les interactions atomiques au sein des chaînes macromoléculaires sont tout à fait représentatives de leur stabilité thermique. Ainsi l'évaluation de la stabilité des liaisons peut donc être déduite des énergies de dissociation.
- les irrégularités structurales : les sites les plus sujets à la thermolabilité (propension à la dégradation sous l'effet de la température) se situent au niveau des irrégularités structurales telles que les bouts de chaînes mais aussi les enchaînements tête-à-tête, les peroxydes et les doubles liaisons internes.
- la capacité à participer à un processus de dégradation en chaîne : les produits issus de la thermolyse (rupture de liaisons covalentes par élévation de température) peuvent, dans certains cas, devenir réactifs vis à vis du polymère et le dégrader en amorçant une réaction en chaîne.

### 2.2.2.2 Mécanisme - Coupure de chaînes

La thermolyse est un mécanisme de décomposition chimique du polymère par la chaleur qui conduit essentiellement à des mécanismes de coupures de chaînes et en particulier de coupures statistiques au niveau du squelette macromoléculaire (cf. FIG. 2.1). À noter que ce mécanisme n'est pas exclusif à la thermolyse. Sa description peut s'appliquer à d'autres facteurs de vieillissement (oxydation, photolyse...).

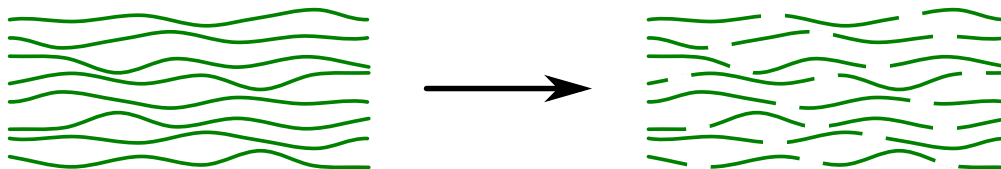


FIGURE 2.1 – Processus de coupure statistique des chaînes macromoléculaires

Il s'agit d'un processus qui entraîne des ruptures aléatoires des liaisons covalentes au sein des chaînes macromoléculaires. Afin d'évaluer l'avancement de cette réaction, le nombre de coupures  $n_t$  en moles par gramme au temps  $t$  est fréquemment utilisé [204] :

$$n_t = \frac{1}{\overline{M}_{nt}} - \frac{1}{\overline{M}_{n0}} \quad (2.1)$$

avec  $\frac{1}{\overline{M}_{nt}}$  et  $\frac{1}{\overline{M}_{n0}}$  nombre de chaînes par gramme, respectivement au temps  $t$  et avant vieillissement

$\overline{M}_{nt}$  et  $\overline{M}_{n0}$  masses moléculaires moyenne en nombre respectives (en g.mol<sup>-1</sup>)

Ce mécanisme d'endommagement se distingue de la dépolymérisation. Cette dernière fait intervenir une élimination séquentielle des molécules de monomère qui est amorcée

par les extrémités des chaînes. Une autre différence se situe au niveau des produits de la réaction : monomères gazeux pour la dépolymérisation en lieu et place d'oligomères dans le cas de coupures statistiques.

Lors d'une thermolyse, la rupture de la liaison la plus faible gouverne généralement le processus global ce qui peut entraîner différents mécanismes selon la nature du polymère. Par conséquent, les polymères ayant des liaisons à faible énergie de dissociation au sein de la chaîne (PMMA, POM, PIB...) seront les plus sujets à la dépolymérisation [182]. Par exemple, dans le polyéthylène la liaison C-C est la plus faible ( $\approx 350 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Les liaisons sont toutes du même ordre de grandeur, ce qui entraînera majoritairement des coupures statistiques. La situation est différente pour le polyoxométhylène (POM) où la liaison C-O ( $\approx 240 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est bien plus faible que les autres et favorise donc une dépolymérisation.

De manière générale, la dépolymérisation n'intervient essentiellement qu'à des températures bien plus élevées que les conditions réelles d'utilisation, rendant ainsi ce processus négligeable face aux mécanismes de coupures statistiques dans le cas de l'étude du comportement à long terme [204].

### 2.2.2.3 Conséquences

Le squelette et la longueur des chaînes confèrent aux plastiques leurs propriétés mécaniques. Par conséquent, leur rupture entraîne de nombreuses modifications à l'échelle macroscopique. Cependant, si les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- absence de transfert de masse,
- absence de changement de phase (cristallisation ou amorphisation),
- homogénéité de la répartition des ruptures,
- température éloignée des transitions (vitreuse en particulier),

alors les modifications du comportement porteront essentiellement sur les propriétés à la rupture, épargnant celles aux faibles déformations.

Dans le cas des polymères respectant la loi de Flory [72], la contrainte à rupture  $\sigma_R$  peut être déterminée de la façon suivante :

$$\sigma_R = \sigma_{R\infty} - \frac{C}{\overline{M}_n} \quad (2.2)$$

avec  $\sigma_{R\infty}$  contrainte à la rupture d'un échantillon de masse moléculaire infinie  
 $C$  constante dépendant du polymère  
 $\overline{M}_n$  masse moléculaire moyenne en nombre

On obtient :

$$\sigma_{Rt} = \sigma_{R0} - C.n_t \quad (2.3)$$

avec  $\sigma_{Rt}$  contrainte à la rupture au temps  $t$   
 $\sigma_{R0}$  contrainte à la rupture initiale  
 $n_t$  nombre de coupures en moles par gramme au temps  $t$

La contrainte diminue donc de manière proportionnelle à l'avancement de la réaction de coupure. Cependant, cette loi n'est vérifiée que pour un nombre restreint de cas.

L'énergie de fracture, quant à elle, ne varie pas de manière linéaire avec le nombre de coupures. En effet, elle dépend fortement de l'enchevêtrement des chaînes qui, en deçà d'une certaine valeur  $M_c$ , devient pratiquement inexistant. On observe alors une chute

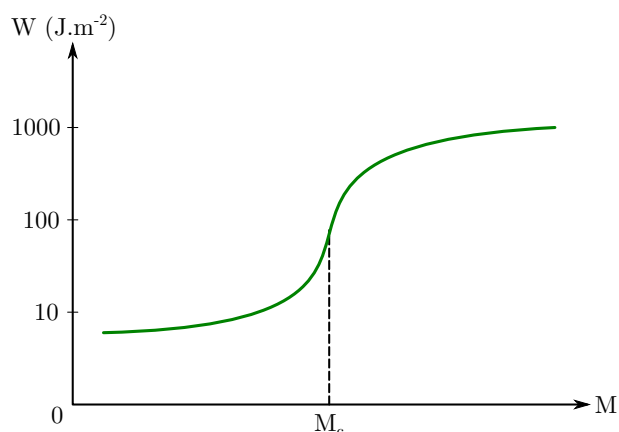


FIGURE 2.2 – Variation de l'énergie de fracture en fonction de la masse molaire

brutale de l'énergie de fracture en deçà d'une certaine masse moléculaire, appelée masse moléculaire critique  $M_c$  (cf. FIG. 2.2) [103].

La durée de vie d'un matériau peut être basée sur le temps nécessaire pour atteindre  $M_c$  [119]. Pour les polymères ductiles, cette chute de l'énergie de rupture révèle le passage d'un comportement ductile à un comportement fragile [93].

Dans le cas de l'étude des polymères à l'état solide, leur vieillissement évolue de manière hétérogène que ce soit à l'échelle microscopique, où le processus est conditionné par la morphologie du polymère (cristallinité, charges, renforts...), ou à l'échelle macroscopique où les phénomènes peuvent être contrôlés par des phénomènes de diffusion (oxygène, eau...).

De manière générale, la loi de comportement des polymères est conditionnée par le réseau macromoléculaire global. Or, les coupures de chaînes des matériaux dégradés ne semblent pas influencer leur comportement mécanique à l'exception de la phase finale. En effet, l'avancement de la dégradation a uniquement pour effet d'anticiper cette rupture. Les courbes contrainte-déformation à différents avancements de dégradation sont donc superposables et seul l'allongement à rupture diminue (avec l'énergie de rupture). Suivant

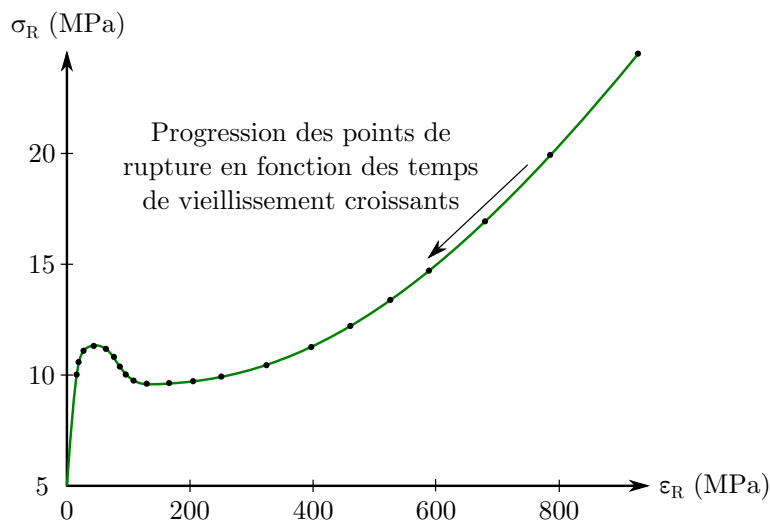


FIGURE 2.3 – Courbes contrainte-déformation et évolution du point de rupture au cours du vieillissement de films PEBD vieillis par coupures de chaînes [204]

l'allure de la courbe cela peut se traduire par une diminution puis une augmentation (ou l'inverse) de la contrainte à rupture (cf. FIG. 2.3) [204]. La diminution de l'allongement à rupture est la seule à évoluer de manière monotone mais pas de manière constante. Elle a tendance à diminuer rapidement en début de vieillissement (dans le domaine plastique) puis ralentit très fortement (en général à l'approche du seuil d'écoulement) pour des durées d'exposition prolongées. Cela se traduit par le fait que pour un taux de dégradation donné, les propriétés mécaniques à la rupture d'un matériau initialement ductile varieront de manière bien plus importante que celle d'un matériau fragile.

Dans le cas où le critère de durée de vie du matériau est basé sur l'allongement à la rupture, ce paramètre doit être déterminé de manière à être suffisamment éloigné de la valeur  $\varepsilon_s$  à partir de laquelle l'avancement de la dégradation ne l'affecte plus significativement. Car dans le cas contraire, une faible erreur aura pour conséquence une incertitude très élevée sur la durée de vie (cf. FIG. 2.4). Il est donc préférable d'éviter d'utiliser la contrainte à rupture comme critère de durée de vie en raison du caractère non monotone de son évolution.

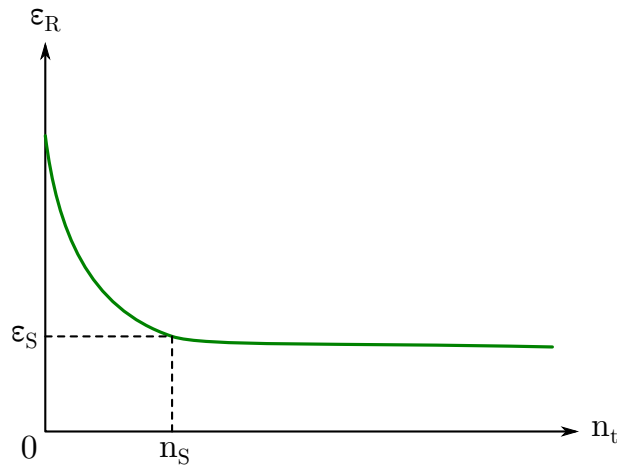


FIGURE 2.4 – Évolution de l'allongement à rupture en fonction de l'avancement de la réaction de coupure de chaîne [204]

De manière générale, les relations entre le changement de la structure macromoléculaire ( $n_t$ ) et celui des propriétés mécaniques restent majoritairement empiriques. C'est pourquoi il est aléatoire et risqué de considérer en première approche ces propriétés comme indicateur des évolutions chimiques.



## 2.3 Vieillissement en milieu réactif

Outre les facteurs thermodynamiques, comme la température, le contact physique des polymères avec leur environnement peut engendrer un vieillissement. Ils sont, par exemple, susceptibles d'interagir avec des gaz ou des liquides. Les interactions mises en jeu vont naturellement modifier la nature du polymère et donc entraîner son vieillissement. Cette fois-ci encore, les modifications engendrées peuvent à la fois être de nature physique et chimique.

### 2.3.1 Sorption

#### 2.3.1.1 Solubilité

De manière générale, les polymères sont perméables aux fluides (liquides ou gazeux). Lorsqu'ils sont mis en contact, ces fluides vont se propager progressivement au sein du polymère. On parle alors de migration de fluide au sein du réseau macromoléculaire. Dans cette partie on considère que cette migration n'entraîne aucune réaction chimique, dissolution ou endommagement irréversible du polymère. Un échantillon de polymère, présent dans un milieu ne comportant qu'une seule espèce (gazeuse, liquide ou solide) soluble dans ce polymère, aura tendance à voir sa masse globale augmenter du fait de la migration de cette espèce au sein du matériau (cf. FIG. 2.5). La cinétique associée peut être différente selon la nature du polymère, la nature du fluide, son pH et de nombreux autres paramètres thermodynamiques [167]. Dans le cas où la diffusion n'entraîne pas d'endommagement, cette migration tend vers un équilibre qui se manifeste par une limite de la prise de masse correspondant à une égalité des potentiels chimiques du fluide dans le polymère et dans le milieu extérieur.

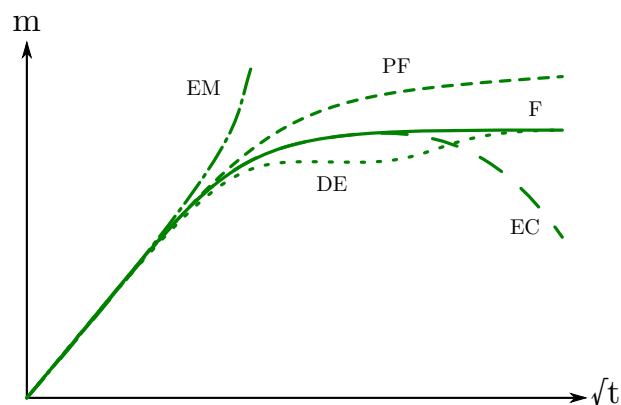


FIGURE 2.5 – Courbes gravimétriques typiques d'absorption d'un fluide [211]; (F) comportement de Fick, (PF) comportement de pseudo-Fick, (DE) diffusion en 2 étapes, (EC) diffusion avec endommagement chimique, (EM) diffusion avec endommagement mécanique

Dans le cas d'un liquide, ses molécules doivent auparavant rompre les interactions qui existent entre elles pour que celui-ci pénètre dans le matériau. Certains auteurs suggèrent alors que le liquide ne pénètre pas le polymère (sauf si celui-ci présente une structure poreuse) mais que c'est uniquement le fluide sous forme gazeuse [67]. Un des corollaires est que si le liquide contient un soluté dans un solvant (comme le sel dans l'eau de mer) insoluble dans le polymère alors le potentiel chimique du solvant dans le liquide est moindre ce qui

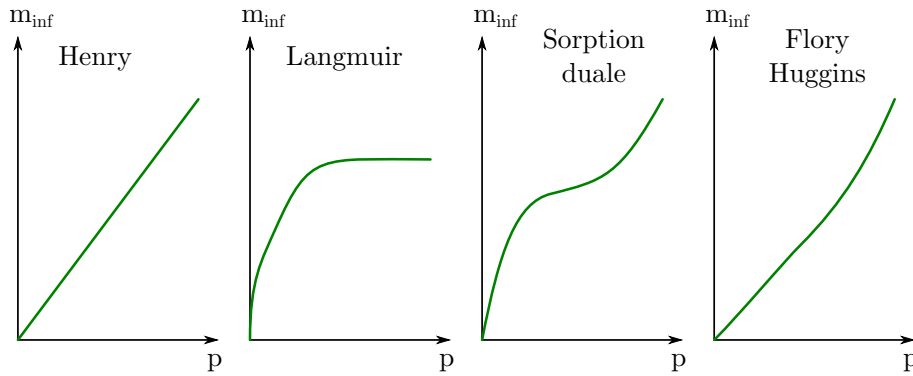


FIGURE 2.6 – Quelques modèles d'isothermes de sorption [67]

diminue la concentration d'équilibre du solvant. L'absorption du fluide par le polymère se trouve donc ralentie [148]. Le cas le plus favorable à une absorption importante sera celui de l'eau distillée ("pure") [167].

De nombreux modèles permettent de déterminer la concentration en solvant dans le polymère à l'équilibre en fonction de la pression partielle du solvant dans le milieu (ou par exemple en fonction de l'humidité relative dans le cas de l'eau). Le modèle suivi par le couple polymère/solvant est essentiellement déterminé de manière empirique (cf. FIG. 2.6) :

– Henry

$$C = Sp \quad (2.4)$$

– Langmuir

$$C = \frac{Ap}{(1 + bp)} \quad (2.5)$$

– Sorption duale

$$C = Sp + \frac{Ap}{(1 + bp)} \quad (2.6)$$

– Flory-Huggins

$$\ln \frac{p}{p_s} = \ln v + (1 - v) + \chi(1 - v)^2 \quad (2.7)$$

où	$C$	concentration à l'équilibre du solvant dans le matériau
	$S$	coefficient de solubilité
	$p$	pression partielle
	$p_s$	pression de vapeur saturante (pression partielle à l'équilibre)
	$v$	fraction volumique de solvant
	$\chi$	coefficient d'interaction polymère-solvant
	$A, b$	coefficients empiriques

### 2.3.1.2 Mode de remplissage

Le processus d'absorption se décompose en deux étapes : tout d'abord le solvant se dissout au niveau de la surface du polymère puis il pénètre progressivement au centre du matériau. C'est cette phase transitoire qu'il est important de modéliser afin d'anticiper le vieillissement du matériau. Différents "modes de remplissage" existent suivant la nature du polymère, son épaisseur ou la nature du solvant (cf. FIG. 2.7).

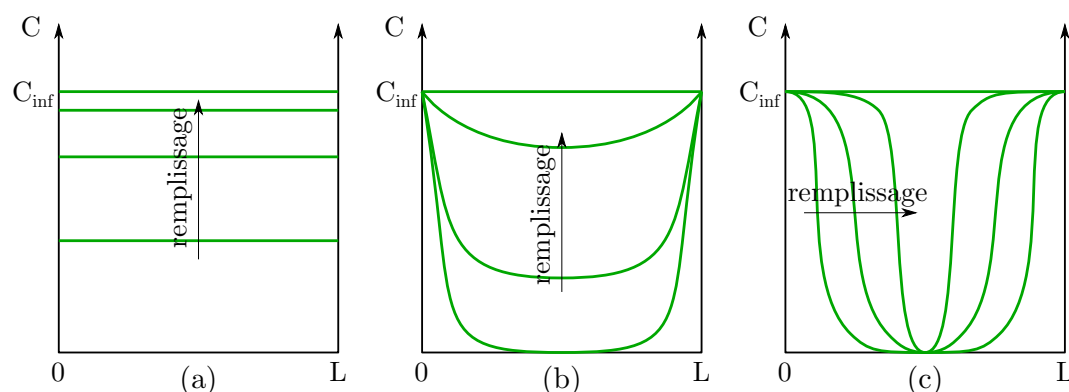


FIGURE 2.7 – Quelques modes d’absorption de solvant d’un échantillon d’épaisseur  $L$  [67] ; cette représentation suppose une diffusion unidirectionnelle suivant l’épaisseur représentée par l’axe des abscisses, les faces exposée à l’environnement ont pour abscisse 0 et  $L$

Dans le premier cas (a), la diffusion du solvant est bien plus rapide que sa dissolution au niveau de la zone superficielle. On observe donc une distribution uniforme de la concentration à travers l’épaisseur de l’échantillon. La vitesse de dissolution gouverne la vitesse globale de remplissage du polymère qui est, dans ce cas, constante : la quantité de solvant absorbée croît de manière linéaire en fonction du temps. Cette observation est généralement fréquente sur les échantillons de faible épaisseur tels que les fils ou les films.

À l’inverse, dans le second cas de figure (b), la vitesse de diffusion est la plus lente et ne modifie pas les propriétés physiques du polymère. En règle générale, on considère dans un premier temps que la cinétique globale est uniquement contrôlée par la diffusion (dissolution instantanée) et qu’elle peut être modélisée grâce à la loi de Fick (cf. 2.3.2 Mécanisme de Fick p. 26).

Le dernier exemple (c) est similaire au précédent sauf qu’ici la pénétration du solvant entraîne une modification physique du polymère. On observe un front au-delà duquel le matériau est vitreux et en deçà duquel il est caoutchoutique. Ce front progresse vers le cœur de l’échantillon et souvent de manière linéaire par rapport au temps de contact.

Chacun des cas énoncés peut se produire pour un même couple solvant/polymère et pour une même température donnée. Par exemple, l’épaisseur de l’échantillon est un paramètre qui déterminera si l’on se trouve davantage dans le cas (a) ou (b-c), et l’activité du solvant si le cas (c) est prépondérant au cas (b). En effet, si la pression partielle (cas d’un gaz) ou la concentration du solvant (cas d’un liquide) est plus importante, son influence sur la structure du polymère sera amplifiée.

### 2.3.2 Diffusion

À moins que le polymère ne présente des fissures et des porosités, les molécules de solvant ne se trouvent pas à l’état condensé dans le polymère, elles sont libres et individuelles entre elles comme sous forme de gaz. De ce fait les molécules interagissent au sein du réseau avec les chaînes par liaisons hydrogène (interaction faible) entraînant une progression des molécules de site en site. Cet enchaînement création/rupture de liaison ralentit la progression du solvant et la cinétique de diffusion se trouve donc essentiellement influencée par l’interaction polymère/solvant [62].

Différentes approches analytiques permettent de modéliser la diffusion du solvant au sein du polymère. Le choix de tel ou tel mécanisme sera purement empirique mais la nature et l'état du polymère et du solvant permettent souvent d'anticiper le modèle qui s'applique dans chaque cas étudié.

### 2.3.2.1 Mécanisme de Fick

La cinétique d'absorption la plus courante et la plus simple est la loi de Fick. Elle s'applique uniquement lorsque la concentration à l'équilibre et les interactions du polymère avec le solvant sont faibles. La vitesse de diffusion est plus lente que celle de dissolution et on obtient un mode de remplissage similaire à celui du cas (b) de la figure 2.7. De manière pratique, ce modèle est fréquemment applicable lorsque les taux de prise de masse sont de l'ordre de quelques pourcents et que la température à laquelle est effectué l'essai est suffisamment éloignée de la transition vitreuse du polymère.

Ce modèle peut être défini par deux grandeurs : la diffusivité, relative à la vitesse de pénétration du solvant dans le polymère, et la solubilité, relative à la quantité maximale absorbée dans le cas d'une absorption sans endommagement. Ces deux paramètres sont facilement observables sur les courbes de sorption qui relient la prise de masse totale de l'échantillon au temps d'exposition : la diffusivité est la pente à l'origine de la courbe lorsque celle-ci est représentée en fonction de la racine carrée du temps et la solubilité est la valeur de l'asymptote horizontale vers laquelle la prise de masse tend à l'infini [212].

Ce type de diffusion suppose l'absence de tout vieillissement chimique (i.e. hydrolyse) et physique (i.e. fissuration sous contrainte) se traduisant, en théorie, par une constance des deux paramètres en fonction du temps et de la concentration du solvant. Mais en pratique, ils peuvent évoluer du fait des modifications physiques apportées par le solvant au polymère (i.e. plastification).

Le modèle de diffusion de Fick est régi par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.8)$$

avec  $c$  concentration locale en solvant  
 $x$  abscisse dans l'épaisseur (en m)  
 $D$  coefficient de diffusion (ou diffusivité) (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

Le coefficient de diffusion dépend du couple matériau/solvant et de la température. Dans un état physique donné, il peut généralement être considéré que le coefficient de diffusion suit la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2.9)$$

avec, pour les polymères vitreux [201] :

$$\log D_0 \approx a + b \frac{E_D}{R} \quad (2.10)$$

où  $R$  constante des gaz parfaits ( $R \approx 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  
 $E_D$  énergie d'activation de la diffusion (en  $\text{J.mol}^{-1}$ )  
 $a = -9,0 \pm 0,8 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$   
 $b = 10^{-3} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$

La mobilité moléculaire est un facteur déterminant du processus de diffusion car, d'une part, plus les molécules de solvant seront petites, plus l'énergie d'activation sera faible, et d'autre part, les changements d'état (de vitreux à caoutchoutique ou cristallisé à fondu) font augmenter la diffusivité de manière brutale [201].

En admettant les hypothèses suivantes :

- la diffusion s'opère dans un support homogène délimité par 2 plans parallèles d'axe  $x$ ,
- les plans ont pour abscisses 0 et  $e$  suivant  $x$ ,
- la diffusion s'effectue suivant  $x$ ,
- à l'instant initial, la concentration  $c_0$  du support est homogène,
- la concentration à l'interface  $c_1$  est constante au cours de la diffusion.

Alors la solution de l'équation différentielle précédente est déterminée par l'expression de la concentration  $c(x, t)$  dans l'espace au cours du temps  $t$  ci-dessous [51] :

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{e^2}\right) \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{e}\right) \quad (2.11)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion et  $c_1$  la concentration à l'équilibre

La quantité totale de substance diffusée dans l'échantillon est alors régie par la relation suivante :

- $M_t$  est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'instant  $t$
- $M_{\infty}$  est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'équilibre

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{e^2}\right) \quad (2.12)$$

### 2.3.2.2 Mécanisme de Langmuir

Dans une grande partie des cas, le solvant est amené à interagir avec la matrice en créant différents types d'interactions (faibles ou fortes). Dans l'optique de prendre en compte ces phénomènes, Carter et Kibler proposent un modèle analytique basé sur la théorie de Langmuir [43]. Ce modèle fait l'hypothèse que les molécules diffusant dans le polymère peuvent être de deux natures : soit elles ne sont pas soumises à des interactions, auquel cas elles sont dites "libres", soit elles interagissent d'une manière ou d'une autre avec le polymère et sont dites "liées". Bien que l'application de ce modèle purement théorique s'avère bien souvent satisfaisante, la signification physique de ces deux types d'entités n'est pas clairement établie, car la distinction entre molécules "liées" et "libres" n'est qu'une définition cinétique et n'est pas nécessairement assimilable à l'énergie d'une liaison [165] [190]. C'est de cette explication que provient la détermination essentiellement empirique du type de cinétique. Cependant la présence d'une fraction de molécules "liées" est généralement due à la création de liaisons fortes avec le polymère (i.e. liaisons covalentes comme dans le cas de réactions d'hydrolyse [192]) ou bien à la présence de microporosités [165].

La cinétique de ces deux types de molécules est gouvernée par les équations différentielles suivantes qui s'appliquent à un élément de volume :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \quad (2.14)$$

où  $n$  nombre de molécules libres  
 $N$  nombre de molécules liées  
 $\gamma$  fraction de molécules libres (à  $t$ ) piégées (à  $t + dt$ )  
 $\beta$  fraction de molécules piégées (à  $t$ ) libérées (à  $t + dt$ )

Les trois paramètres  $D$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  peuvent être déterminés à partir des courbes de sorption.

Les courbes de sorption s'apparentent, quant à elles, à une diffusion de Fick dans les premiers instants, puis ensuite l'allure varie en fonction de la cinétique de chaque type de molécules. Dans le cas de couches minces où la diffusion est beaucoup plus rapide que l'hydrolyse, les deux phénomènes peuvent clairement être découplés (cf. FIG. 2.8). Un premier palier de prise de masse met en évidence la saturation du matériau par diffusion puis un deuxième palier plus élevé révèle la quantité de solvant ayant interagi avec le polymère. Cependant dans une grande partie des cas, l'épaisseur de l'échantillon est plus importante. La diffusion s'éternise et devient plus lente que la cinétique d'interaction : le palier intermédiaire n'est plus observé.

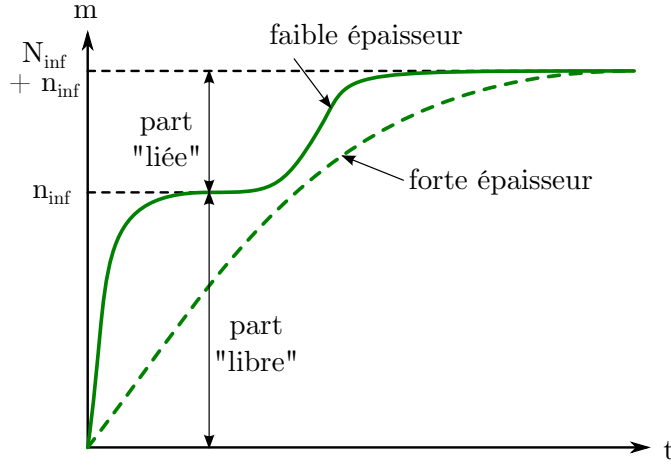


FIGURE 2.8 – Courbes d'absorption correspondant à une diffusion de Langmuir [67]

En supposant les mêmes hypothèses que pour la résolution analytique du modèle de Fick, la concentration est définie par la relation suivante :

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin \frac{(2n+1)\pi x}{e}}{(2n+1)(r_n^+ - r_n^-)} \left[ r_n^+ \left( 1 - \frac{r_n^-}{\beta + \gamma} \right) e^{-r_n^- t} - r_n^- \left( 1 - \frac{r_n^+}{\beta + \gamma} \right) e^{-r_n^+ t} \right] \quad (2.15)$$

Avec

$$2.r_n^{\pm} = \beta + \gamma + (2n+1)^2 \pi^2 \frac{D}{e^2} \pm \sqrt{\left[ \beta + \gamma + (2n+1)^2 \pi^2 \frac{D}{e^2} \right]^2 - 4\beta(2n+1)^2 \pi^2 \frac{D}{e^2}} \quad (2.16)$$

Quant à la quantité totale de substance diffusée au cours du temps, elle est définie par

la relation suivante :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 (r_n^+ - r_n^-)} \left[ r_n^+ \left( 1 - \frac{r_n^-}{\beta + \gamma} \right) e^{-r_n^- t} - r_n^- \left( 1 - \frac{r_n^+}{\beta + \gamma} \right) e^{-r_n^+ t} \right] \quad (2.17)$$

### 2.3.2.3 Diffusion avec changement d'état

Lorsque la concentration à l'équilibre devient trop importante, le modèle de Fick ne peut plus être appliqué. En effet, dans ce cas, le matériau passe d'un état vitreux à un état caoutchoutique (cf. CHAP. 2.3.3 p. 32). Au-delà d'une certaine concentration, l'effet plastifiant du solvant ne peut plus être négligé car il augmente sensiblement la diffusivité [67]. Le mode de remplissage correspond au cas (c) de la figure 2.7.

Du fait de ce changement de phase du matériau, la cinétique de diffusion n'est pas la même suivant que l'on se trouve en deçà (caoutchoutique) ou au-delà (vitreux) du front de diffusion. Ces deux modes de diffusion sont appelés "cas I" pour la diffusion de Fick (zone vitreuse) et "cas II" pour la diffusion avec changement d'état.

À mesure que la concentration en solvant augmente, la diffusivité évolue :

- tout d'abord elle obéit au modèle de Fick mais demeure indépendante de la concentration (cas I),
- le coefficient de diffusion se met à évoluer en fonction de la concentration mais suit toujours la loi de Fick (cas I),
- les cinétiques de diffusion et de relaxation du polymère sont du même ordre de grandeur et la diffusivité dépend du temps,
- la relaxation du polymère régit la diffusion du solvant au sein du matériau (cas II).

### 2.3.2.4 Diffusion avec endommagement

L'apparition de contraintes dues à la pénétration du solvant peut conduire à l'endommagement de la matrice polymère tel que la décohésion fibre/matrice, la fissuration, la microcavitation... Ces dégradations vont naturellement influencer de manière notable la diffusivité qui sera gouvernée par la combinaison d'un modèle de Fick (dans le plus simple des cas) et d'un mécanisme de transport en milieu poreux [67].

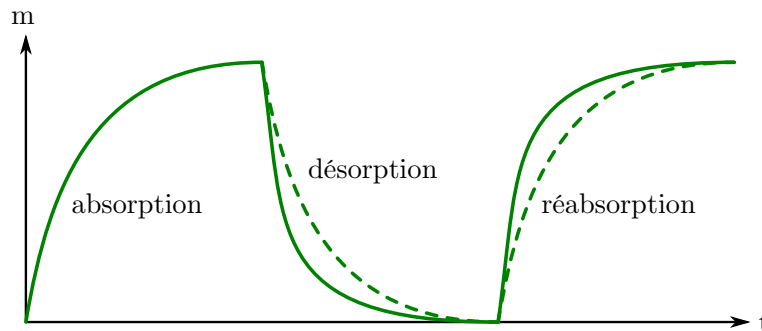


FIGURE 2.9 – Diffusion avec endommagement, mise en évidence par des cycles de sorption [67] ; les cinétiques sans endommagement sont représentées en pointillés

Afin de mettre en évidence ce type d'endommagement, il est possible d'effectuer des cycles d'absorption-désorption (cf. FIG. 2.9). Ce mécanisme de diffusion sera révélé par une désorption et une réabsorption plus rapide que l'absorption initiale, chaque dégradation favorisant davantage la pénétration du solvant.

### 2.3.2.5 Influence des contraintes

Dans le cas où l'on applique des contraintes sur le matériau, celui-ci n'est plus libre et la cinétique de diffusion peut se trouver modifiée. Ces contraintes peuvent être de deux natures : externes et internes. Dans ce second cas, elles peuvent être induites par l'état métastable du matériau inhérent à sa mise en œuvre, ou bien par la diffusion créant des gradients de concentration, ou encore dans le cas de fibres ou de charges, par des gonflements différentiels à l'interface.

Pour ce qui est de la diffusivité, Doolittle fut le premier à proposer une expression permettant d'évaluer le coefficient de diffusion d'un polymère soumis à un champ de contraintes hydrostatiques, toujours en se basant sur la théorie du volume libre [58] :

$$\ln \frac{D_\sigma}{D_0} = a \left( \frac{1}{v_{f0}} - \frac{1}{v_{f\sigma}} \right) \quad (2.18)$$

$D_0$  coefficient de diffusion sans contrainte  
 $D_\sigma$  coefficient de diffusion sous contraintes  
 $v_{f0}$  fraction de volume libre non contraint  
 $v_{f\sigma}$  fraction de volume libre contraint

Lorsque le matériau est soumis à un effort de traction, par exemple, le volume libre va augmenter entraînant également une augmentation de la diffusivité. À l'inverse, s'il est soumis en compression, la diffusion sera ralentie.

En ce qui concerne la solubilité, Neumann et Marom [147] étudient l'effet des contraintes sur la concentration en eau à saturation en s'inspirant des travaux de Doolittle [58]. Supposant un comportement élastique linéaire, ils se basent sur la théorie du volume libre pour exprimer la concentration à saturation sans contrainte puis sous contraintes :

$$c_{\infty 0} = v_{f0} \frac{\rho_e}{\rho_p} \quad (2.19)$$

$$c_{\infty \sigma} = v_{f\sigma} \frac{\rho_e}{\rho_p} = \left( v_{f0} + \frac{\Delta V}{V_0} \right) \frac{\rho_e}{\rho_p} \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\sigma}{E} (1 - 2\nu) \quad (2.20)$$

$c_{\infty 0}$  concentration à saturation sans contrainte  
 $c_{\infty \sigma}$  concentration à saturation sous contraintes  
 $\rho_e$  masse volumique de l'eau  
 $\rho_p$  masse volumique du polymère  
 $\frac{\Delta V}{V_0}$  déformation volumique  
 $E$  module d'Young du polymère  
 $\nu$  coefficient de Poisson du polymère



### 2.3.3 Plastification

L'ensemble des phénomènes contrôlés par le vieillissement en milieu réactif dépend de ces cinétiques de diffusion. Les conséquences peuvent être nombreuses sur le polymère. Parmi celles-ci, la plastification est une répercussion directe de l'absorption par le polymère. Les molécules du solvant se fixent sur les groupes hydrophiles des chaînes macromoléculaires et conduisent à une augmentation de la mobilité moléculaire. Ce phénomène se traduit par un comportement plus ductile du matériau et une diminution de la température de transition vitreuse [201].

Le solvant et le polymère peuvent être tous deux caractérisés par une température de transition vitreuse : respectivement  $T_g^s$  et  $T_g^p$ . Le mélange des deux constituants possède une transition vitreuse différente et respecte la relation suivante :

$$T_g^s \leq T_g \leq T_g^p \quad (2.21)$$

Par exemple, l'abaissement de la température de transition vitreuse du polymère par adjonction d'un solvant est exploité industriellement dans le cas du PVC plastifié.

L'une des approches physiques de ce phénomène de plastification est basée sur la théorie du volume libre. Les principales hypothèses en sont que :

- à  $T_g$  la fraction de volume libre du mélange est une constante,
- pour  $T > T_g$  cette fraction est la somme des volumes libres des deux composants.

En se basant sur ces hypothèses, l'évolution de la température de transition vitreuse peut être relativement bien modélisée à l'aide de la formule ci-dessous :

$$T_g = \frac{\alpha_p(1-v)T_g^p + \alpha_s v T_g^s}{\alpha_p(1-v) + \alpha_s v} \quad (2.22)$$

- $v$  fraction volumique de solvant dans le mélange
- $\alpha_p$  et  $\alpha_s$  coefficients de dilatation du volume libre respectivement du polymère et du solvant  
avec  $\alpha = \alpha_l - \alpha_g$
- $\alpha_l$  et  $\alpha_g$  coefficients de dilatation volumique respectivement à l'état caoutchoutique et vitreux

En supposant la règle empirique de Simha et Boyer [181] qui fait l'hypothèse que  $\alpha_s T_g^s = \alpha_p T_g^p$ , la relation peut être simplifiée :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1-v}{T_g^p} + \frac{v}{T_g^s} \quad (2.23)$$

Cette relation fournit généralement une bonne corrélation avec les données expérimentales pour des valeurs de fraction volumique de solvant dans le mélange ( $v$ ) qui ne sont pas trop importantes.

La température  $T^s$  du solvant est un facteur prédominant dans la diffusion de celui-ci dans le polymère et possède donc une importance notable sur sa fraction volumique. En supposant que le matériau est déjà à la même température que le solvant, quatre cas de figure différents se distinguent lorsqu'il est mis en présence de ce dernier [67] :

1.  $T^s + 100K < T_g < T_g^p$

Le polymère vitreux reste dans son état malgré une légère diminution de ses propriétés mécaniques.

$$2. T^s < T_g < T^s + 100K < T_g^p$$

Le polymère initialement vitreux reste également vitreux mais la diminution de la contrainte au seuil de plasticité est bien plus marquée.

$$3. T_g < T^s < T_g^p$$

Cette fois-ci, le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Les répercussions sur le comportement du polymère sont donc très importantes.

$$4. T_g^p < T^s$$

Le polymère est déjà à l'état caoutchoutique et la diffusion du solvant fait chuter la  $T_g$  sans perturber de manière importante le comportement du matériau.

Dans l'objectif de déterminer le comportement mécanique et en particulier l'évolution du comportement visco-élastique, il serait intéressant d'évaluer le module d'Young et l'amortissement en fonction du temps et de la température. Malheureusement, il n'existe pas de loi explicite permettant de prédire précisément l'évolution de ces paramètres et c'est expérimentalement que leur comportement peut être déterminé localement en fonction de la concentration en solvant et de la température.

Il peut être très vite contraignant et fastidieux d'étudier parallèlement l'influence de ces deux variables (concentration et température) localement et de manière indépendante. C'est pourquoi Léger [122] propose une approche originale en supposant que l'effet des deux variables est sensiblement le même sur le module que celui de l'écart entre la température d'essai et celui de la transition vitreuse. Cela signifie que si la température d'essai  $T$  est élevée alors l'effet est identique à une augmentation de la teneur en solvant, qui a pour conséquence directe de diminuer la température de transition vitreuse  $T_g$ . Dans les deux cas, une diminution de l'écart  $T_g - T$  est obtenue.

De manière pratique, cela permet d'éviter l'étude de l'influence de la teneur en eau sur le module qui s'avèrerait délicate du fait de la difficulté (voire l'impossibilité) d'obtenir des échantillons dont les différentes concentrations soient homogènes sur la section à caractériser mécaniquement. La proposition est donc de déterminer le module d'Young à différentes températures sur des échantillons secs. On suppose dans ce cas que la température est homogène au sein de l'échantillon et donc que le module est localement identique en tout point de la section. Parallèlement, des mesures de  $T_g$  sont réalisées sur des échantillons de très petite taille (dont la diffusion est très rapide devant la dissolution et permettant donc d'effectuer l'hypothèse d'une concentration homogène) avec différents taux de saturation. On obtient ainsi une évaluation locale de  $T_g$  au sein de l'échantillon à partir de la concentration locale en solvant préalablement déterminée à l'aide des cinétiques de sorption et d'un modèle éléments finis. Ce gradient de  $T_g$  est comparé à l'évaluation du module en fonction de  $T$  et donc de  $T_g - T$ , ce qui permet d'obtenir le gradient du module. Cependant une légère différence est observée entre la valeur moyenne de la section de l'échantillon et celle déterminée expérimentalement. Elle est attribuée à la simple présence physique du solvant (sans interaction avec le polymère).

## 2.3.4 Gonflement

### 2.3.4.1 Principe

Le gonflement des composites et des polymères de manière générale est consécutif à l'absorption du solvant et donc à une prise de masse. C'est cette prise de masse qui est directement liée à la variation de volume.

Lors de la diffusion, les molécules de solvant vont progressivement s'insérer entre les chaînes du polymère et ainsi remplir le volume libre. Ce remplissage va progressivement écarter les chaînes provoquant, à l'échelle macroscopique, un gonflement de l'ensemble. Son volume augmente du fait de l'addition de celui du polymère et du solvant.

Si le polymère se maintient à l'état vitreux après diffusion, le volume global est déterminé par l'addition du volume du polymère, de celui du solvant et de la variation de volume liée à l'interaction polymère/solvant (peut être positive ou négative). Ce cas est assez difficile à appréhender en raison du déséquilibre thermodynamique que l'état vitreux impose au polymère et qui est vraisemblablement accentué par l'absorption du solvant. Quoi qu'il en soit, c'est l'interaction polymère/solvant qui va gouverner le comportement.

Dans le cas où le polymère devient caoutchoutique, le gonflement est dû à l'étirement des chaînes. Celles-ci agissent comme des ressorts dont l'équilibre dépend de la force d'expansion induite par l'absorption de solvant, et de la force de rappel entropique qui tend à les ramener sous forme de pelotes statistiques. Outre l'interaction polymère/solvant, le gonflement va principalement dépendre de la longueur de chaîne entre les nœuds (dans le cas d'un polymère réticulé) et donc diminuera avec le degré de polymérisation du polymère.

### 2.3.4.2 Mécanisme

La structure sous forme de chaînes des polymères implique la présence d'une faible fraction du volume total qui est vide. Ce "volume libre" se présente sous la forme de petites cavités entre les mailles du réseau et dépend de l'état thermodynamique de ce dernier. Les molécules de solvant vont venir se loger et remplir ces interstices en fonction de leur taille. Il est fréquemment observé que le début d'absorption entraîne un très faible gonflement (cf. FIG. 2.10) [5]. Ce phénomène est assimilé au remplissage du volume libre correspondant à une prise de masse sans variation de volume. Par la suite, divers phénomènes (liaisons hydrogène, plastification...) vont entraîner l'écartement des chaînes et ainsi augmenter le volume total du polymère.

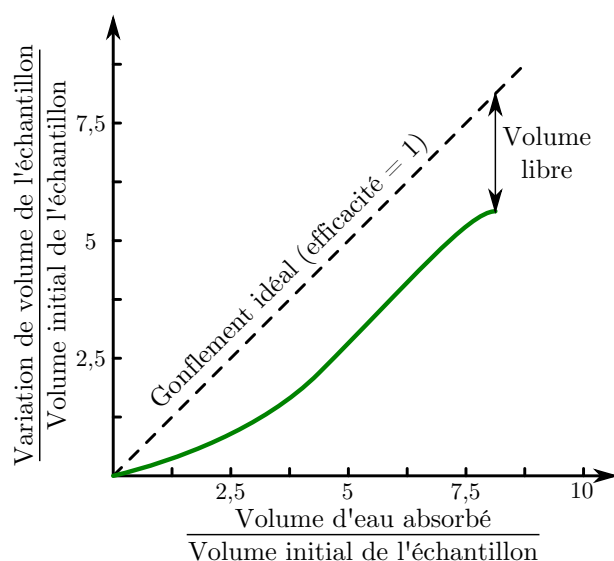


FIGURE 2.10 – Exemple de cinétique de gonflement avec seuil : l'eau remplit d'abord le volume libre puis la vitesse de gonflement s'approche de celle du volume absorbé [5]

Le gonflement réel est donc toujours inférieur au gonflement hypothétique, ce qui signifie que l'augmentation totale de volume de l'échantillon est plus faible que l'ensemble du volume de solvant absorbé au cours du vieillissement (cf. FIG. 2.10). Cependant après remplissage du volume libre, le volume absorbé par unité de temps va engendrer sensiblement la même augmentation de volume pour l'échantillon [220].

La cinétique de gonflement dépend donc fortement du volume libre impliquant, pour les modèles numériques, l'utilisation de lois empiriques pour modéliser ce phénomène. Cependant sa modélisation est de plus en plus réalisée par éléments finis en utilisant l'analogie avec la dilatation thermique. Au lieu de se baser sur la variation de potentiel thermique  $\Delta T$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ , on s'appuie sur la variation de concentration en solvant à l'échelle locale  $\Delta c$  et sur un coefficient de dilatation hygroscopique  $\eta$  afin de déterminer la déformation locale du matériau.

Déformation thermique :  $\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T$

Déformation hygroscopique :  $\varepsilon = \eta \cdot \Delta c$

Dans ce cas, l'hypothèse est que la déformation est proportionnelle à la variation de concentration.

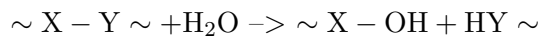
### 2.3.5 Hydrolyse

#### 2.3.5.1 Principe

Outre les mécanismes physiques précédemment cités, la présence d'un milieu réactif va entraîner des interactions d'ordre chimique avec le polymère. En milieu aqueux, le processus prépondérant est l'hydrolyse. Il s'agit d'une réaction chimique affectant essentiellement les polymères issus de polymérisations par étapes durant laquelle ceux-ci vont réagir avec les molécules d'eau, la plupart du temps par coupures de chaînes. Selon la nature du polymère, ce phénomène est plus ou moins catalysé par la présence de bases et d'acides et est naturellement contrôlé par la diffusion de l'eau [127].

#### 2.3.5.2 Mécanisme

Le phénomène se traduit par la réaction d'une molécule d'eau avec la chaîne carbonée du polymère et peut être schématisé de la manière suivante :



Il induit donc une coupure de chaîne et la liaison d'un ion hydrogène à l'une des extrémités nouvellement formée et celle d'un ion hydroxyde à l'autre.

Les espèces les plus sujettes à l'hydrolyse sont les groupes esters, les groupes amides ainsi que les groupes époxydes [202]. Bien que le processus soit généralement assez lent à température ambiante, la vitesse de réaction dépend fortement de la température et devient extrêmement rapide aux températures de mise en œuvre. C'est pour cette raison que la teneur en eau du polymère doit être la plus faible possible avant mise en œuvre afin d'éviter de le dégrader. L'hydrolyse est un mécanisme de coupure de chaînes et entraîne donc une diminution de la masse moléculaire [214].

### 2.3.5.3 Conséquences

Les conséquences de l'hydrolyse sont majoritairement les mêmes que celles engendrées par les mécanismes de coupures aléatoires des chaînes [202]. Il est ainsi possible de se reporter au chapitre 2.2.2 (p. 20) afin d'appréhender l'incidence de ce type d'endommagement sur les propriétés mécaniques.

## 2.3.6 Fissuration sous contrainte (interaction mécano-physique)

### 2.3.6.1 Principe

L'influence de sollicitations mécaniques peut engendrer l'apparition d'autres phénomènes que ceux cités précédemment. Par exemple, la fissuration sous contrainte, également nommée "Environmental Stress Cracking" (ESC), est un phénomène qui se produit sur les plastiques exposés à température ambiante à l'action prolongée de contraintes (internes ou externes) combinée à la présence d'un environnement chimique. Il se manifeste par l'apparition de fissures en surface du polymère qui peuvent mener à la rupture du matériau. Il est important de comprendre qu'il s'agit d'un effet combiné et, qu'en l'absence de contraintes ou bien de l'environnement réactif, ce phénomène ne peut se produire [64].

Bien que ce phénomène résulte de l'interaction de l'environnement avec le polymère, il ne s'agit pas d'une réaction chimique entre ces deux entités. L'environnement ne cause aucune dégradation chimique mais engendre la formation de fissures. Ces endommagements macroscopiques sont caractérisés par une rupture lente et fragile du polymère par des substances organiques. Le processus se déroule en deux étapes successives : tout d'abord la déformation plastique se met en place puis l'agent dégradant pénètre les microfissures ainsi créées à partir desquelles la rupture sera initiée. À noter que ce phénomène se produit pour des contraintes bien en dessous du seuil d'écoulement [126].

La fissuration sous contrainte peut se produire, en principe, sur tous les polymères thermoplastiques mais les polymères amorphes sont très souvent sujets à ce vieillissement du fait de leur structure qui facilite la perméation du fluide au sein du polymère [218]. Cette infiltration s'accroît lorsque le polymère est proche de sa température de transition vitreuse car son volume libre augmente de manière importante. Le solvant se dissout dans le plastique et amorce la formation de craquelures puis de fissures et la plastification du polymère. La conséquence de ces endommagements est une rupture fragile du matériau.

Dans le cas des polymères semi-cristallins, les phases cristallines sont reliées entre elles par des macromolécules appelées molécules-lien constituant des zones amorphes inter-cristallines [151]. Elles jouent un rôle essentiel dans les propriétés mécaniques par leur aptitude à transmettre les efforts [39]. L'agent de fissuration diminue justement les forces cohésives de ces liaisons facilitant l'écartement des cristallites les unes des autres. C'est pour cette raison que la fissuration se produit à des contraintes inférieures à la valeur critique du matériau. L'amorçage des fissures se met en place, favorisé par la charge appliquée. La rupture par ESC se caractérise par la présence de fissures macroscopiques mais aussi de celle d'une structure de craquelures microscopiques située de part et d'autre des fissures.

La fissuration sous contrainte entre en œuvre uniquement si une contrainte est appliquée au polymère. Cependant, celle-ci peut aussi bien être appliquée au matériau (externe) qu'être intrinsèque à celui-ci (interne). Ces contraintes internes peuvent apparaître durant la mise en œuvre lorsque la matière peut être précontrainte ou alors le refroidissement peut induire une réorganisation non homogène du polymère.

En principe, tous les liquides qui sont rapidement absorbés par le polymère dans de simples conditions d'immersion sont susceptibles d'être des agents de fissuration importants. De simples tests de compatibilité chimique sont donc de bons indicateurs de la réactivité du solvant vis-à-vis du polymère. Les solvants les plus réactifs possèdent en général de faibles liaisons hydrogène [133]. Outre l'influence de la température sur le polymère, celle sur le solvant n'est pas négligeable pour autant : la plupart d'entre eux sont plus agressifs à proximité de leur point d'ébullition. À l'inverse, si leur masse molaire est importante, elle tend à diminuer leur réactivité car elle entraîne une viscosité importante et une température d'ébullition plus élevée.

La capacité du solvant à amorcer le phénomène de fissuration est essentiellement déterminée par sa capacité à s'infiltrer dans les fissurations, car, une fois au sein de la structure fibrillaire, le solvant est capable de plastifier le polymère et de permettre aux fissures de se propager. Ce "degré d'absorption" dépend des paramètres de solubilité des deux entités. Ils sont révélateurs des attractions cohésives totales (dispersive, polaire et hydrogène) entre les molécules [85]. Si les paramètres du polymère et du solvant sont du même ordre de grandeur alors la diffusion et donc l'ESC seront susceptibles de se produire.

### 2.3.6.2 Mécanisme

Suivant les conditions environnementales et le niveau de contraintes appliqués à un matériau, sa rupture peut être ductile ou fragile. Ce comportement est expliqué par la déformation de la structure moléculaire des polymères semi-cristallins. En effet la rupture est essentiellement gouvernée par le comportement des phases inter-cristallines [34]. Quel que soit le niveau de contraintes, les cristallites vont d'abord s'écarter en étirant les molécules-lien situées dans les zones intercristallines.

Si le champ de contrainte est suffisamment important et la déformation suffisamment rapide, les cristallites vont se fragmenter formant un réseau de cristallites plus petites reliées par les molécules-lien (cf. FIG. 2.11). La mosaïque ainsi obtenue est directement intégrée à une nouvelle morphologie fibrillaire alternant blocs cristallins et chaînes moléculaires parallèles [125]. Chaque "fibre" va rompre une à une caractérisant une rupture ductile du matériau.

À l'inverse, dans le cas d'une fissuration sous contrainte, la rupture fragile se manifestera pour de faibles champs de contraintes et sur de longues périodes. Le niveau de contrainte nécessaire pour fragmenter les cristallites n'est plus atteint et la morphologie du polymère va rester identique tout au long de la sollicitation mettant à contribution essentiellement les zones inter-cristallines (cf. FIG. 2.12). À terme, les molécules-lien finissent par rompre brutalement mettant en évidence une rupture fragile.

### 2.3.6.3 Paramètres

Ce modèle suggère également que le comportement des polymères semi-cristallins dépend de nombreux facteurs propres au matériau tels que la morphologie, l'orientation moléculaire, le degré de cristallinité et la masse molaire. Ce dernier impliquant une longueur de chaîne accrue, le nombre de molécules-lien sera plus important et améliorera par conséquent la résistance à la fissuration [39]. Bien que la masse molaire ait un impact important sur l'écoulement et la rupture, son influence dépend beaucoup de la température d'essai et de sa cristallinité. Par exemple, dans une certaine plage de température où la rupture est ductile, le seuil d'écoulement augmente avec le degré de cristallinité [124].

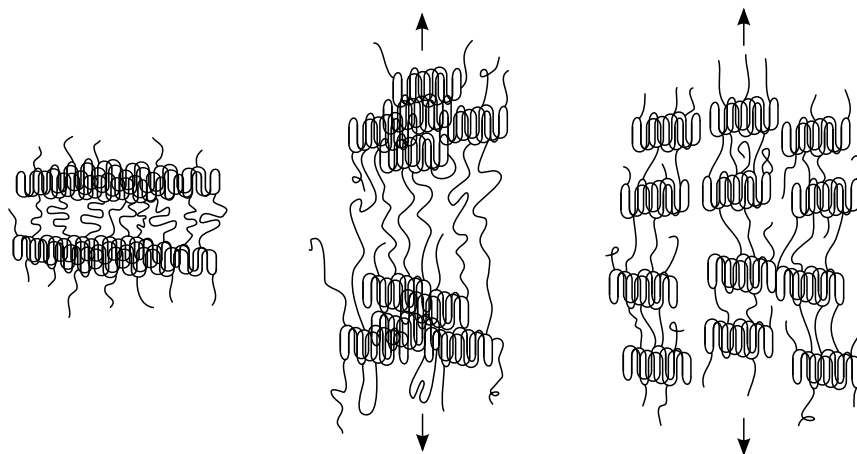


FIGURE 2.11 – Représentation morphologique d'une rupture ductile d'un polymère semi-cristallin [125]

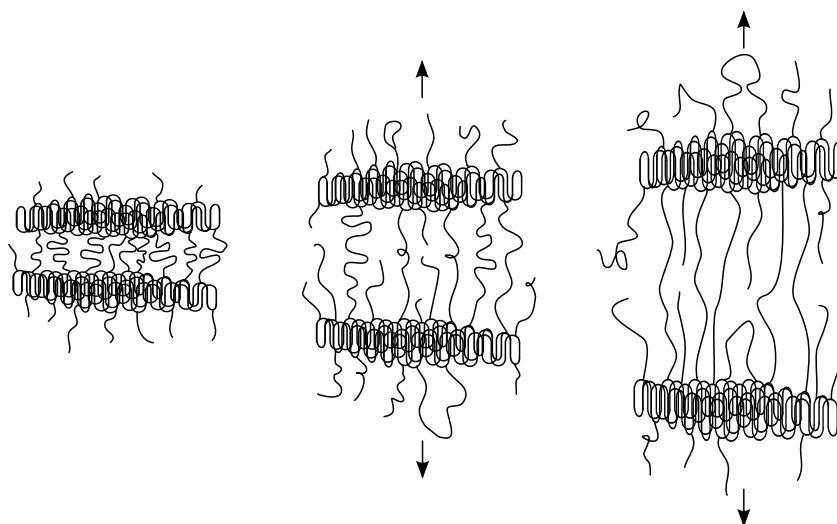


FIGURE 2.12 – Représentation morphologique d'une rupture fragile d'un polymère semi-cristallin [125]

Alors que pour des températures différentes où la rupture est fragile, la résistance à la fissuration diminue avec le degré de cristallinité. De manière générale, le passé thermique du matériau, et donc ses conditions de mise en œuvre, sont décisifs puisqu'ils déterminent une grande partie de ses paramètres intrinsèques.

Les facteurs extérieurs, comme la concentration de l'agent de fissuration, sa température, son temps d'exposition et surtout la déformation imposée au matériau, sont des paramètres également très importants vis-à-vis de son comportement [207]. Le passage d'une rupture ductile à fragile est accéléré par des chargements cycliques, des contraintes de dilatation et des concentrations de contrainte [218]. Ces dernières peuvent être dues à des entailles, des zones de vide ou des inclusions. Ces concentrations de contrainte vont accélérer la formation de fissures alors qu'un champ uniforme aura tendance à la retarder.

#### 2.3.6.4 Méthodes

Cinq méthodes normées existent permettant de mettre en évidence ce phénomène de fissuration sous contrainte (ISO 22088) :

- Méthode de l'éprouvette courbée (Partie 2).
- Méthode par enfoncement de billes ou de goupilles (Partie 3).
- Méthode en traction à contrainte constante (Partie 1).
- Méthode en traction à déformation constante (Partie 5).
- Méthode en traction à vitesse de déformation constante (Partie 6).

Les deux dernières ont été mises en place récemment par l'Organisation Internationale de Normalisation (2006).

Les trois (dernières) méthodes qui paraissent potentiellement intéressantes pour cette étude s'apparentent à première vue respectivement à des essais de fluage, de relaxation et de traction monotone au sein du milieu réactif.

La méthode sous contrainte de traction constante permet, comme son nom l'indique, d'appliquer une charge constante et d'éviter ainsi le problème de relaxation de contraintes comme dans le cas des méthodes de déformation constante. La charge est appliquée de manière à ne pas dépasser la contrainte de traction au seuil d'écoulement et suivant la méthode utilisée le temps à rupture ou bien l'évaluation de la contrainte menant à rupture au bout de 100 heures sont déterminés.

La méthode de déformation en traction constante a pour but de suivre l'évolution de la contrainte en réponse à l'application d'une déformation constante. L'essai est répété en diminuant à chaque fois la déformation imposée jusqu'à ce que les courbes de relaxation se superposent. La contrainte maximale qui peut être appliquée sans altérer la courbe est définie comme contrainte critique. Elle est comparée avec celle obtenue dans l'air pour déterminer la résistance à la fissuration sous contrainte.

La dernière méthode, à savoir celle impliquant une vitesse de déformation constante, vise à évaluer l'évolution de la contrainte de l'échantillon lorsqu'il est soumis à ce qui s'apparente un essai de traction, mais à vitesse très faible et dans le milieu réactif. Les courbes contrainte-déformation obtenues dans l'air et dans le milieu sont superposées et permettent d'observer l'amorçage des fissurations. L'avantage de cette technique est qu'elle est relativement rapide, automatisée et requiert peu d'échantillons [134].



## 2.4 Vieillessement mécanique

Les matériaux sont pour la plupart soumis à des sollicitations mécaniques au cours de leur vie. Afin de rendre compte de ces efforts qui mènent d'une manière ou d'une autre à un endommagement du matériau, différents essais d'évaluation du comportement mécanique à long terme ont été mis en place. Leur objectif est de simuler les endommagements se produisant au cours de la durée de vie du matériau. Dans cette optique, ils peuvent être de différentes natures afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation. Les plus courants sont le fluage, la relaxation et la fatigue. On parle ici d'évaluation du comportement mécanique à long terme dont les essais peuvent être à l'origine ou contribuer à l'endommagement du matériau. Cela implique qu'ils ne sont pas dommageables pour le matériau pour de courtes durées mais qu'ils peuvent le devenir à long terme.

### 2.4.1 Fluage

#### 2.4.1.1 Principe

Le fluage correspond à la déformation induite par le maintien d'une contrainte et à température constante d'un matériau. La nature de cette déformation est visco-élastique et la réponse du matériau va donc varier en fonction du temps (cf. FIG. 2.13).

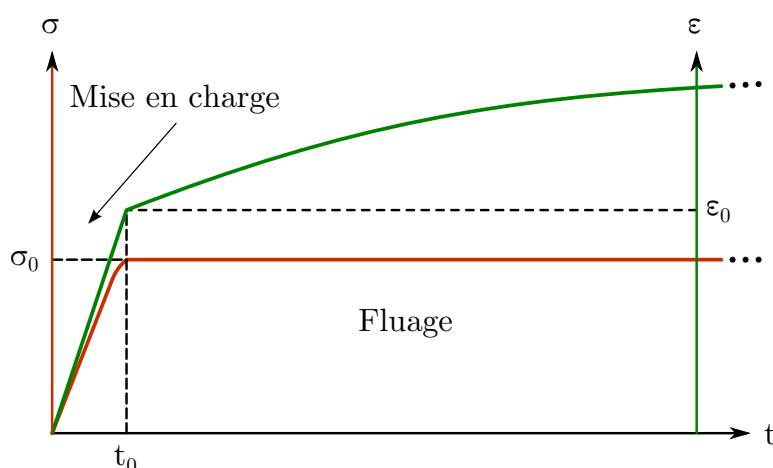


FIGURE 2.13 – Courbes d'un essai de fluage

Ce comportement se manifeste pour des contraintes inférieures au seuil d'écoulement et pour de longues durées. Selon les conditions d'exposition, le fluage peut mener à la rupture mais peut dans certains cas permettre le relâchement de contraintes internes [176].

Son comportement va fortement dépendre de la température et d'autant plus dans le cas des polymères. En principe, tous les matériaux fluent lorsqu'ils approchent leur point de fusion. Cependant, dans le cas des polymères, ceux-ci sont en grande majorité sensibles au fluage à température ambiante. La température absolue  $T_a$  n'étant généralement pas représentative pour comparer les résultats, il est plus pratique d'utiliser le terme de température homologue  $T_h$  :

$$T_h = \frac{T_a}{T_m} \quad (2.24)$$

où  $T_m$  est la température de fusion en K.

Typiquement le fluage devient significatif pour des températures homologues supérieures à 0,4 dans le cas des métaux et 0,5 dans le cas des céramiques. Pour ce qui est des polymères, on utilise préférentiellement la température de transition vitreuse en lieu et place de la température de fusion.

Un processus amorcé thermiquement montre une dépendance en fonction de la température qui peut être décrite par une loi de type Arrhenius [6]. Lorsqu'un flux visqueux se met en place au sein du polymère, le réseau macromoléculaire se rompt et se reforme localement. L'énergie nécessaire pour de telles modifications est disponible au-dessus de la température de transition vitreuse, mais, en dessous, celle-ci n'est plus suffisante et ces réorganisations sont anecdotiques. Dans le domaine visco-élastique, le temps et la température entraînent des effets analogues sur les polymères.

### 2.4.1.2 Exploitation

Les résultats de fluage sont en général présentés sur un graphe déformation-temps ou bien vitesse de déformation-temps. Dans une majeure partie des cas, la courbe présente trois stades (cf. FIG. 2.14) [107] :

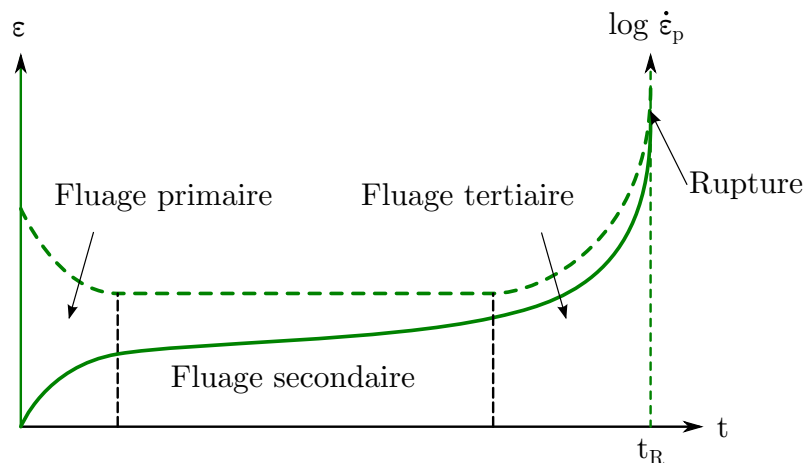


FIGURE 2.14 – Les différents stades de fluage [176]

1. fluage primaire (ou transitoire) : la déformation augmente rapidement mais sa vitesse diminue en raison de l'augmentation de la résistance au fluage du matériau.
2. fluage secondaire (ou stationnaire) : la déformation augmente lentement mais sa vitesse reste constante.
3. fluage tertiaire : la déformation tout comme sa vitesse augmentent fortement. Une striction du matériau peut apparaître avant sa rupture.

De manière générale, une augmentation de la contrainte ou de la température accélérera la vitesse de fluage. De même, la durée des fluages primaire et tertiaire augmentera au détriment de celle du fluage secondaire.

Cependant, pour des températures suffisamment faibles, ce mode de fluage en trois étapes ne s'opère plus. Seul le stade primaire (ou transitoire) est observé, la vitesse s'annulant rapidement après le début de l'essai. On parle alors de fluage logarithmique en raison de l'allure de la courbe de déformation.

La morphologie des polymères possède également une influence sur leur comportement au fluage. Par exemple, l'augmentation de leur masse moléculaire aura tendance à favoriser les liaisons secondaires entre les chaînes macromoléculaires et donc renforcer leur résistance au fluage. Il en est de même concernant les polymères aromatiques ou réticulés, pour lesquels la rigidité, respectivement de leurs cycles ou de leur réseau tridimensionnel, contribue à ce renforcement. Enfin tous ces paramètres améliorent en outre la stabilité thermique augmentant ainsi leur résistance au fluage [139].

La complaisance au fluage  $J$  est une grandeur qui est souvent évaluée dans l'objectif de pouvoir comparer les résultats. Elle est définie par le ratio de la déformation sur la contrainte de fluage :

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad (2.25)$$

Sa dépendance en fonction du temps et de la température est étudiée simultanément par superposition. En effet comme énoncé précédemment, l'influence du temps et de la température étant analogues, il devient possible d'évaluer le comportement du fluage à long terme en réalisant des essais à des températures différentes et en les superposant par décalage sur l'axe du temps. Cela peut s'avérer très pratique pour connaître l'évolution de la complaisance au fluage sur plusieurs années par exemple. Ce principe présente quelques limites puisqu'il n'est valable que dans une plage de température limitée, typiquement  $[T_g; T_g + 100\text{K}]$  où  $T_g$  est la température de transition vitreuse. Par ailleurs, il est généralement vérifié pour des polymères homogènes, isotropes et amorphes pour de faibles taux de déformation afin de rester dans la zone de comportement linéaire. La valeur du temps de décalage  $a_T$  peut être déterminée par la loi de Williams-Landel-Ferry [215] :

$$\log a_T = \frac{C_1(T_S - T)}{(C_2 + T - T_S)} \quad (2.26)$$

où  $T_S$  est la température de référence

$$\begin{array}{ll} C_1=17,5 \text{ et } C_2=52 \text{ K} & \text{si } T_S = T_g \\ C_1=8,9 \text{ et } C_2=101,6 \text{ K} & \text{si } T_S = T_g + 50 \text{ K} \end{array}$$

# Chapitre 3

## Les composites PLA/lin et leur vieillissement

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>43</b>
<b>3.2</b>	<b>Le poly(acide lactique)</b>	<b>45</b>
3.2.1	Structure	46
3.2.2	Synthèse	47
3.2.3	Propriétés	48
3.2.4	Vieillissement	49
<b>3.3</b>	<b>Le lin</b>	<b>51</b>
3.3.1	Culture	51
3.3.2	Propriétés	51
3.3.3	Vieillissement	51
<b>3.4</b>	<b>Les biocomposites PLA/lin</b>	<b>53</b>
3.4.1	Propriétés	53
3.4.2	Vieillissement	54
3.4.3	Endommagement mécanique	57

---

Ce chapitre vise à présenter les matériaux biosourcés retenus pour cette thèse. Le choix, la structure, l'obtention, les propriétés et le vieillissement du poly(acide lactique) et des fibres de lin sont justifiés à travers les paragraphes suivants.

### 3.1 Introduction

Le choix des matériaux pour cette étude a été dicté par l'objectif principal, qui est de caractériser le vieillissement de composites totalement biosourcés pouvant répondre à un besoin structurel et de surcroît relativement bon marché.

Concernant la matrice, la disponibilité, les propriétés mécaniques et le prix ont très vite motivé l'utilisation du poly(acide lactique) ou PLA. De plus, par son aspect biodégradable [101], ce polymère est particulièrement sensible au vieillissement, sans pour autant perdre rapidement l'ensemble de ses propriétés en immersion [197], donnant ainsi davantage de crédit à son utilisation en tant que matériau destiné à une pièce de structure.

En ce qui concerne la fibre, deux variétés se distinguaient pour leurs propriétés et leur culture en France : le lin et le chanvre. Pour sa rigidité légèrement supérieure et le nombre

de travaux plus importants dans la littérature traitant de son étude, le lin a finalement été choisi.

En fin de compte, le choix des matériaux s'est porté en grande partie sur leur disponibilité et leur adoption actuelle. Par ailleurs, l'intérêt de ce composite en tant que matériau structurel a déjà été maintes fois relevé [32] [150] [140].

### 3.2 Le poly(acide lactique)

Le poly(acide lactique) (PLA) est un biopolyester issu de la polymérisation de l'acide lactique. Il ne se trouve donc pas à l'état naturel, et par conséquent, n'est pas un biopolymère mais est polymérisé de manière artificielle. Son principal avantage est d'être bioassimilable ce qui lui a valu le fait d'être d'abord utilisé dans le milieu médical. Ces dernières années, l'intérêt de ce polymère s'est étendu à plusieurs secteurs d'application potentiels en raison de l'intérêt grandissant porté à l'impact environnemental en analyse de cycle de vie et en particulier à la gestion des déchets ultimes. Pour ces raisons, et grâce à sa forte disponibilité, le PLA a vu son utilisation croître notamment dans le secteur de l'emballage alimentaire.

De nombreux efforts ont été réalisés afin de réduire son impact environnemental en optimisant les processus de production, en utilisant les résidus des récoltes céréalières et en consommant des énergies renouvelables pour sa fabrication [86].

De nos jours, les études menées tentent de développer des matériaux mélangeant le PLA et d'autres polymères biodégradables comme l'amidon, le chitosane, la polycaprolactone (PCL) et l'oxyde de polyéthylène (PEO). Combinés, ils peuvent donner au nouveau matériau les propriétés recherchées à savoir une certaine rigidité, des performances biologiques, un comportement à la dégradation et une morphologie adaptée pour des utilisations dans le domaine biomédical essentiellement [128].

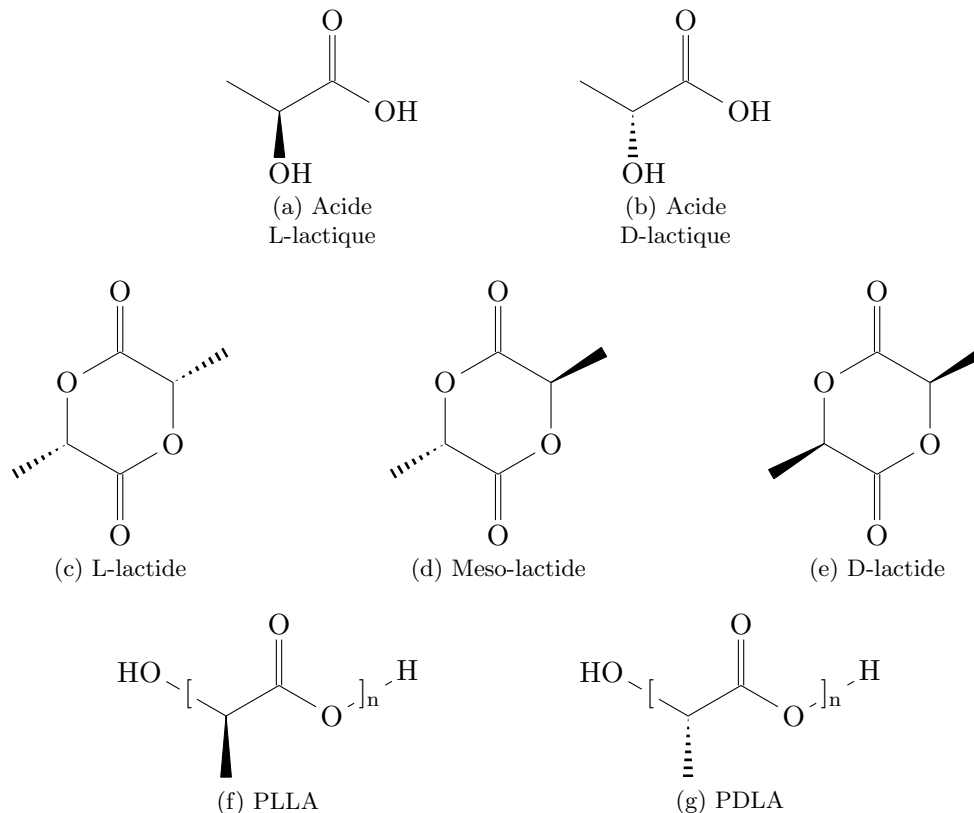


FIGURE 3.1 – Énantiomères de l'acide lactique (a) (b), du lactide (c) (d) (e) et du PLA (f) (g)

### 3.2.1 Structure

Le PLA est issu de la polymérisation de l'acide lactique. Ce dernier est un acide alpha-hydroxylé (AHA) présent naturellement. On le retrouve dans les muscles des mammifères durant la glycogénolyse (production de glucose régulant le taux de glycémie) et est impliqué dans le cycle de Krebs (processus ultime de dégradation des différents métabolites en dioxyde de carbone et eau) [12].

Les AHA sont des acides carboxyliques dont un des atomes de carbone adjacent possède un groupe hydroxyle. Dans la nature, ils sont dérivés de sucres ou de lait donc issus de la fermentation de saccharides. Les plus connus sont :

- l'acide malique (extrait de la pomme),
- l'acide lactique (extrait du lait),
- l'acide citrique (extrait du citron),
- l'acide tartrique (extrait du raisin),
- l'acide glycolique (extrait de la canne à sucre).

L'acide lactique est une molécule chirale qui existe sous deux formes énantiomères : la forme levo-lactique (L) et la forme dextro-lactique (D) qui est très rare dans la nature (cf. FIG. 3.1). Elles peuvent être différenciées sous lumière polarisée. La structure chimique et les propriétés du PLA vont fortement dépendre des proportions de ces deux stéréoisomères, donc de la manière dont l'acide lactique est produit et mis en œuvre [184].

Par exemple, une synthèse pétrochimique donnera un mélange racémique entre acide L-lactique et acide D-lactique alors que dans le cas d'une fermentation, le produit est presque exclusivement constitué d'énantiomère L- (>99,5%) [169]. Les proportions des énantiomères d'acide lactique, mais également la méthode de polymérisation, influent beaucoup sur la masse moléculaire et sur le taux de cristallinité du PLA, qui évidemment ont une importance primordiale sur les propriétés finales du PLA. La stéréorégularité du polymère arrangera les chaînes macromoléculaires de manière cristalline. À l'inverse, un produit contenant de manière non négligeable des deux unités PLLA et PDLA, sera essentiellement amorphe [77] (cf. FIG. 3.2).

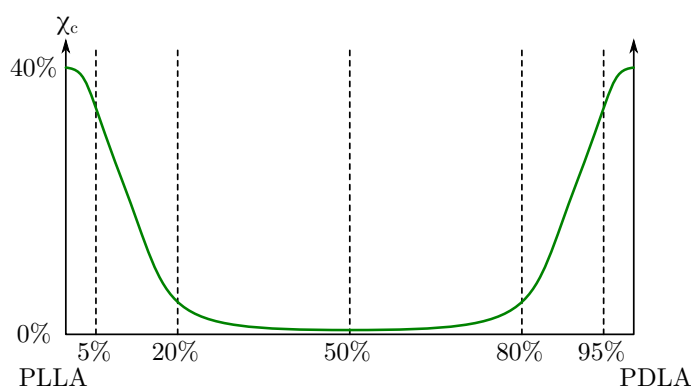


FIGURE 3.2 – Évolution du taux de cristallinité en fonction de la stéréochimie du PLA [164]

Ces rapports peuvent être contrôlés et ajustés à l'aide de catalyseurs spéciaux. De manière générale, la polymérisation n'est pas effectuée directement à partir de l'acide lactique car celle-ci peut également être mieux contrôlée en utilisant des intermédiaires cycliques (dimères) appelés lactides (cf. FIG. 3.1).

### 3.2.2 Synthèse

La synthèse du PLA qui s'effectue en plusieurs étapes est amorcée par la production de l'acide lactique et se termine par la polymérisation. L'étape intermédiaire de formation de lactide est souvent nécessaire.

Commercialement, il existe de nombreuses voies permettant de produire de l'acide lactique : on peut par exemple facilement en obtenir par fermentation de fécula de pomme de terre, de dextrose de maïs ou encore de mélasse (résidu du raffinage du sucre extrait de la canne à sucre) [1]. Il peut enfin être synthétisé grâce à des produits pétrochimiques ; cette voie qui était la plus simple jusqu'au début des années 1990, est progressivement délaissée pour des raisons de critères de développement durable et de la mise au point de techniques par fermentation plus abouties. De nos jours, la fermentation industrielle la plus courante est celle impliquant la création d'acide lactique à partir de féculs de maïs par les bactéries *Lactobacillus*.

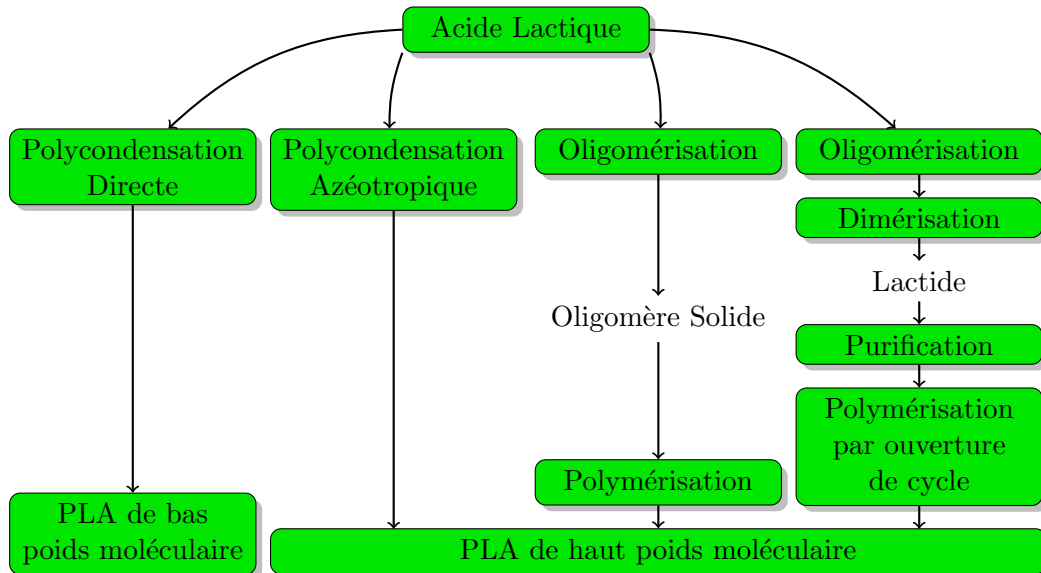


FIGURE 3.3 – Les différentes voies de polymérisation du PLA [44]

La polymérisation du PLA requiert une haute pureté des monomères. Quatre voies de synthèse existent actuellement (cf. FIG. 3.3) [44] :

1. Polycondensation directe :

Cette méthode est la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste uniquement à polymériser sous pression réduite l'acide lactique en présence d'un catalyseur. Cependant, elle ne permet ni d'obtenir un polymère de haute masse moléculaire (quelques dizaines de milliers de g/mol tout au plus) ni de contrôler sa stéréorégularité.

2. Polycondensation azéotropique :

Dans cette méthode, l'acide lactique est directement condensé en un polymère de haute masse moléculaire (plusieurs centaines de milliers de g/mol) grâce à l'équilibre entre le monomère et le polymère qui est géré au sein d'un solvant organique. Le principal avantage est d'éviter les phénomènes de dépolymérisation et de racémisation (transformation d'un énantiomère en mélange racémique correspondant) en travaillant à une température de réaction inférieure à la température de fusion.



3. Polymérisation à l'état solide :

La technique consiste à chauffer un pré-polymère semi-cristallin de faible masse molaire. La réaction de polymérisation a alors lieu essentiellement dans les zones amorphes du PLA. La température étant inférieure à la température de fusion du polymère, les réactions parasites et la dégradation sont fortement réduites. Enfin la réaction ne nécessitant aucun solvant, cette méthode possède comme principal atout d'avoir une très faible empreinte environnementale.

4. Polymérisation par ouverture de cycles [206] :

Cette dernière voie, la plus utilisée, consiste à employer des lactides. Ces intermédiaires cycliques sont formés à partir de l'acide lactique en présence d'un catalyseur organométallique. On obtient un mélange des trois énantiomères du lactide : L-lactide, D-lactide et méso-lactide. Ce mélange peut être purifié par distillation ou recristallisation afin de contrôler la stéréochimie du PLA et donc son taux de cristallisation. La dernière étape conduit à l'ouverture du cycle des lactides en présence d'un catalyseur. En plus de contrôler le taux de cristallinité du polymère, cette technique a comme avantage d'éviter l'utilisation de solvants mais aussi d'être beaucoup plus rapide que la polycondensation (au maximum 5h au lieu de 30h).

### 3.2.3 Propriétés

#### 3.2.3.1 Propriétés mécaniques

Le PLA est un polymère thermoplastique qui peut tout à fait être comparé aux polymères courants tant en terme de processabilité que de propriétés. Il possède un comportement plutôt fragile : son module d'Young est relativement élevé et son élongation à rupture plutôt faible (cf. TAB.3.1).

PROPRIÉTÉS	PLA	PET	PBT	PPS
Contrainte maximale en traction [MPa]	30-60	50-80	40-60	30-90
Élongation à rupture en traction [%]	3-30	50-80	35-100	1-8
Module en traction [GPa]	3,0-3,8	2,5-3,5	2,0-3,0	3,5-4,2
Résilience Charpy non entaillé [kJ.m <sup>-2</sup> ]	25-50	40-65	40-80	20-35
Densité [-]	1,24-1,25	1,34-1,44	1,31	1,4-1,7

TABLE 3.1 – Propriétés indicatives du PLA comparées à celles d'autres polymères usuels [MatWeb.com]

Cependant, ses propriétés mécaniques peuvent être très variables suivant le grade utilisé. En le plastifiant avec son propre monomère, le PLA peut passer d'un comportement rigide et fragile à un matériau souple et ductile [128]. De même, les propriétés dépendront grandement des proportions d'énantiomères au sein des macromolécules qui conditionnera le taux de cristallinité du matériau.

#### 3.2.3.2 Propriétés physicochimiques et thermiques

La cinétique de cristallisation du PLA semble être lente mais est accélérée lorsque la masse molaire est diminuée [175]. Cette lenteur est un avantage dans le sens où elle permet de contrôler aisément la cristallisation du PLA et donc de lui conférer les propriétés désirées.

Les propriétés thermiques varient donc également de manière non négligeable suivant la cristallinité du PLA qui elle-même dépend du taux de mélange des énantiomères L et D (cf. TAB.3.2). Par exemple, l'absence d'énantiomère D (PLLA) conduit à une augmentation des températures de transition vitreuse et de fusion [169].

PROPRIÉTÉS	P(L)LA	P(DL)LA
Cristallinité	jusqu'à $\approx 40\%$	négligeable
Transition vitreuse [°C]	54-59	50-53
Température de fusion [°C]	172-180	non applicable
Module d'élasticité [GPa]	3-3,8	2,4-3
Vitesse de dégradation	faible	élevée

TABLE 3.2 – Quelques propriétés du PLA en fonction de sa chiralité [219] [175] [184]

L'enthalpie théorique de fusion d'un PLA 100% cristallin est communément admise comme étant égale à  $93.1 \text{ J.g}^{-1}$  [70]. Lors d'une analyse calorimétrique par balayage, plusieurs pics endothermiques apparaissent, ce qui peut révéler soit un phénomène de recristallisation ou bien la perfection de cristaux au cours de la fusion du polymère [185].

La température de dégradation du PLA est comprise entre  $230^\circ\text{C}$  et  $260^\circ\text{C}$  ce qui est un avantage certain pour sa mise en œuvre du fait de l'écart important avec sa température de fusion. La fenêtre de mise en œuvre reste confortable [145].

## 3.2.4 Vieillissement

### 3.2.4.1 Hydrolyse

Lorsqu'il est en présence d'un environnement thermo-hydrique, le phénomène de dégradation prépondérant du poly(acide lactique) est l'hydrolyse (cf. CHAP. 2.3.5). Le processus s'effectue en plusieurs étapes [228] :

1. Tout d'abord la masse moléculaire va diminuer de manière plus ou moins rapide suivant les conditions environnementales en raison des coupures aléatoires des chaînes. Le phénomène se situe essentiellement dans les zones amorphes. Catalysé par la présence d'eau qui se situe également dans les zones amorphes, la baisse de la masse molaire procure de la place aux chaînes non dégradées leur permettant de cristalliser (chimicristallisation). Le phénomène dans un premier temps agit de manière homogène dans tout le volume de l'échantillon et sa cinétique dépend fortement de la température.
2. La seconde étape s'amorce lorsque le taux de cristallinité commence à stagner et s'avère être un phénomène plus érosif. La masse moléculaire présente une décroissance asymptotique plus faible marquant la réactivité moindre de la phase cristalline. Cette deuxième étape dépend à la fois de la température et du pH et entraîne l'apparition d'oligomères.

Les mêmes observations ont été effectuées sur le comportement du polyéthylène téréphthalate [73]. L'hydrolyse du PET en outre conduit à la diminution des lamelles cristallines puis à l'extraction des oligomères [22].

Les extrémités carboxyliques des oligomères produits durant l'hydrolyse vont catalyser les scissions de chaîne au niveau de la liaison ester : on parle d'autocatalyse. De manière

générale, les bases et acides peuvent catalyser la réaction d'hydrolyse mais les deux principaux paramètres sont la présence d'eau et la température. De ce fait, c'est lors de sa mise en œuvre que le PLA est le plus exposé à l'hydrolyse. En effet, les températures atteintes sont particulièrement propices à ce processus (en plus de la dépolymérisation et l'oxydation). Afin d'éviter ces phénomènes, il est primordial de sécher la matière au préalable afin de minimiser au maximum sa teneur en eau. Il est également préférable de réduire autant que possible le temps de séjour à haute température ainsi que les contraintes de cisaillement induites par le procédé utilisé. Même lorsque les paramètres sont optimisés, la diminution de la masse moléculaire moyenne en nombre lors de la mise en œuvre du PLA se situe entre 10 et 20% [123].

Les mécanismes de sorption vont également influencer la cinétique d'hydrolyse puisque ce sont eux qui vont déterminer la diffusion et la saturation du PLA en eau. Le milieu aqueux va également favoriser la migration des oligomères vers la surface du matériau où leur effet catalytique est rapidement neutralisé [164]. Ce phénomène favorise une cinétique d'hydrolyse hétérogène où le cœur de l'échantillon se dégrade plus rapidement que la surface.

D'autre part, les zones cristallines des polymères étant très peu perméables, celles-ci vont influencer la cinétique de sorption et donc d'hydrolyse. Ce phénomène a été mis en évidence sur le PLA [26]. Cependant, certaines observations laissent à penser que la sorption ne dépend pas vraiment de la structure moléculaire dans le cas des films, mais qu'elle est davantage contrôlée par les groupes hydrophiles des extrémités de chaînes et se trouve par conséquent davantage influencée par la masse molaire [42].

#### 3.2.4.2 Fissuration sous contrainte

La résistance à la fissuration du PLA n'a pas fait l'objet de travaux publiés à notre connaissance, mais il paraît raisonnable d'envisager que celui-ci pourrait se comporter de la même manière que le PET si l'on s'appuie sur les observations précédentes concernant le processus d'hydrolyse. Si tel est le cas, il est intéressant de prendre en compte que la résistance à la fissuration sous contrainte du PET décroît avec le vieillissement physique et est inversement proportionnelle à sa cristallinité [230]. Ce phénomène est explicable par la diminution de la quantité de molécules-lien (cf. CHAP. 2.3.6).

Pour résumer, le PLA est un matériau possédant d'intéressantes propriétés mécaniques mais sa faible température de transition vitreuse le rend très sensible au vieillissement entraînant une prédiction de son comportement en service encore plus incertaine [38].

### 3.3 Le lin

#### 3.3.1 Culture

Le lin (*linum usitatissimum*) est une plante annuelle faisant partie de la famille des linacées d'une hauteur comprise entre 0,7 et 1,2 mètre. Sa tige, fine, est comprise entre 1 et 3 mm de diamètre. En 2011, la France était le premier producteur mondial de cette fibre avec 52400 tonnes, devant la Biélorussie avec 46000 tonnes [source FAOSTAT]. Il s'agit d'une des rares fibres textiles végétales européennes même si elle est également cultivée dans d'autres régions septentrionales comme la Chine ou l'Égypte. Sa culture est particulièrement délicate car sa période végétative est courte (100 jours) et rend compliqué tout rattrapage en cas d'incident. D'autant plus que la plante est sensible à la verse (pliage de la tige). Enfin la récolte est généralement effectuée à l'arrachée : les racines n'étant pas laissées dans le sol celui-ci est privé de beaucoup de matière organique, ce qui implique des rotations très lentes entre deux cultures sur une même parcelle [135].

#### 3.3.2 Propriétés

Certaines propriétés (morphologiques et mécaniques) du lin ont déjà été présentées dans le chapitre 1.3.3 (p. 13). Grâce à leur taux de cellulose relativement élevé (cf. TAB. 3.3) et leur angle microfibrillaire faible, ces fibres présentent d'excellentes propriétés mécaniques et semblent tout à fait adaptées pour des applications composites.

TAUX [%wt]	Cellulose	Hemi-cellulose	Lignine	Pectine	Cires	Solubles
Min-Max	60-81	14-21	2-5	0,9-3,8	1,3-1,7	3,9-10,5
Moyenne	70	17	2,5	2	1,5	6

TABLE 3.3 – Composition chimique des fibres de lin [144]

#### 3.3.3 Vieillissement

De manière générale, les fibres naturelles, étant constituées de biopolymères, dépendent des mêmes facteurs de vieillissement que ces derniers.

##### 3.3.3.1 Vieillissement hydrique

Les différents polymères constituant les fibres lignocellulosiques se comportent différemment en fonction de leur hydrophilie, et du fait du caractère hétérogène, vont créer des gonflements différentiels au sein de la fibre [173]. En effet la paroi cellulaire, riche en groupements hydroxyles et groupes oxygénés, attire les molécules d'eau grâce aux liaisons hydrogènes [29]. Bien que la cellulose amorphe et la lignine soient hydrophiles, c'est l'hémicellulose qui est principalement responsable de l'absorption d'eau. Le comportement des fibres en milieu humide varie donc en fonction leurs différents constituants (cf. TAB.3.4).

La structure non-isotrope des fibres rend, en présence d'humidité, leur comportement également différent dans le sens longitudinal ou transverse. En effet, quelle que soit l'humidité relative, le gonflement longitudinal des fibres de lin est négligeable alors que celui opérant dans le sens transverse peut dépasser 20% entre un état sec et un état de saturation complète [130] [144] (cf. TAB.3.4).

NATURE	Absorption à 20°C, 65%hr [%]	Absorption massique max. [%]	Gonflement transverse max. [%]	Gonflement axial max. [%]	Gonflement volumique max. [%]
Lin	7-12	50-55	20-25	0,05-0,2	29,5
Jute	8,5-17	25-35	20-22	0,37	44-45
Sisal	10-22	30-45	18-20	nc	39,5
Coton	7-25	45-50	7-20	1,1-2,8	34-44

TABLE 3.4 – Comportement de quelques fibres naturelles en conditions humides [144]

Les propriétés mécaniques sont inévitablement impactées par cette absorption d'eau. Comme l'ensemble des polymères, les fibres de lin subissent une plastification se caractérisant par une évolution des propriétés mécaniques (augmentation de la déformation à la rupture et diminution de sa contrainte ainsi que de la rigidité) [173]. Bien qu'à ce jour, aucune étude portant sur l'influence de l'humidité sur le comportement visco-élastique des fibres de lin n'ait fait l'objet d'une publication, il est possible de réaliser quelques hypothèses en se basant sur le comportement du bois. En effet, si les fibres de lin se comportent comme ce matériau lignocellulosique, elles sont susceptibles de voir leur amortissement augmenter avec leur teneur en eau [157].

Par ailleurs, les traitements apportés à la fibre (alcalin, silane, isocyanate, peroxyde...) permettent de freiner de manière importante la diffusion aqueuse en dissolvant en partie les parois cellulaires, en neutralisant les groupes hydroxyles ou en les liant éventuellement chimiquement à la matrice. La résistance des composites ainsi traités améliore généralement leur résistance face au vieillissement thermo-hydrique [80] [7] [178].

### 3.3.3.2 Vieillissement thermique

D'autres facteurs de vieillissement sont susceptibles d'affecter les fibres de lin et plus généralement les fibres naturelles. Par exemple, une exposition à des températures de séchage (105°C) durant plusieurs heures peut engendrer un relâchement des contraintes internes et une diminution de certaines propriétés mécaniques [18]. À des températures plus élevées, où la thermolyse peut entrer en jeu, la cellulose et l'hémicellulose sont les principales espèces à se dégrader.

### 3.3.3.3 Autres facteurs de vieillissement

Dans le cas d'un vieillissement photochimique par rayonnement ultra-violet, la lignine est la plus susceptible d'être affectée, provoquant un changement de couleur [141]. Les micro-organismes, quant à eux, s'attaquent aux polymères carbohydatés et en particulier à l'hémicellulose dans la paroi cellulaire. Leurs enzymes permettent d'hydrolyser ces composés en plus petites unités qu'ils peuvent digérer [141].

## 3.4 Les biocomposites PLA/lin

### 3.4.1 Propriétés

Les composites à matrice PLA renforcés de fibres de lin ont déjà été étudiés et permettent d'améliorer les propriétés mécaniques du PLA de manière notable à l'exception de la résilience (cf. TAB.3.5).

MATÉRIAUX	Module d'Young [GPa]	Contrainte à rupture [MPa]	Résilience Charpy [kJ.m <sup>-2</sup> ]	Source
PLA	3,1	45	16	[19]
PLA/lin	6,3 ± 0,1	54 ± 4,5	11 ± 1,5	
PLA	3,4 ± 0,1	50 ± 2,4	15 ± 1,5	[150]
PLA/lin	8,3 ± 0,6	53 ± 3,1	11 ± 1	
PLA	3,7 ± 0,1	61 ± 0,9	-	[114]
PLA/lin	8,0 ± 0,3	46 ± 4	-	
PLA	3,2 ± 0,05	-	25 ± 4	[199]
PLA/lin	7,3	-	14	

TABLE 3.5 – Comparaison des propriétés mécaniques du PLA pur et renforcé de fibres de lin (30% en poids)

L'influence des paramètres de mise en œuvre de ces composites a également été étudiée et en particulier celle de la vitesse de refroidissement sur la cristallinité et donc sur les propriétés mécaniques [115]. Une vitesse de refroidissement lente permet d'augmenter la proportion de phase cristalline au sein de la matrice et donc d'améliorer le module élastique et la contrainte à rupture en cisaillement (modes I et II). En contrepartie, l'élongation à rupture chute fortement. Pour des vitesses de refroidissement très rapides, la matrice devient presque entièrement amorphe. Il est ainsi possible d'adapter la cinétique de refroidissement aux propriétés recherchées en trouvant le meilleur compromis. Enfin, ces résultats montrent que le comportement de la matrice dépend fortement de sa morphologie et surtout qu'il conditionne celui du composite [116].

Les interactions entre la fibre et la matrice ont également été étudiées [113] grâce à des essais de déchaussement [106]. Les résultats mettent en évidence l'importance des contraintes résiduelles vis-à-vis des propriétés interfaciales. Ces contraintes sont généralement associées à la cinétique de refroidissement qui, lorsqu'elle est lente, permet la formation d'une zone transcristalline augmentant la résistance au cisaillement. À l'inverse, si elle est rapide ou si le composite subit un recuit sa résistance sera beaucoup plus faible. Les nombreux points de germination présents sur les fibres sont à l'origine de cette zone transcristalline qui augmente le taux de cristallinité par rapport à un PLA non chargé [168]. Il a enfin été montré que les traitements (alcalin et silane) ne modifient pas ou peu la capacité de nucléation des fibres de sisal sur le PLA [209].

Pour résumer, de manière générale, le renforcement du poly(acide lactique) par des fibres naturelles permet d'atteindre des propriétés mécaniques spécifiques proches de celles d'un composite PLA renforcé de fibres de verre. Elles peuvent même être modulées en fonction du type de renfort lignocellulosique utilisé, suivant qu'une élongation ou une contrainte élevée est requise [83]. L'inconvénient réside dans la tenue thermique de ces propriétés qui chutent fortement à l'approche de la température de transition vitreuse du PLA [30]. Cependant, il est possible de repousser, de manière limitée certes, cette

diminution vers des températures plus élevées en augmentant le taux de renfort ainsi que le taux de cristallinité [150]. Malheureusement, ces solutions n'améliorent pas la faible elongation à rupture, second inconvénient du PLA. L'ajout de plastifiants tels que les oligomères d'acide lactique, le glycérol, les esters de citrate, la triacétine et d'autres, a été étudié pour améliorer la ductilité du PLA [169] [150].

### 3.4.2 Vieillissement

#### 3.4.2.1 Vieillissement thermo-hydrique

Dans le cas des composites, les phénomènes associés au vieillissement thermo-hydrique sont beaucoup plus complexes que dans le cas d'un matériau homogène. La présence de charges/renforts introduit de nouveaux phénomènes qui se situent essentiellement à l'interface (contraintes interfaciales, délaminage, présence d'une interphase aux propriétés différentes de la matrice et du renfort...) mais aussi au niveau du renfort lui-même (imper-méabilité, hydrophilie...) (cf. FIG. 3.4). Tous ces facteurs peuvent modifier profondément la cinétique de diffusion du matériau ainsi que les phénomènes liés comme le gonflement et la plastification ou encore d'autres processus d'endommagement irréversibles.

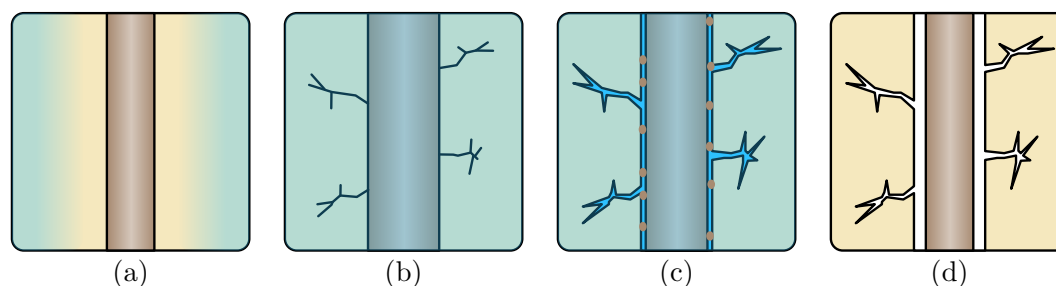


FIGURE 3.4 – Phénomènes d'endommagements susceptibles de se produire dans les composites lignocellulosiques (adapté de [13]) ; (a) le matrice subit la diffusion de l'eau sans qu'aucun endommagement n'apparaisse ; (b) le gonflement important des fibres engendre des contraintes à l'interface entraînant à leur tour des fissurations au sein de la matrice ; (c) par capillarité, l'eau s'infiltré dans les fissures et à l'interface tandis que les substances solubles se séparent des fibres ; (d) après désorption, le retrait des fibres entraîne une décohésion interfaciale

L'absorption dans les composites est régie par trois mécanismes différents [188] :

- Le mécanisme principal consiste en la diffusion des molécules d'eau à travers le volume libre entre les chaînes moléculaires. Cela inclut la diffusion directe dans la matrice et dans les fibres (dans l'axe de la fibre).
- Un autre mécanisme important est la diffusion capillaire au sein des interstices et des défauts à l'interface fibre/matrice qui sont dus à des imprégnations incomplètes [66].
- Enfin, la diffusion peut se produire à travers des microfissures dans la matrice formées lors de la mise en œuvre. Ces microfissures peuvent apparaître également lors de la diffusion en raison du gonflement de la matrice mais aussi de phénomènes de fissuration sous contrainte. D'autres défauts, tels que les porosités, doivent être pris en compte en raison de leur influence importante sur les cinétiques de diffusion [231].

Quand il s'agit de modéliser le vieillissement de composites, la littérature traite essentiellement de composites à matrices therm durcissables et presque exclusivement avec des

renforts de fibres de verre ou de carbone qui sont tous deux supposés imperméables et facilitent donc grandement la modélisation. Avec de tels renforts, il est généralement observé une prise de masse inférieure par rapport à la matrice seule du fait de leur imperméabilité.

Dans le cas des composites verre/époxy, il a été montré que, dans certaines conditions, l'exposition à une humidité relative n'affectait pas l'endommagement du composite [137] (typiquement pour de faibles températures et des concentrations modérées). Les propriétés sont donc, en principe, réversibles après désorption. Par contre, lorsque le composite est immergé, celui-ci va être endommagé de manière définitive sans que les propriétés intrinsèques de ses constituants ne le soient. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le gradient de concentration plus important dans le cas d'une immersion dans l'eau entraînant un gradient de contraintes également plus important en raison des gonflements différentiels. Quoi qu'il en soit, cette étude met en évidence la prédominance de l'endommagement de l'interface fibre/matrice qui est la première zone à être dégradée lors d'un vieillissement thermo-hydrique.

À partir de cette observation, il paraît donc logique de supposer que, selon la nature du traitement de surface des fibres, d'importantes différences peuvent être observées. Différents phénomènes peuvent entrer en jeu au niveau de l'interface et peuvent être dus à l'hydrophilie de certains groupements chimiques, à la fragilité de certaines liaisons interfaciales et à la morphologie du polymère à l'interface [23] [24]. En terme de propriétés, la dégradation se traduit par un potentiel d'accommodation plus faible des contraintes mécaniques à l'interface et conduit à un comportement plus homogène puisque non accommodant à l'échelle du matériau [74].

Le phénomène d'hydrolyse du PET (dont le comportement se rapproche de celui du PLA) agit justement sur l'interface. La migration des oligomères obtenus par coupures aléatoires de chaînes entraîne une fissuration osmotique au niveau de l'interface traduisant la perte des interactions entre la matrice et le renfort [73].

Les composites qui sont étudiés dans cette thèse, sont renforcés de fibres naturelles. Or les fibres lignocellulosiques sont toutes hydrophiles et perméables à l'eau. Ce comportement se traduit nécessairement par une prise en masse, une vitesse d'absorption et un gonflement plus importants [52] [146]. Leur forte hydrophilie peut également en faire des chemins privilégiés pour la diffusion. Enfin si les fibres sont orientées, cela implique que la diffusion risque de ne pas être isotrope et être plus rapide dans le sens des fibres.

Les comportements de sorption différents de la fibre et de la matrice se manifestent par des gonflements différentiels et des phénomènes aux interfaces. Dans un premier temps, les processus physiques sont donc majoritairement responsables de la dégradation de l'interface fibre/matrice du fait de la dilatation/retrait liée au phénomène de sorption [143]. En règle générale, ces phénomènes se traduiront par une vitesse de diffusion dans le composite plus importante du fait de l'hydrophilie et la perméabilité des fibres mais aussi par l'endommagement interfacial qu'implique leur gonflement.

Un inventaire des travaux accomplis sur le vieillissement des composites lignocellulosiques à matrice PLA a été réalisé afin de comprendre les mécanismes engendrés et leur conséquences sur les propriétés (cf. TAB.3.6). De manière générale, plusieurs étapes sont observées durant leur vieillissement, chacune caractérisée par un mécanisme préférentiel. Leur durée dépend essentiellement de la température, de l'hygrométrie et du taux de fibres.

Dans un premier temps, le matériau absorbe l'eau, gonfle et se plastifie. À température ambiante, la quantité d'eau absorbée par le PLA seul ne dépassant pas 1%, celui-ci



conserve de très intéressantes propriétés mécaniques, comparables à celle des résines polyester insaturé, essentiellement en termes de résistance à rupture et de module élastique [52]. Cependant, la quantité d'eau absorbée augmente très fortement en fonction du taux de renfort lignocellulosique dans le composite. Par conséquent, les phénomènes de gonflement et de plastification sont être exacerbés par le taux de renfort du composite, diminuant d'autant ses propriétés mécaniques et sa température de transition vitreuse [146]. À l'inverse, il est parfois relevé une augmentation de la résilience liée à la plastification [133].

Dans un deuxième temps, les variations dimensionnelles des fibres d'une part, et de la matrice d'autre part, engendrent des contraintes interfaciales importantes conduisant à la dégradation de l'interface, à des microfissurations et à l'hydrolyse de la matrice [159]. Les propriétés mécaniques chutent davantage mais cette fois-ci la résilience également. Le taux de cristallinité du PLA augmente du fait de l'hydrolyse. L'exposition prolongée aux conditions thermo-hydriques sévères peut finir par dégrader également les fibres, bien que cette dégradation ne puisse pas nécessairement être quantifiable à l'aide des courbes de d'évolution de masse (si les produits de cette dégradation restent prisonniers du lumen) [159].

Quelle que soit la phase du vieillissement, la température joue probablement le rôle le plus important puisqu'elle conditionne la cinétique de tous les mécanismes associés au vieillissement. Ces cinétiques peuvent être profondément modifiées à quelques degrés près. L'effet de la température est davantage amplifié à l'approche de la température de transition vitreuse.

Pour résumer, les différents mécanismes de vieillissement thermo-hydrique ne se produisent pas simultanément malgré leur interdépendance : de manière générale, le vieillissement physique intervient dans les premiers instants puis le vieillissement chimique est amorcé et ensuite auto-accélééré.

Concernant la mise en œuvre, l'influence de la présence des fibres naturelles a été analysée. La présence d'humidité dans les fibres lignocellulosiques est responsable de l'hydrolyse significative du PLA lors de cette étape. Cependant la surface spécifique des fibres semble affecter la dégradation du PLA de manière plus sensible que ne peut l'être le taux d'humidité [199]. Ces résultats sont à la fois corroborés par les mesures de masses moléculaires (MFI), et par les propriétés mécaniques (module de flexion et résilience).

L'influence de traitements de surface alcalins (NaOH et Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) sur des fibres de chanvre a été évaluée [91]. Ces derniers montrent une amélioration de la contrainte de cisaillement interfaciale entre les fibres et le PLA, et par conséquent une amélioration globale des propriétés mécaniques du composite [221]. Dans le cas du vieillissement thermo-hydrique, les composites avec fibres traitées révèlent une évolution plus faible de ces propriétés en fonction du temps, comparativement aux composites à fibres non traitées, en raison d'une quantité d'eau absorbée plus faible [92] [80]. Ces comportements sont essentiellement liés à la dissolution des pectines liant les fibres élémentaires entre elles mais aussi en partie à celle des parois cellulaires dont le taux d'hémicellulose est plus important [17]. Ces traitements mènent donc à un éclatement des faisceaux et une diminution du taux d'hémicellulose au profit de celui de la cellulose [129].

En conclusion, la présence de fibres lignocellulosiques aurait tendance à accélérer le vieillissement du PLA. Néanmoins, cet endommagement prématuré ne semble pas contrebalancer l'augmentation des propriétés induites par l'utilisation de ces fibres.

### 3.4.3 Endommagement mécanique

À ce jour, aucune publication ne présente d'étude sur l'endommagement mécanique des composites PLA/lin. Cependant, elles sont plus nombreuses sur l'étude d'autres composites lignocellulosiques.

Le comportement mécanique à long terme des composites renforcés de fibres naturelles a été étudié par Acha et al. [3]. Leur travaux ont pour objectif d'étudier l'interface de composites PP-jute bidirectionnels à l'aide d'essais de fluage et d'analyses thermiques dynamiques (DMTA). Les résultats tendent à montrer que la déformation liée au fluage diminue jusqu'à un taux de renfort de 25% en masse. Au-delà, elle devient négligeable. Par ailleurs, l'efficacité  $C$  du renforcement a été évaluée par DMTA à partir de la mesure du module de conservation à l'état vitreux ( $E_g$  à  $-30^\circ\text{C}$ ) et caoutchoutique ( $E_r$  à  $50^\circ\text{C}$ ) du composite et de la résine non chargée.

$$C = \frac{(E_g/E_r)_{comp}}{(E_g/E_r)_{resin}} \quad (3.1)$$

Ce coefficient, proche de 0,6 pour les composites PP à renfort tissé, est plus faible que ceux obtenus pour des renforts à fibres courtes [2], traduisant une meilleure efficacité du renfort tissé.

Les comportements en fatigue de composites polyesters insaturés renforcés de mats de chanvre (44%wt) et renforcés de tissus de verre bidirectionnels (42%wt) ont été comparés par Yuanjian et al. [226]. Pour une amplitude de contrainte donnée, la durée de vie est plus importante pour les composites à base de chanvre. Cette différence est d'autant plus remarquable que le niveau de contrainte est élevé. Le module résiduel a également été évalué après différents nombres de cycles pour différents taux de renfort. Celui des composites renforcés de verre décroît de manière monotone jusqu'à rupture alors que pour ceux de chanvre, il reste pratiquement constant.

Gassan [78] montre l'importance de l'interface fibre/matrice sur le comportement en fatigue de différents composites à fibres naturelles : jute et lin d'une part, et polyester insaturé, époxy et polypropylène d'autre part. La technique utilisée vise à réaliser 10 000 cycles à une contrainte maximale donnée puis incrémenter la valeur de cette contrainte et réaliser à nouveau le même nombre de cycles, et ainsi de suite jusqu'à la rupture. L'amortissement, défini par le rapport de l'énergie dissipée sur l'énergie de déformation, est évalué. Pour l'ensemble des résultats obtenus, le traitement des fibres (silane, polypropylène greffé anhydride maléique, soude) améliore la contrainte critique d'amorce d'endommagement. C'est également le cas avec une augmentation des propriétés mécaniques des fibres qui implique, en plus, une diminution de la propagation d'endommagement. Enfin, une augmentation du taux de fibres conduit à une diminution de l'amortissement.

Towo et Ansell ont également étudié la fatigue de composites à matrice polyester insaturé et époxy renforcés de fibres naturelles (sisal), ainsi que l'influence d'un traitement à la soude [194]. Les résultats de DMTA montrent une diminution de la température de transition vitreuse  $T_g$  et de la température du pic d'amortissement des composites sisal/époxy après fatigue. Lorsque les fibres sont traitées à la soude, la diminution de  $T_g$  est plus faible. Concernant la fatigue, la baisse de la température du pic d'amortissement est cette fois-ci négligeable. En ce qui concerne l'endurance, le traitement à la soude ne montre pas d'évolution significative concernant les composites sisal/époxy alors que la durée de vie des composites sisal/polyester pour une contrainte donnée est améliorée (essentiellement pour des niveaux de contrainte élevés).

RÉF.	Renfort	Titre	Essais	Observations
[15]	-	Hygrothermal ageing of reprocessed polylactide	Vieillessement, recyclage	Absorption de type II (diffusion plus rapide que relaxation) La vitesse de diffusion diminue avec le nombre de recyclages et augmente avec la température Le réarrangement en fraction cristalline engendré par les scissions hydrolytiques des chaînes est plus rapide pour les nombres de recyclage élevés et les températures de vieillissement plus faibles
[177]	-	Effect of hydrothermal poly(lactic acid) degradation on polymer molecular weight and surface properties	Vieillessement	Dégradation très rapide au-delà de la Tg accélérée par la présence d'eau ou l'augmentation de pH La cristallinité n'est pas affectée par la dégradation Apparition de groupes COO- en surface
[26]	PeCL	Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior	Vieillessement	L'ajout de PeCL permet d'augmenter la ductilité du PLA et d'éviter la fissuration au cours du vieillissement La cohésion interfaciale pour de longues durées de vieillissement conduit à un comportement mécanique du mélange similaire à celui du PLA
[52]	lin	Vieillessement en eau de mer d'un biocomposite PLLA/lin	Vieillessement	L'absorption en eau du PLA et des composites s'accroît avec la température d'immersion Entre 20 et 40°C, la rigidité du PLA évolue peu à l'inverse de celle du composite dont la contribution des fibres finit par être négligeable
[114]	lin	Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites	Vieillessement	À 40°C, la rigidité du PLA diminue peu à l'inverse de celle du composite L'endommagement principal se situe à l'interface bien que fibres et matrice soient dégradées également à plus long terme
[117]	lin	Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites	Recyclage	Diminution de la longueur des fibres, de la masse moléculaire, de la Tg en fonction du nombre de recyclages Les propriétés en traction semblent être conservées jusqu'à 3 cycles d'injection sans ajout de polymère vierge
[92]	chanvre	Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites	Vieillessement	Augmentation de la résilience durant le vieillissement à l'inverse des autres propriétés mécaniques Cette diminution est réduite si les fibres subissent un traitement alcalin
[159]	chanvre	Influence de traitements hygrothermiques sur les propriétés mécaniques de composites à fibres végétales	Vieillessement	Absorption et gonflement importants des composites Plastification du matériau entraînant une chute de la Tg et des propriétés élastiques Dégradation de l'interface, microfissuration et hydrolyse du PLA
[199]	ramie, lin, coton	Agrofbre reinforced poly(lactic acid) composites : Effect of moisture on degradation and mechanical properties	Dégradation thermique	La présence d'humidité dans les fibres au cours de la mise en œuvre ne semble pas avoir d'effet notable sur la dégradation du PLA à l'inverse de leur diamètre

Réf.	Renfort	Titre	Essais	Observations
[88]	jute	Moisture absorption, tensile strength and microstructure evolution of short jute fiber/poly(lactide) composite in hygrothermal environment	Vieillessement	Le vieillissement hygrothermique des composites montre l'apparition de nombreux défauts : pores, microfissures, délaminage, hydrolyse et relaxation complète de la structure La présence d'une couche de protection retarde le vieillissement
[161]	jute	Biodegradable composites based on L-poly(lactide) and jute fibre	Dégradation thermique	La baisse de masse moléculaire durant la thermo-compression est relativement faible (d'autant plus que les fibres sont préalablement séchées)
[87]	kénaf	Characterization of poly(lactide acid (PLA))/kenaf composite degradation by immobilized mycelia of <i>Pleurotus ostreatus</i>	Vieillessement	La dégradation enzymatique entraîne un raccourcissement des fibres et une diminution radicale des propriétés mécaniques
[45]	sisal, jute, kénaf, ramie	Influence of fiber surface-treatment on interfacial property of poly(L-lactic acid)/ramie fabric biocomposites under UV-irradiation hygrothermal aging	Vieillessement	L'absorption des fibres de ramie est la plus faible Bien que le traitement de surface des fibres de ramie augmente le module de conservation des composites, celui-ci peut être à l'origine d'une diminution plus rapide au cours du vieillissement
[120]	bambou	Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent	Dégradation thermique, biodégradation	La stabilité thermique diminue avec l'ajout de bambou mais est moins marquée avec le diisocyanate de lysine en tant qu'agent de couplage La vitesse de dégradation enzymatique est plus rapide avec le bambou L'ajout de diisocyanate de lysine retarde la dégradation
[149]	amidon de maïs	Thermal degradation and biodegradability of poly(lactic acid)/corn starch biocomposites	Dégradation thermique, biodégradation	La stabilité thermique diminue avec l'ajout d'amidon de maïs La vitesse de dégradation (enzymatique et en enfouissement) est plus rapide avec l'amidon ; la dégradation s'opérant en priorité à l'interface L'ajout de diisocyanate de lysine retarde la dégradation
[223]	amidon de riz	Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites	Vieillessement, biodégradation	La cinétique de diffusion des composites suit la loi de Fick. La recyclabilité des propriétés est faible en raison de l'hydrolyse, dégradation de l'interface et lixiviation des particules d'amidon
[168]	paille de riz	Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate)	Vieillessement, biodégradation	Le traitement des fibres par l'acrylate de butyle diminue l'absorption d'eau et augmente la stabilité thermique Les fibres jouent le rôle d'agent nucléant au sein du PLA
[146]	balle de riz	Characterization of hydrolytic degradation of poly(lactic acid)/rice hulls composites in water at different temperatures	Vieillessement	La stabilité des composites dépend davantage de la température d'immersion que du taux de renfort
[229]	soie	Silkworm silk/poly(lactic acid) biocomposites : Dynamic mechanical, thermal and biodegradable properties	Vieillessement, biodégradation	La diminution de la Tg est associée à celle de la masse moléculaire L'utilisation de soie améliore le comportement du PLA en température (70-160°C) mais diminue sa stabilité en thermolyse La présence de soie augmente également l'absorption d'eau et la vitesse de biodégradation
[9]	bois	Moisture uptake and hygroexpansion of wood fiber composite materials with polylactide and polypropylene matrix materials	Gonflement	Le taux de fibre et la mauvaise affinité des fibres à la matrice sont les principaux paramètres d'augmentation du gonflement hygroscopique

TABLE 3.6 – Travaux traitant de la dégradation de composites lignocellulosiques à matrice PLA

# Chapitre 4

## Méthodologie d'étude

### Sommaire

---

4.1	Problématique	60
4.2	Conditionnement thermo-hydrigue	61
4.3	Sollicitations mécaniques	61
4.4	Démarche	62

---

### 4.1 Problématique

L'objectif de cette thèse est en particulier de proposer différents moyens afin d'évaluer le vieillissement de matériaux partiellement structuraux dans des conditions réelles d'utilisation. L'origine du vieillissement est généralement inhérente à un couplage entre des contraintes hydriques et mécaniques avec la température comme variable d'état. Le but final étant, dans la mesure du possible, de pouvoir prédire l'évolution du comportement dans différentes conditions de vieillissement et pour différentes géométries.

D'un point de vue plus expérimental, il est nécessaire de mettre en place des moyens de conditionnement en température et en humidité, ainsi que des systèmes de sollicitation et de caractérisation mécaniques.

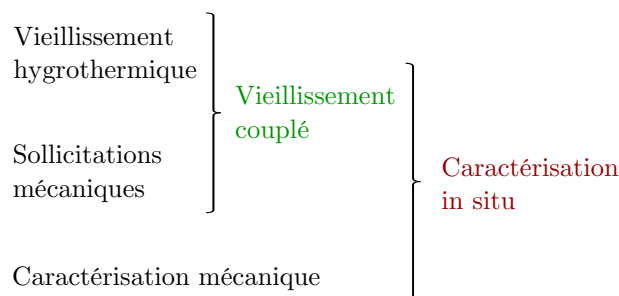


FIGURE 4.1 – Stratégie d'étude de la caractérisation *in situ* du vieillissement couplé

Concernant la caractérisation, deux approches sont possibles :

- approche *in situ* : la caractérisation et le vieillissement sont alors réalisés dans le même environnement et généralement simultanément. La caractérisation, dans ce cas, ne nécessite pas d'intervention de la part de l'opérateur.

- approche *ex situ* : la caractérisation est alors réalisée hors de l'environnement de vieillissement et dans des conditions standards (généralement à température ambiante). Elle nécessite donc le déplacement de l'échantillon dans un milieu différent.

Bien que la caractérisation *ex situ* s'avère indispensable pour l'évaluation de nombreuses propriétés, les essais *in situ* se justifient dans notre cas. En effet, cette dernière permet de s'affranchir des biais qui pourraient être générés lors de la manipulation de l'échantillon et lors du passage du milieu de vieillissement vers le milieu de caractérisation.

Dans ce cas, il est nécessaire de mettre en place plusieurs moyens d'essais (cf. FIG. 4.1) :

- un système de conditionnement thermo-hydrique (environnement climatique),
- un système de sollicitation mécanique (contraintes simulant les conditions réelles d'utilisation),
- un système de caractérisation des propriétés mécaniques recherchées.

Un équipement rassemblant simultanément ces trois caractéristiques étant rare, une recherche des dispositifs utilisés dans la littérature se rapprochant de cette utilisation a été effectuée afin de pouvoir s'en inspirer pour la mise au point de nouveaux systèmes.

## 4.2 Conditionnement thermo-hydrique

En ce qui concerne l'endommagement thermo-hydrique, deux techniques permettent de rendre compte d'un vieillissement induit à la fois par la température et par l'eau. Soit on utilise :

- une enceinte climatique où le milieu est une atmosphère humide (vieillissement hygrothermique),
- un bain thermostaté auquel cas l'échantillon est immergé (vieillissement hydrothermique).

Dans le but de simplifier l'étude, un choix a été fait sur le type d'environnement. Afin d'accélérer les effets du vieillissement tout en simplifiant la mise en place des essais, celui-ci s'est porté sur un milieu en immersion.

## 4.3 Sollicitations mécaniques

Pour ce qui est de l'endommagement mécanique, il doit être réalisé à des niveaux de contrainte relativement faibles afin d'évaluer à long terme l'évolution de l'endommagement. Trois types d'endommagement ont été identifiés (cf. CHAP. 2.4 p. 40) :

- les essais de fluage (contrainte constante),
- les essais de relaxation (déformation constante),
- les essais de fatigue.

Ces essais sont de nature quasi-statique sauf celui de fatigue qui est dynamique (ou séquencé). La littérature fait essentiellement référence aux essais de fatigue et de fluage. Le choix de la méthode de sollicitation mécanique s'est tourné vers le fluage en traction pour sa facilité de mise en place et surtout la simplicité de son étude. En effet, l'application d'une contrainte homogène dans l'échantillon et constante au cours du temps simplifie l'interprétation des résultats ainsi qu'une éventuelle modélisation. *A contrario*, les essais de fatigue et de relaxation impliquent une contrainte et une déformation variables avec,

dans ce dernier cas, l'absence de renseignements sur l'évolution des déformations élastique et plastique.

#### 4.4 Démarche

À la lumière des travaux réalisés à ce jour sur le vieillissement des composites biosourcés ainsi que sur les techniques de caractérisation *in situ*, il semble pertinent de développer l'étude phénoménologique selon 3 axes. Tout d'abord, il sera réalisé une estimation des modifications morphologiques des matériaux et un suivi des propriétés mécaniques au cours du vieillissement thermo-hydrique. Dans un deuxième temps, l'objectif sera de dissocier les phénomènes réversibles de ceux irréversibles au cours de ce même vieillissement. Enfin, par l'application d'une contrainte de fluage, il s'avèrera possible d'évaluer le vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique.

Le dernier objectif de cette étude sera de tenter de modéliser le comportement des matériaux au cours du vieillissement thermo-hydrique.

Deuxième partie

**Matériaux & Techniques  
expérimentales**



Cette deuxième partie s'intéresse aux matériaux de l'étude, aux procédés de mise en œuvre ainsi qu'aux différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux.

Elle présente les différentes étapes en amont des résultats et vise à apporter les éléments nécessaires à leur compréhension.

# Chapitre 5

## Matériaux

### Sommaire

---

<b>5.1 Poly(acide lactique)</b> . . . . .	<b>65</b>
<b>5.2 Fibres de lin</b> . . . . .	<b>65</b>
<b>5.3 Composites</b> . . . . .	<b>66</b>
<b>5.4 Mise en œuvre</b> . . . . .	<b>66</b>
5.4.1 Compoundage . . . . .	66
5.4.2 Mise en forme . . . . .	67

---

### 5.1 Poly(acide lactique)

Dans le cadre de cette thèse, le grade de poly(acide lactique) Ingeo™ 7000D a été fourni par la société NatureWorks® (Blair, NE, USA). Il est formulé pour l’injection et le moulage par extrusion-soufflage. D’après sa fiche technique, il possède une masse volumique de 1,24 g/cm<sup>3</sup>, une température de transition vitreuse comprise entre 55 et 60°C et une température de fusion entre 155 et 165°C [145].



FIGURE 5.1 – Granulés de PLA NatureWorks® Ingeo™ 7000D

### 5.2 Fibres de lin

Les fibres de lin utilisées pour cette étude sont des fibres coupées de longueur 6 mm. Elles ont été fournies par la société Fibres Recherche Développement® (Troyes, France) sous la référence Fibra-S®6A. Leur fiche technique annonce un diamètre de  $260 \pm 150 \mu\text{m}$  ainsi qu’une densité comprise entre 1,4 et 1,5 g/cm<sup>3</sup>. Concernant les propriétés mécaniques, celle-ci avance également un module d’Young de  $36 \pm 13 \text{ GPa}$ , une contrainte maximale

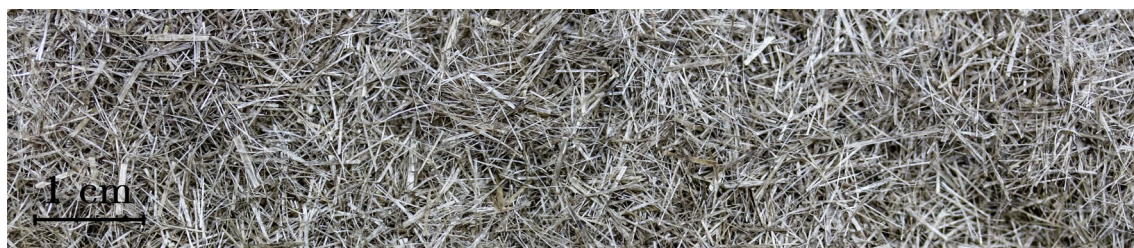


FIGURE 5.2 – Fibres de lin FRD<sup>®</sup> Fibra-S<sup>®</sup>6A

750 ± 490 MPa et une déformation à rupture 3,0 ± 1,9%. Pour finir, la composition chimique donne 80% de cellulose, 13% d'hémicellulose, 2% de lignine, 4% de solubles et 1% de cendres (± 1% pour toutes les valeurs).

### 5.3 Composites

Afin d'évaluer expérimentalement le comportement des composites PLA/lin, trois taux de fibres différents (0, 10 et 30% en masse) ont été choisis. Les abréviations suivantes seront utilisées pour faire référence à chacun de ces matériaux :

- PLA
- PLA/lin 10%wt
- PLA/lin 30%wt

Les taux de fibres ont été vérifiés après mise en forme par dissolution du PLA au chloroforme. Après filtration et séchage, la masse de fibre restante a été pesée et comparée à la masse initiale du composite. Les résultats montrent un taux de 9,5% et 30% en masse respectivement pour le PLA/lin 10%wt et PLA/lin 30%wt. L'incertitude ne dépasse pas 0,5%.

### 5.4 Mise en œuvre

La transformation des matériaux en produits finis se fait grâce à des techniques de plasturgie classiques. Cette mise en œuvre peut être divisée en deux étapes : le compoundage et la mise en forme.

À noter que durant ces étapes, matrice et fibres subissent déjà une dégradation engendrée par les températures et contraintes de cisaillement élevées. Cette dégradation, caractérisée par des phénomènes de thermolyse et d'hydrolyse pour la matrice (cf. CHAP. 3 p. 43) et de défibrillations et cassures pour les fibres, n'a pas été quantifiée. Cependant, plusieurs travaux permettent déjà d'évaluer leur impact [132] [37]. Cette étude se concentre uniquement sur le vieillissement en service des matériaux.

#### 5.4.1 Compoundage

L'étape de compoundage permet d'obtenir un semi-produit composite sous forme de granulés à partir du polymère et des fibres. Cette étape est réalisée par extrusion au cours de laquelle les granulés de polymère sont fondus permettant ainsi d'incorporer les fibres naturelles coupées. Les contraintes de cisaillement très élevées permettent de réaliser un mélange parfaitement homogène qui est de surcroît réalisé en continu.

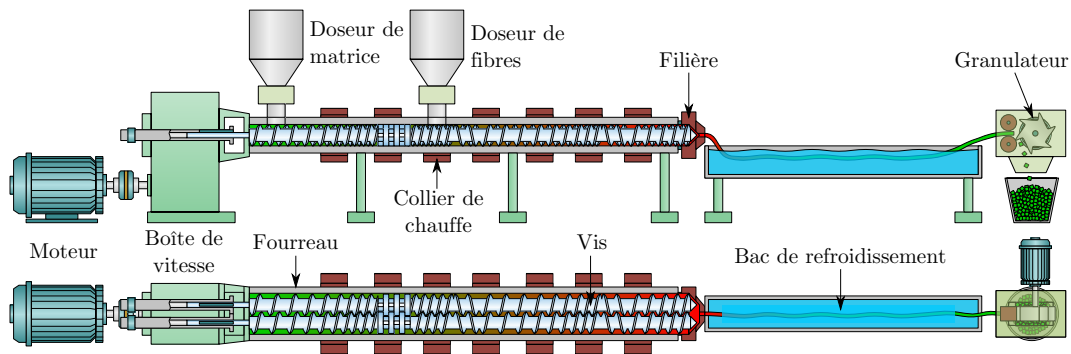


FIGURE 5.3 – Représentation schématique de ligne de compoundage des composites (extrusion bi-vis) (les vis représentent le profil utilisé)

L'extrudeuse utilisée (Clextral BC21) possède deux vis corotatives interpénétrées de 900 mm (cf. FIG. 5.3). Leur vitesse de rotation est fixée à  $300 \text{ tr.min}^{-1}$ . Les granules de polymère, préalablement séchés à  $80^\circ\text{C}$  durant 24h, sont introduits à l'entrée du fourreau et leur débit est réglé grâce à un doseur (cf. TAB. 5.1). Au fur et à mesure qu'elle est convoyée par les vis, la matière est fondue par auto-échauffement, engendré par les contraintes de cisaillement des malaxeurs, mais aussi par les colliers électriques dont la température est régulée par un système de refroidissement à eau. Le profil de température est croissant à partir de  $60^\circ\text{C}$  sur les 4 premières zones (sur un total de 12) pour atteindre une température constante de  $180^\circ\text{C}$  jusqu'à la sortie de la filière. Un deuxième doseur permet l'incorporation des fibres (également séchées dans les mêmes conditions mais sous vide) au sein du polymère fondu. L'inversion du sens du pas de vis permet d'homogénéiser le mélange au sein du fourreau avant sa sortie par la filière du fait de l'augmentation progressive de la pression le long de la vis. La matière est immédiatement refroidie dans un bac d'eau froide tandis qu'elle continue d'avancer tractée par un broyeur à l'autre extrémité qui se charge de transformer le jonc ainsi formé en granulés. Ces granulés sont ensuite séchés à  $50^\circ\text{C}$  sous vide durant au moins 24h afin d'éviter toute dégradation du composite liée à la présence d'eau.

DÉBITS [ $\text{kg.h}^{-1}$ ]	Matrice	Fibres	Total
PLA	2,8	0	2,8
PLA/lin 10%wt	1,9	0,2	2,1
PLA /lin 30%wt	2,8	1,2	4,0

TABLE 5.1 – Débits utilisés pour l'extrusion des matériaux

#### 5.4.2 Mise en forme

Afin de pouvoir étudier les propriétés des matériaux, il est nécessaire de mettre en forme les semi-produits réalisés par extrusion bi-vis. Le choix de la forme des échantillons a reposé sur la préférence d'un format normalisé pour les essais de caractérisation, mais surtout sur la contrainte d'obtenir des cinétiques de diffusion les plus rapides possibles. Il a donc fallu adopter une géométrie dont l'épaisseur était suffisamment faible pour minimiser le temps avant d'atteindre l'équilibre, mais suffisamment épaisse pour ne pas se rapprocher d'un film. Le choix s'est donc porté sur des éprouvettes de forme haltère 1BA décrites dans la norme ISO 527-2.

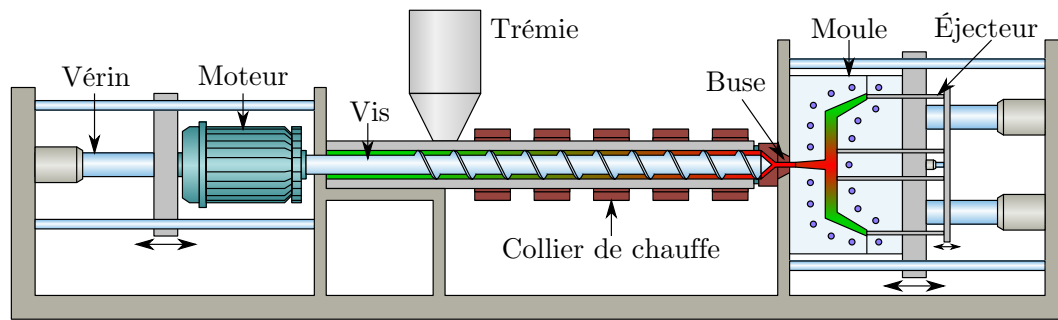


FIGURE 5.4 – Représentation schématique de l'unité de mise en forme des composites (injection)

Pour cette mise en forme des composites, une presse à injecter de marque Krauss Maffei modèle KM50-180CX a été utilisée (cf. FIG. 5.4). Les granulés sont également séchés à  $80^{\circ}\text{C}$  durant 24h avant d'être placés dans la trémie elle-même chauffée à  $60^{\circ}\text{C}$  afin d'éviter une reprise d'humidité qui peut être très rapide. La trémie est directement reliée à l'entrée du fourreau. Une monovis convoie la matière à une pression 180 bars en tournant à  $40\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Celle-ci fond progressivement grâce aux colliers chauffants et aux contraintes mécaniques générées par cisaillement. Le profil de température le long du fourreau est régulé à  $180^{\circ}\text{C}$ . Seule la buse d'injection, en sortie du fourreau, est à  $200^{\circ}\text{C}$ . Cette dernière s'ajuste à la partie fixe du moule et y injecte la matière par translation à une pression pouvant atteindre 2200 bars. Les empreintes usinées dans la seconde partie mobile du moule déterminent la forme finale du produit : de forme haltère dans le cas de cette étude.

Le cycle d'injection se divise en 3 étapes :

- L'injection : tout d'abord le moule est fermé puis un vérin injecte le matériau fondu présent devant la vis dans les empreintes grâce à un système de canaux au sein du moule. Ce dernier, régulé à une température inférieure à celle de la fusion du polymère, le solidifie.
- La plastification : après une durée adéquate, la pression du vérin est relâchée. La vis entre en rotation entraînant son recul progressif au fur et à mesure que le matériau remplit le fourreau et forme le matelas de matière pour le prochain cycle.
- L'éjection : une fois la pièce injectée suffisamment refroidie et la plastification terminée, le moule est ouvert. Des éjecteurs permettent à la pièce de sortir des empreintes et par gravité d'être récupérée dans un bac.

# Chapitre 6

## Techniques expérimentales

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Techniques de vieillissement</b>	<b>69</b>
6.1.1	Vieillissement thermo-hydrigue	70
6.1.2	Vieillissement mécanique	71
<b>6.2</b>	<b>Techniques de caractérisation</b>	<b>74</b>
6.2.1	Analyses physico-chimiques	74
6.2.2	Analyses mécaniques	76

---

À l'exception des essais au cours du vieillissement en immersion, l'ensemble des essais de caractérisation ont été réalisés sur des échantillons stockés préalablement dans une enceinte de stockage à température ambiante régulée à un taux d'humidité relative inférieur à 3%. En effet, sur des périodes prolongées, l'humidité ambiante peut avoir un effet non négligeable sur les propriétés de certains composites lignocellulosiques à matrice PLA [69] et par conséquent engendrer un vieillissement non désiré.

### 6.1 Techniques de vieillissement

Les températures de vieillissement ont été choisies de manière à les étaler entre la température ambiante et la température de transition vitreuse du PLA (55-60°C). Ainsi les essais de vieillissement ont été menés à 20, 35 et 50°C.

Pour chacune de ces températures, deux séries d'essais de vieillissement ont été réalisées. La première, pour des temps courts (jusqu'à 144h), a consisté à retirer un lot de 10 éprouvettes à chaque durée de vieillissement considérée. La seconde série, pour des durées prolongées (jusqu'à 1225h), a consisté à retirer une série unique de 10 éprouvettes puis à l'introduire de nouveau dans le bain après caractérisation. Ce choix implique d'une part que, pour des durées allant jusqu'à 144h, les mesures de caractérisation ne sont pas réalisées sur un seul lot, et d'autre part que, pour des durées supérieures, les essais doivent être non destructifs et que toute autre caractérisation réalisée a posteriori est de fait impossible.

Les résultats présentés par la suite se distinguent en deux catégories :

- les mesures réalisées au cours du vieillissement, rassemblant celles des deux séries d'essais,
- les mesures réalisées après vieillissement puis dessiccation, rassemblant celles de la première série d'essais et éventuellement la dernière de la seconde série.

## 6.1.1 Vieillissement thermo-hydrique

### 6.1.1.1 Thermostat à immersion

Le vieillissement thermo-hydrique est réalisé en immersion dans un bain thermostaté. La régulation est assurée par un thermostat à immersion Julabo EH (cf. FIG. 6.1). Il est équipé d'un serpentin, dont la capacité de chauffe peut être élevée jusqu'à 150°C, ainsi que d'une pompe afin d'homogénéiser la température du bain.



FIGURE 6.1 – Thermostat à immersion Julabo EH

### 6.1.1.2 Thermostat à circulation

Bien que l'ensemble des essais de vieillissement thermo-hydrique aient été réalisés en immersion dans un bac prévu à cet effet, pour les essais *in situ*, la température du bain a été régulée par un thermostat à circulation Julabo CF31 (cf. FIG. 6.2) pour des raisons d'encombrement. Il permet de régler sa température (entre -30 et 200°C) en chauffant ou refroidissant l'eau par contact avec un serpentin. Un système de flux/reflux actionné par une pompe permet d'homogénéiser la température en faisant circuler l'eau en permanence entre l'appareil et le bain déporté. La puissance de la pompe peut être réglée si nécessaire.



FIGURE 6.2 – Thermostat à circulation Julabo CF31

### 6.1.2 Vieillessement mécanique

Ce montage, spécifiquement conçu pour cette thèse, permet de caractériser *in situ* le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques et/ou thermo-hydrauliques. Sa polyvalence permet d'effectuer de nombreux essais préliminaires et il est particulièrement adapté à la diversité des essais à réaliser.

La machine utilisée pour ce montage est similaire à une presse de traction classique à la différence que l'asservissement de la traverse mobile est non plus effectué par le capteur de déplacement mais par le capteur de force. Une telle électronique permet ainsi d'effectuer des essais de fluage par exemple (cf. CHAP. 2.4.1). La presse de traction utilisée est de marque Dartec modèle 100 kN à laquelle a été adapté un dispositif d'asservissement et de pilotage de la société Tema Concept (cf. FIG. 6.3).



FIGURE 6.3 – Presse de traction Dartec 100kN équipée du montage de vieillissement thermo-hydro-mécanique

Afin d'évaluer le vieillissement mécanique, la presse comprend un récipient fixé sur la traverse mobile et contenant le mors inférieur sur lequel est fixé l'éprouvette (cf. FIG. 6.4). La mesure de déformation entre les deux mors est assurée par un capteur LVDT fixé sur le mors supérieur à l'extérieur du récipient. Quant au noyau du capteur, il est situé à l'extrémité d'une tige attachée au mors inférieur.

Le capteur LVDT utilisé dispose d'une précision de  $1 \mu\text{m}$ . Par ailleurs, deux capteurs de force ont été utilisés en fonction du type d'essai réalisé :

- pour les essais de fluage : capacité maximale de 500 N avec une précision de 0.1 N,
- pour les essais à rupture : capacité maximale de 10 kN avec une précision de 1 N.

L'ensemble des rampes (chargements ou déchargements) est réalisé à une vitesse de  $50 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$ . Durant les essais de fluage, le comportement élastique est évalué périodiquement par





FIGURE 6.4 – Représentation du montage réalisé pour les essais de vieillissement thermo-hydro-mécanique

un bref déchargement de l'éprouvette de quelques mégapascals. Le module élastique est déterminé à partir de la pente obtenue par une représentation de la contrainte en fonction de la déformation (cf. Annexe B p. 159). L'échantillon est immédiatement rechargé à la contrainte de fluage afin de ne pas perturber son comportement en fluage. Les déchargements sont effectués toutes les 30 minutes jusqu'à rupture du matériau. En cas d'absence de rupture, l'essai est arrêté après 144h.

La répétabilité de la mesure de module apparaît d'autant meilleure que le module est faible. Dans ce cas, la répétabilité se caractérise par une courbe moins bruitée. Concernant la reproductibilité, celle-ci a été évaluée sur un nombre restreint d'essais du fait de leur durée importante. Il se dégage néanmoins l'impression que cette dernière est la moins bonne vis-à-vis des phases de fluage tertiaire (rupture). En effet, la durée de vie peut varier, dans certains cas, jusqu'à une vingtaine d'heures. Les autres phases semblent relativement bien reproductibles.

#### 6.1.2.1 Vieillissement thermo-mécanique

Pour les essais de fluage dans l'air à 20°C, la température régulée de la pièce permet de s'affranchir de tout dispositif thermique. Un couvercle recouvre le sommet du récipient ainsi converti en enceinte. Des gels de silice sont utilisés pour abaisser l'humidité relative et ainsi limiter les éventuels phénomènes de vieillissement engendrés par la présence d'eau dans l'air.

Pour les essais à 35°C, la régulation thermique est réalisée à l'aide du thermocryostat à circulation Julabo CF31 décrit précédemment. Un tuyau flexible placé en serpentin dans le récipient connecte l'entrée et la sortie de flux d'eau du thermostat à circulation (cf. FIG. 6.5). La circulation d'eau chaude dans le circuit permet de régler la température à

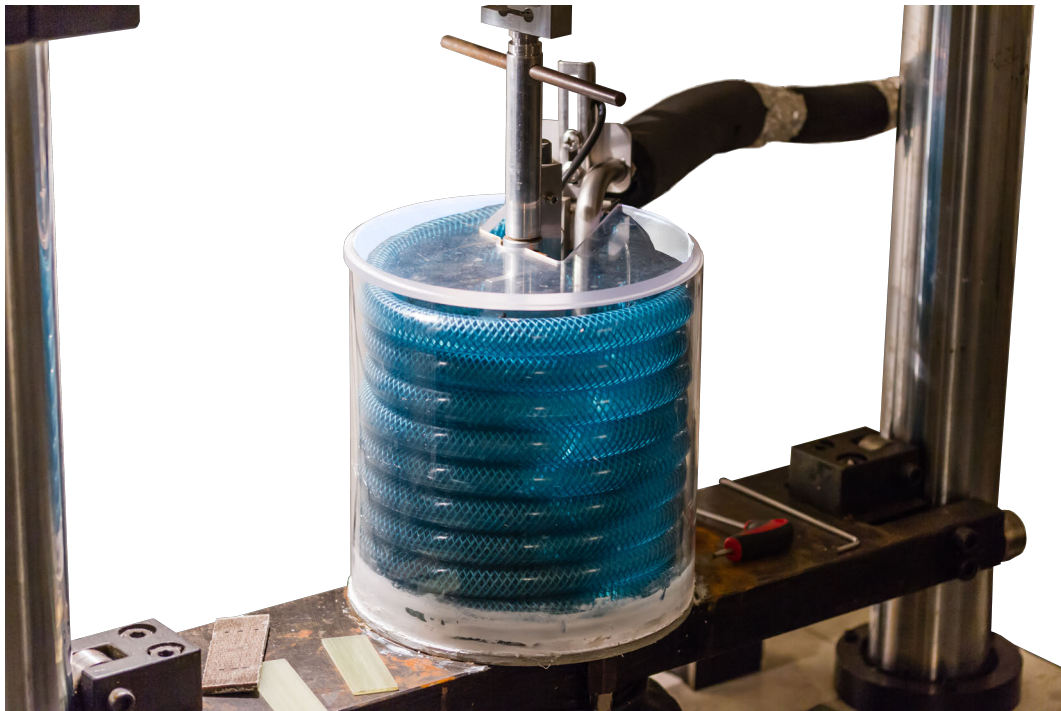


FIGURE 6.5 – Montage réalisé pour les essais de vieillissement thermo-mécanique

l'aide d'une sonde thermique. Le récipient est toujours recouvert afin de minimiser les déperditions thermiques.

#### 6.1.2.2 Vieillessement thermo-hydro-mécanique

Pour les essais en immersion, le récipient est rempli d'eau dont la température est régulée également par le thermocryostat à circulation Julabo CF31 (cf. FIG. 6.4). L'éprouvette est alors complètement immergée (cf. FIG. 6.3). La température du bain est contrôlée par un thermomètre.

## 6.2 Techniques de caractérisation

### 6.2.1 Analyses physico-chimiques

#### 6.2.1.1 Étude gravimétrique

La prise en masse d'eau a été évaluée par pesées successives à l'aide d'une balance Mettler-Toledo AT200. Les échantillons haltères (ISO 527-2 1BA) sont prélevés du bain puis rapidement essuyés, afin de retirer l'eau en surface, et aussitôt pesés avec une précision de  $10^{-4}$  g. La reproductibilité de la sorption est évaluée sur 10 éprouvettes.

#### 6.2.1.2 Étude du gonflement

Le gonflement des échantillons est effectué par des mesures dimensionnelles, immédiatement après leur pesée. Un minimum de 4 mesures est effectué à la fois dans la largeur et l'épaisseur de la section droite afin d'obtenir une valeur moyenne de ces deux dimensions. Ces mesures sont réalisées grâce à un palmer d'une sensibilité de  $10^{-3}$  mm. La longueur des éprouvettes est quant à elle évaluée par une mesure à l'aide d'un pied à coulisse d'une sensibilité de  $10^{-2}$  mm. La reproductibilité du gonflement suivant chaque direction est évaluée sur 10 éprouvettes. Le volume de l'éprouvette est finalement déterminé à partir de ces 3 mesures et en faisant l'hypothèse que le gonflement est homogène dans les 3 directions.

#### 6.2.1.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une méthode exploitant les interactions électrons/matière et permettant d'obtenir des clichés de très haute résolution. La technique consiste à projeter un faisceau d'électrons avec un canon et d'en balayer la surface de l'échantillon. Des détecteurs sont placés à proximité de la surface et analysent les électrons émis par l'échantillon. Traditionnellement, deux types de détecteurs sont utilisés, chacun pour capter un type d'électrons :

- Les électrons secondaires de basse énergie qui sont issus de l'ionisation des atomes de l'échantillon. En effet, les électrons primaires issus du canon peuvent éjecter des électrons des couches électroniques supérieures des atomes. De ce fait, ils vont être très sensibles aux variations de surface de l'échantillon et donc fournir une bonne interprétation de la topographie.
- Les électrons rétrodiffusés de haute énergie qui sont le résultat de l'interaction des électrons primaires avec le noyau des atomes. Ces électrons perdent très peu d'énergie et sont renvoyés sensiblement dans la même direction que celle du canon. Du fait de leur interaction avec le noyau, ils vont être plus ou moins affectés par sa taille et donc fournir un renseignement sur la nature de l'atome.

Le microscope électronique utilisé est Quanta 200 FEG de la marque FEI<sup>TM</sup> Company. Les faciès de rupture ont été obtenus en cryofracture et leur surface a été métallisée avec un fil de carbone par un métaliseur Balzers CED030. Les conditions d'observation sont précisées sur les clichés mais présentent en commun une tension du canon de 12.5 kV et une distance d'observation d'environ 10 mm.

#### 6.2.1.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Cette technique d'analyse thermique porte sur l'étude des phénomènes thermiques engendrés par le changement de température d'un matériau. L'appareillage est constitué de deux fours dont chacun contient une capsule. L'une, vide, sert de référence et l'autre

renferme le matériau à analyser. La température de consigne est en permanence identique dans les deux fours. La grandeur mesurée est la différence des flux de chaleur délivrés à chaque capsule pour maintenir la température de consigne. Généralement cette dernière est une fonction linéaire du temps, on parle alors de rampe en température. Afin d'éviter toute réaction parasite, les essais sont presque toujours réalisés sous un flux de gaz inerte (azote ou argon).

Cette technique, particulièrement adaptée pour l'étude des polymères, permet d'analyser les différentes transitions de phase telles que les températures de transition vitreuse  $T_g$ , de cristallisation  $T_c$ , de fusion  $T_f$  mais aussi les enthalpies de réaction (fusion  $\Delta H_f$ , cristallisation  $\Delta H_c$ , réticulation...) et d'autres phénomènes plus complexes.

La fraction cristalline du polymère étudié peut être déterminée par soustraction de l'enthalpie de cristallisation à froid  $\Delta H_c$  de celle consommée durant la fusion  $\Delta H_f$ . La soustraction de l'aire des deux pics fournit une enthalpie qui peut être comparée à l'enthalpie  $\Delta H_{100\%}$  que dégagerait un polymère totalement cristallin. Cette valeur fournie dans la littérature est voisine de 93,1 J/g pour le PLA [77]. Leur rapport fournit le taux de cristallinité. Dans le cas des composites PLA/lin, le calcul doit prendre en compte la fraction massique de PLA  $w_{PLA}$ , qui est plus faible.

$$\chi_c = \frac{|\Delta H_f - \Delta H_c|}{w_{PLA} \cdot \Delta H_{100\%}} \quad (6.1)$$

Le matériel utilisé est un calorimètre Diamond DSC de marque Perkin-Elmer<sup>®</sup>. La masse des échantillons introduits dans les capsules est comprise entre 5 et 10 mg, et les rampes de température sont effectuées à une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>

### 6.2.1.5 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique de séparation des molécules en phase liquide en fonction de leur volume hydrodynamique. En effet, le principe de séparation n'est pas basé sur une affinité chimique des molécules mais sur leur encombrement stérique. Elle permet notamment de déterminer la distribution de taille des macromolécules d'un polymère, et dans le cadre de cette étude, d'évaluer la dégradation de sa structure moléculaire.

En pratique, une pompe fait circuler un solvant (dans notre cas du tétrahydrofurane) au travers d'une colonne remplie d'un gel poreux qui va séparer les molécules en fonction de leur taille. Un injecteur en haut de la colonne permet d'introduire l'échantillon en solution. La vitesse de traversée de la colonne est plus ou moins longue suivant la taille des molécules. Et le détecteur en sortie de colonne permet de déterminer la concentration en polymère au cours du temps d'élution.

Les essais ont été réalisés à Sup'Agro Montpellier (UMR IATE) et l'appareil utilisé est équipé de deux détecteurs :

- un réfractomètre différentiel pour déterminer l'index de réfraction (RI : Refractive Index) (modèle Optilab<sup>®</sup> rEX<sup>™</sup> de Wyatt Technology)
- un détecteur à diffusion de lumière qui mesure la lumière diffusée suivant plusieurs angles (MALS : Multi-Angle Light Scattering) et permettant ainsi de renseigner également la mesure absolue du rayon de giration (modèle Dawn<sup>®</sup> DSP de Wyatt Technology)

Chaque solution est réalisée par dissolution d'un morceau d'environ 90 mg, issu de la section droite des éprouvettes, dans du tétrahydrofurane stabilisé avec du hydroxytoluène butylé à une concentration de 250 mg/L et filtré à 0,45  $\mu\text{m}$ . Pour chaque matériau et chaque température de vieillissement, trois solutions issues d'une même éprouvette sont réalisées afin d'évaluer la répétabilité des mesures. Chaque solution est ensuite placée au bain-marie à 30°C durant 40h. La concentration du matériau dans la solution obtenue est alors de 3 mg/mL. Chaque solution est ensuite filtrée à 0,45  $\mu\text{m}$  afin de retirer les impuretés et les fibres, puis placée sur le carrousel pour analyse par l'automate. Pour chaque mesure, une quantité de 100  $\mu\text{L}$  est injectée dans la colonne.

La distribution de la taille des chaînes macromoléculaires est représentée par trois paramètres :

- la masse moléculaire moyenne en nombre (pondérée par le nombre de molécules pour une masse moléculaire donnée) :

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (6.2)$$

- la masse moléculaire moyenne en poids (pondérée par la masse de molécules pour une masse moléculaire donnée) :

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (6.3)$$

- l'indice de polydispersité (ou polymolécularité) :

$$I = \frac{M_w}{M_n} \quad (6.4)$$

où  $i$  le degré de polymérisation

$n_i$  nombre de molécules de degré de polymérisation  $i$

$M_i$  masse moléculaire des molécules de degré de polymérisation  $i$

## 6.2.2 Analyses mécaniques

### 6.2.2.1 Traction monotone uniaxiale

Il s'agit probablement de l'essai mécanique le plus courant et le plus élémentaire permettant d'obtenir les caractéristiques de base du matériau étudié. Les éprouvettes ont généralement une forme allongée (haltère dans notre cas) et sont maintenues par des mors à leurs extrémités. Un des deux mors est relié à une traverse mobile dont le déplacement est contrôlé à vitesse constante. Le capteur de force, situé entre le mors supérieur et la traverse, permet de déterminer la contrainte dans l'échantillon. Différents extensomètres peuvent être utilisés pour également mesurer la déformation de l'échantillon à partir de son allongement. Ces paramètres sont enregistrés au cours de l'essai et la contrainte est tracée en fonction de la déformation. Le module d'élasticité, la contrainte et la déformation à rupture ainsi déterminés, renseignent sur le comportement mécanique du matériau.

Ces essais sont réalisés sur une presse de traction de marque Zwick modèle B Z010/TH 2S et en accord avec la norme ISO 527-1. Le capteur de force de 10 kN dispose d'une précision de 0.1 N et l'extensomètre de type "clip-on" d'une sensibilité de  $10^{-4}$  mm. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 5 mm.min<sup>-1</sup>. Une quantité minimale de 3 échantillons par matériau et durée de vieillissement est caractérisée pour évaluer la reproductibilité des essais.

### 6.2.2.2 Traction dynamique en sollicitation imposée

Cette technique permet de caractériser les propriétés visco-élastiques des matériaux en fonction de la température et du temps. Elle utilise une méthode de vibration forcée hors résonance. Le principe consiste à soumettre l'échantillon à une déformation sinusoïdale et de mesurer la contrainte résultante exercée sur celui-ci. L'ensemble des essais doit être réalisé dans le domaine de comportement linéaire du matériau. L'amplitude de la contrainte ainsi que son déphasage par rapport au signal de déformation permet de déterminer le module complexe du matériau : module de conservation  $E'$  (élastique) et module de perte  $E''$  (visqueux), mais aussi le facteur de perte  $\tan \delta$  caractérisé par le rapport des deux modules  $E''/E'$  qui fournit un renseignement sur le caractère dissipatif du matériau (amortissement). L'enceinte thermo-régulée permet d'effectuer tout type de cycle thermique suivant les comportements à mettre en évidence.

La machine utilisée pour cette étude est une DMA 50 de la société 01dB-Mettravib et le comportement visco-élastique est évalué en traction-compression à une fréquence de 5Hz. Après vérification du domaine de linéarité par un balayage en déformation, un taux de déformation de  $2 \cdot 10^{-4}$  est choisi. Les extrémités des éprouvettes sont coupées afin de solliciter uniquement la section droite. La distance initiale est de  $40 \pm 0,2$  mm. Différents paliers de température sont appliqués durant 2 heures afin de stabiliser le comportement thermique des matériaux.

### 6.2.2.3 Flexion dynamique en vibration libre

Cette technique d'analyse constitue un cas particulier de l'analyse modale expérimentale qui consiste à étudier le comportement dynamique d'une structure par le biais de ses modes propres [81]. L'objectif, dans cette étude, est de déterminer les paramètres intrinsèques de l'échantillon étudié, tels que son module conservatif et son amortissement, à l'instar de la traction mécanique en sollicitation imposée [90]. La différence se situe essentiellement au niveau des vitesses de sollicitation supérieures dans le cas de l'analyse en vibration libre, qui étudie les modes de résonance de l'échantillon [50]. Cependant cette technique s'avère constituer un moyen de caractérisation bien plus rapide. Les résultats restent comparables entre ces deux méthodes du moment que la différence de vitesse de sollicitation est prise en compte et l'amortissement n'est pas trop élevé (cf. Annexe A p. 155). À noter que le taux d'amortissement déterminé en vibration libre est égal à la moitié du facteur de perte déterminé en DMTA [61].

La méthode employée pour ces travaux constitue un des plus simples cas puisqu'on s'intéresse uniquement à la première fréquence de résonance. L'échantillon est placé en position "cantilever" (encastré à une extrémité et libre à l'autre) et soumis à un essai de lâcher, c'est-à-dire sollicité à l'extrémité libre par une impulsion mécanique (cf. FIG. 6.6). Le déplacement dynamique de l'échantillon est mesuré par un laser SunX HL-C203F. La vérification de la linéarité de la réponse du système a permis de s'affranchir de la mesure de la force impulsionnelle. Ce postulat permet de déterminer la première fréquence propre du système à partir du lissage de la réponse fréquentielle de l'échantillon grâce au logiciel Modan 3.0.

En raison de la géométrie complexe de l'éprouvette, un modèle en éléments finis est réalisé à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics<sup>®</sup>. Celui-ci permet de remonter au module de conservation par recalage fréquentiel. Il est cependant nécessaire de connaître la densité du matériau qui peut évoluer au cours du vieillissement. Quant à l'amortissement, il peut

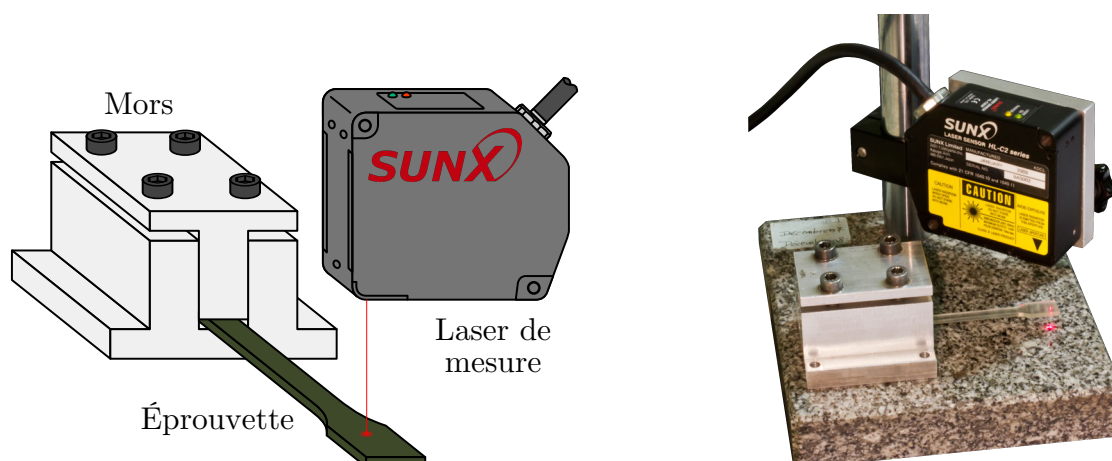


FIGURE 6.6 – Dispositif de mesure par analyse vibratoire

être déterminé directement depuis la réponse (temporelle ou fréquentielle) sans nécessiter non plus l'étude des modes propres.

La longueur libre de chaque échantillon est réglée à  $60 \pm 0,2$  mm. La fréquence d'acquisition du laser est de 25 kHz et sa résolution de  $25 \cdot 10^{-6}$  mm. La reproductibilité des essais est évaluée sur 5 éprouvettes différentes.

#### 6.2.2.4 Analyse thermo-mécanique

Les analyses thermo-mécaniques permettent d'évaluer les variations dimensionnelles d'un matériau en fonction de la température et du temps. Cette technique autorise la détermination de transitions physiques telle que la transition vitreuse, entre autres. Dans la pratique, l'appareillage mesure la déformation des échantillons au cours du temps, permettant ainsi d'évaluer le comportement en fluage dans le cas où l'on applique une charge durant l'essai. Dans cette étude, aucune contrainte n'est appliquée sur l'échantillon afin d'évaluer uniquement la dilatation engendrée par une variation de température. Cette méthode permet de caractériser le coefficient de dilatation thermique qui est généralement indépendant de la température à l'écart des transitions du matériau. Cependant une calibration est nécessaire afin de s'affranchir de la complaisance thermique de l'appareil pour la détermination du coefficient.

La machine est la même que celle utilisée pour les essais de DMTA (DMA 50) et la dilatation thermique est évaluée lors d'une rampe en température de 0 à 60°C à 1°C/min. Les extrémités des éprouvettes sont coupées afin de solliciter uniquement la section droite. La distance initiale est de  $40 \pm 0,2$  mm. La calibration a été effectuée à partir d'un barreau d'aluminium dont le coefficient de dilatation, connu, est de  $2,4 \cdot 10^{-5}$  K<sup>-1</sup>. Pour chaque référence, la reproductibilité des mesures est évaluée sur 2 éprouvettes.

#### 6.2.2.5 Résilience à l'impact

Les essais de résilience Charpy ont été mis en place afin de caractériser la résistance aux chocs des matériaux étudiés. La technique des essais instrumentés par chute de masse a été retenue. Elle consiste à lâcher verticalement un percuteur qui vient heurter par gravité l'échantillon placé à son aplomb. Les éprouvettes, installées sur leur tranche, reposent sur deux appuis et sont donc sollicitées en flexion durant le test.

L'énergie développée par le percuteur, qui doit être supérieure à celle nécessaire pour rompre l'échantillon, est définie par son énergie potentielle ( $E_p = m.g.\Delta h$ ). Les paramètres permettant d'adapter l'énergie d'impact à l'énergie de rupture de l'éprouvette sont donc la masse du percuteur et la hauteur de chute. Cette énergie potentielle se transforme en énergie cinétique ( $E_c = m.v^2/2$ ) au cours de la chute et permet de déterminer la vitesse théorique d'impact ( $v = \sqrt{2g.\Delta h}$ ). L'instrumentation de la tour de chute (mesure temporelle, capteur de déplacement et capteur de force) permet de déterminer de nombreuses caractéristiques de rupture en plus de son énergie, telles que son déplacement et sa force (cf. FIG. 6.7).

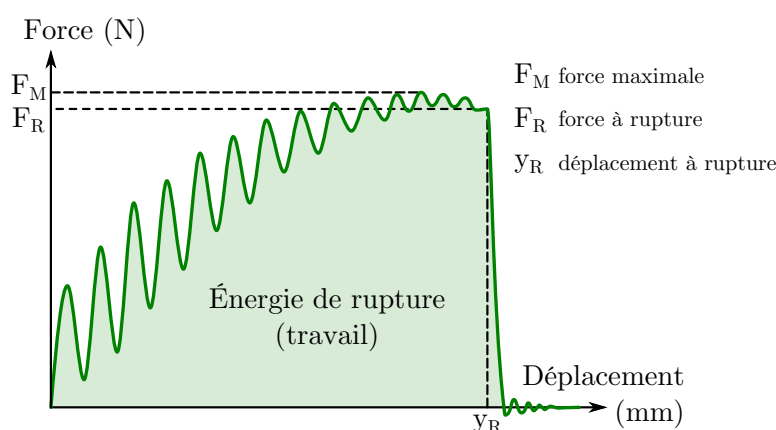


FIGURE 6.7 – Courbe d'essai de résilience Charpy instrumenté : comportement typique d'une rupture fragile [108]

L'appareillage utilisé pour ces essais est une machine d'impact à puits de chute CEAST 9340 d'Instron<sup>®</sup>. La reproductibilité est évaluée sur 5 éprouvettes. Ces dernières sont percutees par une masse de 3,15 kg lâchée d'une hauteur de chute de 130 mm. La vitesse d'impact est de 1,6 m/s et libère une énergie de 4J.

#### 6.2.2.6 Caractérisation mécanique *in situ*

Pour les essais de caractérisation *in situ*, le montage présenté dans le chapitre 6.1.2 (p. 71) a été utilisé. Ces essais permettent de suivre l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux dans leur milieu de vieillissement.

Contrairement aux essais *ex situ*, les mesures *in situ* présentent la particularité de maintenir la température de vieillissement lors de la caractérisation, ce paramètre s'avérant être un facteur d'influence pour les matériaux étudiés.



Troisième partie

Résultats et Discussions

---

Après avoir introduits les matériaux ciblés par cette étude ainsi que les techniques de vieillissement et de caractérisation qui leur sont appliquées, cette partie détaille les résultats obtenus grâce à ces techniques. Les observations et discussions associées sont présentées par la suite de manière séquencée.

Tout d'abord, les travaux se concentrent sur le comportement évolutif des composites PLA/lin, soumis à un vieillissement thermo-hydrique, par un suivi de leurs propriétés morphologiques, physico-chimiques et mécaniques.

Dans un second temps, la réversibilité des propriétés physiques et mécaniques, inhérente au retrait de l'eau par dessiccation, est évaluée. Cette étude permet de quantifier l'endommagement induit par le vieillissement thermo-hydrique.

L'influence du vieillissement thermo-hydro-mécanique sur l'évolution de la rigidité est ensuite estimée par l'application d'une contrainte de fluage sur les matériaux en atmosphère sèche puis en immersion.

Enfin, le dernier chapitre concerne la modélisation des propriétés physiques et mécaniques au cours du vieillissement thermo-hydrique.

## Chapitre 7

# Phénoménologie du vieillissement thermo-hydrique

### Sommaire

---

<b>7.1 Analyses optiques</b>	<b>82</b>
<b>7.2 Analyses microscopiques</b>	<b>85</b>
<b>7.3 Masse moléculaire</b>	<b>89</b>
<b>7.4 Analyses thermiques</b>	<b>91</b>
7.4.1 Évolution des phénomènes de fusion	91
7.4.2 Évolution des phénomènes de cristallisation	94
<b>7.5 Propriétés physiques</b>	<b>96</b>
7.5.1 Effets thermiques	96
7.5.2 Effets thermo-hydriques	98
<b>7.6 Comportement visco-élastique</b>	<b>102</b>
7.6.1 Effets thermiques	102
7.6.2 Effets thermo-hydriques	103
<b>7.7 Comportement à rupture</b>	<b>105</b>
<b>7.8 Conclusion</b>	<b>107</b>

---

Les résultats présentés dans ce chapitre ont pour objectif de mettre en lumière les phénomènes physico-chimiques intervenant au cours du vieillissement thermo-hydrique des composites PLA/lin, ainsi que leurs conséquences sur les propriétés mécaniques.

Dans un premier temps, l'évaluation du vieillissement se cantonnera à des observations optiques avant de passer à l'échelle microscopique. Après avoir quantifié le vieillissement chimique du PLA par des mesures de leur masse moléculaire, ce sera au tour de leur morphologie d'être caractérisée par des mesures calorimétriques. Le comportement à l'échelle macroscopique des matériaux sera enfin déterminé à travers le suivi des évolutions de leurs propriétés physiques puis mécaniques (comportement visco-élastique et à rupture) en fonction des conditions de vieillissement.

### 7.1 Analyses optiques

Avant de réaliser des caractérisations avancées des matériaux étudiés, les échantillons ont tout d'abord été observés visuellement après vieillissement et dessiccation.

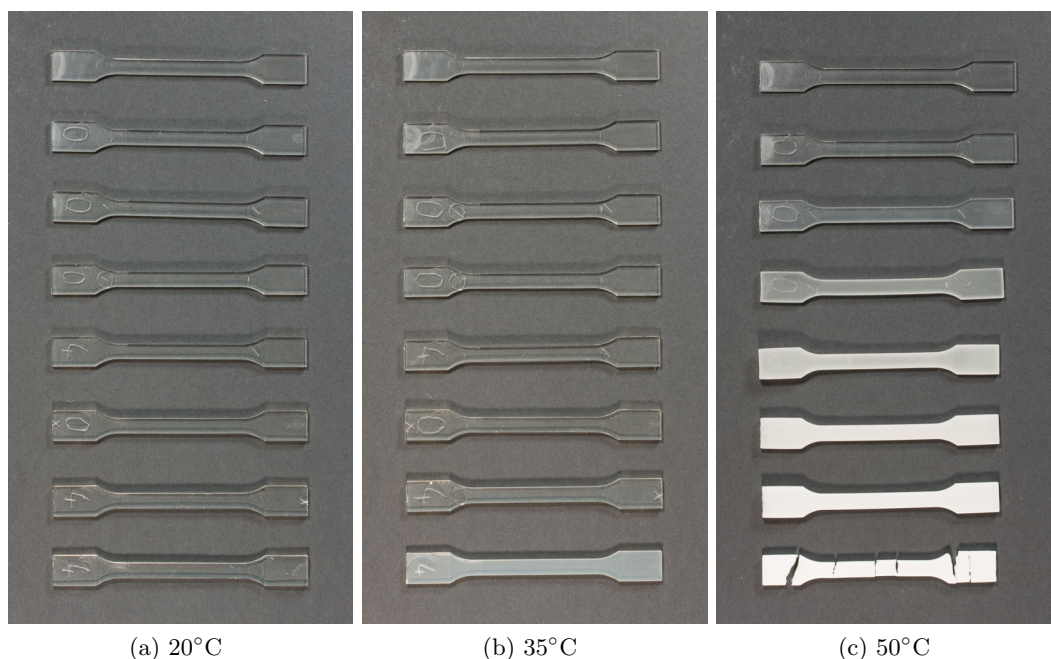


FIGURE 7.1 – Éprouvettes de PLA vieilles en immersion dans l’eau à différentes températures et différentes durées (de haut en bas : 0, 1, 4, 10, 24, 57, 144, 1225h)

Sur la figure 7.1, il est possible de suivre l’évolution de l’aspect des éprouvettes de PLA au cours du vieillissement en fonction de la température. Une immersion à 20°C ne semble pas engendrer de modification significative de l’aspect visuel. À 35°C, un changement d’opacité peut être noté sur l’éprouvette vieillie durant 1225h. Par contre, un changement significatif s’opère sur les échantillons vieillis à 50°C : l’augmentation de l’opacité peut être remarquée dès 4h d’immersion puis prive progressivement le matériau de sa transparence jusqu’à le rendre totalement opaque vers 57h de vieillissement. Après 1225h d’immersion, le PLA se délite simplement en le manipulant mettant en évidence un endommagement très sévère.

La figure 7.2 représente l’évolution du composite PLA/lin 10%wt dans les mêmes conditions. Cette fois-ci, à 20°C, le changement d’aspect est notable dès 144h et se manifeste par un éclaircissement du matériau. À 35°C, ce dernier intervient dès 4h, alors qu’à 50°C c’est dès la première heure. À cette température, les éprouvettes finissent par devenir beiges mais, bien que fragiles, se délitent moins que le PLA seul.

La figure 7.3 représente l’évolution du composite PLA/lin 30%wt à nouveau dans les mêmes conditions. La présence plus importante de fibres, par apport au matériau à 10%wt, rend la couleur brune du composite encore plus foncée. Concernant le vieillissement, à 20°C, le changement d’aspect est encore plus précoce puisque qu’il peut être discerné dès 10h. Il se caractérise toujours par un éclaircissement du matériau. À 35°C comme à 50°C, le changement intervient dès la première heure. À la température la plus élevée, les éprouvettes deviennent également beiges mais cette fois-ci ne se cassent pas, même manipulée sans précaution particulière.

Une observation approfondie de la surface des échantillons les plus vieillis (1225h à 50°C) met en évidence des phénomènes d’endommagement (cf. FIG. 7.4). Outre le blanchissement et l’opacité déjà observés, le PLA vierge montre plusieurs fissures après vieillissement.

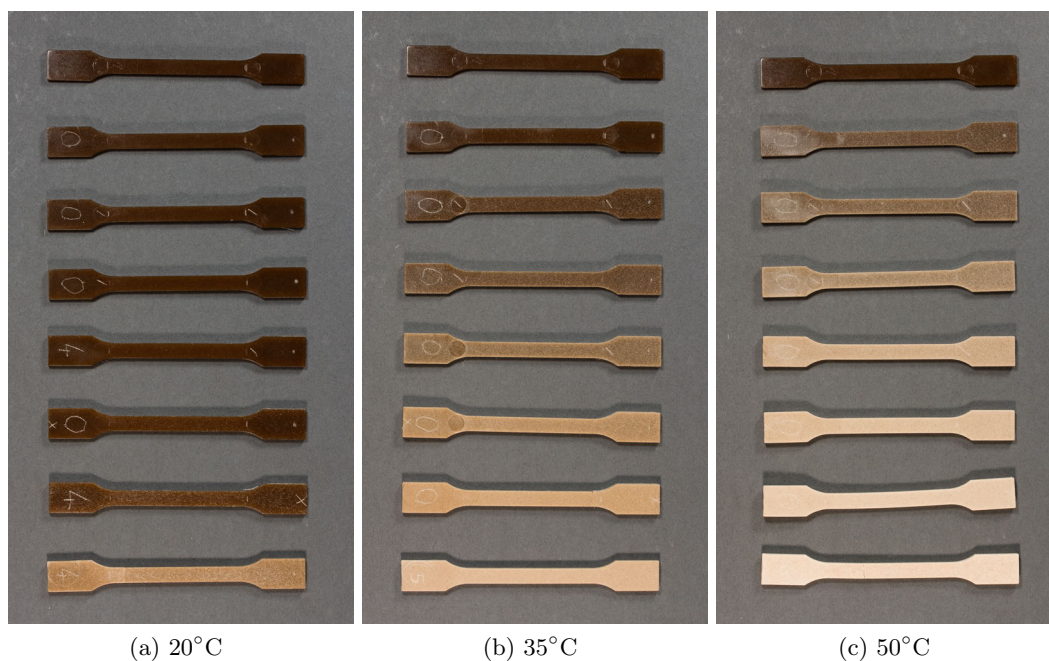


FIGURE 7.2 – Éprouvettes de PLA/lin 10%wt vieilles en immersion dans l'eau à différentes températures et différentes durées (de haut en bas : 0, 1, 4, 10, 24, 57, 144, 1225h)

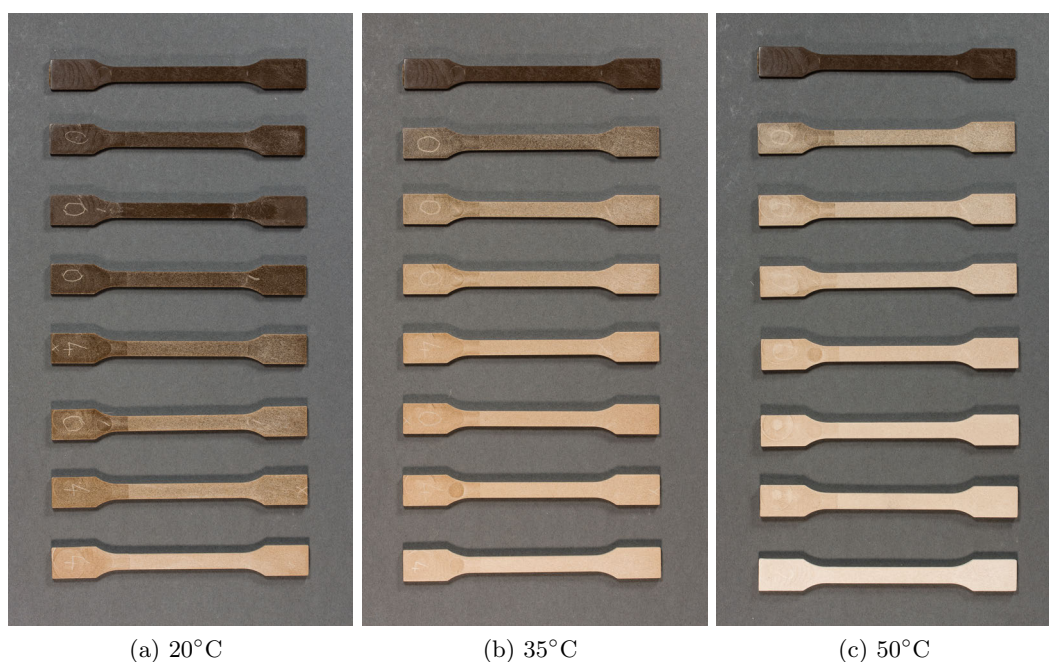


FIGURE 7.3 – Éprouvettes de PLA/lin 30%wt vieilles en immersion dans l'eau à différentes températures et différentes durées (de haut en bas : 0, 1, 4, 10, 24, 57, 144, 1225h)

sement. Leur orientation dans le sens longitudinal est similaire à celles observées dans d'autres travaux [119]. Par ailleurs, des taches peuvent être décelées traduisant certainement d'autres fissures situées sous et parallèles à la surface. Les observations du PLA/lin 10%wt sont similaires, en particulier concernant les taches. Par contre, aucune fissure en surface ne peut être détectée sur l'ensemble des échantillons. Enfin, le PLA/lin 30%wt ne présente aucun signe d'endommagement si ce n'est son éclaircissement à l'instar des autres matériaux.

La modification de l'aspect du PLA vierge, entraînant un passage de transparent à opaque, peut être liée à un changement de cristallinité du matériau et/ou la formation de micro-cavités [156]. L'éclaircissement des composites, initialement opaques, avec la durée de vieillissement suggère que ce phénomène est, au moins en partie, lié à l'augmentation de cristallisation. En effet, la formation de micro-cavités au sein des matériaux ne peut pas être observée si ceux-ci sont initialement opaques.

Dans un travail futur, ces observations qualitatives du changement de couleur pourraient éventuellement donner lieu à des analyses quantitatives à l'aide d'une description colorimétrique des échantillons [63] [41]. Cette caractérisation est susceptible de permettre d'établir une relation entre un facteur physico-chimique et un paramètre de l'espace colorimétrique [170].

Néanmoins, en première approche, il semble donc que le changement d'aspect des matériaux soit un indicateur du vieillissement. À une température proche de la température de transition vitreuse du PLA (entre 55 et 60°C), ce dernier s'avère être particulièrement rapide et, même sans moyen de caractérisation instrumenté, permet de conclure à un endommagement sévère. Cependant la présence des fibres de lin semble limiter la fragmentation du PLA, confortant des études préalables réalisées sur du PLA renforcé de balles de riz [146].

## 7.2 Analyses microscopiques

En poursuivant la démarche d'analyse visuelle des matériaux après vieillissement, il paraît intéressant d'observer leur morphologie interne. Les clichés suivants, représentant le faciès de rupture des éprouvettes haltères (ISO 527-2 1BA) dans l'azote liquide, ont été obtenus par microscopie électronique à balayage. Cette rupture fragile est censée ne pas induire de déformation plastique et donc être représentative de la morphologie du matériau.

La figure 7.5 représente le faciès de rupture des 3 matériaux vieillis à 50°C durant 1225h et déjà observés sur la figure 7.4. Ces clichés confirment la présence de fissures parallèles aux faces supérieures et inférieures du PLA et PLA/lin 10%wt et matérialisées par les taches constatées sur la figure précédente. Le PLA présente également des fissures verticales. Par contre, comme le montre l'uniformité du PLA/lin 30%wt vieilli sur la figure 7.5c, celui-ci ne semble pas être concerné par ce type d'endommagement macroscopique.

L'apparition de fissures peut être expliquée par un gonflement hygroscopique qui induit d'importantes contraintes internes [211]. Ces dernières, potentiellement susceptibles d'amorcer de la fissuration sous contrainte, mènent à un endommagement du PLA qui se traduit par la formation de fissures. Les clichés montrent que la présence des fibres de lin permet de limiter la propagation de ces fissures.

Les comparaisons des évolutions de la morphologie à l'échelle micronique montrent également de nombreux changements (cf. FIG. 7.6, 7.7 et 7.8).

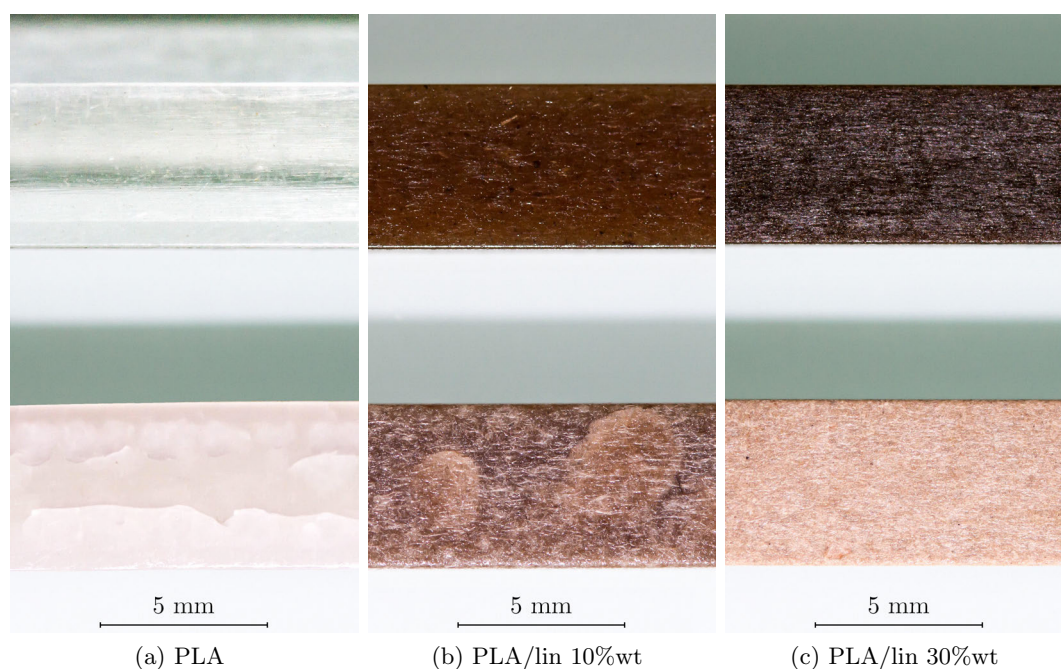


FIGURE 7.4 – Éprouvettes de PLA et de composites PLA/lin vieilles en immersion dans l'eau à 50°C pendant 1225h (en bas) comparées à leurs homologues non vieilles (en haut)

En particulier, sur la figure 7.6a, le faciès du PLA avant vieillissement met en évidence un relief très lisse, alors qu'en 7.6b, après 1225h en immersion à 50°C, la surface paraît beaucoup plus granuleuse et présente de nombreuses cavités de l'ordre du micron. Ces résultats sont à relier aux observations à l'œil nu et au changement d'opacité mais surtout à l'extrême fragilité du matériau. L'hydrolyse, à laquelle est sujet le PLA et en particulier à proximité de la température de transition vitreuse (cf. CHAP. 3.2.4 p. 49), conduit à des ruptures des chaînes macromoléculaires et entraîne, à terme, une modification de la morphologie qui se caractérise très certainement par celle observée sur ce cliché. La formation de micro-cavités est également mentionnée dans la littérature [170] [183] [224], et s'explique par l'association des molécules d'eau les unes avec les autres par liaisons hydrogènes.

Concernant les composites, les cryo-ruptures mettent en évidence le même comportement concernant la matrice (cf. FIG. 7.7 et 7.8). Pour ce qui est des fibres, bien qu'il soit difficile de juger de la qualité des interactions à l'interface avant vieillissement, elles apparaissent parfaitement enrobées par la matrice. À l'inverse, après vieillissement une décohésion très marquée sépare la résine des fibres, mettant en évidence un endommagement significatif du composite. Sur la figure 7.7b, la matrice présente également plusieurs fissures orientées radialement à la fibre. Ces observations corroborent le modèle d'endommagement présenté sur la figure 3.4 (p. 54), à savoir que l'important gonflement radial des fibres engendre une déformation plastique de la matrice et occasionne des phénomènes de fissuration [13]. Parallèlement, les substances solubles en surface des fibres subissent une lixiviation entraînant une décohésion chimique [55] [99]. La décohésion physique des fibres, frettées par leur gonflement, n'intervient que lors de la dessiccation, où leur diamètre diminue laissant apparaître la déformation plastique de la matrice.

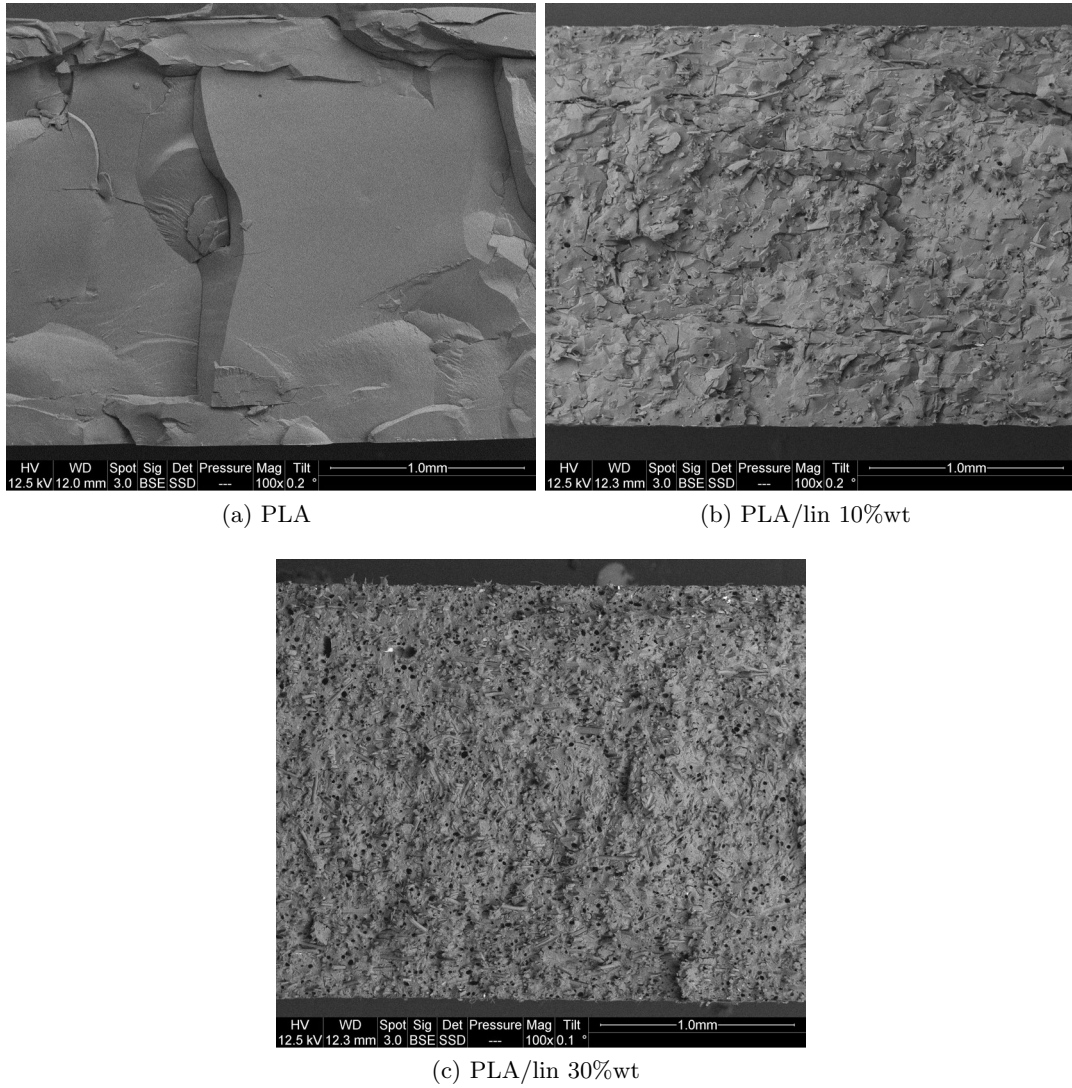


FIGURE 7.5 – Faciès de cryo-rupture d'éprouvettes de PLA et de composites PLA/lin vieilles en immersion dans l'eau à 50°C pendant 1225h (grossissement 100×)



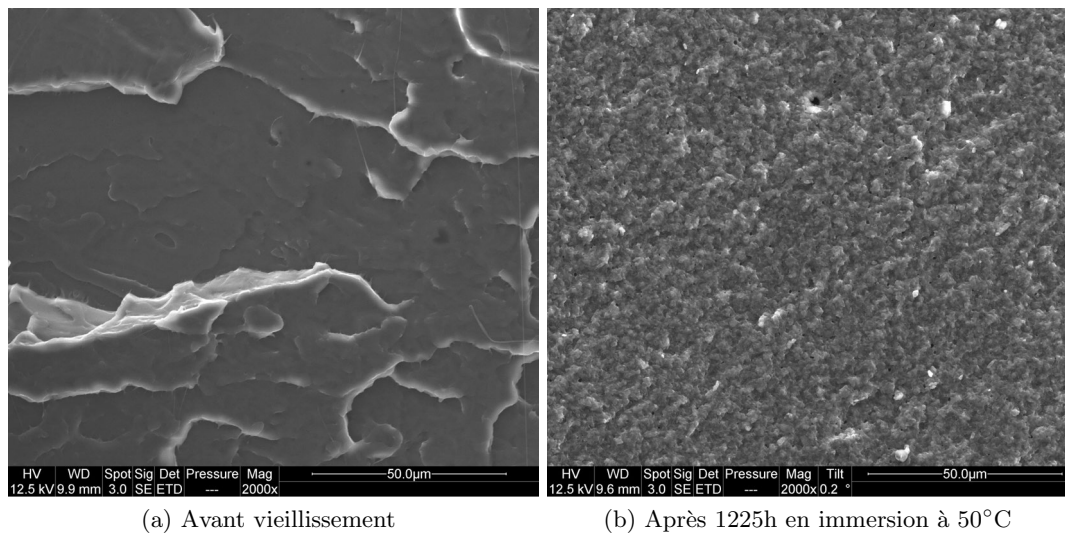


FIGURE 7.6 – Faciès de cryo-rupture d'éprouvettes de PLA avant et après vieillissement en immersion dans l'eau (grossissement 2000×)

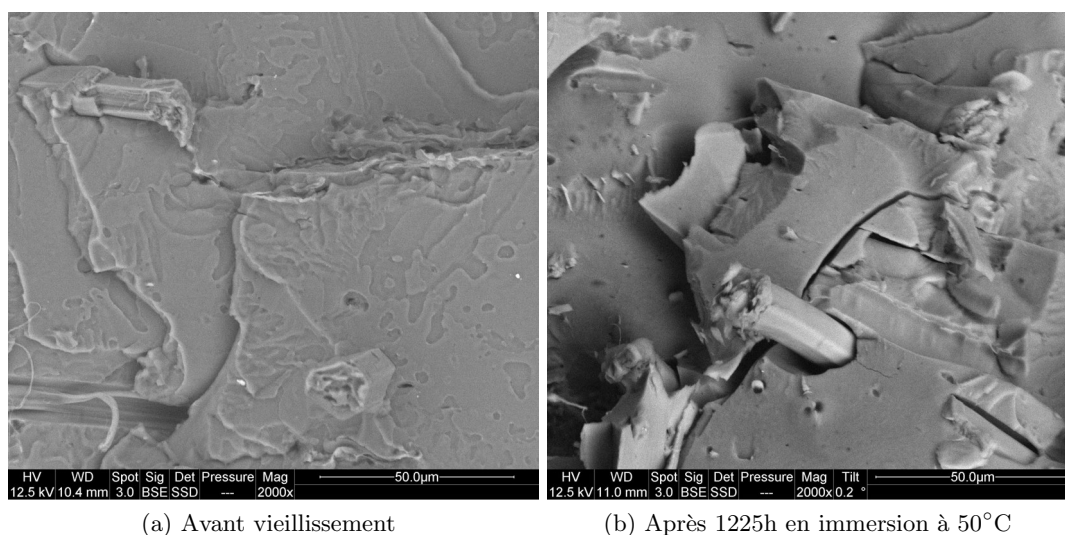


FIGURE 7.7 – Faciès de cryo-rupture d'éprouvettes de PLA/lin 10%wt avant et après vieillissement en immersion dans l'eau (grossissement 2000×)

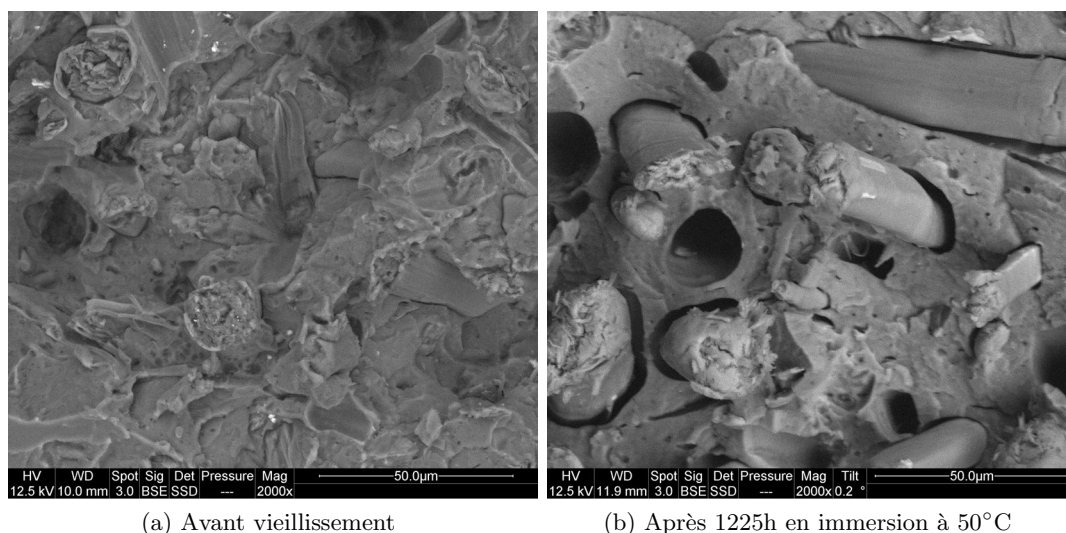


FIGURE 7.8 – Faciès de cryo-rupture d'éprouvettes de PLA/lin 30%wt avant et après vieillissement en immersion dans l'eau (grossissement 2000×)

### 7.3 Masse moléculaire

Dans l'optique de vérifier l'hypothèse de l'endommagement des matériaux par hydrolyse du PLA, des mesures de masses moléculaires ont été effectuées par chromatographie d'exclusion stérique.

Avant vieillissement, les valeurs des masses moléculaires moyennes en nombre diminuent de manière proportionnelle avec l'augmentation du taux de fibres (cf. FIG. 7.9). Deux phénomènes, liés à la mise en œuvre, peuvent expliquer cette tendance. D'une part, malgré un séchage préalable, la forte hydrophilie des fibres peut aisément absorber l'eau de l'humidité ambiante. Cette eau, au contact du polymère fondu, engendre immédiatement des réactions d'hydrolyse diminuant d'autant la masse moléculaire moyenne [199]. D'autre part, l'existence de contraintes de cisaillement plus importantes en présence de fibres dans le mélange fondu [68] peut conduire à des coupures de chaînes, à la fois sous l'action mécanique, mais également thermique par auto-échauffement [132].

Il est fort probable qu'il s'agisse de l'action simultanée de ces deux facteurs qui soit responsable de la baisse de masse moléculaire moyenne en présence de fibres avant vieillissement.

Le vieillissement dans l'eau du PLA se caractérise par une absence d'évolution de la masse moléculaire moyenne en nombre pour des températures allant de 20 à 35°C. Par contre, à 50°C, celle-ci diminue à partir de 24h puis s'effondre totalement pour atteindre moins de 20% de sa valeur initiale après 1225h de vieillissement. Ces résultats sont en accord avec les valeurs de Ndazi & Karlsson [146]. Néanmoins les composites se comportent un peu différemment. La masse moléculaire moyenne en nombre du PLA/lin 10%wt n'évolue également pas à 20°C mais elle diminue au-delà de 24h dès 35°C. Sa chute est encore plus marquée et précoce à 50°C. Enfin pour le PLA/lin 30%wt, la masse moléculaire moyenne diminue même à 20°C mais semble se stabiliser après 144h. Le comportement aux temps courts est similaire pour les températures supérieures mais continue de baisser après 144h.

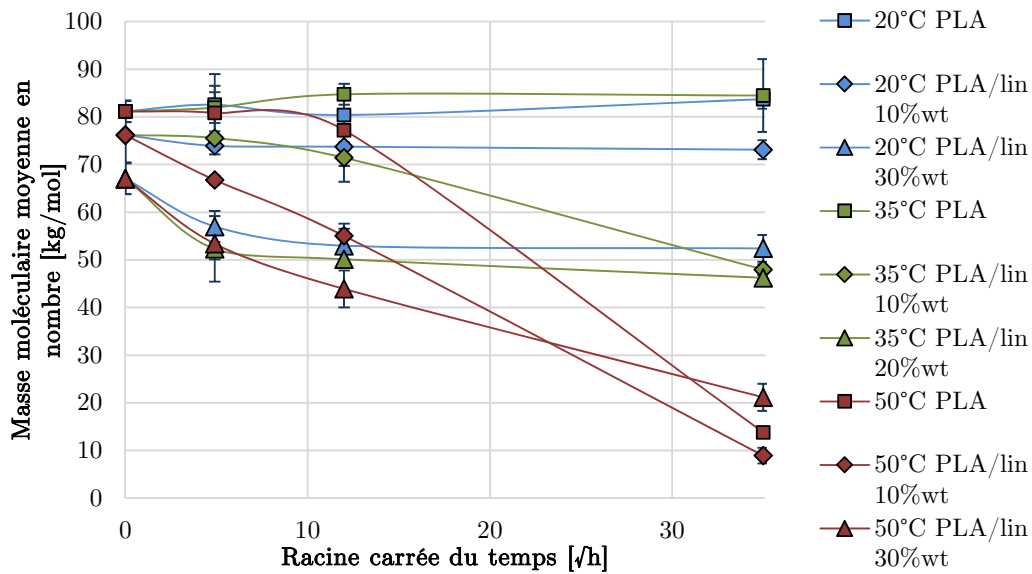


FIGURE 7.9 – Masse moléculaire moyenne en nombre du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion

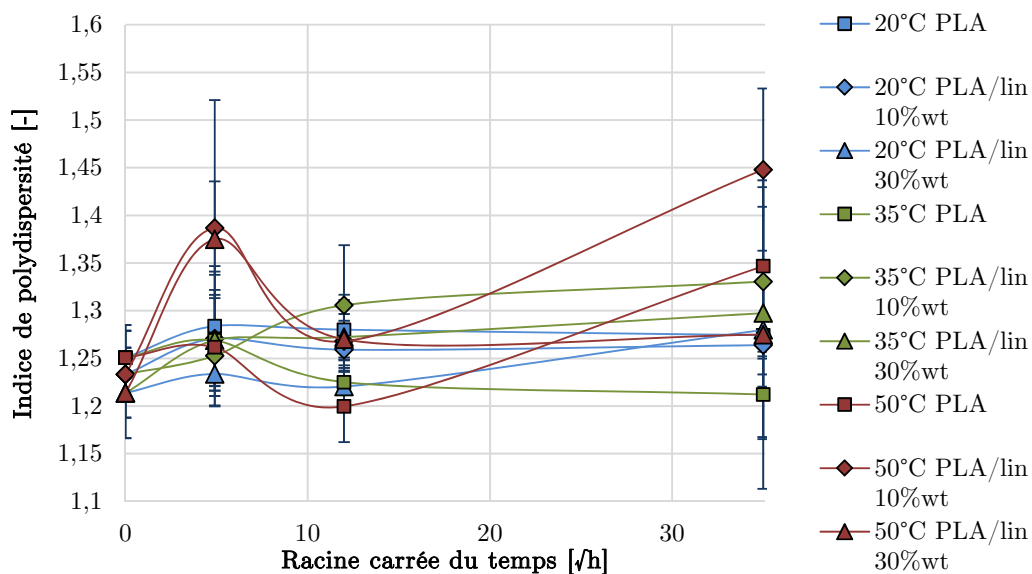


FIGURE 7.10 – Indice de polydispersité du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion

L'ensemble des mesures est caractérisé par une distribution uni-modale des masses moléculaires dont l'indice de polydispersité, compris entre 1,2 et 1,4, est relativement faible (cf. FIG. 7.10). Il n'est pas évident de discerner des tendances de son évolution d'autant plus que les écarts-types sont importants. Sur des durées de vieillissement plus importantes, cet indice est néanmoins susceptible d'augmenter [196].

L'évaluation de la masse moléculaire moyenne, représentative de l'endommagement chimique du PLA, permet de confirmer les observations effectuées visuellement (cf. FIG. 7.1), en particulier sa fragilisation sévère en deçà de  $40 \text{ kg.mol}^{-1}$  [60], mais aussi par microscopie électronique à balayage (cf. FIG. 7.6b). Cet effondrement des propriétés mécaniques en deçà d'une certaine valeur de masse moléculaire a déjà été mis en évidence sur le PA 66 notamment [119]. Par ailleurs, si l'on compare le changement d'aspect à ces résultats, il est possible de remarquer que le changement d'opacité ou de couleur intervient avant la baisse de la masse moléculaire. Cette particularité laisse à penser que le changement d'aspect est peut-être lié à une évolution morphologique plutôt que chimique liée à l'hydrolyse diminuant la masse moléculaire. Cette hypothèse est évaluée dans la partie suivante.

## 7.4 Analyses thermiques

Afin de déterminer de manière plus approfondie la morphologie des matériaux au cours du vieillissement, il est proposé de déterminer leur comportement en température. Les analyses menées par DSC ont pour objectif d'évaluer quelques grandeurs thermiques caractéristiques dépendant de la morphologie du polymère. Les essais présentés par la suite ont uniquement été réalisés sur les échantillons vieillis en immersion à  $50^\circ\text{C}$  étant donné que ces derniers sont les plus susceptibles de présenter des changements de morphologie.

Dans une première approche, des balayages ont été réalisés pour chaque durée de vieillissement afin d'observer les différentes phases de transformations morphologiques et l'impact du vieillissement sur celles-ci.

Les figures 7.11, 7.12 et 7.13 montrent l'évolution des thermogrammes respectivement du PLA, PLA/lin 10%wt et PLA/lin 30%wt au cours du vieillissement. Les matériaux présentent trois phénomènes thermiques principaux :

- un large pic exothermique entre  $80$  et  $130^\circ\text{C}$ , caractéristique de la cristallisation à froid du PLA. Au cours de ce phénomène, l'augmentation de température permet aux chaînes de se réorganiser vers un état thermodynamique plus stable sous l'effet de l'augmentation de leur mobilité.
- un simple ou double pic endothermique entre  $130$  et  $160^\circ\text{C}$  caractéristique de la fusion du PLA. Ce(s) pic(s) peuvent être associés à la fusion de conformations cristallines formées soit préalablement à l'essai (mise en œuvre ou vieillissement), soit durant l'essai (cristallisation à froid).
- dans certains cas, un pic exothermique de faible amplitude entre  $130$  et  $145^\circ\text{C}$ , caractéristique de la transition d'une phase cristalline métastable à une phase stable.

### 7.4.1 Évolution des phénomènes de fusion

#### Phénomène de double pic de fusion :

Au fur et à mesure que le vieillissement modifie la morphologie du PLA, un second pic de fusion apparaît à une température plus élevée (cf. FIG. 7.11). Ces doubles pics sont également présents sur les composites, mais cette fois-ci même sur ceux n'ayant pas

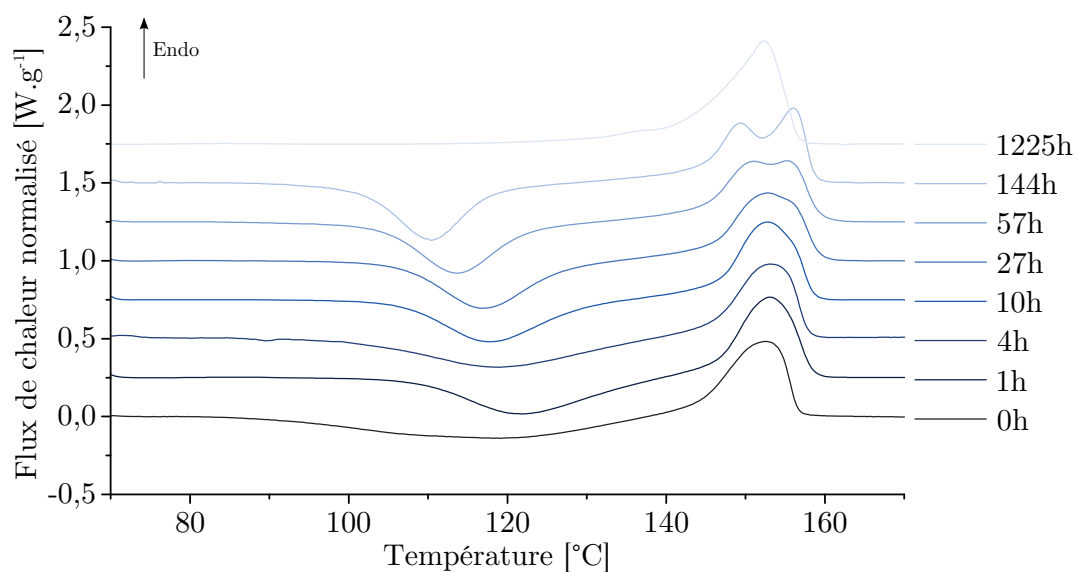


FIGURE 7.11 – Thermogrammes en DSC du PLA au cours du vieillissement en immersion à 50°C

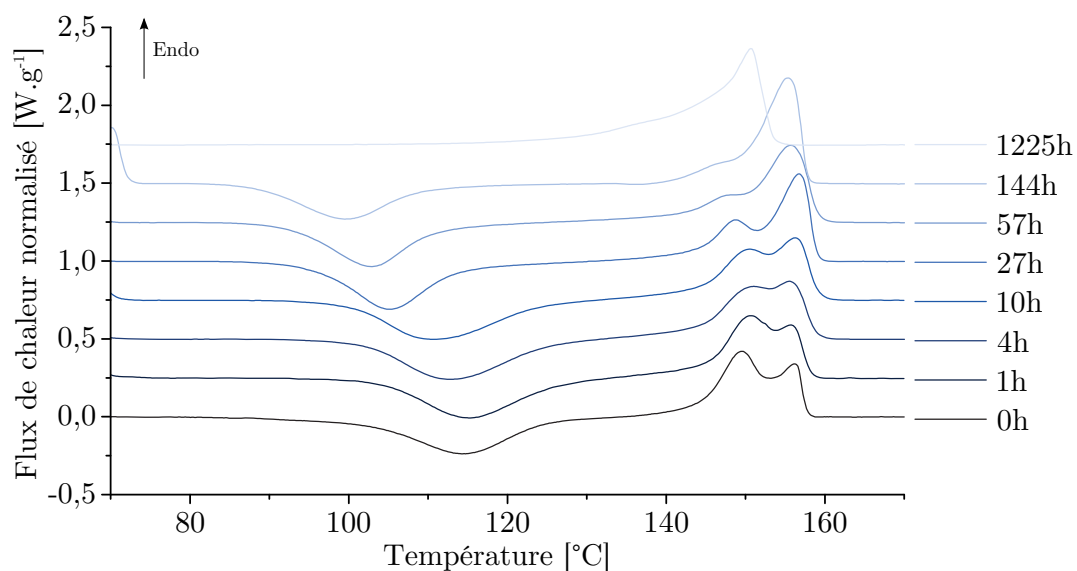


FIGURE 7.12 – Thermogrammes en DSC du PLA/lin 10%wt au cours du vieillissement en immersion à 50°C

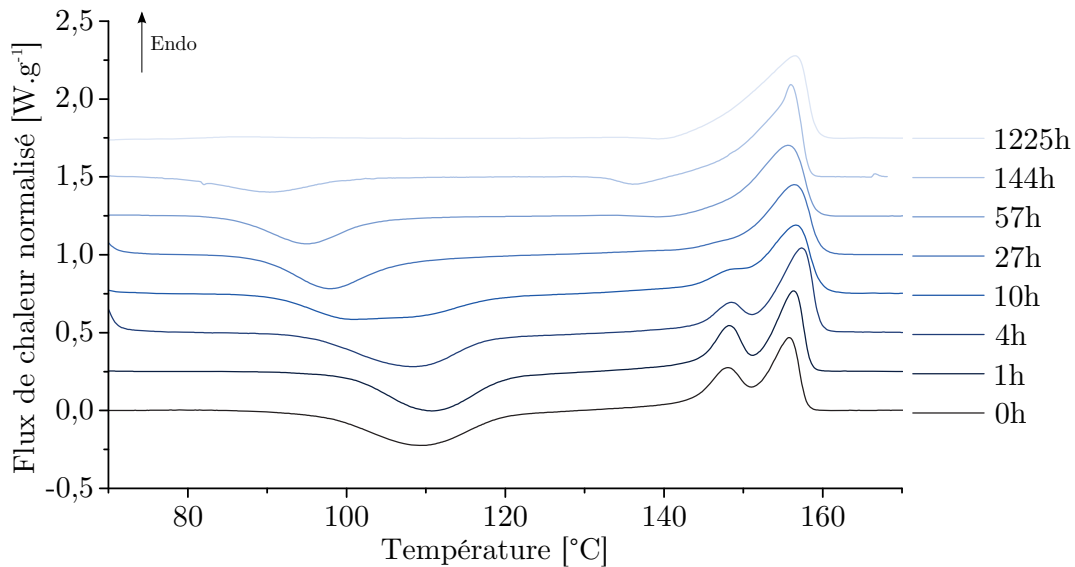


FIGURE 7.13 – Thermogrammes en DSC du PLA/lin 30%wt au cours du vieillissement en immersion à 50°C

subi de vieillissement (cf. FIG. 7.12 et 7.13). L'amplitude du premier pic décroît d'autant plus que le taux de fibre est élevé et le vieillissement avancé. À l'inverse, ces mêmes paramètres, font croître celle du second. La littérature donne plusieurs explications à ce phénomène de double pic [208]. Il peut s'agir d'un phénomène de fusion, recristallisation puis refusion, ou bien de la présence de populations cristallines d'épaisseurs de lamelles ou de perfection de cristaux différentes [75]. Ici, il est fort probable que ces deux phénomènes soient combinés. En effet lors de la rampe de température, les lamelles les plus fines ou les cristaux les moins parfaits, ayant une faible stabilité thermique, vont fondre en premier [56]. Leur fusion entraîne une augmentation de la mobilité moléculaire autorisant ainsi la cristallisation de lamelles plus épaisses ou de cristaux plus parfaits qui fondent tous au passage du second pic.

#### Premier pic de fusion :

La diminution de la température de cristallisation à froid (jusqu'à 15°C) réduit la mobilité des chaînes au cours de la cristallisation. Elle entraîne ainsi la formation de lamelles cristallines d'épaisseur plus faible ou des cristaux imparfaits qui vont fondre à une température plus basse [46]. La diminution de la température du premier pic de fusion (jusqu'à 3°C) observée sur la figure 7.14 suggère que ce dernier est directement engendré par le phénomène de cristallisation à froid [222]. Il est néanmoins impossible d'affirmer que l'ensemble des cristaux formés durant cette phase se trouve fondu durant le premier pic de fusion. Enfin, la baisse relative de l'amplitude de ce pic au cours du vieillissement concorde également avec celle de l'enthalpie de cristallisation à froid (cf. FIG. 7.16) renforçant davantage cette hypothèse.

#### Second pic de fusion :

En ce qui concerne le second pic de fusion, l'augmentation de son amplitude au cours du vieillissement est concomitante avec l'augmentation du taux de cristallinité (cf. FIG. 7.15).

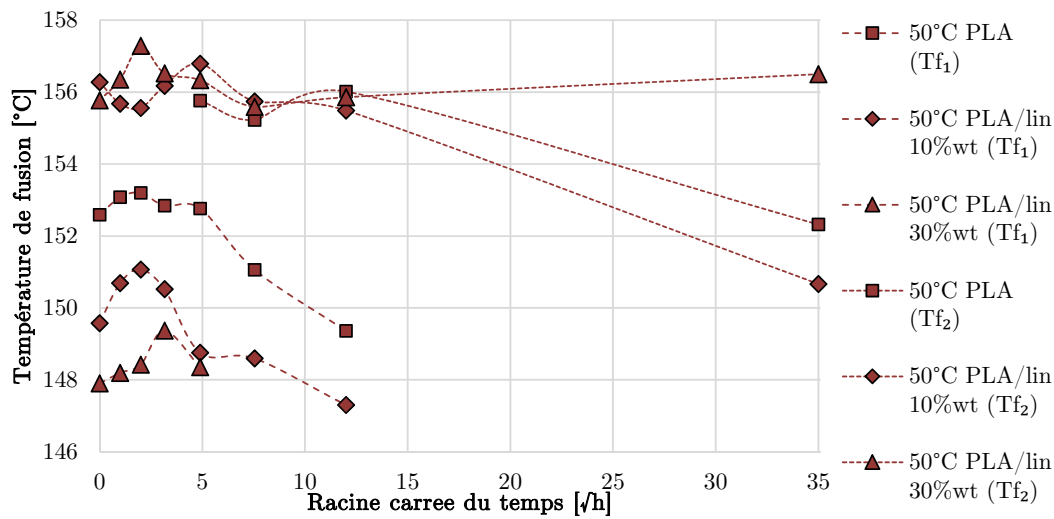


FIGURE 7.14 – Évolution des températures des pics de fusion du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion à 50°C

Cette observation corrobore ainsi l'hypothèse que ce second pic est essentiellement associé à la fusion des cristaux formés avant l'essai [208]. Par ailleurs, il est possible d'observer à 1225h une diminution de la température de fusion de ce pic (jusqu'à 5°C) (cf. FIG. 7.14) qui est très probablement directement associée à la chute de la masse moléculaire [208] [175] (cf. FIG. 7.9 p. 90).

#### Pic exothermique pré-fusion :

Après 144h de vieillissement, le thermogramme des composites montre l'apparition d'un pic exothermique de faible amplitude aux alentours de 140°C avant la fusion. Il est typique de la transition d'une phase cristalline désordonnée  $\alpha'$  à une phase cristalline ordonnée  $\alpha$  [227]. Cette transformation progressive par croissance de domaine s'effectue à l'état solide et se caractérise par une diminution du paramètre de maille. Elle est donc très différente d'un phénomène de recristallisation/fusion. Cette phase  $\alpha'$  est connue dans la littérature pour se former à de faibles températures de cristallisation isotherme (entre 80 et 100°C) [152]. Il est probable que l'action prolongée de la température et de l'eau engendre une mobilité autorisant la formation de ce genre de phase cristalline.

### 7.4.2 Évolution des phénomènes de cristallisation

#### Taux de cristallinité :

Le taux de cristallinité (cf. FIG. 7.15), très faible, voire nul pour les matériaux non vieillis, est cohérent avec les différents travaux mettant en évidence la cinétique de cristallisation lente du PLA [113]. Confronté à un refroidissement très rapide à l'issue de l'injection, le PLA est presque exclusivement amorphe avant d'être vieilli [175]. La cristallinité augmente pour l'ensemble des matériaux au cours du vieillissement mais de manière d'autant plus rapide que le taux de fibres est élevé.

Cette augmentation globale de la cristallinité est liée à l'effet combiné de l'eau et de la température. Deux phénomènes sont à l'œuvre :

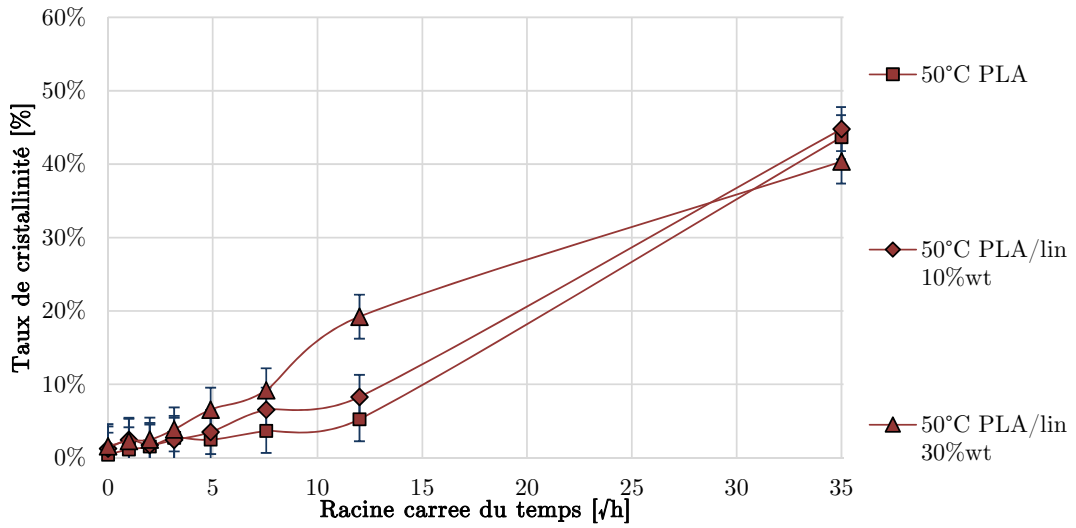


FIGURE 7.15 – Évolution du taux de cristallinité du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion à 50°C

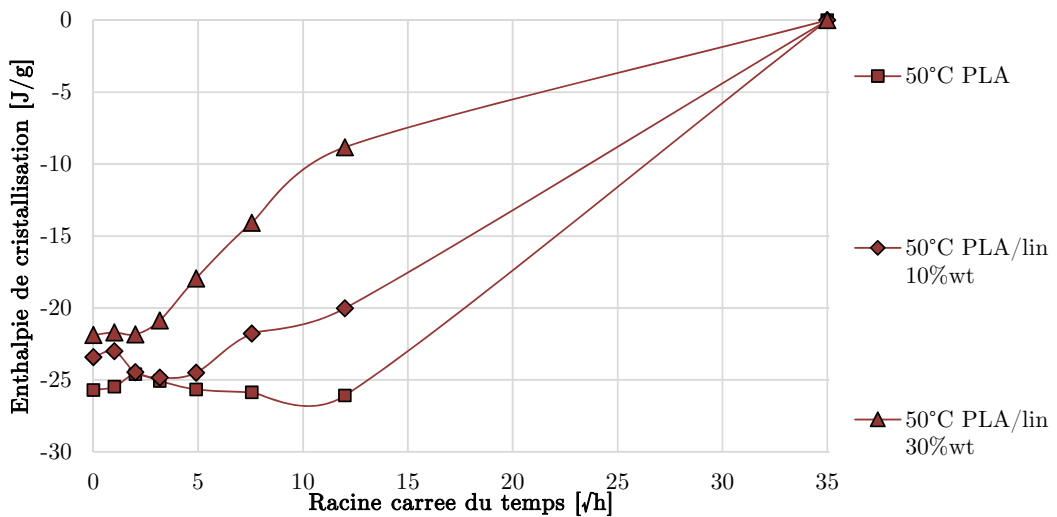


FIGURE 7.16 – Évolution de l'enthalpie de cristallisation à froid du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion à 50°C



1. phénomène physique (physi-cristallisation) : l'eau plastifie la matrice et la température augmente la mobilité des chaînes. Cette augmentation combinée de la mobilité permet aux macromolécules de se réorganiser en conformations cristallines.
2. phénomène chimique (chimi-cristallisation) : la température proche de la température de transition vitreuse du PLA implique une probabilité d'hydrolyse des chaînes non négligeable (cf. FIG. 7.9). Cette dégradation entraînant la coupure des macromolécules implique également une augmentation de leur mobilité et donc une réorganisation.

La différence de cinétique de cristallisation entre le PLA et les composites est certainement liée aux sites de nucléation que présentent les fibres facilitant ainsi la formation d'une zone transcristalline [113] [115] [168].

La dégradation hydrolytique est connue pour s'attaquer en priorité aux zones amorphes inter-cristallines dont la mobilité moléculaire plus importante facilite la pénétration des molécules d'eau [46]. Les cristaux, très peu perméables, restent relativement épargnés par l'hydrolyse. Par ailleurs, la concentration de molécules-lien étant plus faible dans ces zones inter-cristallines, leur tenue mécanique est amoindrie [196]. L'ensemble de ces facteurs est probablement à l'origine de la fragmentation du PLA, observée à 50°C et 1225h. Cette hypothèse est renforcée par la connaissance du phénomène de fissuration sous contraintes (cf. CHAP. 2.3.6.2 p. 37) qui endommage ces mêmes zones en présence d'eau et de contraintes. Il est donc fort probable que ce processus contribue à la fragmentation sous l'effet de contraintes internes.

### **Pic de cristallisation :**

Le taux de cristallinité augmentant au cours du vieillissement, il finit par atteindre une valeur maximale aux alentours de 40-45% [177] [191], qui entraîne inévitablement une diminution de l'enthalpie de cristallisation jusqu'à sa disparition totale à 1225h de vieillissement (cf. FIG. 7.16). Cette diminution est d'autant plus rapide que le taux de fibres est élevé, en raison du taux de cristallinité plus important en leur présence. Il est également possible d'observer une diminution de la température de cristallisation au cours du vieillissement. Elle est engendrée par la présence de plus en plus importante de cristaux agissant comme sites de nucléation, facilitant ainsi l'amorçage de la cristallisation [185]. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la cinétique de cristallisation, tendant progressivement à rendre le pic plus étroit [46].

Les résultats présentés ont permis de renseigner l'évolution de la morphologie des matériaux au cours du vieillissement. Il s'avère à présent intéressant de pouvoir les croiser avec l'analyse de paramètres macroscopiques, tels que la teneur en eau et les variations dimensionnelles des éprouvettes.

## **7.5 Propriétés physiques**

### **7.5.1 Effets thermiques**

Dans le but d'évaluer l'influence de la température sur le comportement macroscopique des matériaux, des mesures de leur dilatation thermique ont été réalisées par TMA.

La figure 7.17 représente la déformation engendrée par la dilatation thermique des échantillons. On remarque un comportement quasi linéaire de l'ensemble des matériaux

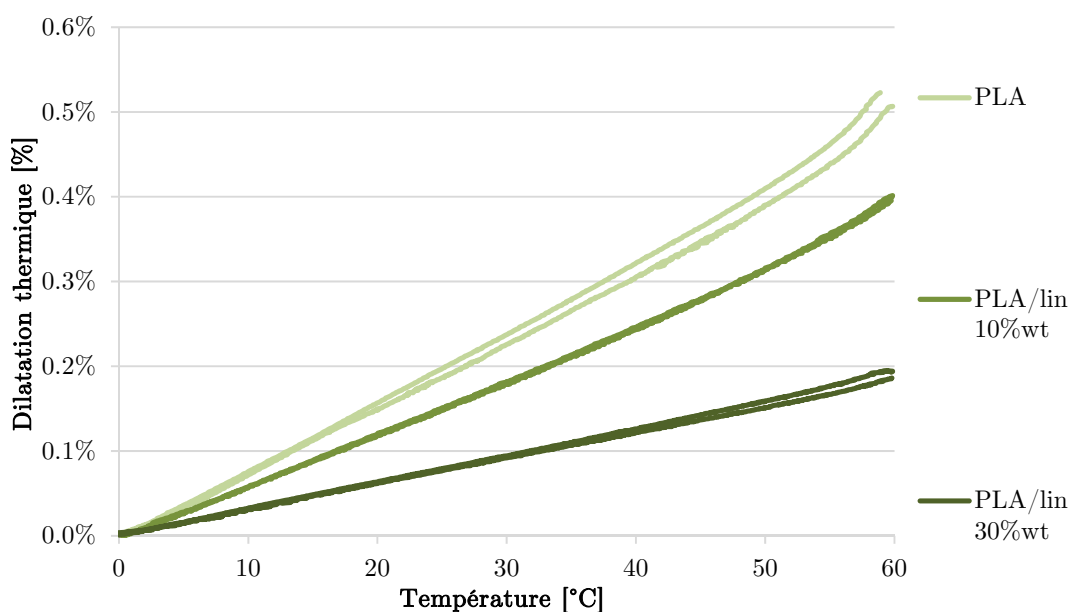


FIGURE 7.17 – Dilatation thermique dans le sens longitudinal des éprouvettes haltères de PLA et de composites PLA/lin (2 essais ont été réalisés pour chaque matériau)

COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE	PLA	PLA/lin 10%wt	PLA/lin 30%wt
$\alpha (\pm 0,1.10^{-5}) [K^{-1}]$	$8,4.10^{-5}$	$6,7.10^{-5}$	$3,3.10^{-5}$

TABLE 7.1 – Coefficients de dilatation thermique dans le sens longitudinal des éprouvettes haltères de PLA et de composites PLA/lin

sur la plage de températures appliquée (0 à 60°C). La proximité de la transition vitreuse située entre 55 et 60°C est aisément observable pour le PLA vierge. Sa température peut en effet être déterminée graphiquement grâce à l'intersection des tangentes de part et d'autre du point d'inflexion. On relève une température de transition vitreuse du PLA proche de 57°C, ce qui paraît tout à fait cohérent avec la plage fournie dans la fiche technique du grade utilisé (55-60°C) (cf. CHAP. 5 p. 65).

Les valeurs des coefficients de dilatation thermique sont reportées dans le tableau 7.1. La valeur du coefficient de dilatation du PLA est relativement proche de celles trouvées dans la littérature ( $6,9.10^{-5} K^{-1}$  [186] et  $7,9.10^{-5} K^{-1}$  [116]). Du fait du comportement en température des fibres, une diminution linéaire du coefficient de dilatation thermique peut être observée lorsque le taux de fibre augmente [186]. En effet, les fibres de lin, comme de nombreuses fibres végétales, présentent un coefficient de dilatation négatif dans le sens de la longueur [116] et à l'inverse un coefficient proche de celui de nombreux polymères dans le sens transverse [49]. Ce comportement de dilatation fort différent entre matrice et fibres est certainement à l'origine de l'apparition de contraintes de cisaillement longitudinales à l'interface [112]. L'absence de dilatation, et même la contraction, dans le sens longitudinal des fibres limitent donc la dilatation du PLA lors de l'augmentation de la température.

## 7.5.2 Effets thermo-hydriques

Après une première évaluation de l'influence de la température sur la dilatation des matériaux, il apparaît nécessaire d'appréhender celle engendrée par la présence d'eau. La littérature montrant que les effets engendrés par sa présence n'étant pas instantanés, il semble intéressant de débiter par l'étude des cinétiques d'absorption en immersion.

### 7.5.2.1 Sorption

L'ensemble des résultats est rassemblé sur la figure 7.18. À 20 et 35°C, le PLA vierge semble suivre un comportement de Fick étant donné que l'absorption atteint une valeur d'équilibre (cf. CHAP. 2.3.2.1 p. 27). À l'exception du PLA/lin 30%wt à 50°C, l'ensemble des autres courbes présente une croissance faible mais régulière pour des durées prolongées. Ce type de diffusion est appelé de "pseudo-Fick" puisque son régime obéit au modèle de Fick aux temps les plus courts [213]. Il sera tenté de déterminer si cette diffusion suit le régime de diffusion basé sur la théorie de Langmuir [43] dans le chapitre 10 (p. 130). Enfin le composite PLA/lin 30%wt à 50°C présente une perte de masse pour des durées prolongées (supérieures à 248h) indiquant l'occurrence d'un endommagement. Cette lixiviation est probablement liée aux fibres, qui peuvent mettre en évidence un relargage de substances de faible masse moléculaire [27].

En raison de l'importante hydrophilie des fibres [82], la vitesse de diffusion (caractérisée par la pente à l'origine) et la concentration à l'équilibre augmentent toutes deux en fonction du taux de fibres. L'eau est stockée au sein de la matrice et des fibres mais, en cas d'endommagement, également à l'interface fibre/matrice et dans des fissures (cf. FIG. 3.4 p. 54). Ces défauts et interstices sont connus pour être des facteurs de diffusion non négligeables dans les composites lignocellulosiques [154].

Diffusivité et concentration augmentent également en fonction de la température [138]. L'augmentation de la mobilité associée à la dilatation thermique en est cette fois la cause puisqu'elle permet aux molécules d'eau d'être davantage stockées et de diffuser plus rapidement.

### 7.5.2.2 Densité

Les variations de densité durant l'absorption d'eau par les échantillons ont été évaluées dans les mêmes conditions (cf. FIG. 7.19). Leur détermination est basée sur la mesure gravimétrique et l'augmentation de volume. Cette dernière a été évaluée par plusieurs mesures dimensionnelles (épaisseur, largeur, longueur) sur chaque échantillon. Évidemment cette technique indirecte présente le désavantage d'être sensible aux possibles écarts de mesures importants pour une même direction.

Plusieurs phénomènes ayant une incidence sur la densité sont susceptibles de se produire [225]. En vérité, ces mesures représentent la densité apparente du matériau incluant par conséquent les cavités méso et microscopiques qui sont remplies d'eau durant le processus de diffusion. En fonction de la fraction volumique de ces cavités, la densité peut éventuellement augmenter. Ce phénomène est à peine perceptible sur le PLA à 20 et 35°C, mettant en évidence un taux de vide très faible.

Durant la sorption, la pénétration des molécules d'eau entre les chaînes macromoléculaires entraîne leur écartement les unes des autres. Comme la densité de l'eau est plus faible

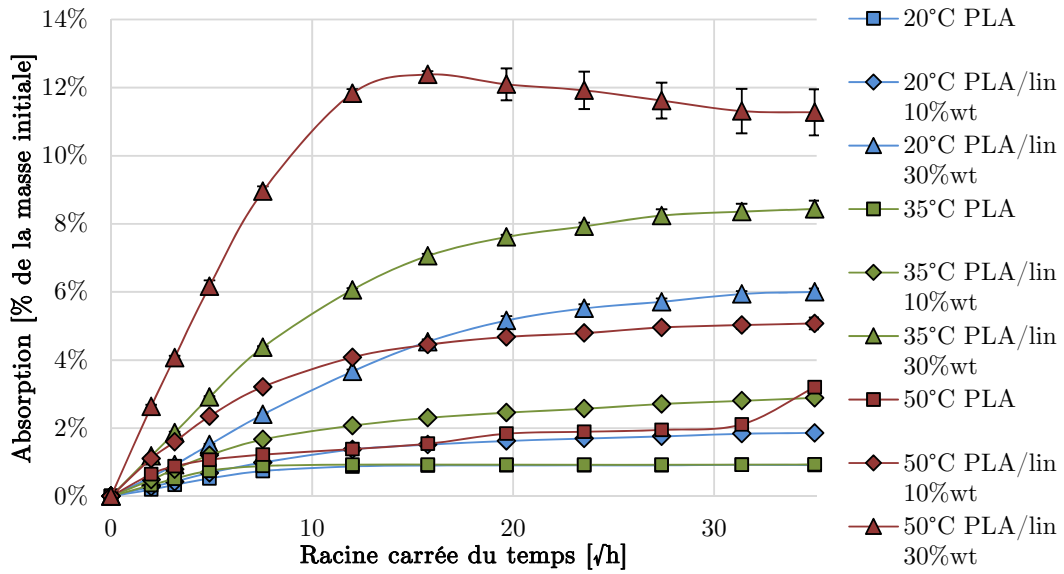


FIGURE 7.18 – Variation de masse du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau

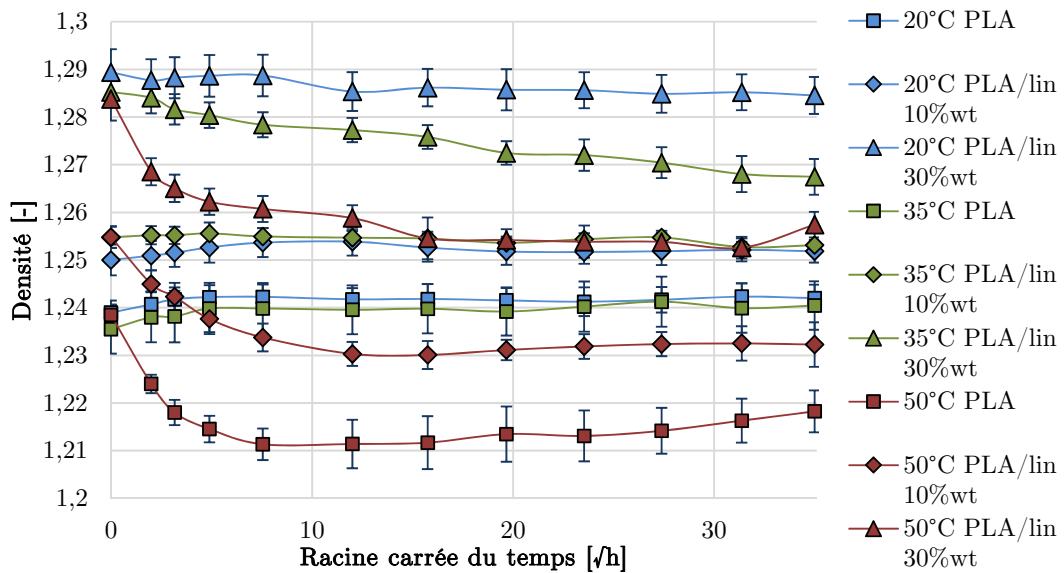


FIGURE 7.19 – Densité du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau

DIMENSION	PLA			PLA/lin 10%wt			PLA/lin 30%wt		
	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
Épaisseur [%]	0,29	0,36	7,91	0,76	1,56	5,59	2,96	4,99	8,23
Écart-type	0,04	0,05	0,54	0,07	0,10	0,20	0,09	0,22	0,18
Largeur [%]	0,18	0,19	2,85	0,54	0,93	0,87	2,46	3,86	4,27
Écart-type	0,05	0,05	0,27	0,02	0,03	0,11	0,06	0,06	0,13
Longueur [%]	0,20	-0,02	-5,43	0,40	0,51	0,47	0,87	0,86	0,68
Écart-type	0,03	0,04	0,76	0,06	0,04	0,25	0,12	0,06	0,05

TABLE 7.2 – Gonflement du PLA et des composites PLA/lin après 1225h d’immersion dans l’eau en fonction de la direction de mesure

que celle des matériaux, la densité apparente est susceptible de diminuer. Ce phénomène, quant à lui, est bien plus marqué.

Dans le cas des composites, les fibres lignocellulosiques absorbent davantage d’eau que le PLA et présentent un coefficient de gonflement beaucoup plus important que les polymères usuels (cf. TAB. 3.4 p. 52) [144]. La densité de l’eau étant plus faible que celle des constituants (1,24 pour le PLA et 1,4 pour les fibres de lin), un gonflement accentué conduit nécessairement à une diminution de la densité apparente. Cette baisse est d’autant plus marquée que le taux de fibre est élevé (cf. FIG. 7.19).

L’évolution de la densité fournit quelques indices vis-à-vis de la dégradation du PLA. En effet, en comparant la figure 7.19 à l’évolution de la masse moléculaire (cf. FIG. 7.9 p. 90), une baisse de densité s’accompagne toujours d’une chute de la masse moléculaire. Bien que les deux phénomènes ne soient pas directement liés, il s’agit d’un indice de l’endommagement au moins de la matrice.

### 7.5.2.3 Gonflement

Bien que l’étude de la densité des matériaux au cours du vieillissement renseigne sur le taux de vide et constitue un indice d’une dégradation, l’observation du gonflement révèle également quelques informations. En effet, l’atout majeur de la détermination du volume par mesures dimensionnelles est de pouvoir mettre en évidence un gonflement non isotrope induit par la présence d’eau. Or la mise en forme par injection est connue pour engendrer des morphologies non isotropes. Pour cette raison, des sections polies des composites ont été réalisées afin d’observer la morphologie des fibres. La figure 7.20 montre une orientation préférentielle dans le sens de l’injection. Concernant les résultats de gonflement, ils traduisent très bien cette anisotropie, puisque sur les 3 dimensions mesurées (épaisseur, largeur et longueur), le taux de gonflement est dans tous les cas différent (cf. TAB.7.2).

Les différences de gonflement s’observent à la fois sur la matrice vierge et sur les composites. L’orientation des chaînes macromoléculaires [153] comme celle des fibres [36], est entièrement conditionnée par le flux de matière [217]. Ces orientations sont fortement influencées par la présence des parois du moule. À leur proximité, les chaînes comme les fibres auront tendance à s’orienter parallèlement aux parois et dans le sens de l’injection. Sur les éprouvettes étudiées le point d’injection se trouve à une des extrémités. Le sens d’injection correspond donc à la direction longitudinale de l’éprouvette. Cela signifie donc que les chaînes et les fibres sont préférentiellement allongées dans le sens de la longueur.

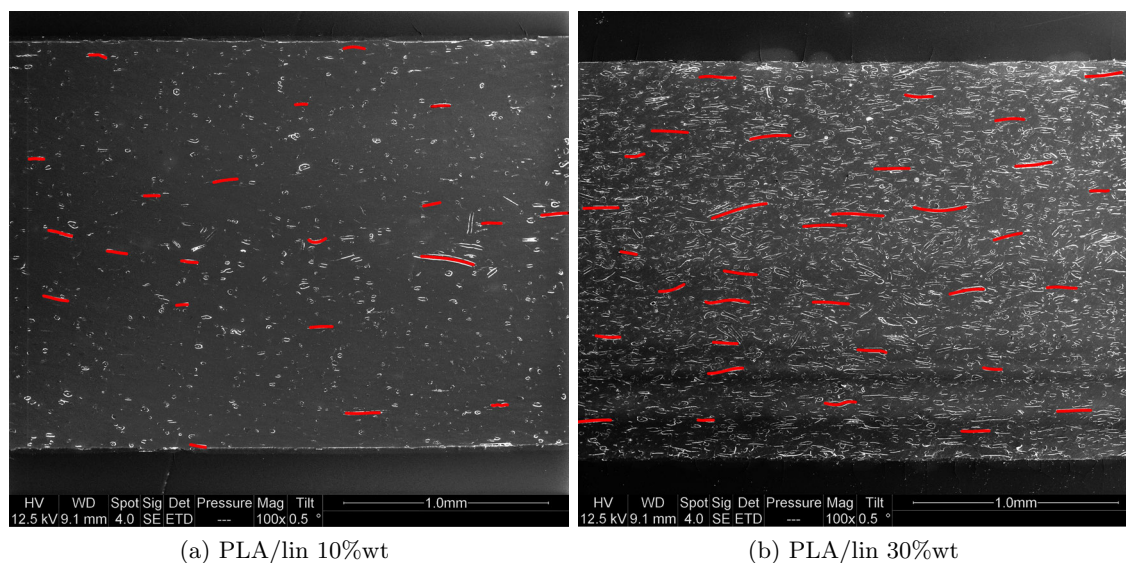


FIGURE 7.20 – Sections polies d’éprouvettes composites PLA/lin avant vieillissement ; les directions horizontales et verticales représentent respectivement le sens d’injection (longitudinal) et l’épaisseur ; les traits rouges constituent une aide à la visualisation des fibres

Cependant le phénomène se manifestant à proximité des parois, la proportion de chaînes ou de fibres orientées préférentiellement dans le sens longitudinal entre deux parois est d’autant plus élevée que ces dernières sont proches.

En ce qui concerne le PLA, les chaînes amorphes orientées majoritairement dans le sens longitudinal, s’écartant les unes des autres en présence d’eau [67], conduisent ainsi à un gonflement essentiellement dans le sens transverse. Celui-ci est plus marqué dans l’épaisseur, la proximité des parois impliquant, dans cette direction, une quantité de chaînes orientées plus importante. Dans les deux directions transverses, le gonflement semble dépendre essentiellement de la teneur en eau, quelle que soit la température. À l’inverse, dans la longueur, aucun gonflement n’est observé à 35°C, alors que la quantité d’eau absorbée est la même qu’à 20°C. Ce phénomène, associé à la forte rétraction des échantillons dans cette direction à 50°C, laissent penser à une relaxation des chaînes qui, en présence d’eau et de la température, permettrait d’atteindre une mobilité suffisante pour relâcher l’ensemble des contraintes internes induites lors de la mise en forme. Bien qu’aucune preuve ne vienne étayer cette hypothèse, il est à noter que les contraintes internes induites durant la mise en forme sont orientées dans la même direction que le flux de matière [217], soit celle où est observé le retrait. Par ailleurs, durant le même laps de temps, il a fallu une augmentation considérable de la mobilité pour que le polymère passe d’un état amorphe à un taux de cristallinité de 40% (cf. FIG. 7.15). Cette cristallisation est peut-être d’ailleurs en partie motrice du retrait dans la direction longitudinale [84].

Dans le cas des composites, les fibres naturelles jouent également leur rôle, d’autant plus que leur gonflement est supérieur à celui du PLA (cf. TAB. 7.2 100). En effet, il est marqué dans le sens transverse des fibres alors qu’il est négligeable dans le sens longitudinal [144] en raison de l’orientation des fibrilles de cellulose. Or au cours de l’injection, le flux de matière oriente également les fibres en majorité dans le sens de la longueur des éprouvettes (cf. FIG. 7.20). Par conséquent, comme l’indique le tableau 7.2, la présence des fibres amplifie le

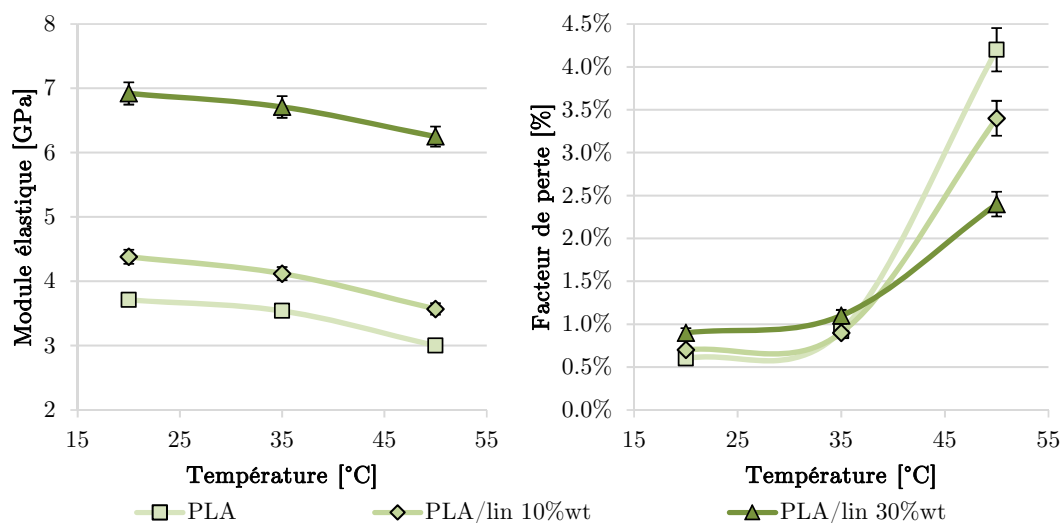


FIGURE 7.21 – Module élastique dynamique et facteur de perte du PLA et des composites PLA/lin mesurés *in situ* à l'équilibre thermique

comportement de la matrice et d'autant plus que leur taux est élevé [9]. Enfin, concernant la variation de longueur, il est possible de remarquer une forte modification de par l'action des fibres. L'absence de variation de longueur (à 35°C) et même le retrait (à 50°C) observés sur le PLA, font place à un gonflement contenu qui semble être similaire quelle que soit la température. L'explication semble être le maintien par les fibres d'une certaine forme de cohésion empêchant tout phénomène de rétraction issu d'une évolution morphologique.

En conclusion, l'étude du gonflement des matériaux met en lumière leur forte anisotropie. Les modifications morphologiques précédemment observées s'avèrent avoir des conséquences à l'échelle macroscopique. Et l'orientation des chaînes et des fibres, liée au procédé de mise en œuvre, est entièrement responsable du comportement anisotrope des matériaux [129].

Pour continuer dans les observations macroscopiques, il paraît maintenant intéressant de pouvoir quantifier l'influence de ces modifications morphologiques (plastification, hydrolyse, cristallisation, décohésion interfaciale) sur le comportement mécanique des matériaux étudiés.

## 7.6 Comportement visco-élastique

### 7.6.1 Effets thermiques

Avant de pouvoir évaluer l'influence des modifications morphologiques, il a semblé nécessaire de déterminer, par DMTA, l'influence de la température seule sur le comportement visco-élastique des matériaux non vieillis. La cinétique de conduction thermique nécessite un certain temps avant de pouvoir rendre les matériaux thermiquement homogènes. Le comportement visco-élastique a donc été évalué durant des paliers, d'une durée de 2h, correspondant chacun à une des trois températures étudiées (20, 35 et 50°C) jusqu'à l'équilibre des propriétés observées.

À température ambiante, la figure 7.21 montre tout d'abord une forte dépendance du module d'élasticité au taux de fibres. Le module élastique est logiquement amélioré par

leur présence. Enfin, cette dernière semble également augmenter très légèrement l'amortissement des composites, qui conserve dans tous les cas une valeur faible.

Concernant l'influence de la température, les résultats montrent, comme attendu, une diminution du module d'élasticité et une augmentation du facteur de perte avec la température. Ces observations, caractéristiques de la proximité de la température de transition vitreuse du PLA, sont d'autant moins marquées que le matériau est renforcé. La fraction de PLA diminuant et le comportement des fibres de lin (proche de celui des fibres de chanvre) étant stable sur cette gamme de températures [158], la variation des propriétés est ainsi minimisée.

À première vue, il paraît surprenant de voir une inversion de l'ordre croissant de l'amortissement des matériaux avec l'augmentation de la température. Mais à 20°C, le comportement vitreux du PLA rend l'amortissement essentiellement contrôlé par la présence des fibres qui a tendance à l'augmenter légèrement. En se rapprochant de la température de transition vitreuse, le PLA devient caoutchoutique et augmente radicalement l'amortissement. Ce comportement devient prédominant et d'autant plus marqué que la fraction massique de fibres est faible.

À présent que l'influence de la température sur les propriétés visco-élastiques a été évaluée, il semble judicieux de comparer ces propriétés à celles mesurées lors du vieillissement en température et en immersion.

### 7.6.2 Effets thermo-hydriques

La cinétique de diffusion de l'eau étant bien plus lente que celle de la conduction thermique (cf. CHAP. 7.5 p. 96), il paraît indispensable d'évaluer l'évolution transitoire du comportement des matériaux au cours de la diffusion. Les résultats présentés sur les figures 7.22 et 7.23 ont été obtenus à partir du premier mode de vibration des éprouvettes analysées au cours du vieillissement. Cette technique d'analyse vibratoire est très bien adaptée à un suivi du vieillissement puisqu'elle permet une mesure rapide et non-destructive des matériaux.

À noter que pour les échantillons immergés à 50°C, l'endommagement se traduit par un délitement après 144h pour le PLA et après 984h pour le composite PLA/lin 10%wt. Cette fragilisation sévère du PLA empêche ainsi toute caractérisation mécanique après ces durées.

#### Module élastique dynamique :

Tout d'abord, la technique employée met en évidence quelques différences avec les modules avant vieillissement mesurés précédemment par DMTA (jusqu'à 7%). La vitesse de sollicitation associée au comportement visco-élastique des matériaux est à l'origine de valeurs légèrement plus élevées avec la technique de vibration libre. Ces aspects sont abordés plus en profondeur en annexe (p. 155).

Pour ce qui est du vieillissement, la figure 7.22 montre une chute du module élastique dynamique d'autant plus importante que le matériau est renforcé et la température d'immersion sont élevés. Cette chute traduit plusieurs phénomènes concomitants qui peuvent être réversibles ou irréversibles.

Les phénomènes réversibles se résument à la plastification des constituants des composites provoquée par la présence d'eau et l'élévation de température. Les mesures effectuées



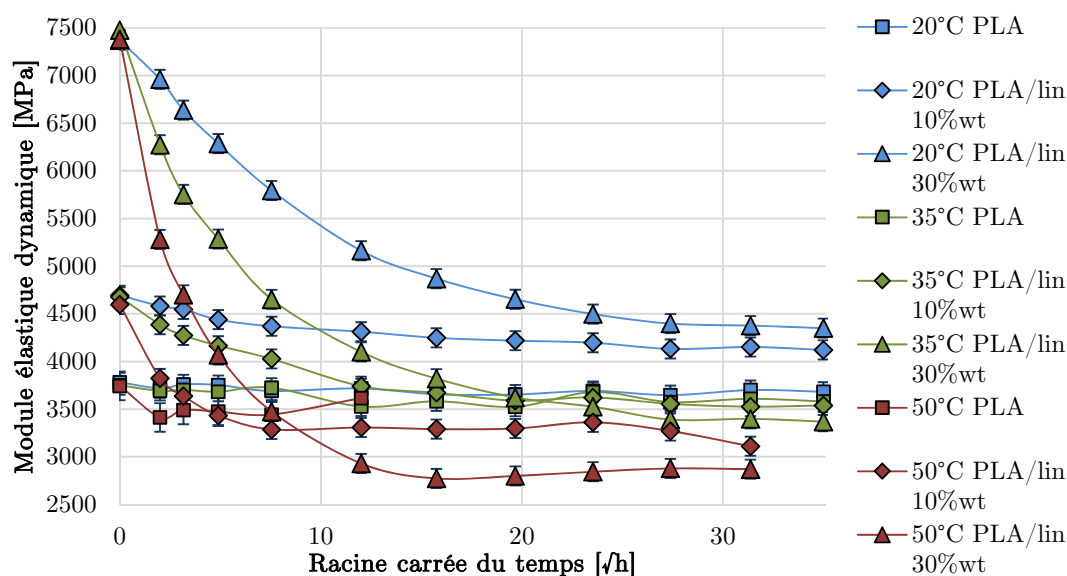


FIGURE 7.22 – Module élastique dynamique *ex situ* du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau

montrent une plastification de la matrice relativement contenue. *A contrario*, la littérature révèle que celle des fibres est bien plus prononcée [173] [32] [96]. Cette caractéristique est en accord avec les résultats de cette étude puisque la plastification se traduit par une chute d'autant plus importante que le taux de fibres est élevé. La température joue également un rôle prépondérant puisqu'elle engendre directement une baisse de module (cf. CHAP. 7.6.1), d'une part, ainsi qu'une absorption d'eau accrue (cf. CHAP. 7.5.2.1), d'autre part. La combinaison de ces deux facteurs est responsable de la forte dépendance du comportement élastique des matériaux à la température au cours du vieillissement hydrique.

Les phénomènes irréversibles, plus nombreux, engendrent, quant à eux, un endommagement permanent. Cet endommagement se traduit essentiellement par une baisse des propriétés mécaniques et en particulier celle du module d'élasticité. Parmi ces phénomènes, l'hydrolyse du PLA, sa cristallisation ou les déformations plastiques et fissurations aux interfaces fibre/matrice ont déjà été identifiés par l'étude de la masse moléculaire (cf. FIG. 7.9 p. 90), les analyses thermiques (cf. FIG. 7.15 p. 95) ou encore les observations microscopiques (cf. FIG. 7.7b p. 88).

### Taux d'amortissement :

L'évolution du taux d'amortissement des matériaux au cours du vieillissement sur la figure 7.23 met en évidence une tendance inverse à celle du module d'élasticité. En effet le matériau présente un comportement amortissant d'autant plus marqué qu'il est renforcé et que la température est élevée. Les allures sont donc similaires à celles des prises d'eau en masse (cf. FIG. 7.18). Il est donc très probable que le taux d'amortissement soit, au moins en partie, lié à la présence d'eau [35]. Il est malgré tout envisageable que ce paramètre reflète également un endommagement qui soit dissipatif, comme une décohésion interfaciale [193].

Pour terminer l'étude du comportement mécanique des matériaux et par la même celle de la phénoménologie de leur vieillissement thermo-hydrique, il reste maintenant à évaluer

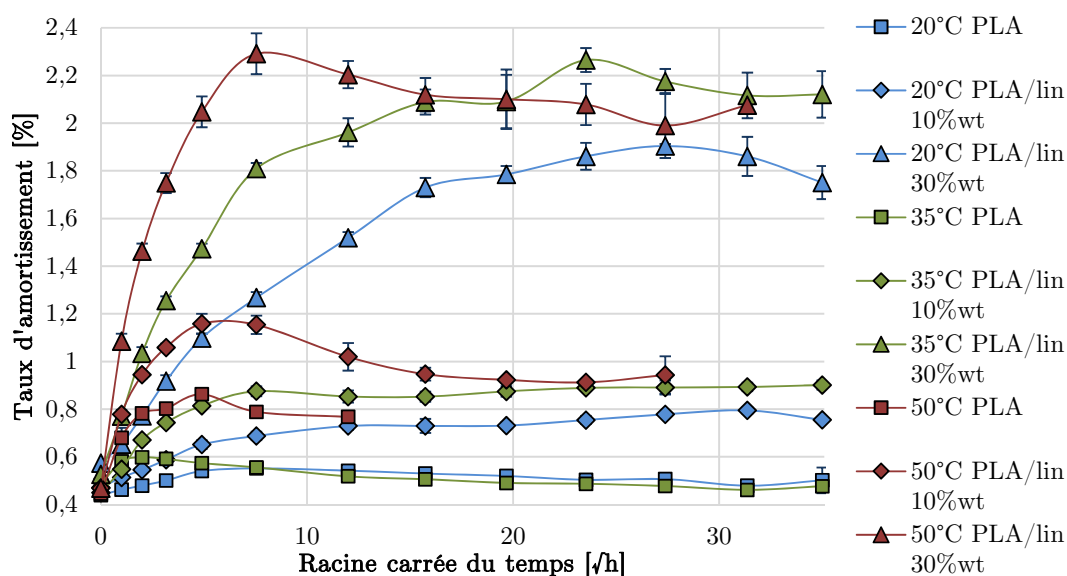


FIGURE 7.23 – Taux d'amortissement *ex situ* du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau

leur comportement à rupture.

## 7.7 Comportement à rupture

Des essais de traction jusqu'à rupture ont été réalisés sur le montage de caractérisation mécanique *in situ* au cours du vieillissement thermo-hydrigue. Outre le mode de sollicitation, la principale différence avec les précédents essais se situe au niveau de l'environnement dans lequel sont caractérisés les échantillons. Alors que les essais vibratoires ont été réalisés en atmosphère à température ambiante, ces mesures *in situ* sollicitent les éprouvettes en immersion et à la température de vieillissement. Par conséquent, les propriétés des matériaux vieillis à 20°C sont susceptibles d'être très proches quelle que soit la méthode employée.

Ces tests ont pour but d'évaluer le comportement et les limites des matériaux étudiés au sein de l'environnement de vieillissement. Les éprouvettes sont soumises à une vitesse de chargement de 50 N/s pendant que le déplacement et la force sont enregistrés. Les paramètres notoires sont la déformation à rupture, la contrainte maximale et le module élastique. Seuls les essais à 20 et 35°C sont présentés. Les raisons sont expliquées plus loin.

Concernant le module élastique, les tendances sur la figure 7.24 sont parfaitement identiques à celles observées *ex situ* (cf. FIG. 7.22 p. 104). Cependant, les effets combinés de la température et de la présence d'eau engendrent une chute du module *in situ* plus marquée que lors des mesures à température ambiante.

En ce qui concerne la contrainte à rupture, il est difficile d'interpréter l'influence du taux de fibres (cf. FIG. 7.25). Alors que la contrainte maximale du PLA est du même niveau que celle du composite PLA/lin 30%wt, un taux de fibres de 10%wt semble la faire chuter. Bien qu'une faible diminution de cette contrainte soit généralement observée avec l'augmentation du taux de fibres [65], il est difficile d'expliquer cette soudaine augmentation à 30%wt et de manière générale une tendance non monotone. Cependant, l'explication

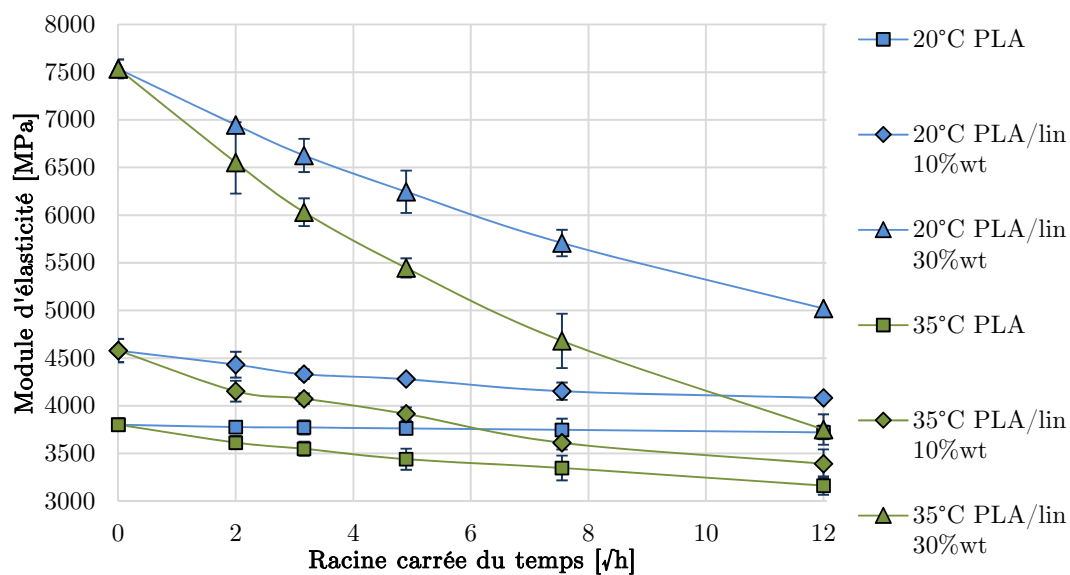


FIGURE 7.24 – Module d'élasticité *in situ* du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau

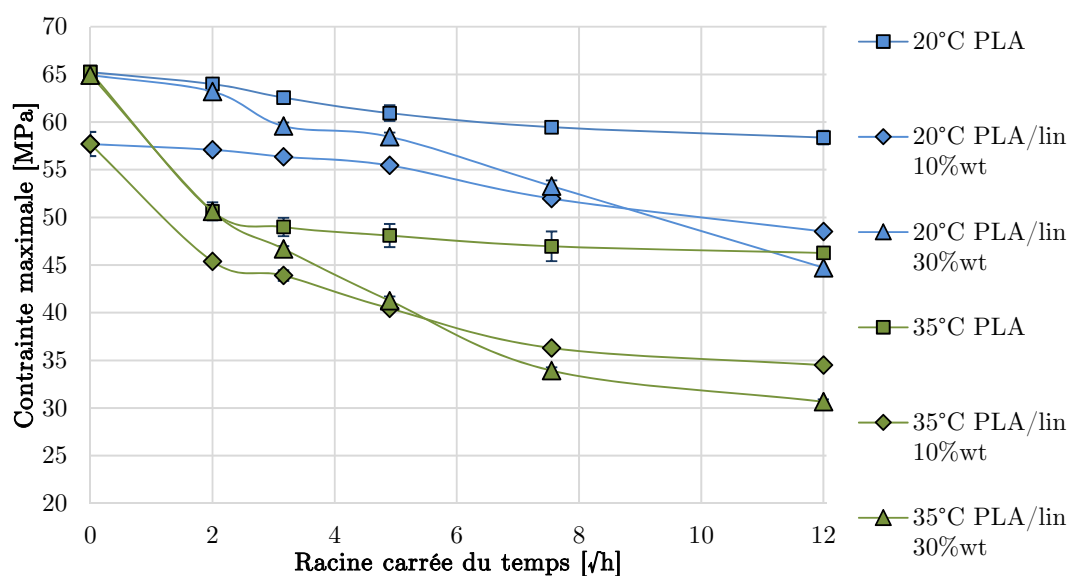


FIGURE 7.25 – Contrainte maximale en traction *in situ* du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau

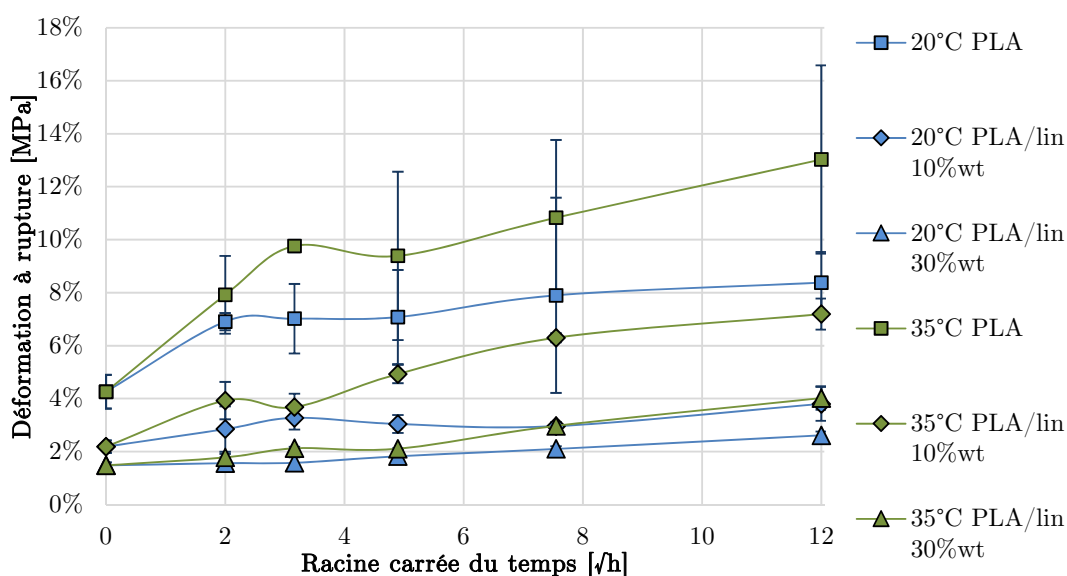


FIGURE 7.26 – Déformation à rupture en traction *in situ* du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau

pourrait provenir des conditions de mise en œuvre, et en particulier du débit de PLA plus faible pour cette formulation (cf. TAB. 5.1 p. 67) [20]. L'influence du taux de fibres sur la déformation à rupture (cf. FIG. 7.26) est moins équivoque puisqu'une augmentation du taux de fibres conduit à une diminution de cette dernière. Elle est, de surcroît, d'autant plus importante que le taux de fibre est faible.

Lors du vieillissement, le comportement à rupture montre une augmentation de la ductilité des matériaux liée à leur plastification. En effet, les résultats présentent, au cours du vieillissement et pour tous les matériaux, à la fois une diminution de la contrainte maximale et une augmentation de la déformation à rupture. Ces résultats, à eux seuls, ne mettent pas en évidence l'intérêt de l'utilisation des fibres, étant donné que les propriétés à rupture des composites restent toujours inférieures à celles de la matrice vierge sur les durées de vieillissement considérées.

L'augmentation de la température accentue considérablement ces effets probablement du fait de la combinaison de son rapprochement de la température de transition vitreuse et de la quantité d'eau absorbée plus importante. C'est pour cette raison que les essais à 50°C n'ont pas été réalisés. La tenue mécanique *in situ* est négligeable à cette température après seulement quelques heures d'immersion, comme cela sera montré par la suite (cf. FIG. 9.5 p. 123).

Il est certain que la plastification (réversible) des matériaux est responsable d'une grande partie de la modification du comportement à rupture au cours de la diffusion mais en l'état actuel des choses, il est impossible de déterminer ce qui est lié aux phénomènes de plastification ou bien à des phénomènes d'endommagement. C'est à ce constat que la majorité des études sur le vieillissement se cantonnent.

## 7.8 Conclusion

Ce chapitre a permis de qualifier les processus intervenant dans le vieillissement thermo-hydrigue ainsi que leurs conséquences sur les propriétés du PLA et des composites PLA/lin.

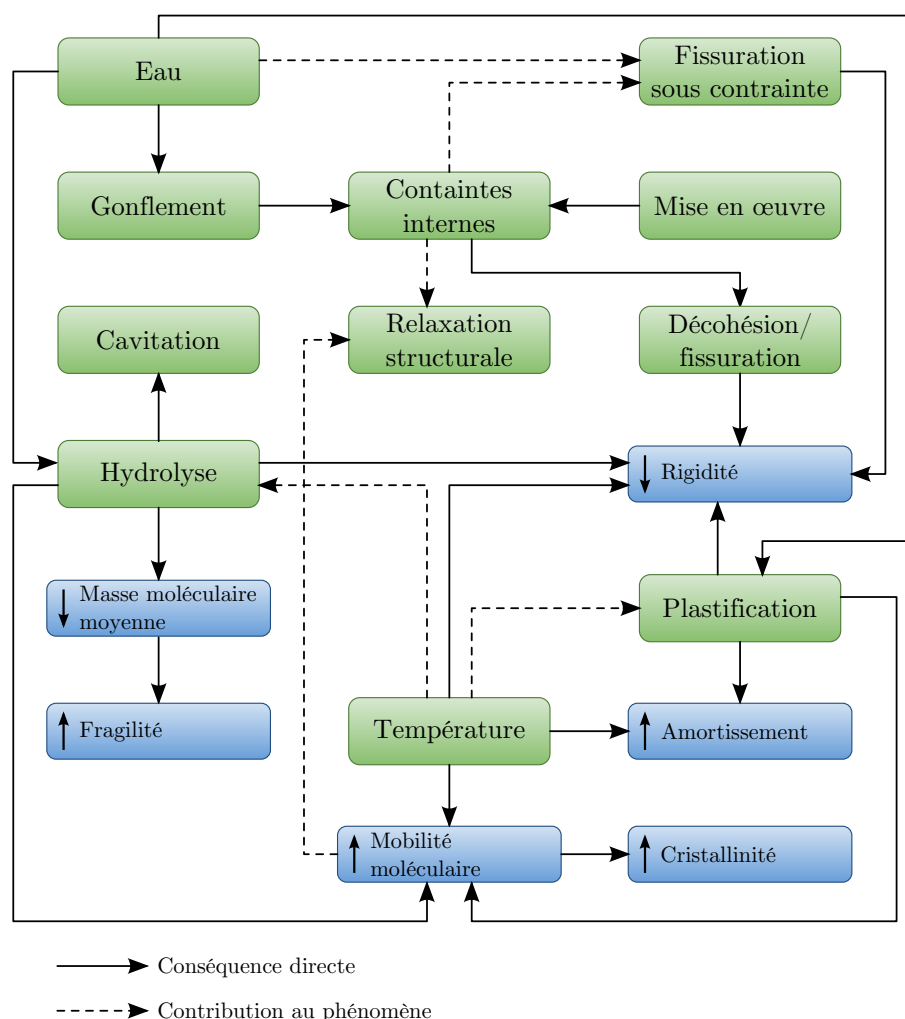


FIGURE 7.27 – Interdépendances des mécanismes de vieillissement impliqués lors de l'exposition des composites PLA/lin à un milieu thermo-hydrigue

La figure 7.27 en offre une représentation schématisée. Les techniques de caractérisation physico-chimiques employées ont mis en évidence la présence d'endommagements morphologiques engendrés par ces processus. La littérature montre que ces changements morphologiques ont pour effet une évolution partiellement réversible des propriétés physiques et mécaniques. L'unique solution pour quantifier cette réversibilité est de supprimer les facteurs du vieillissement. Dans cette optique, le chapitre suivant vise à dissocier les phénomènes réversibles de ceux irréversibles.

## Chapitre 8

# Réversibilité des propriétés fonctionnelles après vieillissement thermo-hydrique

### Sommaire

---

<b>8.1 Généralités</b>	<b>109</b>
<b>8.2 Propriétés physiques</b>	<b>110</b>
8.2.1 Effets thermiques	110
8.2.2 Effets thermo-hydriques	111
<b>8.3 Comportement visco-élastique</b>	<b>112</b>
<b>8.4 Comportement à rupture</b>	<b>113</b>
<b>8.5 Résilience à l'impact</b>	<b>116</b>
<b>8.6 Conclusion</b>	<b>118</b>

---

### 8.1 Généralités

Afin de dissocier les effets réversibles, induits par la plastification, des effets irréversibles traduisant l'endommagement, il s'avère indispensable de retirer l'eau des échantillons par dessiccation. Ainsi, l'effet de l'eau, désorbée, n'intervient plus dans le comportement du matériau et la différence de propriétés entre cet état et l'état non vieilli est uniquement due aux phénomènes irréversibles [136] [67]. Bien entendu, cette démarche fait l'hypothèse qu'aucune modification morphologique ne s'opère durant la dessiccation, tel qu'une relaxation structurale ou une hydrolyse. Malheureusement, il est impossible de s'en assurer complètement mais en effectuant une dessiccation ménagée à faible température, il paraît raisonnable de négliger ces phénomènes. On évitera de se rapprocher de la transition vitreuse du PLA durant la désorption et donc d'éteuver les échantillons. Par conséquent, la dessiccation est réalisée à température ambiante dans une atmosphère sèche ( $\approx 2\%$  d'humidité relative). La dessiccation complète est vérifiée par pesée jusqu'à stabilisation de la masse des échantillons.

Malgré ces précautions, le dégonflement des fibres au cours de leur désorption est inévitable (cf. FIG. 3.4 p. 54). Frettée durant le gonflement, les fibres sont amenées à se séparer de la matrice avec le retrait de l'eau et donc introduire un endommagement supplémentaire.

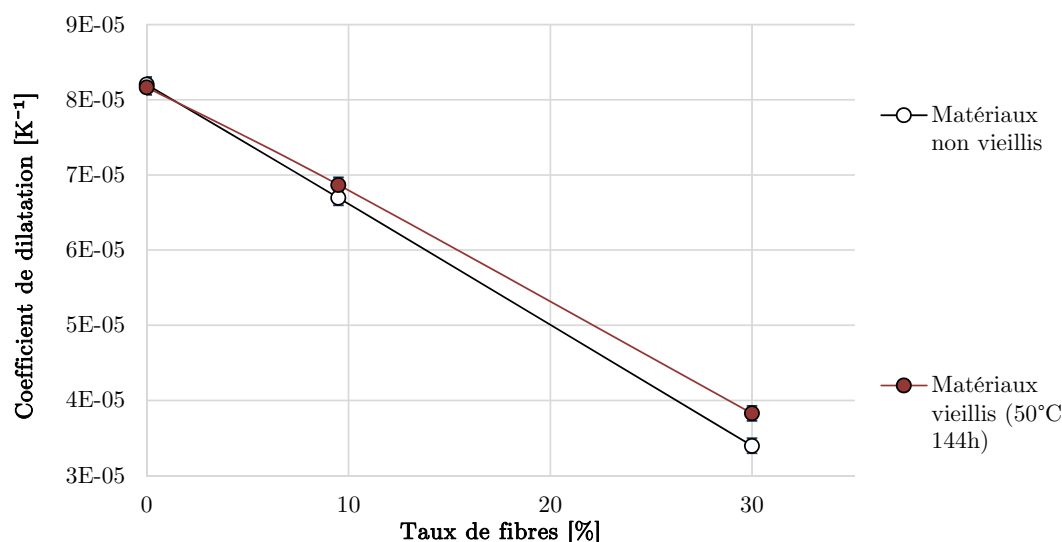


FIGURE 8.1 – Coefficient de dilatation thermique du PLA et des composites PLA/lin avant et après vieillissement en immersion dans l'eau à 50°C durant 144h puis dessiccation

Les différentes propriétés fonctionnelles des matériaux vont être étudiées afin de quantifier l'influence des phénomènes irréversibles sur ces dernières. Parmi elles, seront passés en revue, les propriétés physiques (dilatation thermique, gonflement plastique...) puis les propriétés mécaniques (comportement visco-élastique, ultime et résilience).

## 8.2 Propriétés physiques

### 8.2.1 Effets thermiques

L'évaluation de la dilatation thermique peut éventuellement mettre en évidence une influence de l'endommagement dans le comportement thermo-mécanique. Pour cette raison, le coefficient de dilatation thermique a été évalué sur les matériaux vieillis pendant 144h en immersion dans l'eau à 50°C puis séchés dans les conditions citées précédemment.

Les résultats présentés sur la figure 8.1 montrent une augmentation du coefficient de dilatation entre les composites non vieillis (cf. TAB. 7.1) et les composites vieillis et séchés. Par contre, le coefficient de dilatation de la matrice n'a pas évolué, laissant penser que l'évolution du comportement thermo-mécanique des composites est uniquement lié à un endommagement des fibres ou bien à celui de l'interface (cf. FIG. 7.7b et 7.8b). Malheureusement, sans caractérisation directe sur la fibre unitaire, il est impossible de déterminer si la dégradation affecte les fibres.

Il est intéressant de noter que, vieillis ou non, les matériaux présentent un coefficient de dilatation inversement proportionnel au taux de fibres qu'ils contiennent. La précision de cette observation est telle que la détermination du coefficient de dilatation pourrait être utilisée comme une méthode indirecte et non destructive d'évaluation du taux de fibre.

Bien que le comportement thermo-mécanique montre qu'un endommagement s'est produit aux niveaux des fibres et/ou à l'interface, cette technique n'en décèle aucun sur le PLA. Or les mesures de masse moléculaire ont démontré que la matrice est effectivement

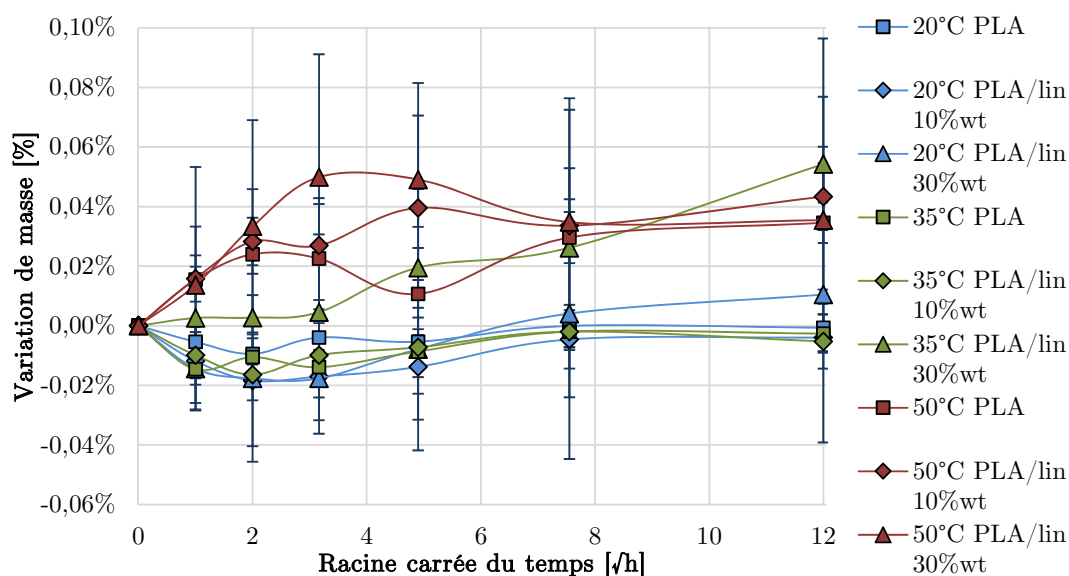


FIGURE 8.2 – Variation de masse après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau

dégradée de manière irréversible (cf. FIG. 7.9 p. 90). L'étude d'autres propriétés physiques devrait pouvoir corroborer les observations précédentes.

## 8.2.2 Effets thermo-hydrriques

### 8.2.2.1 Désorption

La désorption des échantillons en atmosphère sèche et à température ambiante a pris plusieurs mois. Les faibles variations de masse sur des durées prolongées ont permis de déterminer la désorption complète. La variation de masse des échantillons entre la mesure avant vieillissement et la dernière mesure de dessiccation est présentée sur la figure 8.2 en fonction de la durée et de la température de vieillissement. Quel que soit le matériau, la température et la durée de vieillissement, aucune variation notable de masse n'est observée après dessiccation, écartant l'hypothèse d'un relargage d'oligomères issus des réactions d'hydrolyse. Des phénomènes de perte de masse ont pourtant été observés plusieurs fois dans la littérature, mais essentiellement sur des films de PLA [79] [195] [197]. Cette mise en forme facilite en effet le relargage des oligomères. Dans cette étude, leur mobilité réduite dans un échantillon massif les empêchant probablement de diffuser jusqu'à la surface [228]. Cependant, bien que peu probable, il est possible qu'une partie de la masse des oligomères relargués aient été remplacée par celle des molécules d'eau greffées aux chaînes durant l'hydrolyse.

### 8.2.2.2 Densité

Après la dessiccation des matériaux, les contraintes hygroscopiques engendrées par la présence de l'eau et responsables du gonflement disparaissent. Cependant, la disparition des contraintes ne signifie pas que le matériau revient à l'état initial. En effet, un gonflement rémanent est présent sur certains échantillons. La masse ne variant pas, ce gonflement est proportionnel à la baisse de densité présentée sur la figure 8.3. Tout d'abord, il est possible de remarquer l'absence de variation de densité pour l'ensemble des matériaux



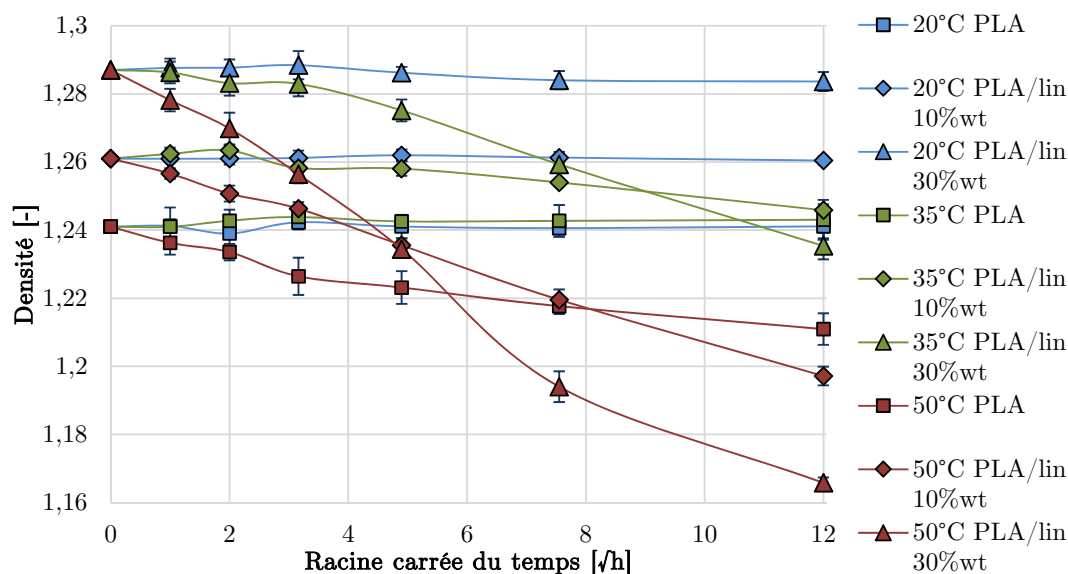


FIGURE 8.3 – Densité après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau

après vieillissement à 20°C. De même, cette observation est également valable sur le PLA vieilli à 35°C. À l'inverse, pour les autres matériaux, la baisse de densité (et donc le gonflement) est d'autant plus importante que le taux de fibres et la température sont élevés.

Bien que l'absence de variation de densité durant la diffusion (cf. FIG. 7.19 p. 99) constitue un indice d'une réversibilité complète, il semble que ce ne soit pas le cas pour le PLA/lin 10%wt. En effet, sa densité ne varie pas au cours du gonflement alors qu'elle a malgré tout diminué après séchage. Par contre, une variation de densité au cours du gonflement induit nécessairement un endommagement. Dans ce cas, la chute importante de densité au cours de la dessiccation peut être expliquée par deux phénomènes. L'un, touchant la matrice, s'explique par la présence de micro-cavités et de fissures créées au cours du vieillissement (cf. FIG. p. 7.6b 88). L'autre, touchant les interfaces, s'explique par la décohésion des fibres de la matrice du fait de leur retrait au cours de la dessiccation (cf. FIG. 7.8b p. 89). Dans les deux cas, les contraintes hygroscopiques exercées par l'eau dans la matrice et les fibres induisent des niveaux de contraintes supérieurs au seuil de plasticité de la matrice. Un état rémanent de déformation se crée lors du retrait de l'eau et des contraintes associées.

Bien que les variations de densité mettent en évidence l'occurrence d'endommagements, cette analyse ne permet pas d'évaluer les répercussions sur un matériau en service.

### 8.3 Comportement visco-élastique

La figure 8.4 représente l'évolution du module d'élasticité après dessiccation et pour différents temps de vieillissement. En l'absence de l'effet de la plastification, cette mesure de rigidité met ainsi en évidence l'endommagement suite au vieillissement [48]. Il est néanmoins fort probable que celui-ci soit, au moins en partie, associé au dégonflement des fibres au cours de la dessiccation qui engendre une dégradation de la qualité de l'interface avec la matrice.

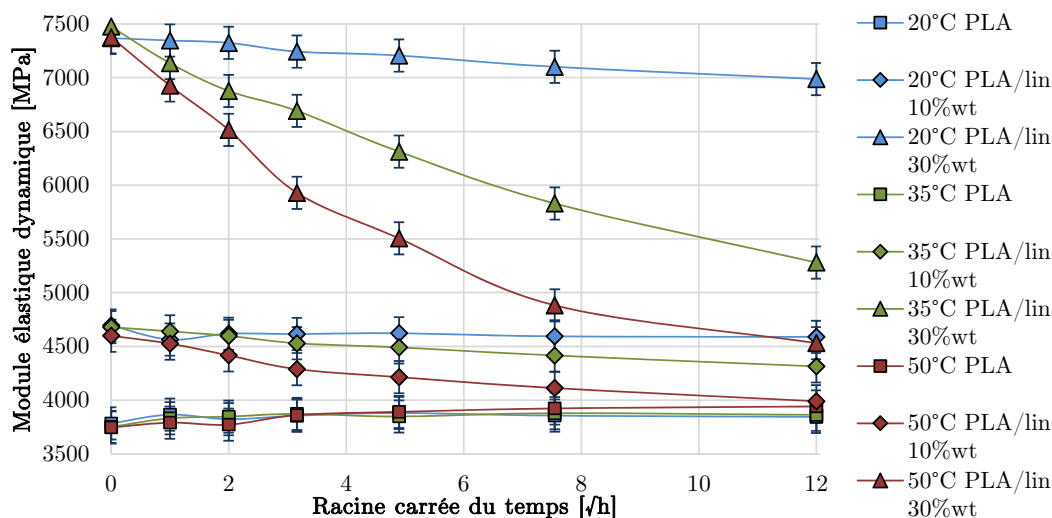


FIGURE 8.4 – Module d'élasticité dynamique après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau

Tout comme l'influence sur le module d'élasticité des phénomènes réversibles et non réversibles combinés (cf. FIG. 7.22), celle des phénomènes irréversibles est d'autant plus marquée que le taux de fibre et la température sont élevés. Cependant, d'une part, les résultats montrent une très faible influence des phénomènes irréversibles durant les vieillissements à 20°C, prouvant que la chute de module constatée pour les composites sur la figure 7.22 est très largement liée à la plastification des fibres, celle de la matrice étant bien moins marquée. D'autre part, l'absence de diminution (voire l'augmentation, probablement liée à l'accroissement de la fraction cristalline FIG. 7.15 p. 95), quelle que soit la température, du module du PLA confirme que les endommagements physico-chimiques n'affectent pas la rigidité du PLA de manière notable. La rigidité des matériaux semblent donc davantage altérée par la décohésion fibre/matrice lors de la dessiccation et probablement par l'altération des fibres elles-mêmes.

En ce qui concerne l'amortissement, la figure 8.5 montre l'absence de variation après dessiccation. Cette observation surprenante démontre que l'amortissement observé au cours de l'immersion (cf. FIG. 7.23 p. 105) est uniquement lié à la présence d'eau. Contrairement à d'autres travaux [4] [35], l'endommagement observé dans cette étude ne se manifeste pas par une dissipation d'énergie en comportement dynamique aux petites déformations. La différence de comportement pourrait être liée à la structure non laminaire des composites étudiés ici.

Bien que les endommagements mis en évidence précédemment n'impactent pas la rigidité du PLA, il est fort probable qu'ils soient à l'origine d'une modification du comportement mécanique à rupture.

## 8.4 Comportement à rupture

Des essais de traction uni-axiale monotone ont été réalisés sur les échantillons afin d'évaluer essentiellement leur comportement à rupture. Le module d'Young a malgré tout été évalué à titre indicatif. La figure 8.6 montre en effet les mêmes variations que la figure 8.4 bien que cette dernière montre des baisses de module un peu plus faibles. Malgré

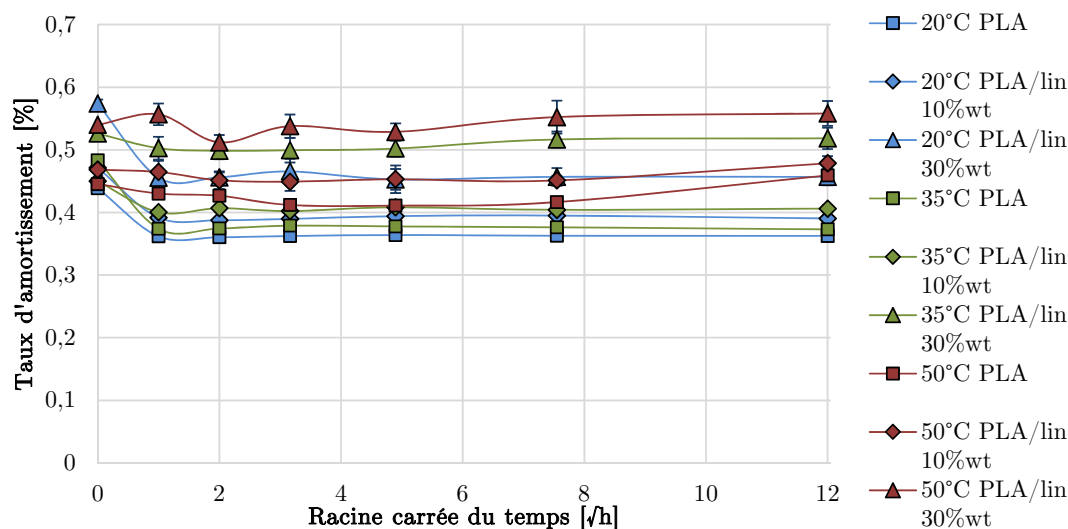


FIGURE 8.5 – Taux d'amortissement après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau

la différence de vitesses de sollicitation entre les deux méthodes de caractérisation (cf. Annexe A p. 155), l'explication tient probablement plus dans la différence de l'amplitude de déformation. Les tendances sont néanmoins confirmées.

Cependant, il est possible de remarquer une légère augmentation de la rigidité du PLA (en particulier celui vieilli à 50°C) déjà pressentie sur les mesures en vibration. Cette augmentation est très vraisemblablement associée au phénomène de physi- et chimicristallisation du PLA (cf. CHAP. 3.2.4 p. 49), du fait de l'augmentation de mobilité des chaînes et de l'hydrolyse, qui engendre également une rigidification du polymère.

Concernant les propriétés à rupture des matériaux, la figure 8.7 présente la contrainte maximale atteinte durant l'essai de traction. Le comportement de l'ensemble des matériaux étant ici essentiellement fragile, cette valeur est proche de celle de la contrainte à rupture. Tout d'abord, concernant le taux de fibres, son influence est toujours difficile à interpréter du fait de son évolution non monotone (cf. CHAP. 7.7 p. 105). Cependant la contrainte plus faible du composite PLA/lin 10%wt semble se confirmer.

Concernant le vieillissement, quelle que soit sa température, la contrainte maximale du PLA ne paraît pas être influencée à l'inverse de celle des composites. La chute de contrainte est d'autant plus importante que le taux de fibre et la température sont élevés démontrant une dégradation de la contribution du renfort. Les observations microscopiques (cf. FIG. 7.7 et 7.8) ont montré que cet endommagement est au moins dû à une décohésion interfaciale. Les propriétés des fibres ont peut-être également été altérées. Il est en particulier probable qu'une réorientation des micro-fibrilles sous l'effet de la plastification soit un facteur non négligeable [40] [179]. Mais il est impossible de s'en assurer sans caractérisation directe de ces dernières.

Pour ce qui est de la déformation à rupture, celle-ci dépend fortement du taux de fibres (cf. FIG. 8.8). En effet, elle chute rapidement en augmentant la quantité de fibres dans le PLA pour se rapprocher de la déformation à rupture des fibres de lin. À l'inverse, pour un matériau donné, le vieillissement conduit à une légère augmentation de la déformation [48] en raison d'un relâchement des contraintes internes engendré par l'augmentation

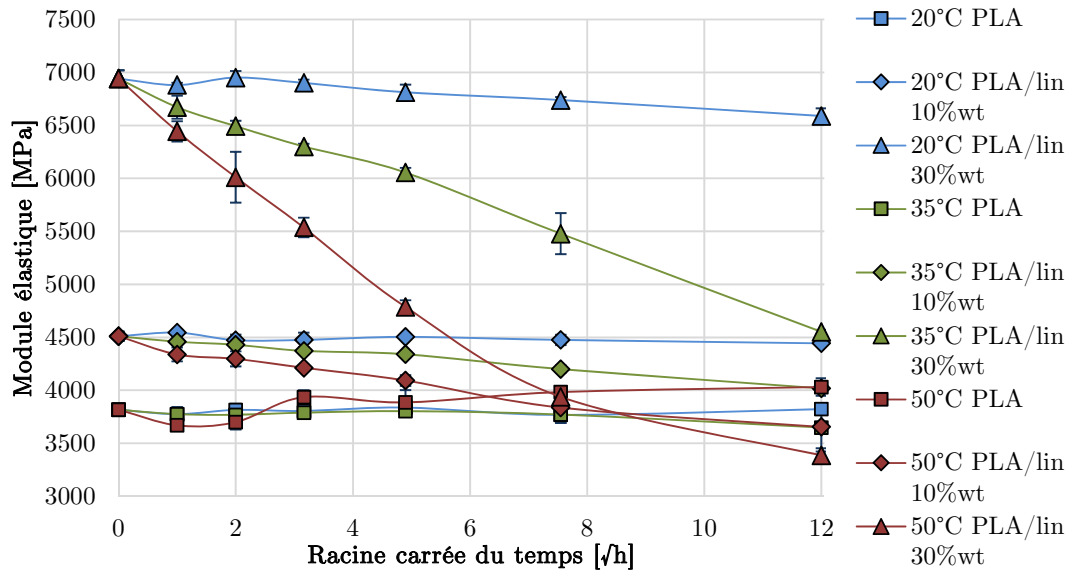


FIGURE 8.6 – Module d'élasticité après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau

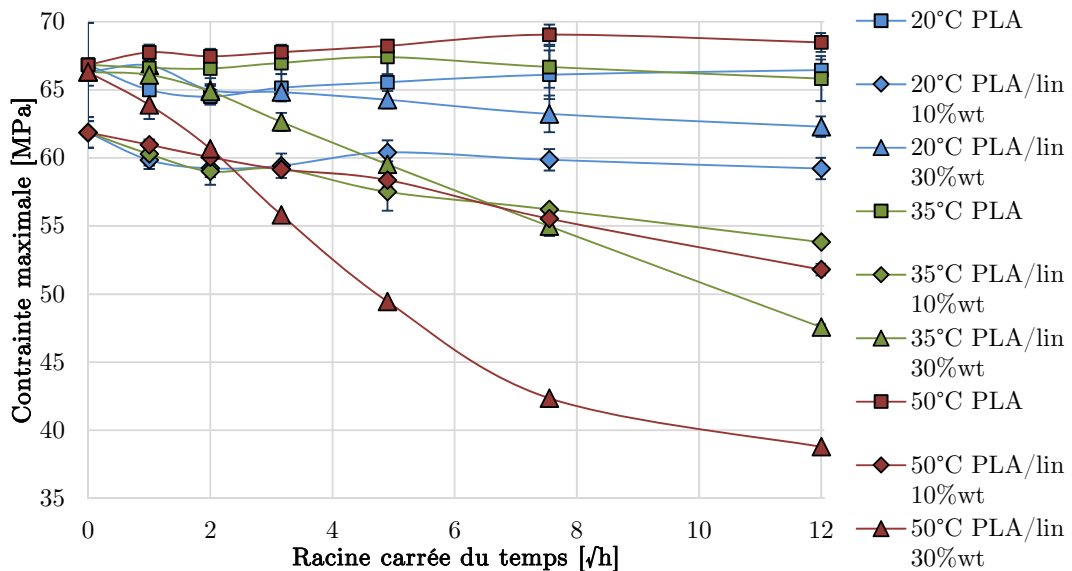


FIGURE 8.7 – Contrainte maximale en traction après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau

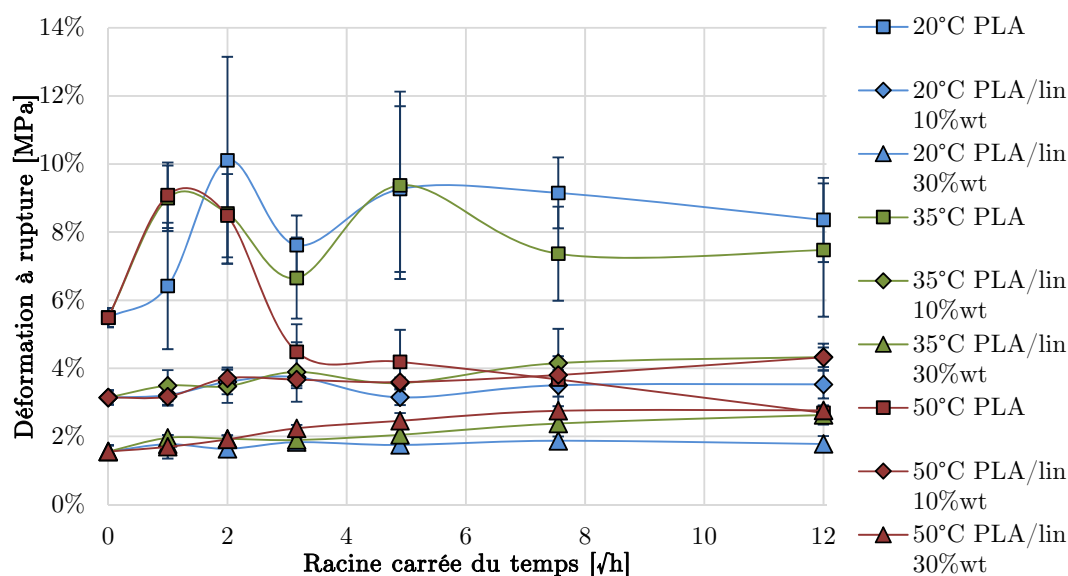


FIGURE 8.8 – Déformation à rupture en traction après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau

de mobilité durant le vieillissement [76]. Le PLA vieilli à 50°C constitue une exception pour laquelle, au-delà de 4h, la déformation à rupture chute fortement. Ce comportement constitue l'expression macroscopique de l'endommagement attribué à l'hydrolyse et probablement à la fissuration sous contrainte du PLA qui fragilise son comportement (cf. CHAP. 2.2.2.3 p. 21).

Étant donné qu'au-delà de 144h, les échantillons ont été à nouveau immergés dans l'eau après caractérisation, il n'est pas possible d'évaluer le comportement après dessiccation pour chaque durée. Cependant, comme précisé précédemment (cf. CHAP. 7.1 p. 82), la contrainte maximale du PLA vieilli à 50°C finit par s'effondrer pour atteindre seulement quelques MPa à 1225h. Ces observations montrent que, malgré un effet néfaste des fibres sur la contrainte maximale au début du vieillissement, celles-ci peuvent dans certaines conditions être bénéfiques sur des périodes prolongées.

Cette variation des propriétés à rupture conduit certainement à une modification du comportement au choc des matériaux bien que la vitesse de sollicitation soit sensiblement plus rapide.

## 8.5 Résilience à l'impact

Pour achever la caractérisation des matériaux vieillis, la résistance à l'impact a été évaluée. Cette dernière a très certainement été modifiée par le vieillissement au regard des essais de comportement à rupture en traction monotone. Par ailleurs cette résilience constitue une propriété fonctionnelle fondamentale dans les applications des composites et sa détermination est indispensable dans l'optique de la confrontation à un cahier des charges.

À noter tout d'abord que l'ensemble de la campagne d'essai présente des ruptures fragiles dont la courbe force/flèche typique est représentée sur la figure 6.7 (p. 79). Ces observations sont en accord avec les résultats précédents montrant, après dessiccation, un comportement fragile en traction quasi-statique.

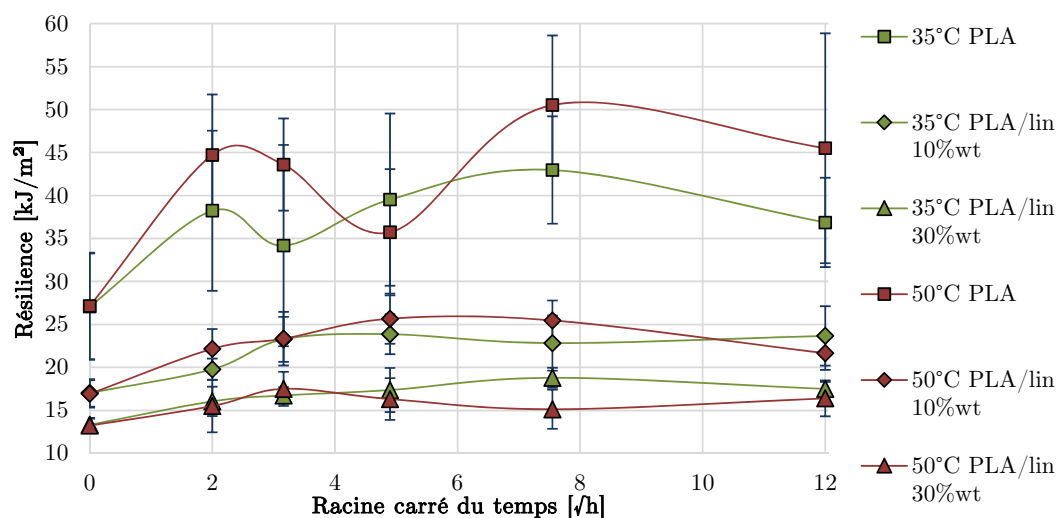


FIGURE 8.9 – Énergie de rupture d'impact après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau

Néanmoins, la grandeur caractéristique des essais d'impact est l'énergie nécessaire pour rompre le matériau. Cette énergie de rupture a été normalisée par la section des échantillons afin de prendre en compte le gonflement de ces derniers. Cette nouvelle grandeur appelée résilience est représentée sur la figure 8.9. L'influence des fibres dans la chute de la résilience est considérable. Par ailleurs, cette baisse s'avère beaucoup plus importante entre 0 et 10% (-38%) qu'entre 10 et 30% en masse de fibres (-23%), à l'instar de la déformation à rupture en traction quasi-statique (cf. FIG. 8.8). Par ailleurs, les modifications morphologiques engendrées par le vieillissement sont responsables d'une augmentation de la résilience probablement liée à un relâchement des contraintes internes dans le matériau au cours du vieillissement. Ce résultat démontre ainsi que le vieillissement n'est pas toujours synonyme de baisse des propriétés (i.e. vieillissement des instruments de musique, vins et spiritueux...). Il est néanmoins difficile de conclure quant à l'influence de la température de vieillissement sur l'évolution de cette propriété. Dans un premier temps, l'augmentation de la température entraîne une amélioration de la résilience, mais la tendance semble s'inverser sur les composites à partir d'une certaine durée. Dans tous les cas, l'évolution est sensiblement identique à 35 ou 50°C et les écart-types sont bien plus marqués pour le PLA.

La figure 8.10, quant à elle, montre l'évolution de la force maximale. Dans le cas de ruptures fragiles, comme pour l'ensemble des résultats, cette force correspond peu ou prou à la force de rupture des matériaux. Il est possible de remarquer deux types de comportements. D'une part, pour le PLA, la force à rupture augmente continuellement au cours du vieillissement, probablement en raison de l'augmentation de la section des éprouvettes liée au gonflement rémanent. D'autre part, les composites, après une première augmentation probablement liée au comportement du PLA, voient leur résistance diminuer. La chute de force est engendrée par des dégradations à l'interface fibre/matrice. Ces effets sont exacerbés par la température. À noter que les tendances sont parfaitement identiques à celles des contraintes maximales en traction quasi-statique, bien que la chute de la force à rupture soit moins marquée avec la durée de vieillissement pour ces cinétiques très rapides.

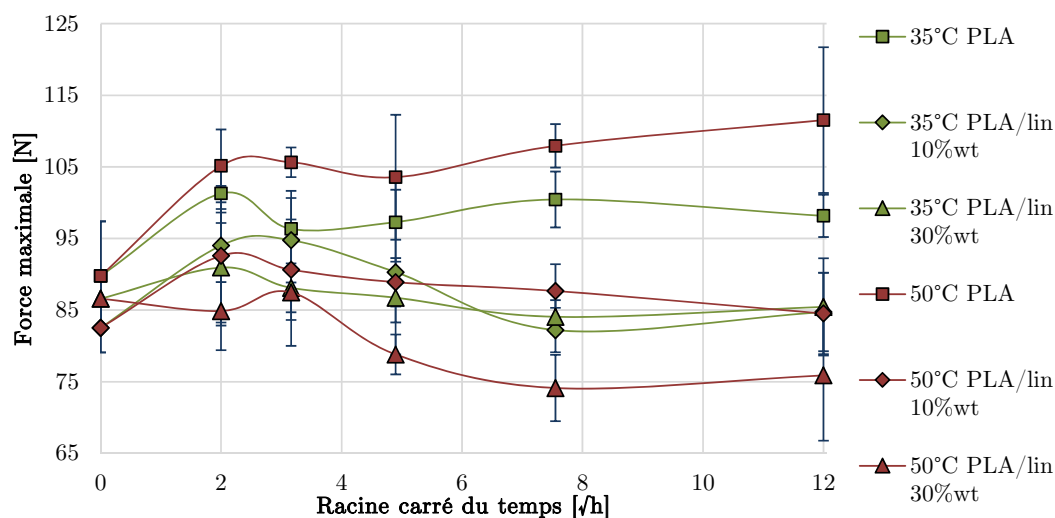


FIGURE 8.10 – Force maximale d’impact après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l’eau

## 8.6 Conclusion

Les caractérisations analysées dans ces deux chapitres permettent d’appréhender de manière assez exhaustive les effets de sollicitations thermo-hydriques sur les composites PLA/lin. Le vieillissement se décompose en plusieurs phases durant lesquelles phénomènes réversibles et irréversibles sont susceptibles de se produire. Ces derniers seront d’autant plus marqués que la température est élevée, le taux de fibres important et la durée d’exposition prolongée.

Il a été mis en évidence que certains phénomènes étaient liés à l’apparition de contraintes internes au sein des matériaux. La quantification de ces contraintes étant difficile à appréhender, il est proposé d’étudier, cette fois-ci, l’influence de sollicitations mécaniques externes au cours du vieillissement qui peuvent être quantifiées. La compréhension de l’influence de ces sollicitations devrait contribuer à estimer l’évolution du comportement des matériaux étudiés en conditions réelles d’utilisation.

## Chapitre 9

# Phénoménologie du vieillissement thermo-hydro-mécanique

### Sommaire

---

<b>9.1 Fluage</b> . . . . .	<b>119</b>
<b>9.2 Vieillissement thermo-hydrigue <i>in situ</i></b> . . . . .	<b>122</b>
<b>9.3 Couplage thermo-hydro-mécanique</b> . . . . .	<b>124</b>
<b>9.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>129</b>

---

Dans la compréhension du vieillissement thermo-hydro-mécanique, les chapitres précédents apportent de nombreuses informations sur les phénomènes thermo-hydrigues. Seulement l'ajout de contraintes dans les facteurs de vieillissement peut entraîner de profondes modifications des processus mis en jeu et de leurs cinétiques. Afin de lever le voile sur un domaine scientifique encore mal connu et relativement peu étudié, l'approche méthodologique sous-entend une démarche pragmatique. Elle consiste à évaluer, dans un premier temps, l'influence des contraintes mécaniques seules, puis, connaissant les effets thermo-hydrigues, de déterminer l'influence des deux facteurs couplés. Cette démarche est censée pouvoir déterminer si ce type de vieillissement engendre une composante de couplage, c'est-à-dire si l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux est différente de l'addition de l'effet de chaque facteur de vieillissement pris séparément (notion d'effet de synergie).

Parmi les trois types de sollicitation à long terme identifiés (à savoir fluage, relaxation, fatigue), le fluage a été retenu comme étant le plus facile d'interprétation indépendamment de sa représentativité des conditions d'utilisation de ces matériaux.

### 9.1 Fluage

Afin de déterminer exclusivement l'influence de contraintes mécaniques sur les matériaux de l'étude, il a été décidé d'évaluer dans un premier temps l'effet d'une contrainte de fluage dans un environnement neutre. Les essais sont menés sur le montage de caractérisation mécanique *in situ* mis au point et présenté au chapitre 6.1.2 (p. 71). Pour éviter la présence d'eau qui risquerait d'amorcer des phénomènes de vieillissement, des gels de silice sont placés sur le fond de l'enceinte. Cette dernière est recouverte d'une membrane en élastomère permettant ainsi de maintenir un taux d'humidité relative de 10%  $\pm$ 5%. Les températures de 20 et 35°C ont été retenues pour la caractérisation du comportement



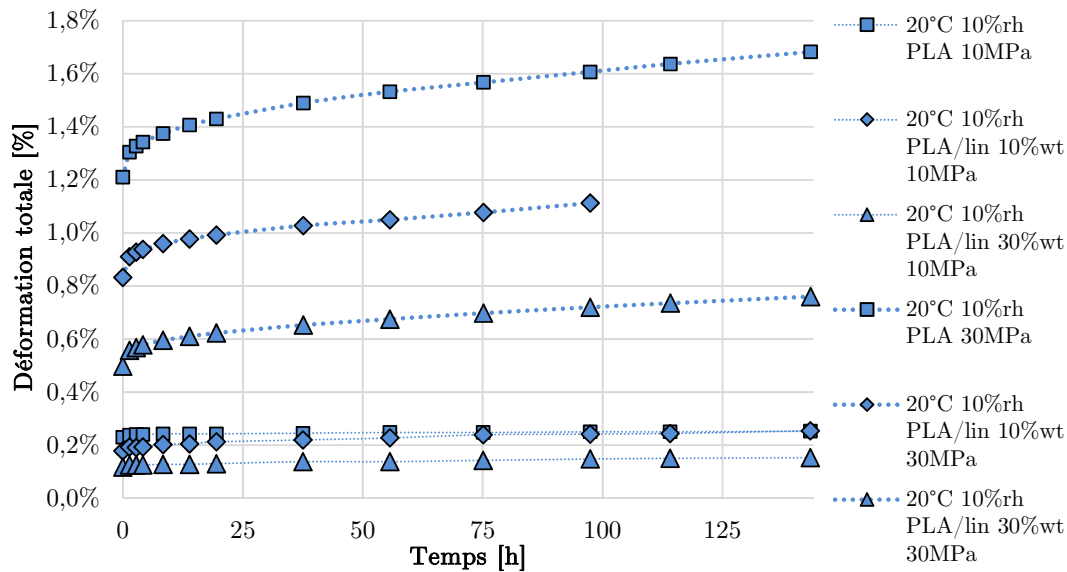


FIGURE 9.1 – Déformation totale du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage en atmosphère sèche à 20°C (10%rh)

sous sollicitations mécaniques, le vieillissement thermo-hydrique à 50°C empêchant à lui seul toute tenue mécanique des matériaux.

En première approche, l'influence du niveau de contrainte de fluage a été évaluée. Sachant que la contrainte à rupture des trois matériaux se situe à environ 60 MPa, il a été décidé d'appliquer des contraintes de 10 et 30 MPa.

Les courbes de déformation des essais réalisés à 20°C en atmosphère sèche pour ces deux niveaux de contrainte sont représentées sur la figure 9.1. L'ensemble des essais met en évidence le même type de fluage. En effet, au début de l'essai, la diminution de la vitesse de déformation constitue le fluage primaire. Le fluage secondaire débute lorsque cette dernière se stabilise. Et enfin le fluage tertiaire, qui n'a été observé pour aucun des cas étudiés, est censé montrer une accélération de la vitesse. Il constitue l'ultime étape avant la rupture [176].

Les résultats montrent que la vitesse de fluage, évaluée lors du fluage secondaire, varie énormément en fonction de la contrainte de fluage. Alors qu'à 10 MPa, l'ensemble des matériaux ne flue quasiment pas, l'accélération de la vitesse avec la contrainte est notable à 30 MPa. Pour une contrainte donnée, cette vitesse ne semble pas varier particulièrement d'un matériau à l'autre, laissant sous-entendre que le comportement en fluage est essentiellement conditionné par la matrice.

La figure 9.2 montre l'évolution du module d'élasticité au cours de ces essais de fluage. Pour l'ensemble des matériaux étudiés, ce paramètre ne semble pas varier quelle que soit la contrainte de fluage appliquée. Cette observation démontre ainsi qu'en l'absence de sollicitations environnementales à 20°C, le fluage n'engendre pas d'endommagement vis-à-vis des propriétés élastiques des trois matériaux étudiés.

Une contrainte de 30 MPa engendrant une déformation déjà importante dans un environnement neutre, il a été choisi d'utiliser une contrainte de fluage de 10 MPa afin d'évaluer le comportement des matériaux dans des conditions de couplage.

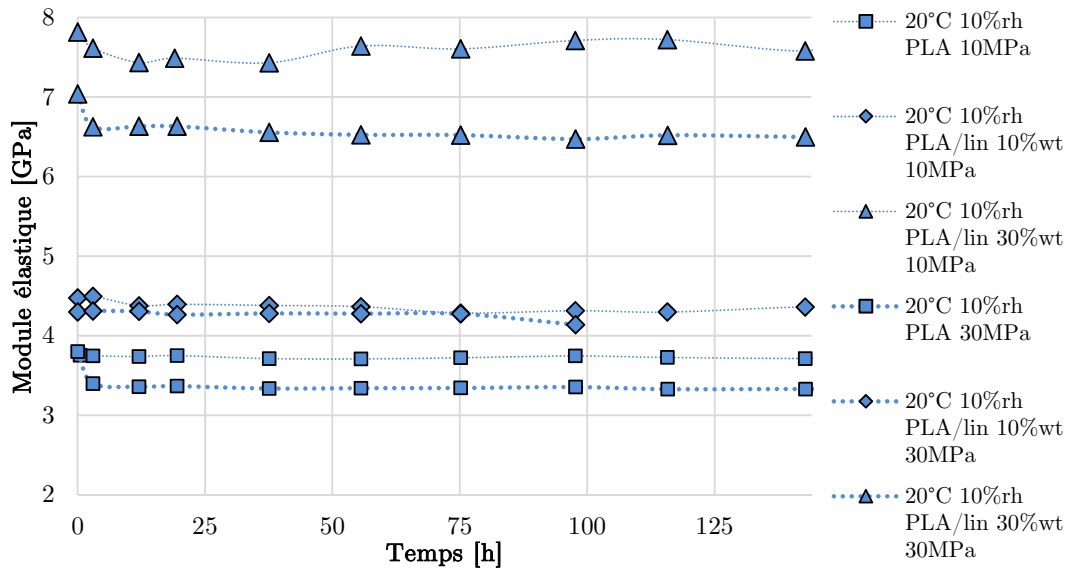


FIGURE 9.2 – Module d'élasticité du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage en atmosphère sèche à 20°C (10%hr)

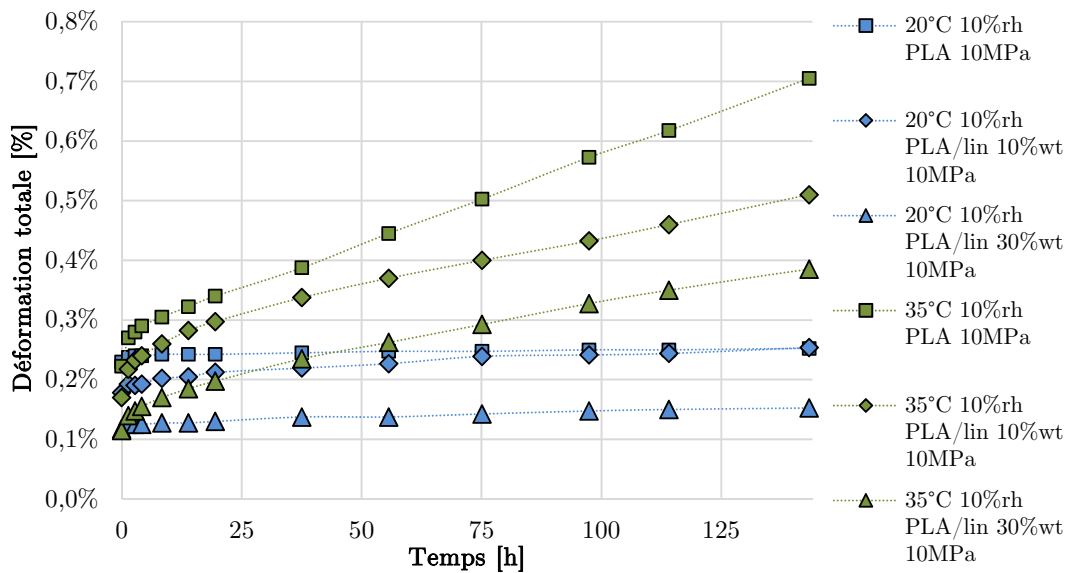


FIGURE 9.3 – Déformation totale du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en atmosphère sèche (10%hr)

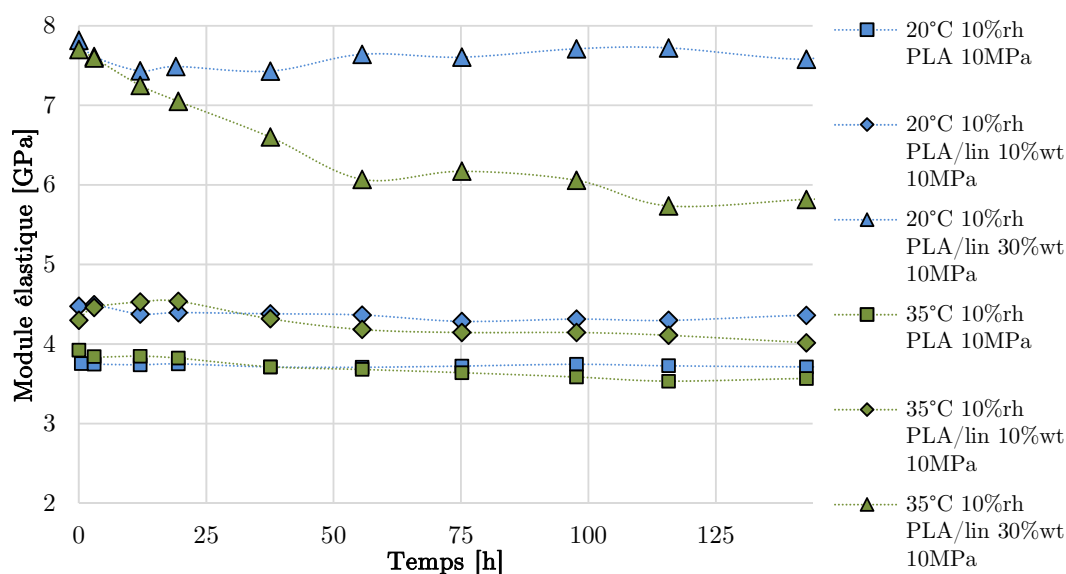


FIGURE 9.4 – Module d'élasticité du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en atmosphère sèche (10%rh)

Par la suite, il a été décidé d'évaluer l'influence de la température sur le comportement en fluage. Des essais ont été réalisés à 35°C en atmosphère sèche et sont comparés avec les résultats précédents réalisés à 20°C. En comparant les déformations sur la figure 9.3, les courbes présentent toujours l'absence de fluage tertiaire annonciateur d'une rupture ; la contrainte, la température et en particulier la durée des essais étant trop faibles pour mettre ce comportement en évidence.

Cependant il est possible de remarquer une forte accélération de la vitesse de fluage en fonction de la température. Cette caractéristique, bien que n'étant pas nécessairement synonyme d'un endommagement, s'accompagne d'une baisse du module d'élasticité comme le révèle la figure 9.4. Cette diminution semble concerner majoritairement le composite avec le taux de fibre le plus élevé.

La vitesse de fluage diminue également avec le taux de fibres. Le comportement des fibres étant parfaitement élastique dans cette gamme de température [158] et de contrainte [173], cette observation tend à confirmer l'hypothèse que le fluage des matériaux est essentiellement lié à la matrice. La présence des fibres permet de limiter le fluage du PLA.

À présent que le comportement sous contrainte mécanique est un peu mieux appréhendé grâce à l'étude des matériaux en fluage, il apparaît nécessaire d'évaluer le comportement mécanique des matériaux dans un milieu humide.

## 9.2 Vieillissement thermo-hydrique *in situ*

Bien que l'influence du comportement thermo-hydrique ait été analysée dans les deux chapitres précédents, le montage mis en place fournit une excellente opportunité de l'évaluer de manière *in situ*. Outre l'automatisation de la mesure, les disparités entre les techniques de mesure sont nombreuses et s'avèrent constituer autant de sources de divergences entre les résultats. Les distinctions se situent au niveau de :

- la température de caractérisation : pour les essais *in situ*, la caractérisation est réalisée à la même température que le vieillissement, à l'inverse des analyses vibratoires

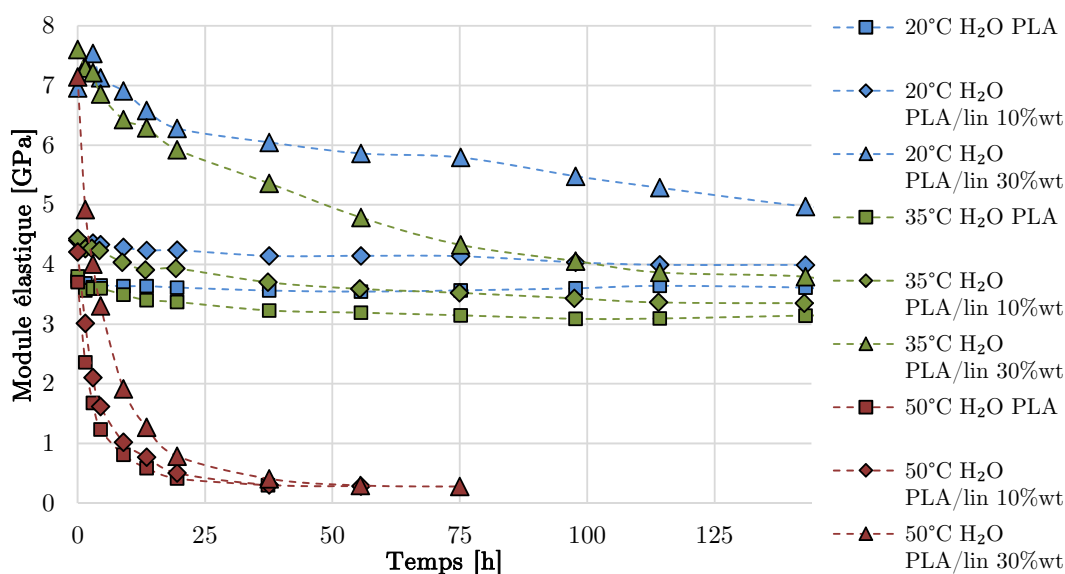


FIGURE 9.5 – Module d'élasticité *in situ* du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau

effectuées à température ambiante, fournissant une valeur "standardisée" mais qui n'est pas représentative des conditions réelles d'utilisation,

- le mode de sollicitation : le montage réalisé pour les sollicitations mécaniques permet la caractérisation du comportement élastique en traction alors que le suivi réalisé auparavant le déterminait dans un mode de flexion ; le comportement mécanique peut donc être sensiblement différent en fonction de la microstructure mais aussi de la diffusion hétérogène dans les matériaux,
- la prise en compte du gonflement : la caractérisation *ex situ* permettait d'actualiser la géométrie (section et longueur) au cours du vieillissement pour la détermination du module d'élasticité ; cette prise en compte de l'évolution du gonflement n'est plus possible *in situ* et le calcul du module est basé sur la géométrie initiale,
- la vitesse de sollicitation : essais vibratoires et quasi-statiques ne sont pas réalisés à la même vitesse de déformation et, du fait du comportement visco-élastique des polymères, est susceptible de fournir des différences de module importantes (cf. Annexe A p. 155).

Pour l'ensemble de ces raisons, de brefs cycles de chargement/déchargement ont été effectués toutes les demi-heures en traction sur les matériaux durant leur immersion à 20, 35 et 50°C. Ces essais préliminaires permettent d'évaluer la seule influence de la présence d'eau dans les mêmes conditions que les essais de couplage thermo-hydro-mécanique à venir.

La figure 9.5 montre l'évolution du module d'élasticité évalué au cours du chargement tout au long de leur immersion.

À 20°C, les valeurs mesurées par les différentes techniques peuvent raisonnablement être comparées en raison de la proximité des températures de caractérisation. Les tendances sont logiquement très similaires à celles observées par la méthode *ex situ* (cf. FIG. 7.22). La méthode *in situ* semble présenter des valeurs de rigidité légèrement plus faibles. Si l'absence de prise en compte du gonflement de la section résistive devrait conduire à une tendance opposée, ces résultats sont probablement liés à la visco-élasticité.

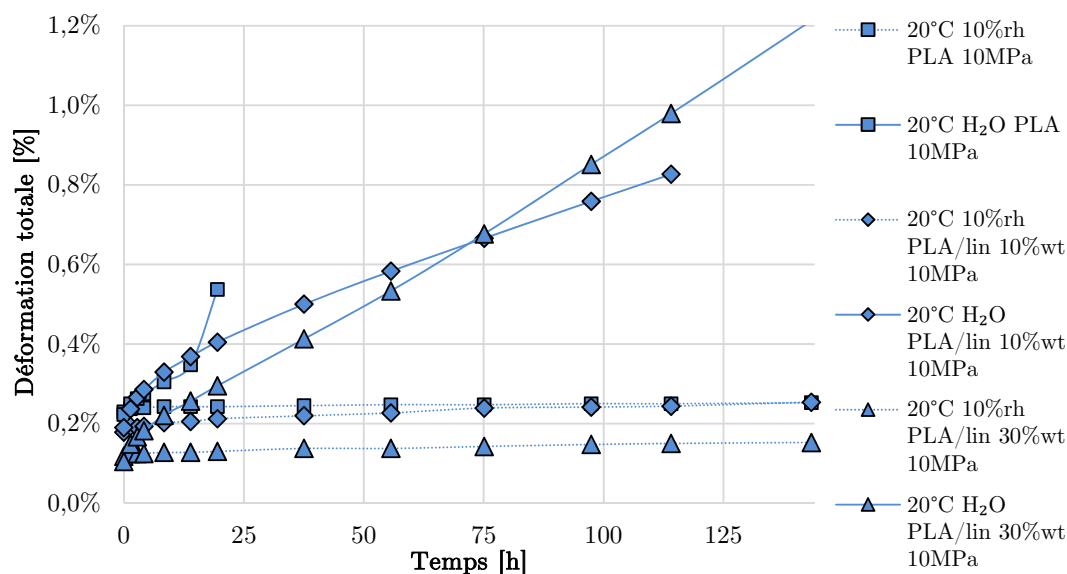


FIGURE 9.6 – Déformation totale du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 20°C

À 35°C, les mesures de module ne sont pas encore trop éloignées des résultats des essais vibratoires malgré la température de caractérisation plus élevée.

Cependant à 50°C, la chute de module devient radicale pour l'ensemble des matériaux. La proximité de la température de transition vitreuse associée à la plastification (abaissant elle-même cette transition) sont responsables d'une rigidité négligeable après seulement quelques dizaines d'heures. Les matériaux deviennent tellement visqueux que les mesures s'avèrent être caduques. C'est pour cette raison que ces dernières n'ont pas été poursuivies jusqu'au terme du programme d'essai. Pour la même raison, le comportement sous sollicitation couplée ne sera pas étudié à cette température, ces matériaux n'étant pas adaptés pour des applications même semi-structurelles à ces températures.

À présent que les influences des sollicitations mécaniques ainsi que celles de la présence d'eau sur les matériaux ont été quantifiées, il est possible d'évaluer celle du couplage de ces deux facteurs de vieillissement.

### 9.3 Couplage thermo-hydro-mécanique

Le vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique peut être finalement évalué maintenant que les effets découplés des différents facteurs de vieillissement ont été identifiés. Le mode opératoire est identique à celui adopté au chapitre 9.1 à l'exception de la présence d'eau dans le récipient à la place des gels de silice (cf. FIG. 6.4 p. 72).

#### Déformations :

Dans un premier temps, il paraît intéressant de comparer les déformations engendrées par une contrainte de fluage de 10 MPa avec ou sans la présence d'eau à 20°C. Ainsi la figure 9.6 reprend les résultats obtenus sur la figure 9.1 (atmosphère sèche) mais cette fois-ci accompagnés des déformations engendrées par le couplage thermo-hydro-mécanique.

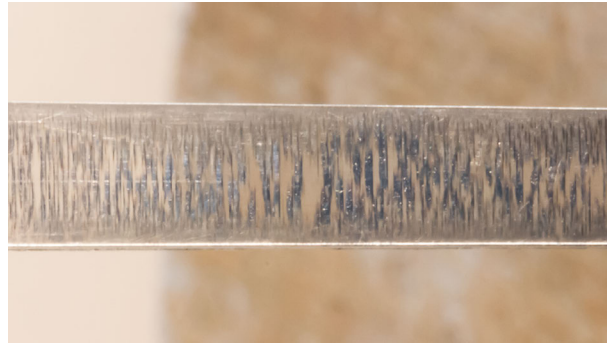


FIGURE 9.7 – Phénomènes de microfissuration sur une éprouvette de PLA (10 MPa en immersion dans l'eau à 35°C)

Pour l'ensemble des matériaux, une augmentation de la vitesse de fluage, engendrée par leur plastification, peut être remarquée.

D'autre part, la durée de vie de chaque matériau soumis à des sollicitations couplées s'avère être raccourcie par rapport aux essais en atmosphère sèche. Celle-ci semble fortement dépendante du taux de fibre dans le matériau, la probabilité d'une rupture étant d'autant plus importante que le taux de fibres est faible. Par exemple, le PLA rompt après seulement quelques dizaines d'heures alors que la diffusion n'est pas encore complète. Cependant, la présence d'un taux de fibres de 10%wt permet de retarder la rupture au delà d'une centaine d'heures. Aucune rupture n'a été enregistrée sur les essais de couplage sur le PLA/lin 30%wt dans la durée impartie. Il est malgré tout important de noter que si les fibres retardent la rupture, elles ne limitent que très peu la déformation de fluage.

Enfin, le PLA est le seul matériau à présenter un fluage tertiaire avant la rupture. Les observations visuelles montrent, par transparence, l'apparition de microfissures (craze) normales aux contraintes au cours des essais de couplage (cf. FIG. 9.7). Leur répartition

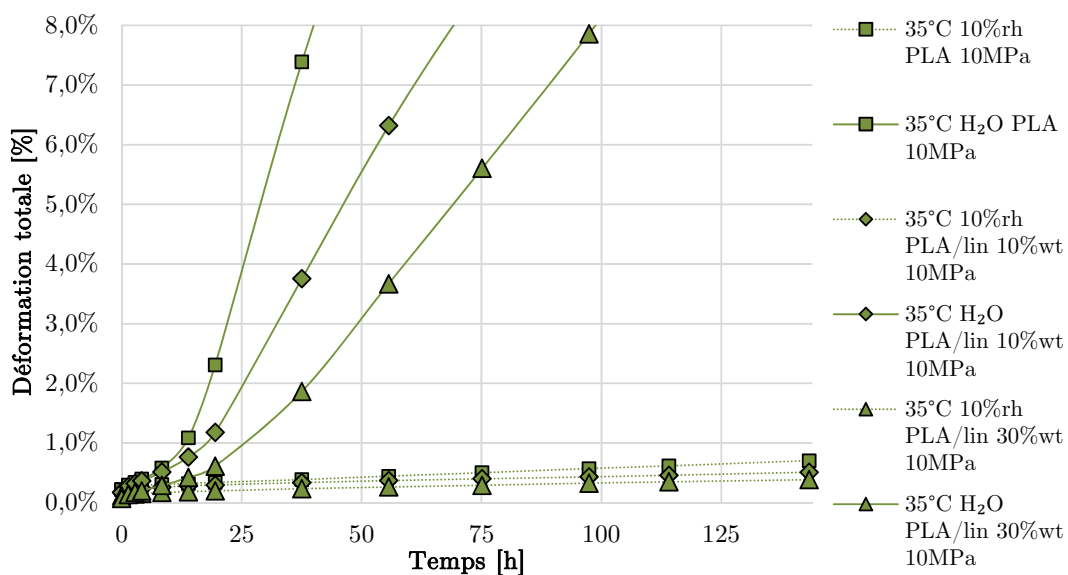


FIGURE 9.8 – Déformation totale du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 35°C

semble homogène le long de la section droite mais durant la phase de fluage tertiaire, leur concentration augmente à proximité de la zone de rupture. Cette augmentation rapide du nombre de microfissures est probablement la raison d'une accélération de la vitesse de fluage. Malgré tout, l'ensemble des ruptures observées présente un faciès typique d'une rupture fragile. La présence des fibres est peut-être la raison de l'absence de fluage tertiaire sur les composites à cette température.

Il semble intéressant de vérifier ces observations à une température plus élevée. La figure 9.8, analogue à la figure 9.6, montre l'évolution de la déformation à 35°C sous une contrainte de 10 MPa avec ou sans la présence d'eau. Dans l'eau, l'accélération de la déformation est considérable et peut atteindre une dizaine de pourcents. À cette température, le fluage secondaire est très court, voire inexistant et laisse la place à un fluage tertiaire particulièrement durable et prononcé. Tout au long du fluage, la vitesse est d'autant plus importante que le taux de fibres est faible, suggérant une certaine contribution des fibres malgré la plastification et les éventuelles dégradations s'opérant aux interfaces.

### Module d'élasticité :

Il paraît à présent judicieux d'observer l'évolution du module d'élasticité au cours de ces différents essais. Dans cette optique, le cas du composite PLA/lin 10%wt est d'abord considéré à titre d'exemple. En effet, la figure 9.9 met en évidence l'influence de la contrainte, celle de la présence d'eau et celle du couplage de ces deux sollicitations pour ce composite à 20°C. La présence de la contrainte seule engendre un endommagement très faible sur le comportement élastique alors que celui associé à la présence d'eau est plus conséquent. Cependant dans le cas d'une sollicitation couplée, une chute de module est observée mais elle s'avère plus importante que la diminution engendrée par l'addition des deux sollicitations considérées séparément. Cette différence est l'évidence d'une synergie de dégradation.

Les courbes d'évolution du module au cours du vieillissement, relatives aux essais à 20°C, sont représentées sur la figure 9.10 et la figure 9.11 regroupe celles concernant

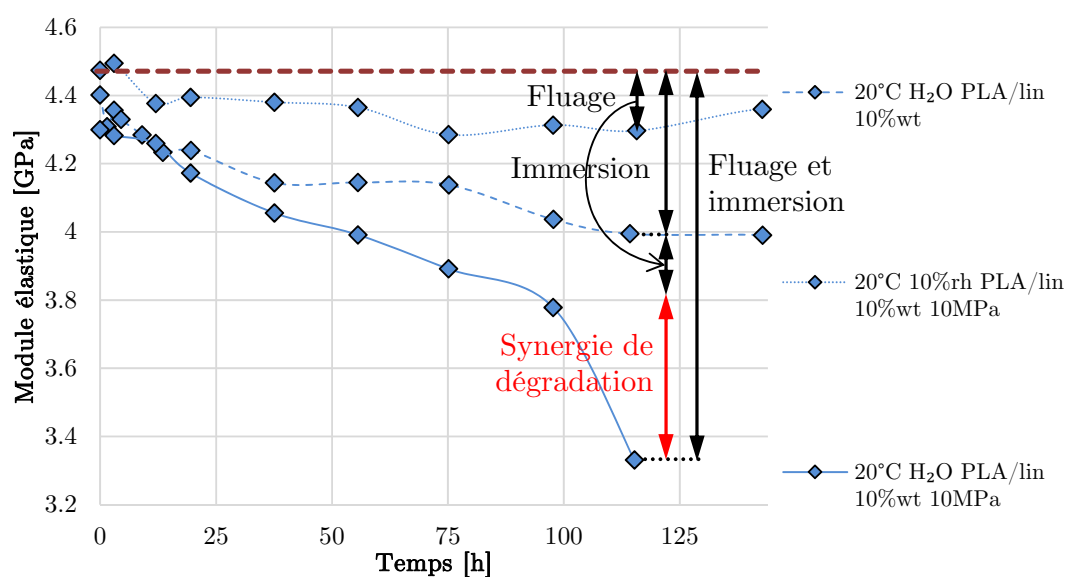


FIGURE 9.9 – Module d'élasticité du PLA/lin 10%wt au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 20°C

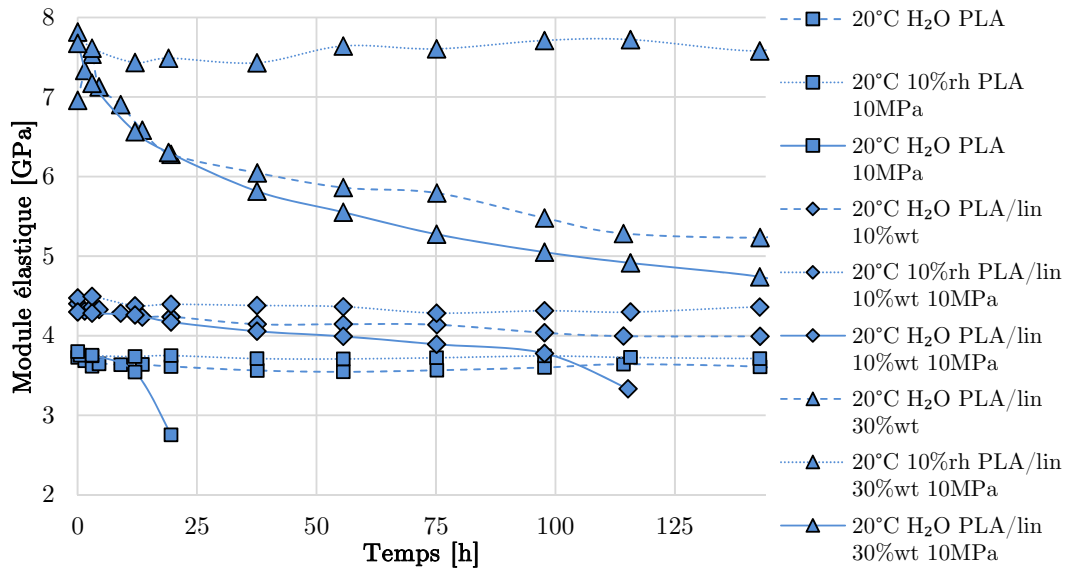


FIGURE 9.10 – Module d'élasticité du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 20°C

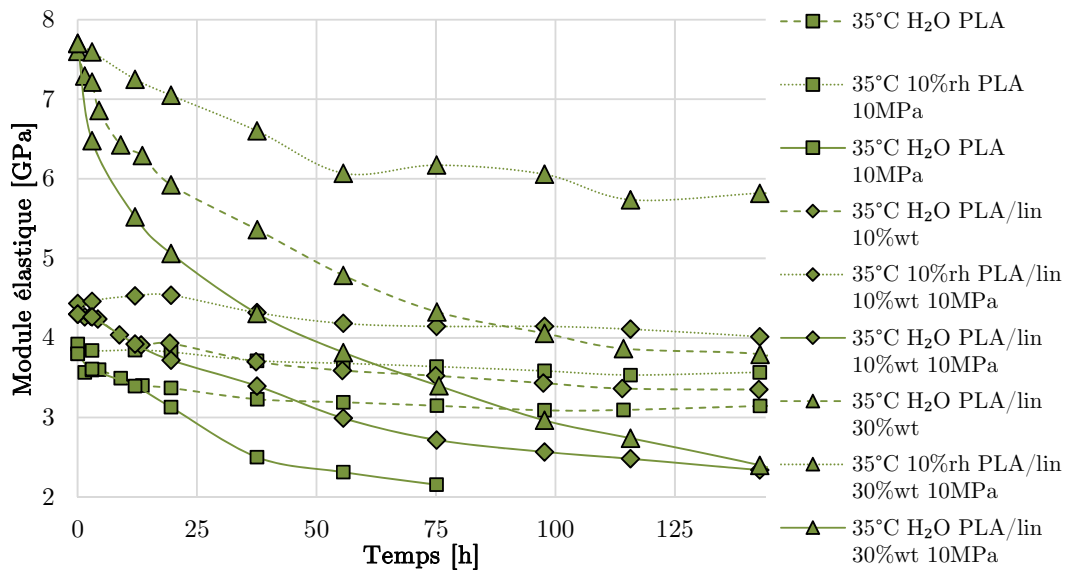


FIGURE 9.11 – Module d'élasticité du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 35°C



les essais à 35°C. Afin d'extraire des tendances pour chaque condition, les variations de rigidités associées à chaque facteur de vieillissement (évaluées à la rupture ou à défaut à 144h) sont regroupées dans les tableaux 9.1 et 9.2 respectivement pour les essais à 20°C et 35°C.

20°C	Fluage	Immersion	Fluage et immersion	Synergie de dégradation	Rupture
PLA	-1,3%	-5,0%	-27,4%	<b>-21,1%</b>	20h
PLA/lin 10%wt	-3,8%	-10,7%	-25,5%	<b>-11,0%</b>	115h
PLA/lin 10%wt	-1,3%	-31,9%	-38,3%	<b>-5,1%</b>	aucune

TABLE 9.1 – Chute de rigidité engendrée par les différentes sollicitations appliquées à 20°C

35°C	Fluage	Immersion	Fluage et immersion	Synergie de dégradation	Rupture
PLA	-4,2%	-17,1%	-43,4%	<b>-22,1%</b>	75h
PLA/lin 10%wt	-10,1%	-25,1%	-47,7%	<b>-12,5%</b>	aucune
PLA/lin 10%wt	-18,0%	-50,7%	-68,8%	<b>-0,1%</b>	aucune

TABLE 9.2 – Chute de rigidité engendrée par les différentes sollicitations appliquées à 35°C

De manière générale, l'effet des sollicitations couplées engendre une chute d'autant plus importante que le taux de fibre et la température sont élevés. Concernant la synergie de dégradation, celle-ci s'avère d'autant plus faible que le taux de fibres est élevé et, de surcroît, semble être relativement indépendante de la température de vieillissement.

Par ailleurs, la durée de vie des matériaux en fluage a été augmentée par rapport aux essais à 20°C. L'explication la plus probable est certainement liée à la plastification des constituants à la fois par la température et par l'eau. Sa principale conséquence est un comportement plus ductile du matériau, le rendant ainsi plus accommodant aux déformations. L'essai s'achève toujours par la rupture du PLA mais sa durée de vie a été multipliée par 3.

En conclusion, le couplage semble affecter plus facilement le PLA vierge que les composites. Il est attribué au phénomène de fissuration sous contrainte (cf. CHAP. 2.3.6 p. 36) pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'apparition de microfissures en surface du polymère est typique de ce phénomène. Ensuite, la rupture fragile des matériaux, excluant un processus engendré par la plastification, est également spécifique à la fissuration sous contrainte. Par ailleurs, ce phénomène touchant une majorité de polymères amorphes concorde avec le taux de cristallinité encore faible des matériaux à ce niveau de vieillissement. Enfin l'orientation des macromolécules dans le sens de la contrainte est cohérente avec le processus proposé [125].

Quel que soit le phénomène engendrant le couplage, la présence des fibres permet de l'atténuer, probablement en retardant la propagation des fissures au sein de la matrice. En effet, en l'absence des fibres, le PLA est particulièrement sensible au phénomène, et ce d'autant plus que la température est faible. Le comportement fragile du matériau à faible température s'avère être un moteur supplémentaire à une fissuration fragile qui, à proxi-

mité de la température de transition vitreuse, devient contrebalancé par l'augmentation de la ductilité.

## 9.4 Conclusion

Les travaux présentés dans ce chapitre montrent de nombreux résultats intéressants. En effet, en présence de sollicitations couplées hydriques et mécaniques, ils mettent en évidence l'occurrence d'endommagements sévères se traduisant par une perte de rigidité ainsi qu'une chute de la durée de vie.

Les influences de la température et du taux de fibres s'avèrent à double tranchant puisque leur augmentation accroît la perte de rigidité, mais permet de prolonger la durée de vie des matériaux, probablement en raison de la plastification plus importante dans ces conditions. Enfin concernant la synergie de dégradation, la température ne semble pas l'affecter de manière significative alors que le taux de fibre la limite très nettement.

# Chapitre 10

## Modélisation du vieillissement thermo-hydrique

### Sommaire

---

<b>10.1 Objectif</b> . . . . .	<b>130</b>
<b>10.2 Choix du modèle</b> . . . . .	<b>131</b>
10.2.1 Diffusion . . . . .	132
10.2.2 Gonflement hydrique . . . . .	133
10.2.3 Comportement mécanique . . . . .	134
<b>10.3 Implémentation</b> . . . . .	<b>135</b>
10.3.1 Grandeurs . . . . .	135
10.3.2 Géométrie . . . . .	135
10.3.3 Maillage . . . . .	137
10.3.4 Conditions aux limites . . . . .	137
10.3.5 Conditions initiales . . . . .	137
10.3.6 Calcul . . . . .	137
<b>10.4 Résultats</b> . . . . .	<b>137</b>
10.4.1 Diffusion . . . . .	137
10.4.2 Gonflement . . . . .	140
10.4.3 Module d'élasticité . . . . .	146
<b>10.5 Conclusion</b> . . . . .	<b>148</b>

---

### 10.1 Objectif

Ce dernier chapitre a pour objectif de modéliser le comportement physique et mécanique des matériaux étudiés au cours du vieillissement. L'intérêt est particulièrement important dans la démarche de simulation du comportement des composites dans leurs conditions réelles d'utilisation. En effet, la mise en place d'un modèle construit en accord avec les résultats expérimentaux, peut permettre de prédire le comportement dans des conditions différentes qui peuvent se rapprocher des conditions de service, en fonction de l'application visée. Les intérêts sont nombreux puisqu'un modèle du vieillissement permet d'interpoler et extrapoler les nombreux paramètres étudiés tels que :

- le temps, pour anticiper les effets du vieillissement à long terme,

- la température, pour évaluer les cinétiques de vieillissement dans d'autres conditions thermiques,
- le taux de fibre, pour déterminer les répercussions du choix d'une teneur en renfort différente,
- la géométrie, pour appréhender les changements des cinétiques de vieillissement pour des géométries réalistes de pièces industrielles.

La complexité des processus physico-chimiques rencontrés et analysés jusqu'à présent empêche toute modélisation analytique simple. Dans l'objectif de cette thèse de proposer de nouvelles solutions et de contribuer à la compréhension globale des différents mécanismes, il a été choisi d'orienter les recherches sur la modélisation des phénomènes réversibles engendrés par le vieillissement thermo-hydrigue, à savoir la plastification et le gonflement hydrique. Sont donc exclus les processus morphologiques tels que l'hydrolyse, la relaxation des chaînes, la cristallisation, la cavitation, la fissuration et la décohésion entre fibres et matrice. Par ailleurs, il a été décidé de porter la modélisation uniquement sur les propriétés élastiques des matériaux puisqu'elles ont constitué l'objet principal de l'étude expérimentale et ont prouvé leur sensibilité au vieillissement.

Afin de pouvoir prendre en compte les effets de la géométrie tridimensionnelle des éprouvettes, le choix d'un modèle numérique s'impose. En effet, le phénomène de diffusion, s'exerçant sur l'ensemble des faces des éprouvettes, rend extrêmement complexe une approche analytique en partie en raison des gradients mis en jeu. Cette nécessité sera mise en évidence lors de la présentation des cinétiques de diffusion dans le chapitre 10.4.1.

Un modèle dont le matériau est supposé macroscopiquement homogène, au regard de l'échelle d'observation de la structure étudiée, a été retenu [110].

Le modèle numérique adopté pourra reposer sur des lois physiques du comportement mais également sur des lois empiriques. Pour sa mise en place, le logiciel Comsol Multiphysics® a été retenu pour sa fonctionnalité de prise en charge des modèles multiphysiques et son accessibilité.

En résumé, le modèle à mettre en place doit permettre de simuler l'évolution temporelle du comportement physique et mécanique de composites PLA/lin au cours d'un vieillissement thermo-hydrigue non dommageable (réversible).

## 10.2 Choix du modèle

Étant donné que le périmètre retenu pour la mise en place du modèle se limite à l'étude des phénomènes réversibles, les phénomènes entrant en jeu sont le gonflement et la plastification. Bien entendu, ceux-ci sont entièrement conditionnés par la cinétique de diffusion de l'eau dans le matériau.

Les effets directs de la température sur le comportement physique et mécanique des matériaux ne sont pas pris en compte étant donné que le calage du modèle est basé sur des caractérisations effectuées à température ambiante (approche *ex situ*).

Les étapes d'élaboration du modèle reposent sur la description des physiques. La première consiste à modéliser la diffusion de l'eau dans le matériau (cf. FIG. 10.1). Dans un second temps, le gonflement doit être pris en compte étant directement engendré par la présence de l'eau. La dilatation thermique doit également être ajoutée au gonflement hydrique. Et enfin, le comportement mécanique évolutif est intégré au modèle et permet d'évaluer localement à la fois la rigidité et l'état des contraintes internes.

Pour résumer, les étapes du modèle ont été élaborées selon cet ordre :

1. Modélisation de la diffusion
2. Modélisation du gonflement hydrique
3. Modélisation de la dilatation thermique
4. Modélisation du comportement mécanique

### 10.2.1 Diffusion

Dans le chapitre 7.5.2.1 (p. 98), il a pu être mis en évidence deux types de cinétiques : l'une, appelée diffusion de Fick, présentant une valeur de saturation (PLA à 20 et 35°C), et l'autre, appelée diffusion de pseudo-Fick, montrant un ralentissement de la vitesse de sorption sans pour autant atteindre l'équilibre. Ces cinétiques sont régies par des équations différentielles aux dérivées partielles (cf. CHAP. 2.3.2 p. 26).

Le modèle de Fick est l'analogie de l'équation de la chaleur et s'écrit [51] :

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \Delta c \quad (10.1)$$

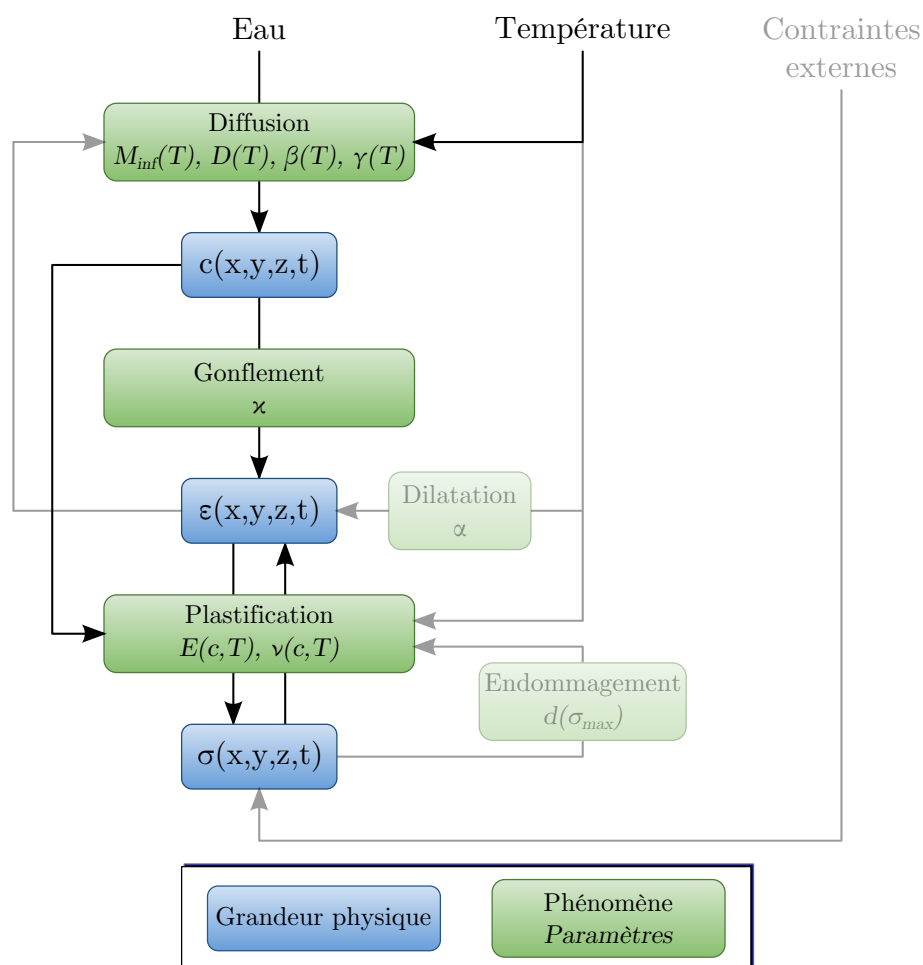


FIGURE 10.1 – Représentation schématique du modèle multiphysique proposé pour modéliser le vieillissement thermo-hydro-mécanique ; en opaque, sont représentées les interdépendances finalement retenues dans le calcul numérique

avec  $c$  concentration d'eau locale  
 $D$  coefficient de diffusion (ou diffusivité)  
 $\Delta$  opérateur laplacien ( $\Delta = \nabla^2 = \text{div}(\text{grad})$ )

Alors que le modèle de pseudo-Fick fait intervenir deux composantes dans la concentration [43] :

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \Delta n - \frac{\partial N}{\partial t} \\ \frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \\ c = n + N \end{cases} \quad (10.2)$$

où  $n$  concentration en molécules libres  
 $N$  concentration en molécules liées  
 $\gamma$  fraction de molécules libres (à  $t$ ) piégées (à  $t + dt$ )  
 $\beta$  fraction de molécules piégées (à  $t$ ) libérées (à  $t + dt$ )  
 $c$  concentration totale

Au lieu de faire l'hypothèse d'une diffusion unidirectionnelle, le modèle par éléments finis permettra de prendre en compte la diffusion s'opérant sur l'ensemble des faces des échantillons. Au vu de la géométrie de l'échantillon, ne pas prendre en compte la diffusion multidirectionnelle aurait causé une importante erreur sur le coefficient de diffusion en particulier.

Indépendamment de la morphologie anisotrope des matériaux observée expérimentalement, le modèle fait l'hypothèse d'une diffusion isotrope [48].

Dans le logiciel Comsol, la physique "Coefficient Form PDE" est utilisée. L'équation se présente alors sous la forme :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} n \\ N \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} D & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \nabla^2 \begin{bmatrix} n \\ N \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -\gamma & \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n \\ N \end{bmatrix} = 0 \quad (10.3)$$

L'identification des paramètres  $D$  (diffusivité),  $c_{inf}$  (concentration à saturation) et le cas échéant  $\beta$  et  $\gamma$  pour chaque matériau et chaque température est effectuée par minimisation de l'écart entre les valeurs de sorption calculées et mesurées.

### 10.2.2 Gonflement hydrique

De manière générale, les modèles du gonflement hydrique font le choix assez simple de considérer localement la proportionnalité concentration-déformation [216] [225] [94]. Bien que la littérature montre généralement un gonflement proportionnel à la prise en masse [122], celui-ci est très souvent associé à un pied de courbe représentant le remplissage du volume libre, et se traduit par un retard du gonflement par rapport à la sorption (cf. FIG. 2.10 p. 34) [5] [220].

Dans l'application du modèle, la proportionnalité se traduit par l'équation suivante :

$$\varepsilon^{hy} = \kappa \cdot c \quad (10.4)$$

où  $\varepsilon^{hy}$  déformation hydrique  
 $\kappa$  coefficient de gonflement hydrique  
 $c$  concentration locale en eau

Afin de prendre en compte le volume libre, il est possible d'introduire une concentration seuil à partir de laquelle la déformation commence à croître. Dans ce cas, pour  $c \geq c_s$ , l'équation devient :

$$\varepsilon^{hy} = \kappa.(c - c_s) \quad (10.5)$$

où  $c_s$  concentration seuil (typiquement  $c_s \approx 0,1\%$ ) [211]

Comme cela a pu être mis en évidence dans l'étude expérimentale, le gonflement n'est pas isotrope dans les trois directions. Il est donc nécessaire d'introduire les coefficients  $\kappa_{ij}$  d'un gonflement orthotrope de façon à définir un tenseur de déformation hydrique  $\{\varepsilon^{hy}\}$  [10] :

$$\{\varepsilon^{hy}\} = \begin{bmatrix} \kappa_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{zz} \end{bmatrix} . (n + N - c_s) \quad (10.6)$$

L'intégration de la déformation hydrique est directement implémentée dans la physique de mécanique du solide présentée ci-après.

### 10.2.3 Comportement mécanique

L'orientation des fibres étant supposée aléatoire, le comportement mécanique de l'ensemble devrait, à l'échelle macroscopique, être isotrope. Cependant les observations optiques (cf. FIG. 7.20 p. 101) ainsi que les mesures de gonflement (cf. TAB. 7.2 p. 100) ont révélé une orientation préférentielle des fibres selon la direction la plus longue des éprouvettes notée axe  $\vec{x}$  (cf. FIG. 10.2). De plus, ces mêmes mesures de gonflement réalisées sur le PLA montrent que cette direction est également un axe d'orientation privilégié des chaînes macromoléculaires. Ces orientations, induites par le procédé de mise en œuvre, se traduisent par des variations de propriétés mécaniques selon la direction considérée. Néanmoins pour des raisons de difficultés pratiques d'évaluation locale de la morphologie et de la rigidité mais aussi de simplification du modèle, le choix d'un comportement élastique isotrope a été retenu.

Par ailleurs, le modèle se concentrera uniquement sur le comportement élastique évolutif des matériaux. Un modèle élastique linéaire basé sur la loi de Hooke est utilisé :

$$\{\sigma\} = [C] : \{\varepsilon^{el}\} \quad (10.7)$$

où  $\{\sigma\}$  tenseur de contrainte  
 $\{\varepsilon^{el}\}$  tenseur de déformation élastique  
 $[C]$  matrice de rigidité (ou d'élasticité)

avec

$$\{\sigma\} = \left\{ \sigma_{xx} \quad \sigma_{yy} \quad \sigma_{zz} \quad \sigma_{yz} \quad \sigma_{zx} \quad \sigma_{xy} \right\}^T \quad (10.8)$$

$$\{\varepsilon^{el}\} = \left\{ \varepsilon_{xx}^{el} \quad \varepsilon_{yy}^{el} \quad \varepsilon_{zz}^{el} \quad 2\varepsilon_{yz}^{el} \quad 2\varepsilon_{zx}^{el} \quad 2\varepsilon_{xy}^{el} \right\}^T \quad (10.9)$$

$$[C] = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{(1-2\nu)}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{(1-2\nu)}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{(1-2\nu)}{2} \end{bmatrix} \quad (10.10)$$

NOTATION	Unité	Description
$T$	K	Température
$n$	1	Concentration en molécules libres
$N$	1	Concentration en molécules liées
$c$	1	Concentration totale ( $c = n + N$ )
$\varepsilon_{ij}$	1	Composante de déformation
$\sigma_{ij}$	Pa	Composante de contrainte
$w_f$	1	Fraction massique de renfort

TABLE 10.1 – Variables locales intervenant dans le modèle

Il est important de noter que la matrice de rigidité est proportionnelle au module élastique  $E$  qui dépend de la concentration locale en eau. Le coefficient de Poisson  $\nu$  est supposé ne pas être influencé par la présence d'eau.

Le principe fondamental de la statique énonce l'équilibre des contraintes :

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = 0 \quad (10.11)$$

Afin de prendre en compte le gonflement hydrique, le tenseur de déformation totale  $\{\varepsilon^t\}$  est introduit :

$$\{\varepsilon^t\} = \{\varepsilon^{el}\} + \{\varepsilon^{hy}\} \quad (10.12)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation 10.7, on obtient une loi de Hooke généralisée :

$$\{\sigma\} = [C] : (\{\varepsilon^t\} - \{\varepsilon^{hy}\}) \quad (10.13)$$

Dans le logiciel Comsol, sa mise en place est effectuée grâce à la physique "Solid Mechanics".

## 10.3 Implémentation

### 10.3.1 Grandeurs

Les modèles physiques introduits font intervenir plusieurs variables. Elles sont répertoriées dans le tableau 10.1 et, à l'exception du taux de fibres, dépendent des 4 dimensions  $(x, y, z, t)$ .

De plus, les modèles physiques sont gouvernés par plusieurs paramètres réunis dans le tableau 10.2. L'objectif du modèle est de pouvoir identifier ces paramètres déterminant les cinétiques de vieillissement.

### 10.3.2 Géométrie

La géométrie de la structure modélisée reprend celle fournie par le plan du moule d'injection. Cependant afin d'économiser des calculs, les plans de symétrie de l'éprouvette seront utilisés. Ils sont au nombre de trois, orthogonaux à la longueur, largeur et épaisseur de l'éprouvette et passent tous par son centre de gravité. La modélisation s'effectue donc sur un huitième du volume réel de l'éprouvette (cf. FIG. 10.2).



NOTATION	Dépendance	Unité	Description
$n_f$	$T, w_f$	1	Concentration d'équilibre de molécules libres
$D$	$T, w_f$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion (diffusivité)
$\beta$	$T, w_f$	$s^{-1}$	Fraction de molécules piégées se libérant
$\gamma$	$T, w_f$	$s^{-1}$	Fraction de molécules libres se piégeant
$\alpha$	$T, w_f$	$K^{-1}$	Coefficient de dilatation thermique
$c_s$	-	1	Concentration seuil du gonflement hydrique
$\kappa_{ii}$	$c, w_f$	1	Coefficient de gonflement hydrique selon $\vec{i}$
$E$	$c, w_f$	Pa	Module d'élasticité
$\nu$	-	1	Coefficient de Poisson

TABLE 10.2 – Paramètres intervenant dans le modèle

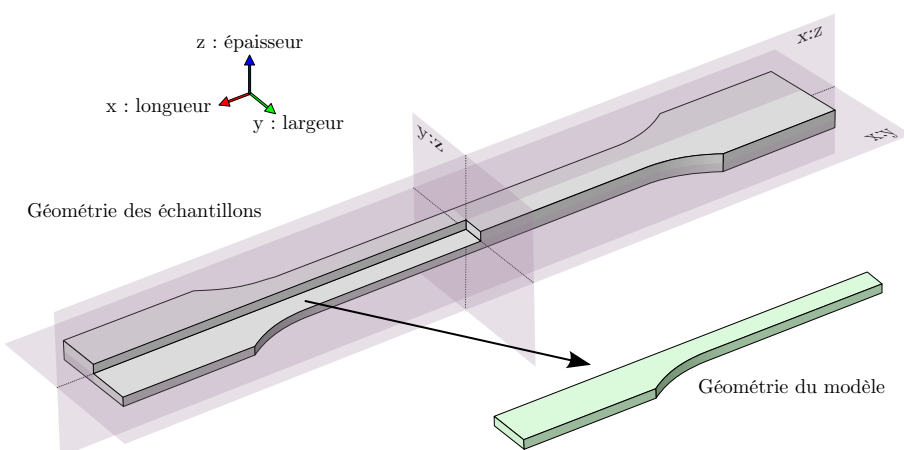


FIGURE 10.2 – Géométrie du modèle utilisé

En raison de nombreux facteurs liés au retrait thermique des constituants et aux paramètres d'injection, la technique de mise en forme entraîne des variations dimensionnelles d'une éprouvette à l'autre. Les valeurs moyennes des mesures dimensionnelles déterminées pour le chapitre 7.5.2.3 sont utilisées pour définir les dimensions initiales de chaque éprouvette. Par ailleurs, leurs dimensions vont évoluer au cours de la diffusion en raison du gonflement.

### 10.3.3 Maillage

Le maillage du domaine est obtenu en trois étapes. D'abord, la surface supérieure est obtenue par un maillage régulier de 53 éléments suivant  $\vec{x}$  et 7 selon  $\vec{y}$ . Les éléments quadrilatéraux obtenus sont ensuite transformés en parallélépipèdes par extrusion sur 4 couches d'éléments suivant l'épaisseur de l'éprouvette ( $\vec{z}$ ). Enfin il est apparu nécessaire de raffiner le maillage à proximité des frontières non-symétrisées, suivant leur normale, en raison des forts gradients de concentration et de contraintes dans ces zones.

### 10.3.4 Conditions aux limites

Pour rendre compte de la symétrie, les trois frontières du domaine correspondant aux plans de symétrie sont affectées d'une condition d'absence de flux. Une composante de déplacement nulle leur est également appliquée suivant la normale au plan. Toutes les autres faces sont assignées d'une valeur constante  $n_f$  pour  $n$ , correspondant à la concentration à l'équilibre des molécules libres et sont définies comme libres mécaniquement.

### 10.3.5 Conditions initiales

Avant le début du calcul, les variables  $n$  et  $N$  ainsi que leur dérivée temporelle sont assignées d'une valeur nulle sur l'ensemble du domaine pour rendre compte de l'absence d'eau dans l'éprouvette avant immersion. L'ensemble du domaine est également spécifié comme n'étant soumis à aucun déplacement initial.

### 10.3.6 Calcul

L'étude vise l'évaluation des cinétiques de diffusion et de leur effet sur l'état de contrainte et de déformation des matériaux. La simulation numérique est effectuée sur une durée correspondant à celle du vieillissement expérimental. Le calcul est ainsi divisé en plusieurs intervalles de temps non équivalents, sachant qu'il est préférable de concentrer les pas au début du calcul en raison des variations plus rapides observées expérimentalement aux premiers temps de vieillissement.

## 10.4 Résultats

### 10.4.1 Diffusion

La fraction massique d'eau est déterminée numériquement à partir de l'expression suivante :

$$\frac{M(t)}{M_0} = \frac{\int_V [n(t) + N(t)] dV}{\int_V dV} \quad (10.14)$$

Pour les 3 valeurs de température et de taux de fibre, les paramètres  $n_f, D, \beta$  et  $\gamma$  sont déterminés en première approche par la méthode proposée par Suri et Perreux [190],

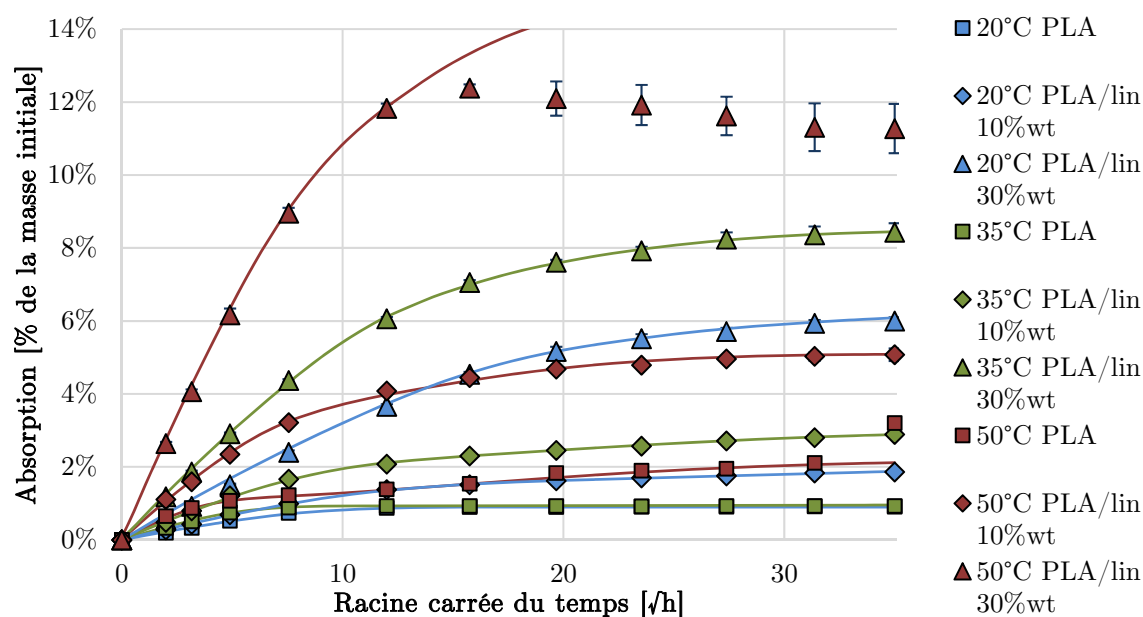


FIGURE 10.3 – Valeurs expérimentales (points) et modélisées (courbes) de variation de masse du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau

puis sont optimisés manuellement afin de faire correspondre la courbe de cinétique de sorption obtenue par le modèle numérique avec les points expérimentaux. Les cinétiques de sorption modélisées sont présentées sur la figure 10.3. Elles mettent en évidence une très bonne corrélation avec les résultats expérimentaux à l'exception du PLA/lin 30%wt à 50°C dont la chute de masse n'est pas prise en compte par le modèle utilisé.

Les 9 valeurs obtenues, en fonction de la température et du taux de fibres, pour chaque paramètre sont répertoriées sur la figure 10.4.

L'influence du taux de fibres est différente suivant le paramètre considéré. Pour le coefficient de diffusion (cf. FIG. 10.4a), sa valeur est d'autant plus faible que le taux de fibre augmente. Cette observation est logique puisque ce paramètre quantifie la rapidité avec laquelle le régime atteint l'équilibre. Or la saturation intervient d'autant plus tard que la fraction de fibres est importante. Cette observation est à rapprocher avec des travaux menés sur des composites PET/chanvre montrant une diffusivité très inférieure des fibres par rapport à la matrice [129]. Bien que la diffusivité des fibres de lin en immersion nous reste inconnue, il aurait été difficile de parvenir à une homogénéisation de la diffusivité des composites étant donné les tentatives imparfaites présentes dans la littérature [131] [11].

À l'inverse, comme le montre la figure 10.4b, la concentration en eau à saturation est d'autant plus importante que le taux de fibres est élevé. En effet, la quantité d'eau beaucoup plus importante absorbée par les fibres accroît celle du composite à l'équilibre. Celle-ci pouvant varier de manière importante en fonction de la préparation (rouissage entre autres) des fibres [189], il n'est pas non plus envisageable d'effectuer une homogénéisation de ce paramètre.

D'autre part,  $\beta$  et  $\gamma$  montrent également une augmentation en fonction du taux de fibres (cf. FIG. 10.4c et 10.4d).

Concernant la température, celle-ci accroît de manière importante l'ensemble des pa-

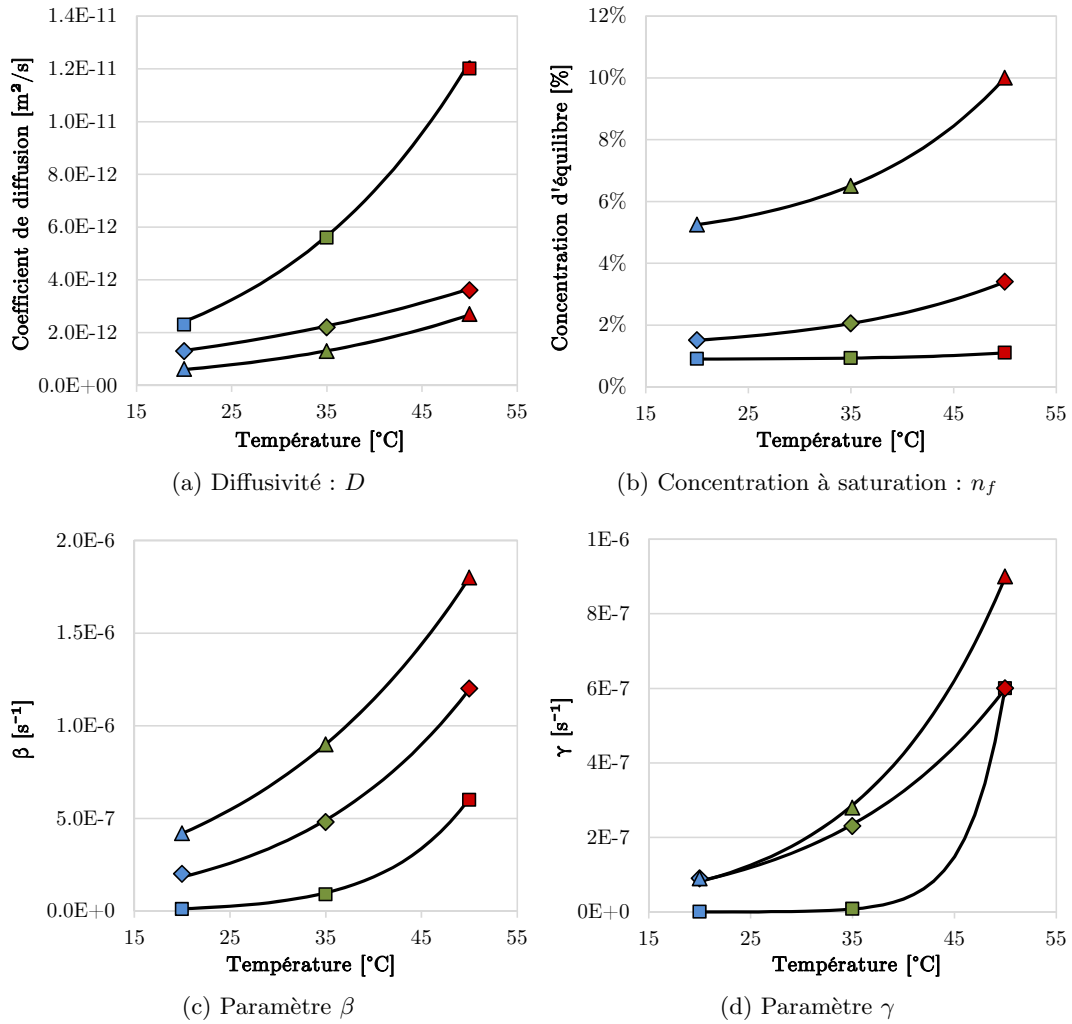


FIGURE 10.4 – Paramètres optimisés pour le modèle de diffusion de pseudo-Fick en fonction de la température ; les formes représentent le matériau (respectivement carrés, losanges et triangles pour PLA, PLA/lin 10%wt et PLA/lin 30%wt), les points sont reliés par une interpolation basée sur la loi d'Arrhenius

ramètres et davantage lorsqu'elle se rapproche de la transition vitreuse (55-60°C). Cette observation autorise la possibilité d'interpoler ces paramètres à l'aide de la loi d'Arrhenius. C'est pour cette raison que, sur chacune des figures 10.4, l'évolution des paramètres en fonction de la température de vieillissement a été modélisée grâce à cette loi :

$$K = A. \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (10.15)$$

où  $K$  paramètre étudié  
 $A$  facteur pré-exponentiel  
 $E_a$  énergie d'activation (en J.mol<sup>-1</sup>)  
 $R$  constante des gaz parfaits (valeur usuelle  $R = 8,314$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)  
 $T$  température (en K)

Le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation sont reportés pour chaque paramètre dans le tableau 10.3. La concentration à saturation étant impossible à modéliser par cette

$D$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$A$	$E_a$	$n_f$ [-]	$A$	$B$	$E_a$
PLA	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \cdot 10^4$	PLA	$7,2 \cdot 10^{12}$	0,90%	$9,61 \cdot 10^4$
PLA/lin 10%wt	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$2,68 \cdot 10^4$	PLA/lin 10%wt	$8,7 \cdot 10^6$	1,22%	$5,31 \cdot 10^4$
PLA/lin 30%wt	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$3,94 \cdot 10^4$	PLA/lin 30%wt	$1,9 \cdot 10^8$	4,69%	$5,91 \cdot 10^4$

(a) Diffusivité :  $D$  (b) Concentration à saturation :  $n_f$

$\beta$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$A$	$E_a$	$\gamma$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$A$	$E_a$
PLA	$9,0 \cdot 10^9$	$1,00 \cdot 10^5$	PLA	$3,9 \cdot 10^{32}$	$2,40 \cdot 10^5$
PLA/lin 10%wt	$1,0 \cdot 10^2$	$4,90 \cdot 10^4$	PLA/lin 10%wt	$1,3 \cdot 10^2$	$5,15 \cdot 10^4$
PLA/lin 30%wt	$2,7 \cdot 10^0$	$3,82 \cdot 10^4$	PLA/lin 30%wt	$6,5 \cdot 10^3$	$6,10 \cdot 10^4$

(c) Paramètre  $\beta$  (d) Paramètre  $\gamma$

TABLE 10.3 – Modélisation des paramètres du modèle de diffusion de Carter et Kibler par la loi d'Arrhenius

loi, une constante  $B$  a été ajoutée à l'expression, exprimant ainsi une valeur minimale de concentration d'équilibre quelle que soit la température. Cette modification est cohérente avec le fait que  $n_f$  n'est pas un paramètre cinétique contrairement à  $D$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

L'intérêt de la modélisation numérique est mis en évidence sur la figure 10.5. En effet, celle-ci compare les cinétiques de sorption pour un même jeu de paramètres  $D$ ,  $n_f$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en utilisant différents modèles. D'une part, les cinétiques induites par la diffusion sur les faces supérieures et inférieures uniquement sont représentées en utilisant un modèle analytique et numérique. Dans ce cas, les valeurs fournies par le modèle analytique sont identiques à celles obtenues grâce au modèle numérique. D'autre part, dans le cas d'une diffusion de l'ensemble des faces, le recours à un modèle analytique s'avère très délicat en raison de la complexité de calcul induite par la prise en compte de la géométrie réelle de l'éprouvette. Comme attendu, le modèle numérique multidirectionnel montre une influence non négligeable de la diffusion des faces latérales sur la cinétique de diffusion. L'écart de prise en masse, pouvant atteindre 15%, confirme ainsi les limites de la modélisation de la diffusion des éprouvettes par un modèle unidirectionnel aussi bien analytique que numérique.

### 10.4.2 Gonflement

Les résultats obtenus fournissent une répartition locale et temporelle de la concentration en eau, permettant ainsi de déterminer localement et temporellement les déformations volumiques engendrées.

Le gonflement calculé par le modèle est déterminé par la déformation des arêtes représentées sur la figure 10.6. Leur emplacement correspond aux points des mesures expérimentales. En raison des phénomènes de gradients, la déformation n'est pas rigoureusement identique le long de ces arêtes. La représentativité des mesures expérimentales vis-à-vis de ces différences étant inconnue, une valeur moyenne est représentée pour chaque instant sur les figures 10.8 à 10.13.

Les coefficients de gonflement hydrique ont été préférentiellement identifiés sur la base des résultats expérimentaux de vieillissement à 20°C. En effet, les essais de caractérisation sur les vieillissements menés à cette température ont montré l'absence de phénomènes irréversibles. Ces coefficients sont déterminés par rapport aux valeurs de gonflement à

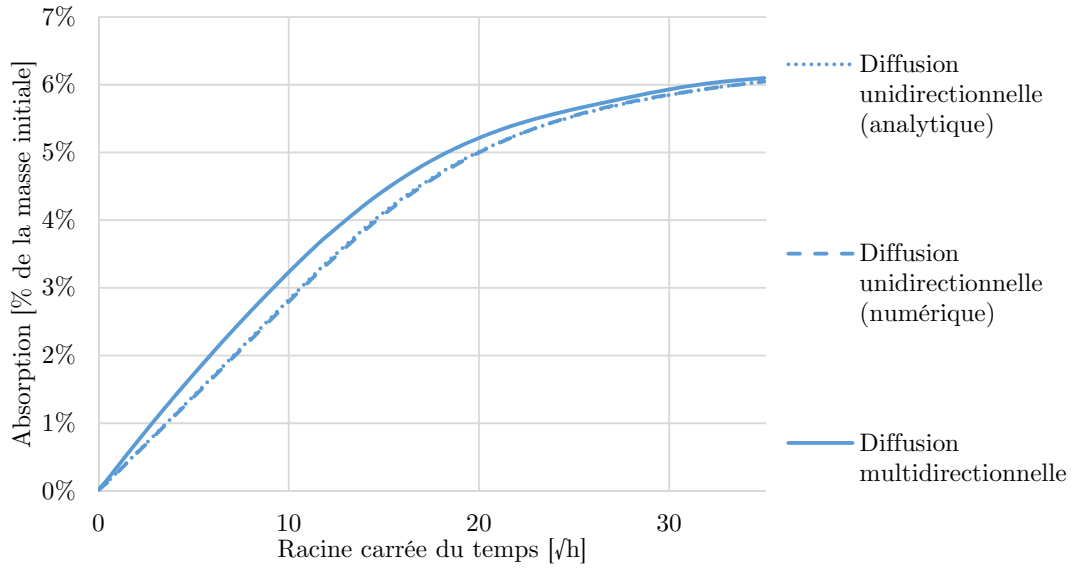


FIGURE 10.5 – Comparaison de cinétiques d’absorption obtenues par des modèles uni- ou tri-directionnels d’éprouvettes ISO 1BA

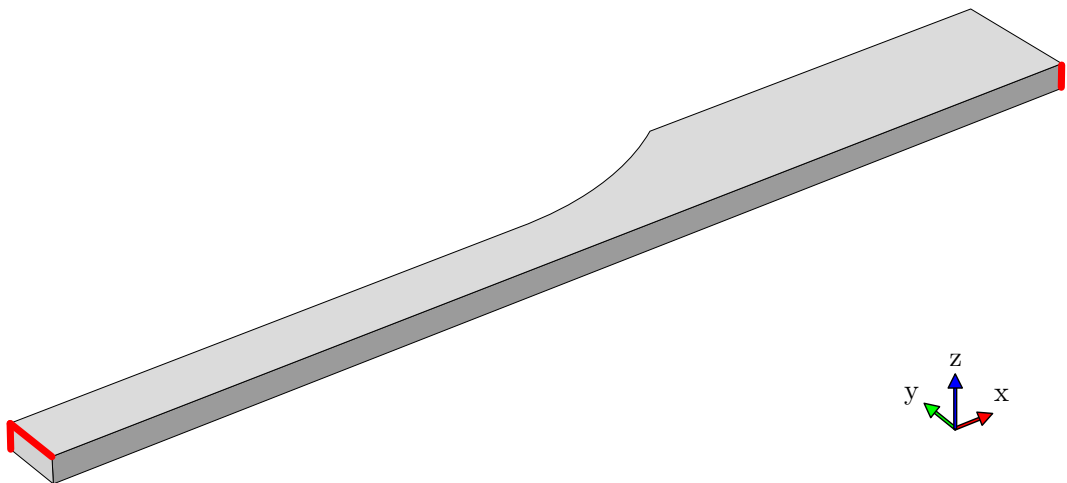


FIGURE 10.6 – Arêtes dont la déformation est évaluée pour l’établissement du modèle de gonflement (en rouge)

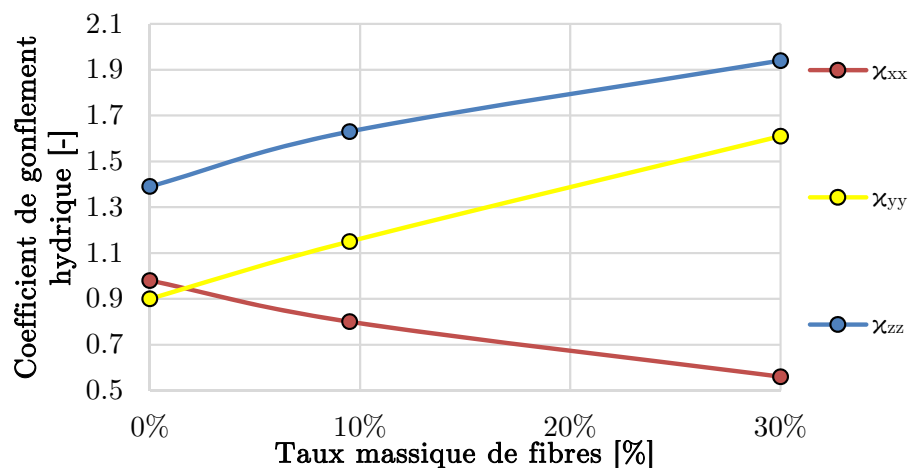


FIGURE 10.7 – Coefficients de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin déterminés par le modèle EF

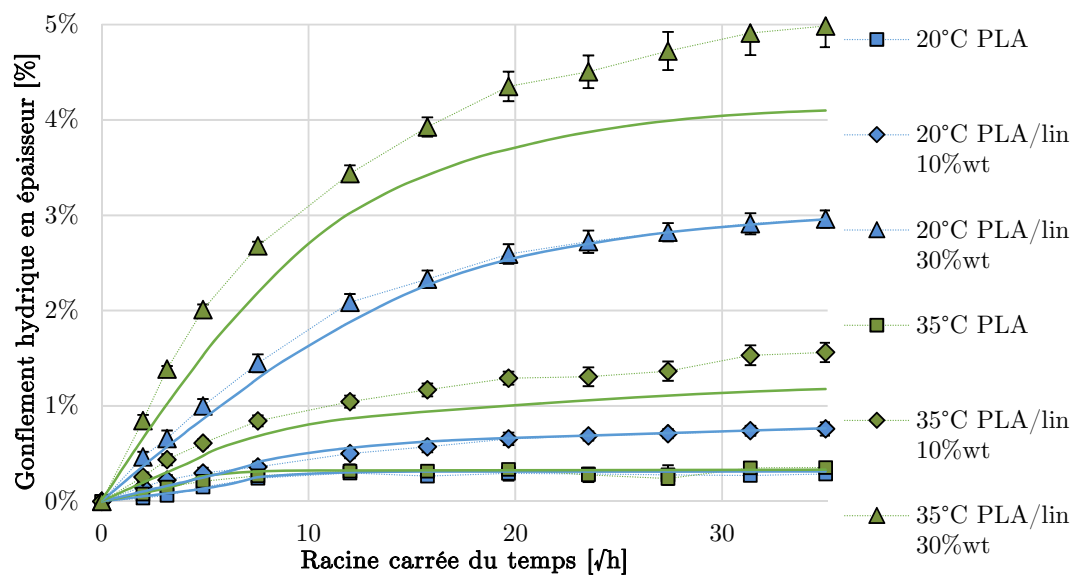


FIGURE 10.8 – Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de l'épaisseur ( $z$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 20 et 35°C

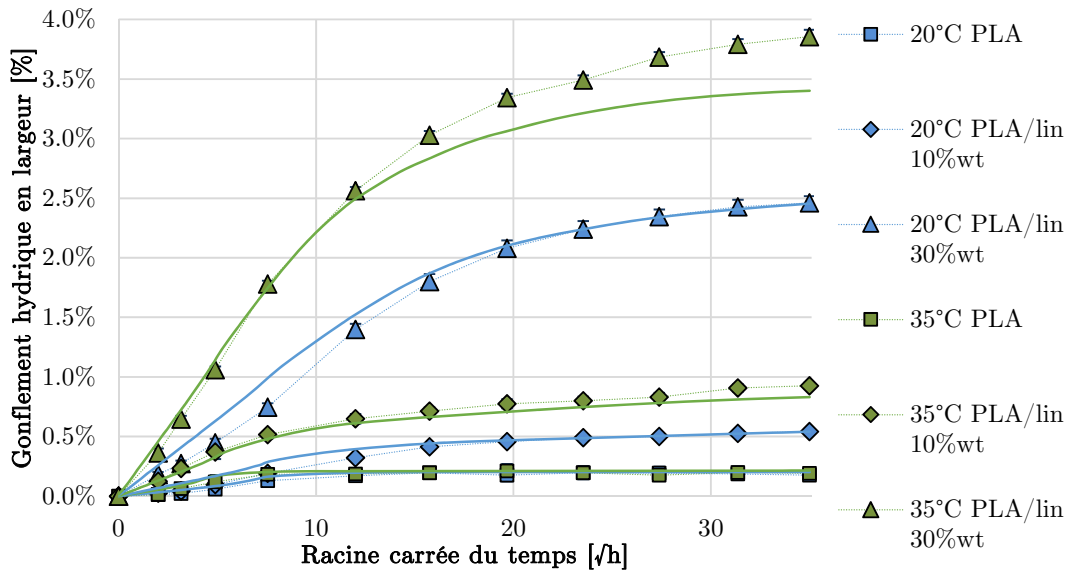


FIGURE 10.9 – Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de la largeur ( $\bar{y}$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 20 et 35°C

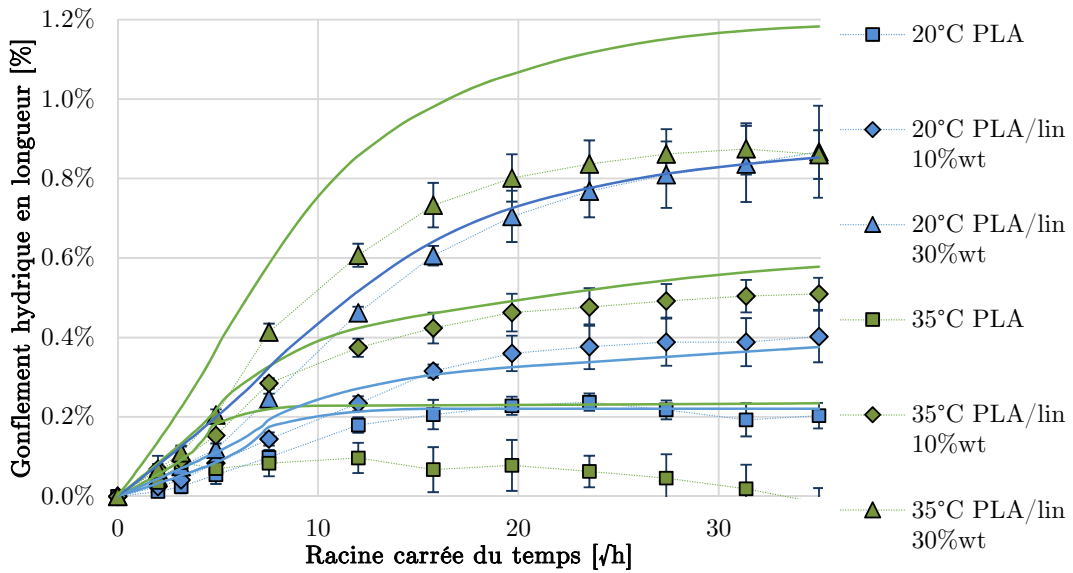


FIGURE 10.10 – Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de la longueur ( $\bar{x}$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 20 et 35°C



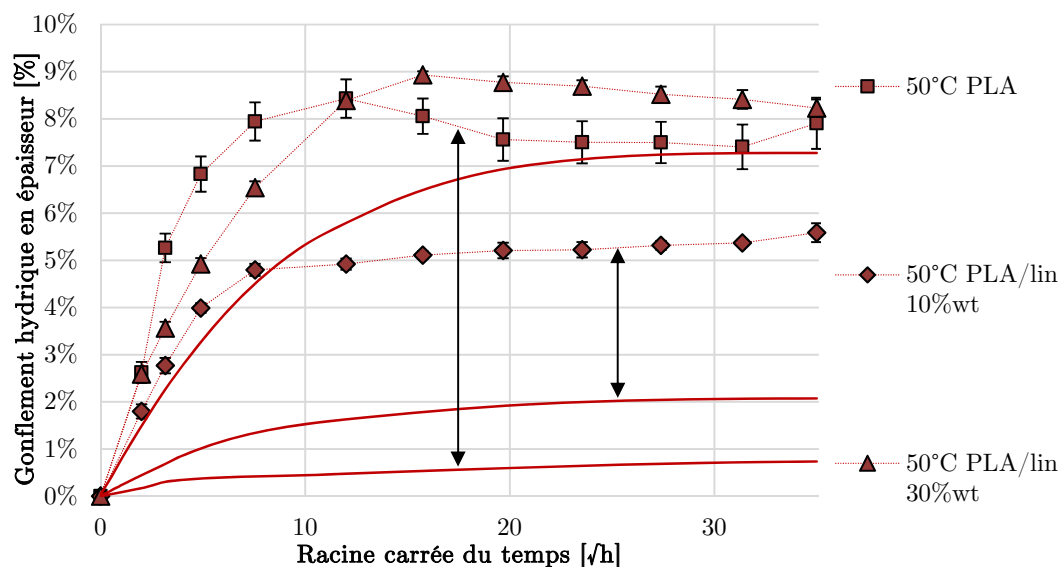


FIGURE 10.11 – Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de l'épaisseur ( $\vec{z}$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 50°C

l'équilibre. Ils sont rassemblés sur la figure 10.7. Avec le modèle choisi, la cinétique dépend de la concentration de seuil à partir de laquelle l'eau commence à engendrer un gonflement. Cette valeur de 0,6% a été identifiée sur la base des résultats expérimentaux de gonflement.

Les figures 10.8, 10.9 et 10.10 présentent la simulation des gonflements hydriques dans les différentes directions de l'échantillon. Les résultats montrent une très bonne corrélation avec les essais de vieillissement à 20°C confirmant ainsi la viabilité du modèle choisi. Cependant, à 35°C, les résultats expérimentaux s'en éloignent et sont surestimés ou bien sous-estimés par le modèle selon la direction considérée. Dans le sens longitudinal ( $\vec{x}$ ), les matériaux subissent un gonflement plus faible que ce que prévoit le modèle. Dans le sens transverse ( $\vec{y}$  et  $\vec{z}$ ), le gonflement est, cette fois-ci, supérieur aux prédictions. La détermination du gonflement par le modèle est uniquement basée sur la présence physique d'eau (en particulier sur sa concentration) et constitue le seul phénomène réversible pouvant engendrer une variation volumique des matériaux. Par conséquent, les dérives observées sont liées à des phénomènes irréversibles. La baisse de densité après dessiccation, systématiquement associée à ces dérives, en constitue une preuve (cf. FIG. 8.3). Le phénomène le plus susceptible d'expliquer cette évolution irréversible est lié aux relaxations des contraintes internes des matériaux avec leur ramollissement. Ces contraintes, engendrées par la morphologie des chaînes au cours de la mise en œuvre, ramènent ces dernières dans un état thermodynamique plus stable [67]. Cette relaxation d'orientation des chaînes tend vraisemblablement à les réduire sous forme de pelotes [171] [8]. Ce phénomène supposant un repliement des macromolécules sur elles-mêmes est susceptible de rapprocher la matière des extrémités vers le centre des éprouvettes et par conséquent de réduire les dimensions dans le sens longitudinal (sens d'élongation des molécules) et de les augmenter dans le sens transverse. Le phénomène encore discret à 35°C est exacerbé à 50°C comme le montrent les figures 10.11, 10.12 et 10.13. À cette température, la transition vitreuse proche (55-60°C) et la plastification entraînent une augmentation considérable de la mobilité.

N'ayant pu quantifier précisément la structure morphologique, ni l'état de contraintes

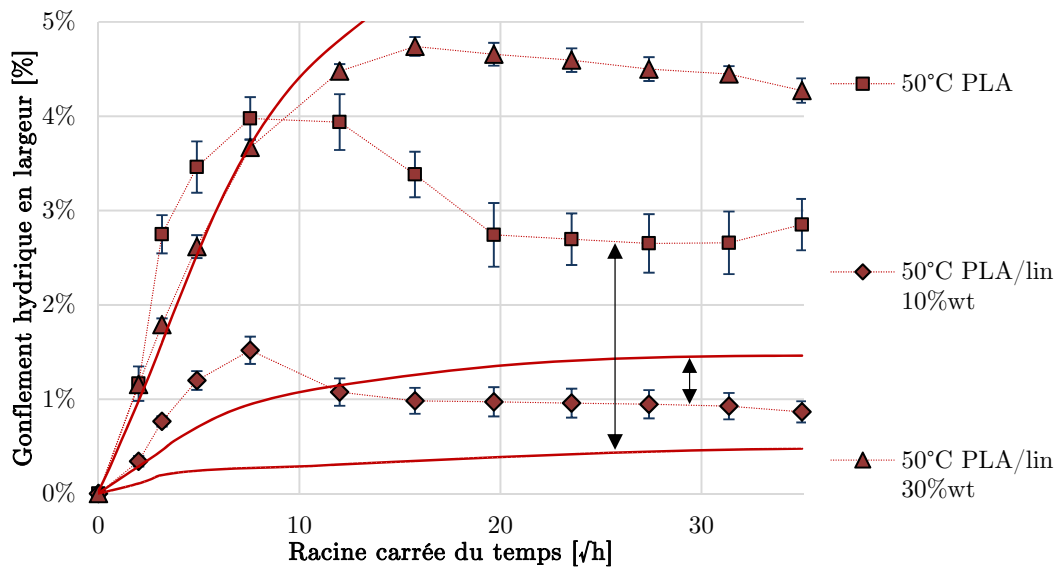


FIGURE 10.12 – Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de la largeur ( $\bar{y}$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 50°C

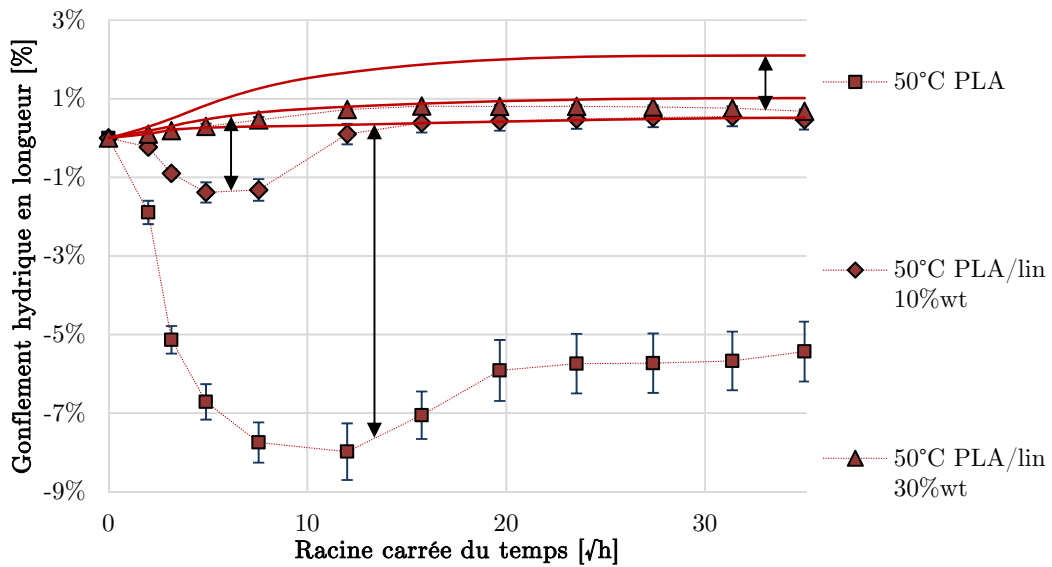


FIGURE 10.13 – Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de la longueur ( $\bar{x}$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 50°C

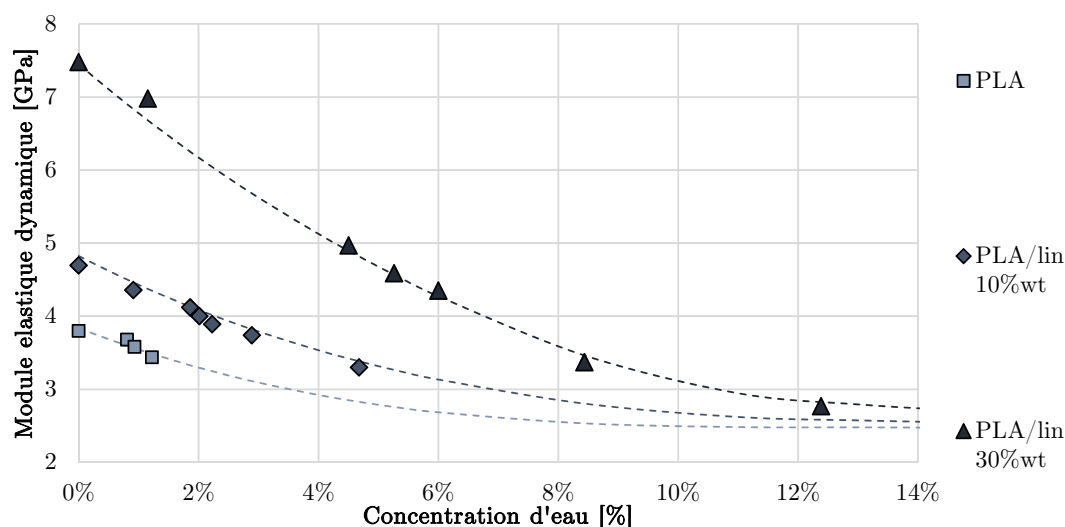


FIGURE 10.14 – Valeurs expérimentales et modélisées par le modèle de van Es (tirets) de l'évolution de la rigidité locale du PLA et des composites PLA/lin en fonction de leur teneur en eau

internes, nous ne disposons d'aucun modèle pouvant rendre compte simplement de cette relaxation structurale du polymère. Cependant le cadre du modèle se limitant aux effets réversibles, il est ainsi logique d'observer une déviation des valeurs au cours du vieillissement, qui, de surcroît, est accélérée par la température.

La connaissance des cinétiques de diffusion et de celles du gonflement subséquent rend possible la modélisation de l'évolution du module d'élasticité de ces matériaux.

### 10.4.3 Module d'élasticité

Afin de rendre compte du comportement élastique au cours du vieillissement, il est nécessaire de pouvoir évaluer localement la dépendance de la rigidité de chaque matériau en fonction de la concentration. Cependant une détermination locale s'avère très difficile à mettre en œuvre. Pour cette raison, il a été décidé d'adopter à nouveau une approche macroscopique mais en imposant différentes valeurs de saturation. Cette idée a été rendue possible par l'exposition des matériaux à des conditions environnementales différentes en atmosphère. En choisissant plusieurs couples température/humidité relative, le module d'élasticité dynamique peut être déterminé pour différentes concentrations homogènes. Les valeurs d'humidité relative sont régulées à l'aide de sels dans un dessiccateur, lui-même placé dans une étuve.

Les valeurs de module et de masse d'eau obtenues en atmosphère humide à saturation complètent celles obtenues en immersion lorsque la prise en masse se stabilise (où la concentration est presque uniforme dans les matériaux). L'ensemble de ces résultats est représenté sur la figure 10.14. L'évolution de la rigidité en fonction de la concentration en eau n'étant pas linéaire pour les composites, il a été décidé de remonter aux propriétés des constituants par approche inverse à l'aide d'un modèle d'homogénéisation.

Après avoir testé plusieurs modèles classiques d'homogénéisation, celui proposé par van Es a été retenu [200]. Il permet de modéliser le module d'élasticité de composites à fibres discontinues orientées aléatoirement dans l'espace. Il semble donc bien adapté à la morphologie théorique des composites étudiés. La répartition des fibres étant aléatoire, le module

homogénéisé peut être considéré comme isotrope. À l'instar du modèle de Tsai-Pagano (modèle classique en théorie des stratifiés qui constitue une particularisation du modèle de van Es pour une répartition aléatoire de renforts dans le plan), le calcul du module élastique homogénéisé du composite repose sur une pondération des modules longitudinal  $E^L$  et transversal  $E^T$  d'un composite dont les fibres discontinues sont orientées unidirectionnellement.

$$E_{vanEs} = 0,184E^L + 0,816E^T \quad (10.16)$$

Conformément au calcul proposé par van Es, chacun de ces modules est estimé par la formule de Halpin-Tsai :

$$E^X = \frac{1 + \zeta^X \eta V_f}{1 - \eta V_f} E_m \quad (10.17)$$

avec

$$\eta = \frac{E_f - E_m}{E_f + \zeta^X E_m} \quad (10.18)$$

où  $E_m$  module d'élasticité de la matrice  
 $E_f$  module d'élasticité des fibres  
 $V_f$  fraction volumique de fibres  
 $\zeta^X$  paramètre de forme  $\zeta^L = 2\phi$  et  $\zeta^T = 2$   
 $\phi$  facteur d'élanement (rapport de la longueur sur le diamètre des fibres)

La valeur de 10 pour le facteur d'élanement des fibres est basée sur la littérature [37]. Une étude des distributions de tailles des fibres après mise en œuvre pourrait permettre de quantifier plus précisément cette valeur.

Puis, le module des fibres a été déterminé de manière à faire correspondre les valeurs de rigidité des composites obtenues par le modèle d'homogénéisation de van Es à celles obtenues expérimentalement. La détermination de l'évolution du module d'élasticité des fibres de lin en fonction de la concentration en eau est ensuite déterminée de manière analogue en se basant sur l'évolution de celui du PLA. Les lois de comportement des deux constituants sont interpolées par des fonctions polynomiales (cf. FIG. 10.15), permettent ainsi d'exprimer analytiquement le module d'élasticité de la matrice et des fibres en fonction de la concentration en eau.

Une fois intégrée dans le calcul numérique, cette évolution locale du comportement élastique permet d'évaluer ce dernier à l'échelle macroscopique et de le comparer aux valeurs expérimentales.

En choisissant  $S$  comme étant la section de l'éprouvette dans le plan  $(y,z)$ , le module homogène équivalent en traction est calculé par la relation :

$$E^{traction} = \frac{\int_S E(y,z) dS}{\int_S dS} \quad (10.19)$$

Le module homogène équivalent en flexion est obtenu ainsi :

$$E^{flexion} = \frac{\int_S z^2 E(y,z) dS}{\int_S z^2 dS} \quad (10.20)$$

La figure 10.16 représente à ce titre la comparaison du module d'élasticité en flexion déterminé numériquement avec les mesures au cours du vieillissement. De plus, au cours de

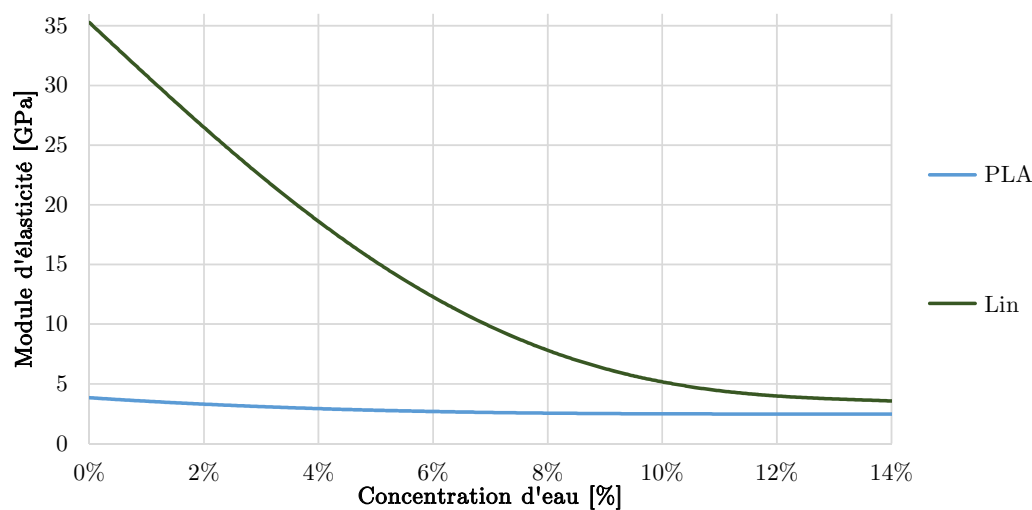


FIGURE 10.15 – Lois polynomiales du comportement du module d'élasticité du PLA et du lin en fonction de la concentration en eau obtenues par homogénéisation inverse

la diffusion, les gradients de concentration engendrent des gradients de rigidité menant à des différences de réponse élastique selon la direction de sollicitation considérée. La figure 10.17 compare les modules homogènes équivalents en flexion et en traction des composites PLA/lin 30%wt.

De manière générale, le comportement évolutif du PLA semble être relativement bien modélisé pour les 3 températures de vieillissement.

Concernant le composite PLA/lin 10%wt, la qualité du modèle dépend de la température considérée. En effet, à 20°C, son comportement évolutif est parfaitement modélisé, mais des écarts pouvant atteindre jusqu'à 10% par rapport aux valeurs expérimentales sont observés pour les températures de 35 et 50°C. Dans ces deux cas, le modèle surestime les mesures, bien qu'à 35°C, la divergence se manifeste sur des durées prolongées (supérieures à 144h), alors qu'à 50°C, celle-ci concerne essentiellement les temps d'exposition inférieurs à 248h. Ce désaccord entre modèle et expérience pourrait être inhérent à un endommagement des matériaux.

Pour l'ensemble des températures de vieillissement, la chute du module homogène équivalent en flexion des composites PLA/lin 30%wt est plus rapide que celle observée expérimentalement. Néanmoins, les valeurs à l'équilibre s'avèrent correctement modélisées. Cette différence de cinétique au cours du transitoire peut éventuellement être liée à une mauvaise estimation par le modèle des gradients de concentration dans les éprouvettes. Une autre explication pourrait provenir du manque de représentativité du module équivalent calculé vis-à-vis de la sollicitation exercée sur l'échantillon durant sa caractérisation.

## 10.5 Conclusion

La démarche proposée à travers cette modélisation constitue une contribution à la prédiction du comportement physique et mécanique des matériaux étudiés. Elle permet de simuler l'évolution des propriétés considérées dans différentes conditions de vieillissement thermo-hydrigue. Le modèle choisi montre néanmoins des limites dans certaines conditions qui ont toutes été identifiées comme étant responsables d'un vieillissement irréversible.

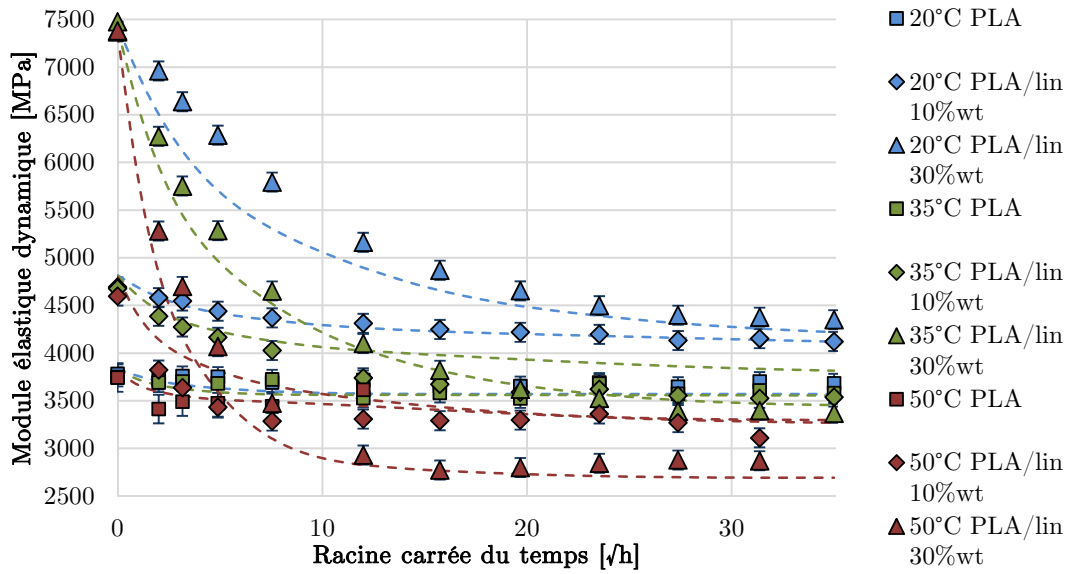


FIGURE 10.16 – Valeurs expérimentales du module d'élasticité et valeurs modélisées du module homogène équivalent en flexion (tirets) du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau

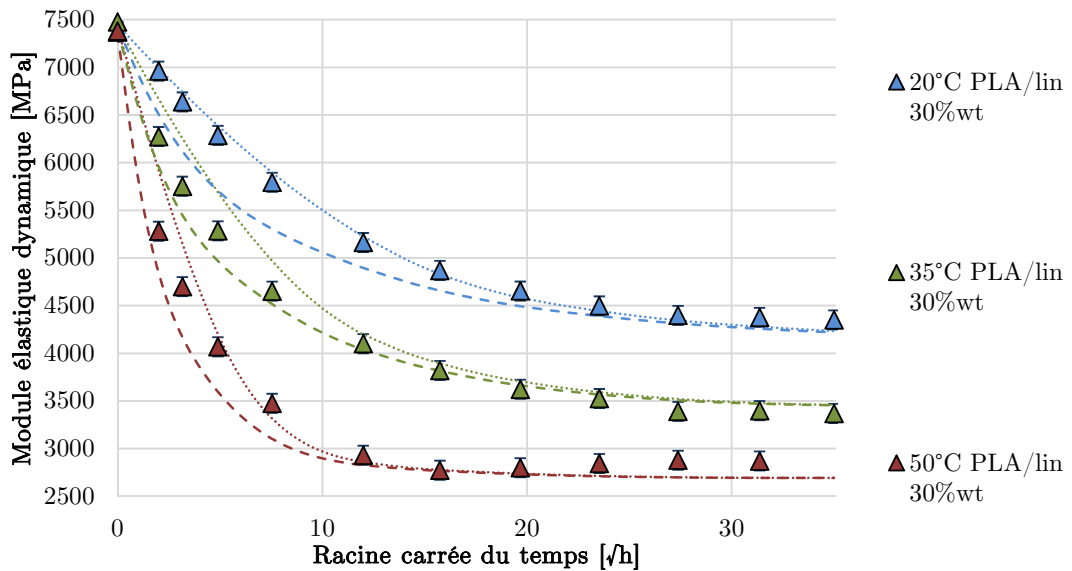


FIGURE 10.17 – Valeurs expérimentales du module d'élasticité et valeurs modélisées du module homogène équivalent en flexion (tirets) et en traction (pointillés) du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau

Ses principales limitations concernent l'absence de prise en compte de la relaxation des chaînes macromoléculaires, et dans une moindre mesure de celle d'un endommagement du comportement élastique. Bien qu'une évolution du modèle afin de prendre en compte ces phénomènes soit possible, ceux-ci sont fortement liés à la mise en œuvre. La quantification de la morphologie, de l'anisotropie des propriétés mécaniques et de l'état de contrainte interne de chaque série devient indispensable pour le calage des paramètres du modèle, diminuant ainsi nettement l'intérêt de son utilisation dans un contexte prédictif. Néanmoins, une étude des variations de ces caractéristiques pourrait permettre la mise en place d'un modèle de type stochastique capable de simuler le comportement du matériau. Cette perspective constitue une démarche particulièrement adaptée dans le cas de matériaux à propriétés variables et difficilement contrôlées tels que les biocomposites.

# Conclusion

## Contexte

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont une contribution à la compréhension des effets du vieillissement thermo-hydro-mécanique de composites biosourcés. L'étude de la durabilité de ces matériaux répond à la demande croissante de leur utilisation dans des domaines de plus en plus variés. La littérature a révélé leur forte sensibilité aux conditions environnementales telles que la température et la présence d'eau. L'exposition prolongée de ces matériaux à ce type de milieu se matérialise par une évolution de leurs propriétés liée à des processus physico-chimiques pour la plupart largement décrits dans la littérature. Toutefois, l'ampleur des phénomènes, leurs couplages et leurs effets, en particulier sur les propriétés mécaniques des composites lignocellulosiques, ne sont pas totalement assimilés. De plus, l'influence de sollicitations mécaniques externes, auxquelles sont soumis les matériaux en conditions de service, a été identifiée comme étant un facteur influant notablement le vieillissement. L'absence de connaissance de l'évolution des propriétés de ces matériaux dans des conditions réelles d'utilisation constitue encore un frein à leur développement industriel.

## Objectifs

En partant de ce constat, cette étude s'est attachée à quantifier l'évolution des paramètres physico-chimiques et mécaniques en immersion dans l'eau en fonction de la température. La réversibilité des propriétés après dessiccation a ensuite été évaluée, avant de s'attacher à l'étude de l'influence de sollicitations de fluage sur la durée de vie des composites étudiés. Enfin, l'évolution des propriétés physiques et mécaniques a été simulée à l'aide d'un modèle de calculs par éléments finis.

## Bilan

Les mécanismes de vieillissement identifiés se divisent en deux catégories : ceux dont les effets sont réversibles et ceux non réversibles. La présence d'eau engendre dans un premier temps un gonflement et une plastification du polymère et des fibres qui, à température ambiante, constituent des phénomènes réversibles. Cependant, à une échelle plus locale, le gonflement différentiel entre les fibres et la matrice engendre des contraintes à l'interface pouvant mener à une décohésion et des fissurations. En outre, la température joue le rôle d'accélérateur pour l'ensemble des cinétiques et révèle certains phénomènes lorsqu'elle s'approche de la température de transition vitreuse de la matrice. Ainsi, l'hydrolyse du PLA devient un mécanisme prédominant et entraîne l'apparition de micro-cavités ainsi qu'une dégradation très rapide des propriétés mécaniques. Sous l'action du gradient de gonflement, des contraintes internes apparaissent et s'ajoutent à celles induites par la



mise en forme. Leur action conjuguée à une importante mobilité des macromolécules peut également engendrer des phénomènes de fissuration sous contrainte et des relaxations de la structure morphologique.

L'influence de sollicitations mécaniques externes a également été évaluée et met en évidence un couplage des facteurs de vieillissement d'autant plus important que la température est élevée et le taux de fibres faible. Ce comportement est en accord avec l'observation de fissures dans les matériaux durant le vieillissement thermo-hydrique, et laisse donc penser que les phénomènes engendrés par les contraintes externes sont similaires à ceux des contraintes internes. Cependant, ces essais ont également montré l'extrême sensibilité du PLA à la fissuration sous contrainte lorsqu'il présente encore un comportement fragile, c'est-à-dire avant que l'eau et la température ne plastifient le matériau et le rendent plus ductile. Dans tous les cas, l'utilisation des fibres de lin permet de prolonger de manière importante la durée de vie des matériaux en retardant la propagation de fissures.

La modélisation numérique effectuée dans ces travaux a pour objectif de prédire le comportement des matériaux étudiés dans différentes conditions de vieillissement thermo-hydrique. L'analyse en éléments finis proposée a pu mettre en évidence une très bonne corrélation des phénomènes physiques et mécaniques avec les valeurs expérimentales dans le cas d'un vieillissement réversible. Cependant ses limites se révèlent lors de l'apparition de phénomènes évolutifs irréversibles. Toutefois, la quantification expérimentale des mécanismes de dégradation devrait permettre de compléter le modèle de calcul. En outre, il serait intéressant d'intégrer l'influence de sollicitations mécaniques externes, étant donné que la démarche adoptée s'avère propice à leur prise en compte.

## Perspectives scientifiques

Les résultats présentés dans cette étude ont permis de quantifier de manière précise l'impact du vieillissement thermo-hydrique sur les composites étudiés. Dans des conditions de service, ces matériaux n'étant pas systématiquement soumis à l'action de l'eau liquide, l'action d'un vieillissement thermo-hygroscopique devrait être estimée. De plus, le comportement propre des fibres lignocellulosiques au vieillissement reste un aspect encore relativement peu étudié et mériterait d'être approfondi afin de confirmer les hypothèses formulées. L'influence du procédé de mise en œuvre sur la morphologie et l'orientation des chaînes et des fibres, constitue également un facteur primordial dans l'étude du vieillissement des composites. Par ailleurs, la quantification de l'influence des contraintes mécaniques sur les cinétiques d'absorption s'avère indispensable afin d'évaluer le couplage fort entre contraintes et diffusion.

Cependant, la modélisation numérique reste l'aspect de ces travaux où les opportunités d'exploration représentent le plus de défis. En effet, plusieurs phénomènes physico-chimiques, dont les conséquences notables sur les propriétés des matériaux n'ont pas été prises en compte, pourraient être intégrés au modèle. Parmi ceux-ci, il paraît important de mentionner les processus de relaxation des macromolécules, le couplage des sollicitations mécaniques sur la diffusion, ainsi que l'hydrolyse et les phénomènes de fissuration qui pourraient être simulés en introduisant une variable d'endommagement vis-à-vis des propriétés mécaniques (cf. FIG. 10.1 p. 132) [163]. Enfin, l'ajout de sollicitations mécaniques externes dans le calcul devrait permettre à terme de simuler le vieillissement thermo-hydro-mécanique.

## Perspectives industrielles

Il est important de mentionner le fait que ces matériaux n'ont subi aucun traitement particulier concernant l'amélioration de leur comportement au vieillissement. Celui-ci passe généralement par l'amélioration de l'interface fibre/matrice comme les traitements présentés dans le chapitre 1.3.2 (p. 12), mais aussi par des modifications du polymère lui-même tels que l'irradiation pour réticulation et l'utilisation d'agent anti-hydrolyse [104]. De nombreux travaux ont montré l'avantage de ces traitements pour la durabilité des composites lignocellulosiques à matrice PLA [45] [7] [92] et constituent des pistes d'amélioration encourageantes. La modélisation proposée dans ces travaux devrait permettre de quantifier l'ensemble des paramètres affectés par l'amélioration de l'interface de ces matériaux.

En définitive, l'utilisation de ces composites biosourcés semble prometteuse mais elle ne pourra pas convenir à toutes les utilisations. De manière générale, la durabilité des matériaux biosourcés est une donnée indispensable au développement de leur utilisation. Bien entendu, de nombreuses difficultés restent encore à surmonter, mais devant les progrès dans le domaine des biopolymères (i.e. le développement de bioraffineries), ils constituent un potentiel certain. Et celui-ci pourra être pleinement exploité lorsque la connaissance de leur durabilité sera mise en adéquation avec des cahiers des charges clairement établis.

# Annexes

## Annexe A

# Comparaison des techniques d'évaluation de la rigidité

Au travers des travaux présentés dans ce manuscrit, plusieurs techniques d'évaluation de la rigidité des matériaux ont été employées :

- Traction monotone uni-axiale,
- Traction dynamique en vibration imposée,
- Flexion dynamique en vibration libre.

La question de la comparaison des valeurs de rigidité issues de chacune de ces méthodes de caractérisation mérite d'être soulevée. En effet, le mode de sollicitation (flexion ou traction), mais surtout la vitesse de sollicitation (quasi-statique ou dynamique), sont autant de facteurs susceptibles d'engendrer des différences de mesure. Pour cette raison, il paraît indispensable de pouvoir comparer les vitesses de sollicitations afin d'interpréter correctement les valeurs de rigidité d'une technique à l'autre et de prendre en compte les effets associés au comportement visco-élastique des matériaux.

### **Traction monotone uni-axiale :**

Les essais de traction uni-axiale réalisés sur la presse Zwick consistent à imposer une vitesse de déplacement en accord avec la norme ISO 527-1. La vitesse choisie est de 5 mm.min<sup>-1</sup> et la distance entre mors est d'environ 56 mm. La vitesse de déformation est donc :

$$\dot{\epsilon}_{Zwick} = \frac{v}{L_0} \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.1})$$

### **Traction non-monotone uni-axiale :**

Les mesures de rigidité *in situ* réalisée sur la presse Dartec n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions de chargement. En effet, la contrainte de fluage appliquée nécessitant un asservissement de la traverse en force rend impossible tout pilotage en déplacement. Pour ces essais, le chargement/déchargement est donc généré par des rampes en force de 50 N.s<sup>-1</sup>. Sachant que la section des matériaux est d'environ 10 mm<sup>2</sup>, la vitesse de contrainte peut être déterminée ( $\dot{\sigma} \approx 5 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cette vitesse étant constante d'un échantillon à l'autre, la vitesse de déformation dépend donc de la rigidité du matériau. Partant du principe que celle-ci peut varier entre 2,5 et 8 GPa suivant le matériau et la durée de

vieillessement, la vitesse de déformation est comprise entre :

$$0,6.10^{-3} \text{ s}^{-1} \leq \dot{\epsilon}_{Dartec} = \frac{\dot{\sigma}}{E} \leq 2.10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.2})$$

### Traction dynamique en vibration imposée :

Les essais dynamiques en DMTA ont quant à eux été effectués sous une déformation sinusoïdale imposée du type :

$$\epsilon(t) = \epsilon_{max} \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{A.3})$$

En dérivant par rapport au temps et en cherchant le maximum de la vitesse :

$$\dot{\epsilon} \left( t = \frac{\pi}{2\omega} [\pi] \right) = \omega \cdot \epsilon_{max} = \dot{\epsilon}_{max} \quad (\text{A.4})$$

La valeur efficace définie par  $\dot{\epsilon}_{eff} = \dot{\epsilon}_{max}/\sqrt{2}$  a été retenue comme étant la plus représentative vis-à-vis de la vitesse effective. Les échantillons sont sollicités à une fréquence de 5 Hz et un taux de déformation de  $2.10^{-4}$  (crête à crête). Avec  $\omega = 2.\pi.f$ , la vitesse de déformation en DMTA est donc :

$$\dot{\epsilon}_{DMTA} = \sqrt{2}.\pi.f.\epsilon_{max} \approx 2,2.10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.5})$$

### Flexion dynamique en vibration libre :

Il est plus difficile d'évaluer précisément la vitesse de déformation dans le cas des essais de vibration libre en raison de la présence de plusieurs variables et inconnues. Tout d'abord, la sollicitation de flexion implique que la vitesse de déformation n'est pas homogène dans l'échantillon sollicité, aussi bien dans l'épaisseur que dans la longueur.

Les notations utilisées pour les calculs suivants sont explicitées sur la figure A.1. Parmi les hypothèses simplificatrices, le choix a été fait d'évaluer la déformation au niveau de

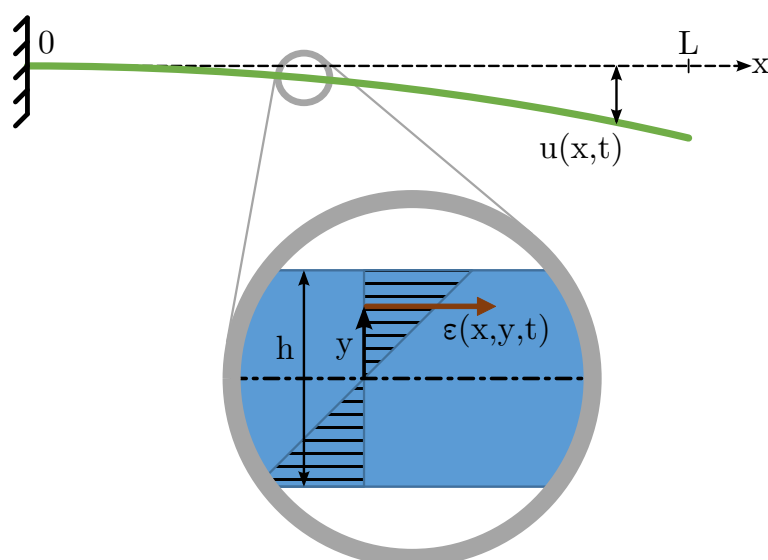


FIGURE A.1 – Représentation schématique des notations utilisées pour la détermination des vitesses de sollicitation en vibration libre

l'encastrement ( $\varepsilon(x = 0)$ ), c'est-à-dire là où elle est la plus importante, et de choisir sa valeur efficace dans la demi épaisseur ( $y = h/2\sqrt{2}$ ). De plus, l'amplitude de l'impulsion est estimée à 0.1 mm ( $u(L) = 0.1$  mm). Enfin la fréquence naturelle variant également d'un matériau à l'autre et durant le vieillissement, les valeurs minimale et maximale ont été retenues, à savoir 115 et 175 Hz.

Deux techniques permettent d'évaluer la vitesse de déformation : l'une basée sur les lois de la résistance des matériaux (statique) et l'autre basée sur la déformée modale (dynamique). Les deux sont évaluées par la suite mais se basent toutes deux sur :

- la loi de déformation des poutres :

$$\varepsilon(x, y) = y \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (\text{A.6})$$

- la déformation sinusoïdale (cf. traction dynamique en DMTA) :

$$\dot{\varepsilon}_{eff} = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_{max} \quad (\text{A.7})$$

*Méthode statique :*

La théorie des poutres permet d'exprimer la déformation pour une impulsion exercée à l'extrémité libre :

$$u(x) = \frac{P \cdot x^2 (3L - x)}{6EI} \quad (\text{A.8})$$

Il est possible de déterminer la flèche en  $x = L$  :

$$u(L) = \frac{P \cdot L^3}{3EI} \quad (\text{A.9})$$

En exprimant la déformation en fonction de la flèche :

$$u(x) = \frac{x^2 (3L - x)}{2L^3} u(L) \quad (\text{A.10})$$

Après avoir dérivé deux fois par rapport à  $x$  et en se plaçant au niveau de l'encastrement :

$$u''(x = 0) = \frac{3}{L^2} u(L) \quad (\text{A.11})$$

Il suffit de remplacer dans l'expression A.6 en utilisant l'hypothèse formulée sur  $y$  :

$$\varepsilon \left( 0, \frac{h}{2\sqrt{2}} \right) = \frac{3h}{2\sqrt{2}L^2} u(L) \quad (\text{A.12})$$

En réutilisant l'équation A.7 et en effectuant l'application numérique avec, comme épaisseur d'éprouvette,  $h = 2$  mm et, comme longueur libre,  $L = 60$  mm :

$$3, 0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \leq \dot{\varepsilon}_{libre} \approx \frac{3\pi \cdot f \cdot h}{2L^2} u(L) \leq 7, 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.13})$$

*Méthode dynamique :*

La formule de la déformée de la poutre en configuration encastrée-libre est donnée par [31] :

$$u(x) = \left[ \cosh\left(\lambda \frac{x}{L}\right) - \cos\left(\lambda \frac{x}{L}\right) + \frac{\sin \lambda - \sinh \lambda}{\cos \lambda + \cosh \lambda} \left( \sin\left(\lambda \frac{x}{L}\right) - \sinh\left(\lambda \frac{x}{L}\right) \right) \right] \frac{u(L)}{2} \quad (\text{A.14})$$

avec  $\lambda \approx 1.87510407$  pour le premier mode propre (celui sur lequel sont basées les mesures)

Il est également possible de déterminer la dérivée seconde par rapport à  $x$  au niveau de l'encastrement :

$$u''(x=0) = \frac{\lambda^2}{L^2} u(L) \quad (\text{A.15})$$

En remplaçant dans l'expression A.6 et en utilisant l'hypothèse formulée sur  $y$  :

$$\varepsilon\left(0, \frac{h}{2\sqrt{2}}\right) = \frac{\lambda^2 h}{2\sqrt{2}L^2} u(L) \quad (\text{A.16})$$

Grâce à l'équation A.7 et aux valeurs numériques précisée précédemment, la méthode dynamique fourni :

$$3,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \leq \dot{\varepsilon}_{\text{libre}} \approx \frac{\lambda^2 \pi \cdot f \cdot h}{2L^2} u(L) \leq 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.17})$$

*Statique vs. dynamique :*

Avant toute interprétation, il est nécessaire d'avoir à l'esprit que les valeurs calculées restent approximatives en raison des hypothèses formulées, mais aussi du fait que l'amortissement du matériau diminue l'amplitude des oscillations durant l'essai. Bien que la vitesse de déformation puisse varier de manière importante au cours de la mesure, cela ne présente pas d'inconvénient majeur étant donné que la dépendance de la rigidité décroît avec l'augmentation de la vitesse. Néanmoins les deux méthodes d'évaluation de la vitesse de déformation donnent des résultats très proches puisqu'ils sont seulement séparés du rapport  $\lambda^2/3$  ce qui correspond à une différence d'environ 17%. Cette valeur est, somme toute, assez faible au regard des imprécisions formulées précédemment.

## Conclusion :

Pour résumer, bien que ces vitesses de sollicitation ne soient pas identiques, elles sont malgré tout très proches les unes des autres, à l'exception des vibrations libres, et fournissent une légitimité à la comparaison des modules. Dans le cas de la méthode de caractérisation par vibrations libres, les vitesses de déformation plus élevées supposent de s'attendre à des modules supérieurs à ceux déterminés par les autres techniques, du fait du comportement visco-élastique des polymères. L'amplitude de cette différence dépend de la composante visqueuse du matériau et donc du taux d'amortissement mesuré. Plus ce dernier est important, moins la différence de rigidité est susceptible d'être négligée. L'amortissement des matériaux augmentant au cours des essais de vieillissement, il paraît donc indispensable de vérifier en premier lieu la rigidité initiale des échantillons suivant les résultats à comparer.

## Annexe B

# Suivi de la rigidité au cours des essais de fluage en traction

Quelques exemples de courbes issues des essais de fluage permettent ici de visualiser la manière dont l'évolution de la rigidité est évaluée au cours de l'essai. Le comportement élastique est ainsi mis en évidence durant les phases de déchargement puis de chargement.

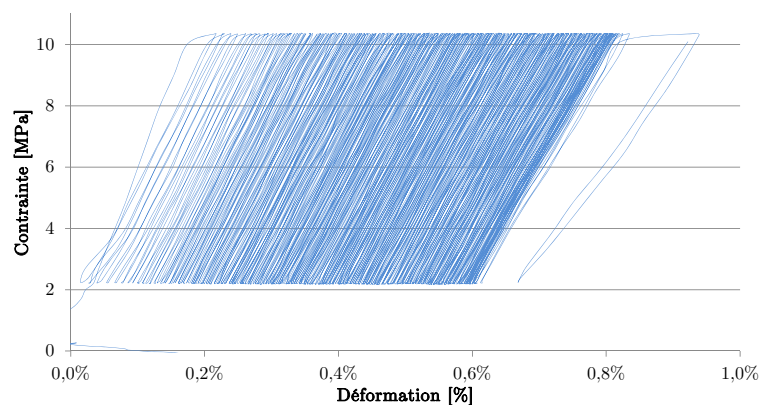


FIGURE B.1 – Courbe contrainte/déformation du PLA/lin 10%wt au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 20°C

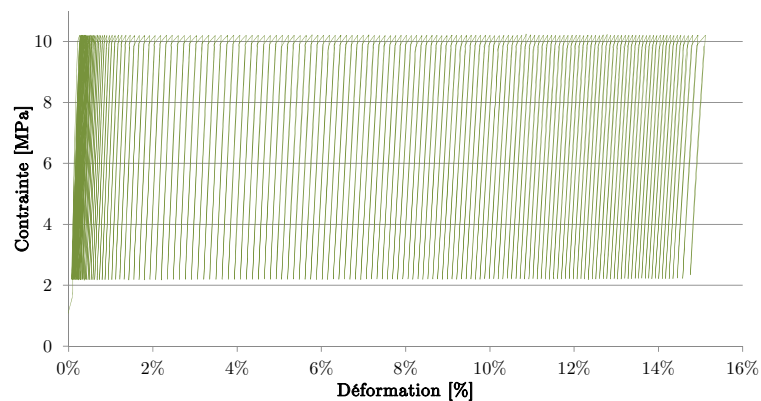


FIGURE B.2 – Courbe contrainte/déformation du PLA au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 35°C



# Listes

# Liste des figures

1	Évolution de la production mondiale de plastiques entre 2007 et 2012 [162] [111] . . . . .	2
1.1	Quelques polymères classés par leur origine et leur dégradabilité [111] . . . . .	8
1.2	Modèle du cycle de vie d'un matériau biosourcé . . . . .	8
1.3	Origine des polymères biosourcés (d'après [95], [205], [21], [33]) . . . . .	10
1.4	Structure des fibres végétales (d'après [144], [198], [172], [17]) . . . . .	11
1.5	Représentation schématique de l'orientation des microfibrilles au sein de la paroi secondaire S2 [179] . . . . .	12
2.1	Processus de coupure statistique des chaînes macromoléculaires . . . . .	20
2.2	Variation de l'énergie de fracture en fonction de la masse molaire . . . . .	22
2.3	Courbes contrainte-déformation et évolution du point de rupture au cours du vieillissement de films PEBD vieillis par coupures de chaînes [204] . . . . .	22
2.4	Évolution de l'allongement à rupture en fonction de l'avancement de la réaction de coupure de chaîne [204] . . . . .	23
2.5	Courbes gravimétriques typiques d'absorption d'un fluide [211]; (F) comportement de Fick, (PF) comportement de pseudo-Fick, (DE) diffusion en 2 étapes, (EC) diffusion avec endommagement chimique, (EM) diffusion avec endommagement mécanique . . . . .	24
2.6	Quelques modèles d'isothermes de sorption [67] . . . . .	25
2.7	Quelques modes d'absorption de solvant d'un échantillon d'épaisseur L [67]; cette représentation suppose une diffusion unidirectionnelle suivant l'épaisseur représentée par l'axe des abscisses, les faces exposées à l'environnement ont pour abscisse 0 et L . . . . .	26
2.8	Courbes d'absorption correspondant à une diffusion de Langmuir [67] . . . . .	29
2.9	Diffusion avec endommagement, mise en évidence par des cycles de sorption [67]; les cinétiques sans endommagement sont représentées en pointillés . . . . .	30
2.10	Exemple de cinétique de gonflement avec seuil : l'eau remplit d'abord le volume libre puis la vitesse de gonflement s'approche de celle du volume absorbé [5] . . . . .	34
2.11	Représentation morphologique d'une rupture ductile d'un polymère semi-cristallin [125] . . . . .	38
2.12	Représentation morphologique d'une rupture fragile d'un polymère semi-cristallin [125] . . . . .	38
2.13	Courbes d'un essai de fluage . . . . .	40
2.14	Les différents stades de fluage [176] . . . . .	41
3.1	Énantiomères de l'acide lactique (a) (b), du lactide (c) (d) (e) et du PLA (f) (g) . . . . .	45

3.2	Évolution du taux de cristallinité en fonction de la stéréochimie du PLA [164]	46
3.3	Les différentes voies de polymérisation du PLA [44]	47
3.4	Phénomènes d'endommagements susceptibles de se produire dans les composites lignocellulosiques (adapté de [13]); (a) le matrice subit la diffusion de l'eau sans qu'aucun endommagement n'apparaisse; (b) le gonflement important des fibres engendre des contraintes à l'interface entraînant à leur tour des fissurations au sein de la matrice; (c) par capillarité, l'eau s'infiltre dans les fissures et à l'interface tandis que les substances solubles se séparent des fibres; (d) après désorption, le retrait des fibres entraîne une décohésion interfaciale	54
4.1	Stratégie d'étude de la caractérisation <i>in situ</i> du vieillissement couplé	60
5.1	Granulés de PLA NatureWorks® Ingeo™ 7000D	65
5.2	Fibres de lin FRD® Fibra-S®6A	66
5.3	Représentation schématique de ligne de compoundage des composites (extrusion bi-vis) (les vis représentent le profil utilisé)	67
5.4	Représentation schématique de l'unité de mise en forme des composites (injection)	68
6.1	Thermostat à immersion Julabo EH	70
6.2	Thermostat à circulation Julabo CF31	70
6.3	Presse de traction Dartec 100kN équipée du montage de vieillissement thermo-hydro-mécanique	71
6.4	Représentation du montage réalisé pour les essais de vieillissement thermo-hydro-mécanique	72
6.5	Montage réalisé pour les essais de vieillissement thermo-mécanique	73
6.6	Dispositif de mesure par analyse vibratoire	78
6.7	Courbe d'essai de résilience Charpy instrumenté : comportement typique d'une rupture fragile [108]	79
7.1	Éprouvettes de PLA vieilles en immersion dans l'eau à différentes températures et différentes durées (de haut en bas : 0, 1, 4, 10, 24, 57, 144, 1225h)	83
7.2	Éprouvettes de PLA/lin 10%wt vieilles en immersion dans l'eau à différentes températures et différentes durées (de haut en bas : 0, 1, 4, 10, 24, 57, 144, 1225h)	84
7.3	Éprouvettes de PLA/lin 30%wt vieilles en immersion dans l'eau à différentes températures et différentes durées (de haut en bas : 0, 1, 4, 10, 24, 57, 144, 1225h)	84
7.4	Éprouvettes de PLA et de composites PLA/lin vieilles en immersion dans l'eau à 50°C pendant 1225h (en bas) comparées à leurs homologues non vieilles (en haut)	86
7.5	Faciès de cryo-rupture d'éprouvettes de PLA et de composites PLA/lin vieilles en immersion dans l'eau à 50°C pendant 1225h (grossissement 100×)	87
7.6	Faciès de cryo-rupture d'éprouvettes de PLA avant et après vieillissement en immersion dans l'eau (grossissement 2000×)	88
7.7	Faciès de cryo-rupture d'éprouvettes de PLA/lin 10%wt avant et après vieillissement en immersion dans l'eau (grossissement 2000×)	88

7.8	Faciès de cryo-rupture d'éprouvettes de PLA/lin 30%wt avant et après vieillissement en immersion dans l'eau (grossissement 2000×) . . . . .	89
7.9	Masse moléculaire moyenne en nombre du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion . . . . .	90
7.10	Indice de polydispersité du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion . . . . .	90
7.11	Thermogrammes en DSC du PLA au cours du vieillissement en immersion à 50°C . . . . .	92
7.12	Thermogrammes en DSC du PLA/lin 10%wt au cours du vieillissement en immersion à 50°C . . . . .	92
7.13	Thermogrammes en DSC du PLA/lin 30%wt au cours du vieillissement en immersion à 50°C . . . . .	93
7.14	Évolution des températures des pics de fusion du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion à 50°C . . . . .	94
7.15	Évolution du taux de cristallinité du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion à 50°C . . . . .	95
7.16	Évolution de l'enthalpie de cristallisation à froid du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion à 50°C . . . . .	95
7.17	Dilatation thermique dans le sens longitudinal des éprouvettes haltères de PLA et de composites PLA/lin (2 essais ont été réalisés pour chaque matériau)	97
7.18	Variation de masse du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	99
7.19	Densité du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	99
7.20	Sections polies d'éprouvettes composites PLA/lin avant vieillissement ; les directions horizontales et verticales représentent respectivement le sens d'injection (longitudinal) et l'épaisseur ; les traits rouges constituent une aide à la visualisation des fibres . . . . .	101
7.21	Module élastique dynamique et facteur de perte du PLA et des composites PLA/lin mesurés <i>in situ</i> à l'équilibre thermique . . . . .	102
7.22	Module élastique dynamique <i>ex situ</i> du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	104
7.23	Taux d'amortissement <i>ex situ</i> du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	105
7.24	Module d'élasticité <i>in situ</i> du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	106
7.25	Contrainte maximale en traction <i>in situ</i> du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	106
7.26	Déformation à rupture en traction <i>in situ</i> du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	107
7.27	Interdépendances des mécanismes de vieillissement impliqués lors de l'exposition des composites PLA/lin à un milieu thermo-hydrique . . . . .	108
8.1	Coefficient de dilatation thermique du PLA et des composites PLA/lin avant et après vieillissement en immersion dans l'eau à 50°C durant 144h puis dessiccation . . . . .	110
8.2	Variation de masse après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	111

8.3	Densité après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	112
8.4	Module d'élasticité dynamique après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	113
8.5	Taux d'amortissement après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	114
8.6	Module d'élasticité après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	115
8.7	Contrainte maximale en traction après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	115
8.8	Déformation à rupture en traction après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	116
8.9	Énergie de rupture d'impact après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	117
8.10	Force maximale d'impact après dessiccation du PLA et des composites PLA/lin pour différentes durées de vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	118
9.1	Déformation totale du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage en atmosphère sèche à 20°C (10%hr) . . . . .	120
9.2	Module d'élasticité du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage en atmosphère sèche à 20°C (10%hr) . . . . .	121
9.3	Déformation totale du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en atmosphère sèche (10%hr) . . . . .	121
9.4	Module d'élasticité du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en atmosphère sèche (10%hr) . . . . .	122
9.5	Module d'élasticité <i>in situ</i> du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	123
9.6	Déformation totale du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 20°C . . . . .	124
9.7	Phénomènes de microfissuration sur une éprouvette de PLA (10 MPa en immersion dans l'eau à 35°C) . . . . .	125
9.8	Déformation totale du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 35°C . . . . .	125
9.9	Module d'élasticité du PLA/lin 10%wt au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 20°C . . . . .	126
9.10	Module d'élasticité du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 20°C . . . . .	127
9.11	Module d'élasticité du PLA et des composites PLA/lin au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 35°C . . . . .	127
10.1	Représentation schématique du modèle multiphysique proposé pour modéliser le vieillissement thermo-hydro-mécanique ; en opaque, sont représentées les interdépendances finalement retenues dans le calcul numérique . . . . .	132
10.2	Géométrie du modèle utilisé . . . . .	136
10.3	Valeurs expérimentales (points) et modélisées (courbes) de variation de masse du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	138

10.4	Paramètres optimisés pour le modèle de diffusion de pseudo-Fick en fonction de la température ; les formes représentent le matériau (respectivement carrés, losanges et triangles pour PLA, PLA/lin 10%wt et PLA/lin 30%wt), les points sont reliés par une interpolation basée sur la loi d'Arrhenius . . .	139
10.5	Comparaison de cinétiques d'absorption obtenues par des modèles uni- ou tri-directionnels d'éprouvettes ISO 1BA . . . . .	141
10.6	Arêtes dont la déformation est évaluée pour l'établissement du modèle de gonflement (en rouge) . . . . .	141
10.7	Coefficients de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin déterminés par le modèle EF . . . . .	142
10.8	Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de l'épaisseur ( $\vec{z}$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 20 et 35°C . . . . .	142
10.9	Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de la largeur ( $\vec{y}$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 20 et 35°C . . . . .	143
10.10	Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de la longueur ( $\vec{x}$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 20 et 35°C . . . . .	143
10.11	Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de l'épaisseur ( $\vec{z}$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 50°C . . . . .	144
10.12	Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de la largeur ( $\vec{y}$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 50°C . . . . .	145
10.13	Valeurs expérimentales et modélisées de gonflement hydrique du PLA et des composites PLA/lin dans le sens de la longueur ( $\vec{x}$ ) au cours du vieillissement en immersion dans l'eau à 50°C . . . . .	145
10.14	Valeurs expérimentales et modélisées par le modèle de van Es (tirets) de l'évolution de la rigidité locale du PLA et des composites PLA/lin en fonction de leur teneur en eau . . . . .	146
10.15	Lois polynomiales du comportement du module d'élasticité du PLA et du lin en fonction de la concentration en eau obtenues par homogénéisation inverse . . . . .	148
10.16	Valeurs expérimentales du module d'élasticité et valeurs modélisées du module homogène équivalent en flexion (tirets) du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	149
10.17	Valeurs expérimentales du module d'élasticité et valeurs modélisées du module homogène équivalent en flexion (tirets) et en traction (pointillés) du PLA et des composites PLA/lin au cours du vieillissement en immersion dans l'eau . . . . .	149
A.1	Représentation schématique des notations utilisées pour la détermination des vitesses de sollicitation en vibration libre . . . . .	156
B.1	Courbe contrainte/déformation du PLA/lin 10%wt au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 20°C . . . . .	159
B.2	Courbe contrainte/déformation du PLA au cours du fluage à 10 MPa en immersion dans l'eau à 35°C . . . . .	159

# Liste des tables

1.1	Quelques normes internationales de caractérisation de la dégradabilité . . . .	7
1.2	Propriétés mécaniques moyennes de quelques fibres végétales [144] . . . . .	14
1.3	Propriétés physiques de différentes fibres végétales [17] [144] . . . . .	14
3.1	Propriétés indicatives du PLA comparées à celles d'autres polymères usuels [MatWeb.com] . . . . .	48
3.2	Quelques propriétés du PLA en fonction de sa chiralité [219] [175] [184] . . .	49
3.3	Composition chimique des fibres de lin [144] . . . . .	51
3.4	Comportement de quelques fibres naturelles en conditions humides [144] . . .	52
3.5	Comparaison des propriétés mécaniques du PLA pur et renforcé de fibres de lin (30% en poids) . . . . .	53
3.6	Travaux traitant de la dégradation de composites lignocellulosiques à ma- trice PLA . . . . .	59
5.1	Débits utilisés pour l'extrusion des matériaux . . . . .	67
7.1	Coefficients de dilatation thermique dans le sens longitudinal des éprou- vettes haltères de PLA et de composites PLA/lin . . . . .	97
7.2	Gonflement du PLA et des composites PLA/lin après 1225h d'immersion dans l'eau en fonction de la direction de mesure . . . . .	100
9.1	Chute de rigidité engendrée par les différentes sollicitations appliquées à 20°C	128
9.2	Chute de rigidité engendrée par les différentes sollicitations appliquées à 35°C	128
10.1	Variables locales intervenant dans le modèle . . . . .	135
10.2	Paramètres intervenant dans le modèle . . . . .	136
10.3	Modélisation des paramètres du modèle de diffusion de Carter et Kibler par la loi d'Arrhenius . . . . .	140

# Bibliographie

- [1] M. A. Abdel-Rahman, Y. Tashiro, and K. Sonomoto. Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria : overview and limits. *Journal of biotechnology*, 156(4) :286–301, Dec. 2010. [47](#)
- [2] B. A. Acha, N. E. Marcovich, and J. Karger-Kocsis. Biodegradable jute cloth reinforced thermoplastic copolyester composites : fracture and failure behaviour. *Plastics, Rubber and Composites*, 35(2) :73–82, Mar. 2006. [57](#)
- [3] B. A. Acha, M. M. Reboredo, and N. E. Marcovich. Creep and dynamic mechanical behavior of PP-jute composites : Effect of the interfacial adhesion. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 38(6) :1507–1516, June 2007. [57](#)
- [4] R. D. Adams. The dynamic properties of fibre-reinforced polymers exposed to hot, wet conditions. *Composites Science and Technology*, 56(8) :977–997, 1996. [113](#)
- [5] M. J. Adamson. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science*, 15(7) :1736–1745, July 1980. [34](#), [133](#), [161](#)
- [6] M. Akay. *Introduction to Polymer Science and Technology*. Bookboon, 2012. [41](#)
- [7] S. Alix, L. Lebrun, C. Morvan, and S. Marais. Study of water behaviour of chemically treated flax fibres-based composites : A way to approach the hydric interface. *Composites Science and Technology*, 71(6) :893–899, Apr. 2011. [13](#), [52](#), [153](#)
- [8] P. Allen, C.-H. Lai, and D. Williams. Physical ageing of reaction-cast acrylate and methacrylate polymers and other dimensional instabilities manifest in thermomechanical analysis. *European Polymer Journal*, 29(10) :1293–1303, Oct. 1993. [144](#)
- [9] K. M. Almgren, E. K. Gamstedt, F. Berthold, and M. Lindström. Moisture uptake and hygroexpansion of wood fiber composite materials with polylactide and polypropylene matrix materials. *Polymer Composites*, 30(12) :1809–1816, Dec. 2009. [59](#), [102](#)
- [10] K. M. Almgren, E. K. Gamstedt, and J. Varna. Contribution of wood fiber hygroexpansion to moisture induced thickness swelling of composite plates. *Polymer Composites*, pages NA–NA, 2009. [134](#)
- [11] V. A. Alvarez, A. N. Fraga, and A. Vazquez. Effects of the moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer-sisal fiber biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(6) :4007–4016, Mar. 2004. [138](#)
- [12] G.-V. R. Antonio, D. Pinelli, M. Rossi, D. Fajner, F. Magelli, and D. Matteuzzi. Production of L(+) and D(-) lactic acid isomers by *Lactobacillus casei* subsp. *casei* DSM 20011 and *Lactobacillus coryniformis* subsp. *torquens* DSM 20004 in continuous fermentation. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 81(6) :548–552, Jan. 1996. [46](#)



- [13] Z. Azwa, B. Yousif, a.C. Manalo, and W. Karunasena. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, 47 :424–442, May 2013. [54](#), [86](#), [162](#)
- [14] D. Babusiaux and P.-R. Bauquis. Anticiper la fin du pétrole, 2005. [1](#)
- [15] J. Badia, L. Santonja-Blasco, a. Martínez-Felipe, and a. Ribes-Greus. Hygrothermal ageing of reprocessed polylactide. *Polymer Degradation and Stability*, 97(10) :1881–1890, Oct. 2012. [58](#)
- [16] C. Baley. 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, July 2002. [14](#)
- [17] C. Baley. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(5130) :1–12, 2004. [11](#), [13](#), [14](#), [56](#), [161](#), [166](#)
- [18] C. Baley, A. Le Duigou, A. Bourmaud, and P. Davies. Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43(8) :1226–1233, Aug. 2012. [52](#)
- [19] B. Bax and J. Müssig. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. *Composites Science and Technology*, 68(7-8) :1601–1607, June 2008. [53](#)
- [20] J. Beaugrand and F. Berzin. Lignocellulosic fiber reinforced composites : Influence of compounding conditions on defibrization and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2) :1227–1238, Apr. 2013. [107](#)
- [21] L. Belard. Eco-matériaux : Etat des lieux et perspectives. In *Forum International de la Plasturgie*, page 25, Lyon, 2009. [10](#), [161](#)
- [22] A. Bergeret, L. Ferry, and P. Ienny. Vieillissement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre. Partie I. Les mécanismes de vieillissement des composites polyéthylène téréphtalate (PET)/verre. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 18(1) :17–31, Mar. 2008. [49](#)
- [23] A. Bergeret, L. Ferry, and P. Ienny. Vieillissement hygrothermique des composites thermoplastiques renforcés par des fibres de verre Partie II. Rôle de la matrice et de l'interface fibre/matrice sur les mécanismes de vieillissement des composites. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 18(1) :33–49, Mar. 2008. [55](#)
- [24] A. Bergeret, L. Ferry, and P. Ienny. Influence of the fibre/matrix interface on ageing mechanisms of glass fibre reinforced thermoplastic composites (PA-6,6, PET, PBT) in a hygrothermal environment. *Polymer Degradation and Stability*, 94(9) :1315–1324, Sept. 2009. [55](#)
- [25] L. Berreur, B. D. Maillard, and S. Nösperger. L'industrie française des matériaux composites. Technical report, Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, 2002. [11](#)
- [26] V. Berthé, L. Ferry, J.-C. Benezet, and A. Bergeret. Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior. *Polymer Degradation and Stability*, 95(3) :262–269, Mar. 2010. [50](#), [58](#)
- [27] a. Bessadok, S. Marais, F. Gouanvé, L. Colasse, I. Zimmerlin, S. Roudesli, and M. Métayer. Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibres on water-sorption properties. *Composites Science and Technology*, 67(3-4) :685–697, Mar. 2007. [98](#)
- [28] H. Bewa. Usage des résines biosourcées : quels développements en France, dans l'Union Européenne et dans le monde. Technical report, ADEME, Angers, 2011. [10](#)

- [29] A. Bismarck, I. Aranberri-Askargorta, J. Springer, T. Lampke, B. Wielage, A. Stamboulis, I. Shenderovich, and H.-H. Limbach. Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior. *Polymer Composites*, 23(5) :872–894, Oct. 2002. 51
- [30] A. K. Bledzki and A. Jaszkievicz. Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres - A comparative study to PP. *Composites Science and Technology*, 70(12) :1687–1696, Oct. 2010. 53
- [31] R. D. Blevins. *Formulas for Natural Frequency and Mode Shape*. Krieger Publishing Company, Malabar, FL, États-Unis, 1979. 158
- [32] E. Bodros, I. Pillin, N. Montrelay, and C. Baley. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Composites Science and Technology*, 67(3-4) :462–470, Mar. 2007. 17, 44, 104
- [33] P. Borg, S. Lebrun, and B. Péés. Example of Industrial Valorisation of derivative products of Castor Oil Castor Oil. In *Journées CHEVREUL 2009*, pages 1–32. Société Française pour l’Étude des Lipides, 2009. 10, 161
- [34] B. Borisova. *Investigations on Environmental Stress Cracking Resistance of LDPE / EVA Blends*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2004. 37
- [35] E. C. Botelho, L. C. Pardini, and M. C. Rezende. Hygrothermal effects on damping behavior of metal/glass fiber/epoxy hybrid composites. *Materials Science and Engineering : A*, 399(1-2) :190–198, June 2005. 104, 113
- [36] A. Bourmaud, G. Ausias, G. Lebrun, M.-L. Tachon, and C. Baley. Observation of the structure of a composite polypropylene/flax and damage mechanisms under stress. *Industrial Crops and Products*, 43 :225–236, May 2013. 100
- [37] A. Bourmaud and C. Baley. Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9) :1488–1494, Sept. 2010. 66, 147
- [38] A. Bourmaud, A. Le Duigou, and C. Baley. What is the technical and environmental interest in reusing a recycled polypropylene-hemp fibre composite? *Polymer Degradation and Stability*, 96(10) :1732–1739, Oct. 2011. 50
- [39] N. Brown. A fundamental theory for slow crack growth in polyethylene. *Polymer*, 36(3) :543–548, 1995. 36, 37
- [40] I. Burgert and P. Fratzl. Plants control the properties and actuation of their organs through the orientation of cellulose fibrils in their cell walls. *Integrative and comparative biology*, 49(1) :69–79, July 2009. 114
- [41] S. Butylina, M. Hyvärinen, and T. Kärki. A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering. *Polymer Degradation and Stability*, 97(3) :337–345, Mar. 2012. 85
- [42] R. A. Cairncross, J. G. Becker, S. Ramaswamy, and R. O’Connor. Moisture sorption, transport, and hydrolytic degradation in polylactide. *Applied biochemistry and biotechnology*, 131(1-3) :774–85, Mar. 2006. 50
- [43] H. G. Carter and K. G. Kibler. Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *Journal of Composite Materials*, 12(2) :118–131, Jan. 1978. 28, 98, 133
- [44] G. Castelan. Polymères biodégradables. *Techniques De L’Ingénieur*, BIO(4150) :1–20, 2010. 8, 47, 162

- [45] D. Chen, J. Li, and J. Ren. Influence of fiber surface-treatment on interfacial property of poly(l-lactic acid)/ramie fabric biocomposites under UV-irradiation hydrothermal aging. *Materials Chemistry and Physics*, 126(3) :524–531, Apr. 2011. 59, 153
- [46] H. Chen, J. Chen, J. Chen, J. Yang, T. Huang, N. Zhang, and Y. Wang. Effect of organic montmorillonite on cold crystallization and hydrolytic degradation of poly(l-lactide). *Polymer Degradation and Stability*, 97(11) :2273–2283, Nov. 2012. 93, 96
- [47] H.-y. Cheung, M.-p. Ho, K.-t. Lau, F. Cardona, and D. Hui. Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications. *Composites Part B : Engineering*, 40(7) :655–663, Oct. 2009. 11
- [48] S. Christian and S. Billington. Moisture diffusion and its impact on uniaxial tensile response of biobased composites. *Composites Part B : Engineering*, 43(5) :2303–2312, July 2012. 112, 114, 133
- [49] F. Cichocki Jr. and J. Thomason. Thermoelastic anisotropy of a natural fiber. *Composites Science and Technology*, 62(5) :669–678, Apr. 2002. 97
- [50] S. Corn, J.-S. Dupuy, P. Ienny, and L. Daridon. Vibration analysis techniques for detecting filler-matrix decohesion in composites. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 22(1) :77–90, Apr. 2012. 77
- [51] J. Crank. *The Mathematics Of Diffusion*. Oxford University Press, second edition, 1975. 28, 132
- [52] P. Davies, A. Le Duigou, and C. Baley. Vieillessement en eau de mer d'un biocomposite PLLA/lin. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 18(2) :239–244, Aug. 2008. 55, 56, 58
- [53] I. M. De Rosa, C. Santulli, and F. Sarasini. Acoustic emission for monitoring the mechanical behaviour of natural fibre composites : A literature review. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(9) :1456–1469, Sept. 2009. 12
- [54] C. Deluzarche. Pétrole : bientôt la fin ?, 2005. 1
- [55] H. Dhakal, Z. Zhang, and M. Richardson. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, 67(7-8) :1674–1683, June 2007. 86
- [56] M. L. Di Lorenzo, M. Cocca, and M. Malinconico. Crystal polymorphism of poly(l-lactic acid) and its influence on thermal properties. *Thermochimica Acta*, 522(1-2) :110–117, Aug. 2011. 93
- [57] D. B. Dittenber and H. V. GangaRao. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43(8) :1419–1429, Aug. 2012. 11
- [58] A. K. Doolittle. Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space. *Journal of Applied Physics*, 22(12) :1471, 1951. 31
- [59] Droit. Vocabulaire de l'environnement (liste de termes, expressions et définitions adoptés), 2009. 7
- [60] R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton. Polylactic Acid Technology. *Advanced Materials*, 12(23) :1841–1846, Dec. 2000. 91
- [61] J.-S. Dupuy, P. Ienny, S. Corn, and L. Daridon. Comparaison de méthodes dynamiques d'analyse du comportement mécanique de matériaux. In *18ème Congrès Français de Mécanique*, page 6, Grenoble, 2007. 77

- [62] A.-L. Durier. *Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères*. PhD thesis, Ecole Arts et Métiers ParisTech, 2008. 26
- [63] J. S. Fabiyi, A. G. McDonald, M. P. Wolcott, and P. R. Griffiths. Wood plastic composites weathering : Visual appearance and chemical changes. *Polymer Degradation and Stability*, 93(8) :1405–1414, Aug. 2008. 85
- [64] S. Fakirov. *Handbook of Thermoplastic Polyesters*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, Apr. 2002. 36
- [65] G. Faludi, G. Dora, K. Renner, J. Móczó, and B. Pukánszky. Biocomposite from polylactic acid and lignocellulosic fibers : structure-property correlations. *Carbohydrate polymers*, 92(2) :1767–75, Feb. 2013. 105
- [66] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain. Biocomposites reinforced with natural fibers : 2000-2010. *Progress in Polymer Science*, 37(11) :1552–1596, Nov. 2012. 54
- [67] B. Fayolle and J. Verdu. Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(3150) :1–19, 2005. 19, 24, 25, 26, 29, 30, 32, 101, 109, 144, 161
- [68] J. Férec, M. Heuzey, G. Ausias, and P. Carreau. Rheological behavior of fiber-filled polymers under large amplitude oscillatory shear flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 151(1-3) :89–100, May 2008. 89
- [69] V. L. Finkenstadt, C.-K. Liu, R. Evangelista, L. Liu, S. C. Cermak, M. Hojilla-Evangelista, and J. Willett. Poly(lactic acid) green composites using oilseed coproducts as fillers. *Industrial Crops and Products*, 26(1) :36–43, June 2007. 69
- [70] E. W. Fischer, H. J. Sterzel, and G. Wegner. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift fur Polymere*, 251(11) :980–990, Nov. 1973. 49
- [71] M. Flandrin-Bletty. *Technologie et chimie des textiles*. Cépaduès Editions, Toulouse, 1995. 12
- [72] P. J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, Ithaca NY, 1953. 21
- [73] M.-P. Foulc, A. Bergeret, L. Ferry, P. Ienny, and A. Crespy. Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites. *Polymer Degradation and Stability*, 89(3) :461–470, Sept. 2005. 49, 55
- [74] M.-P. Foulc, A. Bergeret, P. Ienny, L. Ferry, and A. Crespy. Caractérisation du vieillissement hygrothermique de matériaux composites PET/fibres de verre par photomécanique. In *Matériaux 2002*, pages 1–5. Matériaux Proceedings, 2002. 55
- [75] K. Fukushima, C. Abbate, D. Tabuani, M. Gennari, and G. Camino. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94(10) :1646–1655, Oct. 2009. 93
- [76] J. Gamez-Perez. Fracture behavior of quenched poly(lactic acid). *eXPRESS Polymer Letters*, 5(1) :82–91, Dec. 2010. 116
- [77] D. Garlotta. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2) :63–84, 2001. 46, 75
- [78] J. Gassan. A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of natural fibre composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 33(3) :369–374, Mar. 2002. 57

- [79] R. Gattin, A. Copinet, C. Bertrand, and Y. Couturier. Biodegradation study of a coextruded starch and poly(lactic acid) material in various media. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(3) :825–831, Apr. 2003. 111
- [80] J. George. Effects of environment on the properties of low-density polyethylene composites reinforced with pineapple-leaf fibre. *Composites Science and Technology*, 58(9) :1471–1485, Sept. 1997. 52, 56
- [81] R. F. Gibson. Modal vibration response measurements for characterization of composite materials and structures. *Composites Science and Technology*, 60(15) :2769–2780, Nov. 2000. 77
- [82] F. Gouanvé, S. Marais, a. Bessadok, D. Langevin, and M. Métayer. Kinetics of water sorption in flax and PET fibers. *European Polymer Journal*, 43(2) :586–598, Feb. 2007. 98
- [83] N. Graupner, A. S. Herrmann, and J. Müssig. Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites : An overview about mechanical characteristics and application areas. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(6-7) :810–821, July 2009. 53
- [84] V. Gupta, J. Radhakrishnan, and S. Sett. Interaction between thermal shrinkage and crystallization in axially oriented poly(ethylene terephthalate) fibres and films. *Polymer*, 34(18) :3814–3822, Sept. 1993. 101
- [85] C. M. Hansen and L. Just. Prediction of Environmental Stress Cracking in Plastics with Hansen Solubility Parameters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(1) :21–25, Jan. 2001. 37
- [86] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, and J. Randall. Polylactic Acid Technology. In A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, editors, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, chapter 16, pages 527–577. CRC Press, 2005. 45
- [87] A. Hidayat and S. Tachibana. Characterization of polylactic acid (PLA)/kenaf composite degradation by immobilized mycelia of *Pleurotus ostreatus*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 71 :50–54, July 2012. 59
- [88] R.-H. Hu, M.-y. Sun, and J.-K. Lim. Moisture absorption, tensile strength and microstructure evolution of short jute fiber/poly lactide composite in hygrothermal environment. *Materials & Design*, 31(7) :3167–3173, Aug. 2010. 59
- [89] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and M. Misra. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Composites Science and Technology*, 68(2) :424–432, Feb. 2008. 13
- [90] S.-F. Hwang and C.-S. Chang. Determination of elastic constants of materials by vibration testing. *Composite Structures*, 49(2) :183–190, June 2000. 77
- [91] M. S. Islam. *The Influence of Fibre Processing and Treatments on Hemp Fibre / Epoxy and Hemp Fibre / PLA Composites*. PhD thesis, University of Waikato, Hamilton, New Zealand, 2008. 56
- [92] M. S. Islam, K. L. Pickering, and N. J. Foreman. Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95(1) :59–65, Jan. 2010. 56, 58, 153

- [93] S. A. Jabarin, E. A. Lofgren, and S. Sakumoto. Aging and environmental stress cracking of PET, its copolymers and blends. In Fakirov, editor, *Handbook of thermoplastic polyesters*, chapter 22, pages 965–1089. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. 22
- [94] F. Jacquemin, S. Fréour, and R. Guillén. Prediction of local hygroscopic stresses for composite structures - Analytical and numerical micro-mechanical approaches. *Composites Science and Technology*, 69(1) :17–21, Jan. 2009. 133
- [95] N. Jarroux. Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(3580) :1–16, 2008. 10, 161
- [96] R. Joffe, J. Andersons, and L. Wallström. Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 34(7) :603–612, July 2003. 104
- [97] M. J. John and S. Thomas. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71(3) :343–364, Feb. 2008. 11
- [98] P. Joseph, K. Joseph, and S. Thomas. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 59(11) :1625–1640, Aug. 1999. 13
- [99] P. Joseph, M. S. Rabello, L. Mattoso, K. Joseph, and S. Thomas. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 62(10-11) :1357–1372, Aug. 2002. 86
- [100] G. Kale, R. Auras, and S. P. Singh. Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions. *Journal of Polymers and the Environment*, 14(3) :317–334, Aug. 2006. 7
- [101] G. Kale, R. Auras, S. P. Singh, and R. Narayan. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. *Polymer Testing*, 26(8) :1049–1061, Dec. 2007. 43
- [102] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke, and S. P. Singh. Compostability of bioplastic packaging materials : an overview. *Macromolecular bioscience*, 7(3) :255–277, Mar. 2007. 1
- [103] P. G. Kelleher, R. P. Wentz, M. Y. Hellman, and E. H. Gilbert. The hydrolytic stability of glass fiber reinforced poly(butylene terephthalate), poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate. *Polymer Engineering and Science*, 23(10) :537–542, July 1983. 22
- [104] H.-S. Kim and H.-J. Kim. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites. *Polymer Degradation and Stability*, 93(8) :1544–1553, Aug. 2008. 153
- [105] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, and A. R. Ramos. Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses. II. A transparent multiparameter theory. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 17(7) :1097–1162, July 1979. 19
- [106] P. Krawczak. Essais des plastiques renforcés. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(5405) :1–36, 1997. 53
- [107] P. Krawczak. Essais mécaniques des plastiques - Caractéristiques à long terme et ténacité. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(3511) :1–29, 1999. 41
- [108] P. Krawczak. Essais mécaniques des plastiques - Caractéristiques instantanées. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(3510) :1–20, 1999. 79, 162

- [109] H. Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakoo, and M. Trada. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B : Engineering*, 42(4) :856–873, June 2011. [13](#)
- [110] E. Lacoste. *Modélisation et simulation multi-échelles des contraintes d'élaboration et de service dans les matériaux composites*. PhD thesis, Université de Nantes, 2010. [131](#)
- [111] K.-B. Lange. The bioplastics market : an overview. In E. Bioplastics, editor, *Bio-Plastics Conference*, pages 1–30, Torino, 2013. [2](#), [8](#), [161](#)
- [112] A. le Duigou, A. Bourmaud, E. Balnois, P. Davies, and C. Baley. Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle. *Industrial Crops and Products*, 39 :31–39, Sept. 2012. [97](#)
- [113] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley. Etude de la liaison interfaciale fibre de lin-acide poly(L-lactique). In *Comptes Rendus des JNC 16*, page 10, 2009. [53](#), [94](#), [96](#)
- [114] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley. Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94(7) :1151–1162, July 2009. [53](#), [58](#)
- [115] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley. Interfacial bonding of Flax fibre/Poly(l-lactide) bio-composites. *Composites Science and Technology*, 70(2) :231–239, Feb. 2010. [53](#), [96](#)
- [116] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley. Macroscopic analysis of interfacial properties of flax/PLLA biocomposites. *Composites Science and Technology*, 70(11) :1612–1620, Oct. 2010. [53](#), [97](#)
- [117] 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. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 39(9) :1471–1478, Sept. 2008. [58](#)
- [118] N. Le Moigne. *Swelling And Dissolution Mechanisms Of Cellulose Fibres*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. [11](#)
- [119] B. Ledieu. *Vieillessement en milieu eau/glycol du polyamide 66 renforce fibres de verres courtes pour l'application boîte à eau de radiateur de refroidissement moteur*. PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech, 2010. [22](#), [85](#), [91](#)
- [120] S. H. Lee and S. Wang. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(1) :80–91, Jan. 2006. [59](#)
- [121] S. Lefaux. *Biodégradation de films polymères à usage agricole : Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bactéries actives*. PhD thesis, Université du Maine, 2005. [7](#)
- [122] R. Léger. *Contribution à l'étude de la durabilité des structures collées soumises à des efforts mécaniques après vieillissement humide*. PhD thesis, École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2010. [33](#), [133](#)
- [123] L. Lim, R. Auras, and M. Rubino. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8) :820–852, Aug. 2008. [50](#)
- [124] X. Lu, R. Qian, and N. Brown. The effect of crystallinity on fracture and yielding of polyethylenes. *Polymer*, 36(22) :4239–4244, 1995. [37](#)

- [125] A. Lustiger. Understanding Environmental Stress Cracking in Polyethylene. In R. C. Portnoy, editor, *Medical plastics : degradation resistance & failure analysis*, pages 65–71. William Andrew, Norwich, NY, plastics d edition, 1998. [37](#), [38](#), [128](#), [161](#)
- [126] A. Lustiger and R. D. Corneliussen. The role of crazes in the crack growth of polyethylene. *Journal of Materials Science*, 22(7) :2470–2476, July 1987. [36](#)
- [127] S. Lyu and D. Untereker. Degradability of polymers for implantable biomedical devices. *International journal of molecular sciences*, 10(9) :4033–65, Sept. 2009. [35](#)
- [128] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, 101(22) :8493–8501, Nov. 2010. [45](#), [48](#)
- [129] B. Madsen. *Properties of Plant Fibre Yarn Polymer Composites*. PhD thesis, Technical University of Denmark, 2004. [56](#), [102](#), [138](#)
- [130] B. Madsen, P. Hoffmeyer, and H. Lillholt. Hemp yarn reinforced composites - III. Moisture content and dimensional changes. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43(11) :2151–2160, Nov. 2012. [51](#)
- [131] N. Marcovich, M. Reboledo, and M. Aranguren. Moisture diffusion in polyester-woodflour composites. *Polymer*, 40(26) :7313–7320, Dec. 1999. [138](#)
- [132] P. E. L. Marec. *Modélisation du mélangeage à l'état fondu de biocomposites PLA / fibres de cellulose*. PhD thesis, École Nationale Supérieure d'Agronomie de Montpellier, 2011. [66](#), [89](#)
- [133] R. Martin. *Ageing of composites*. Taylor & Francis, woodhead p edition, 2008. [37](#), [56](#)
- [134] A. S. Maxwell, W. R. Broughton, G. Dean, and G. D. Sims. Review of accelerated ageing methods. Technical report, National Physical Laboratory, Hampton Road, Teddington, Middlesex, 2005. [39](#)
- [135] C. Meirhaeghe. Évaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France. Technical report, ADEME, Troyes, 2011. [51](#)
- [136] J. Mercier. *Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. [109](#)
- [137] J. Mercier, A. Bunsell, P. Castaing, and J. Renard. Caractérisation et modélisation du vieillissement de matériaux composites. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 15(2) :189–219, Aug. 2005. [55](#)
- [138] J. Mercier, A. Bunsell, P. Castaing, and J. Renard. Characterisation and modelling of aging of composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 39(2) :428–438, Feb. 2008. [98](#)
- [139] M. Meyers and K. Chawla. *Mechanical Behavior of Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, 2009. [42](#)
- [140] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC Press, illustrate edition, Dec. 2005. [44](#)
- [141] A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites : An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276-277(1) :1–24, Mar. 2000. [52](#)
- [142] B. Mortaigne. Vieillissement des composites Évolution des propriétés et modélisation. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(5321) :1–22, 2005. [16](#)



- [143] B. Mortaigne. Vieillissement des composites Mécanismes et méthodologie d'étude. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(5320) :1–21, 2005. 55
- [144] J. Müssig. *Industrial Applications of Natural Fibres*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, Apr. 2010. 11, 14, 51, 52, 100, 101, 161, 166
- [145] NatureWorks. NatureWorks PLA Polymer 7000D, 2005. 49, 65
- [146] B. S. Ndazi. Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures. *eXPRESS Polymer Letters*, 5(2) :119–131, Jan. 2011. 55, 56, 59, 85, 89
- [147] S. Neumann and G. Marom. Free-volume dependent moisture diffusion under stress in composite materials. *Journal of Materials Science*, 21(1) :26–30, Jan. 1986. 31
- [148] N. Nosbi, H. M. Akil, Z. Mohd Ishak, and a. Abu Bakar. Degradation of compressive properties of pultruded kenaf fiber reinforced composites after immersion in various solutions. *Materials & Design*, 31(10) :4960–4964, Dec. 2010. 25
- [149] T. Ohkita and S.-H. Lee. Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid)/corn starch biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(4) :3009–3017, May 2006. 59
- [150] K. Oksman. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, 63(9) :1317–1324, July 2003. 44, 53, 54
- [151] C. Oudet. *Polymères - Structure et propriétés, introduction*. Elsevier Masson, sciences d edition, 1993. 11, 36
- [152] P. Pan and Y. Inoue. Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. *Progress in Polymer Science*, 34(7) :605–640, July 2009. 94
- [153] R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio. Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers. *Progress in Polymer Science*, 30(12) :1185–1222, Dec. 2005. 100
- [154] S. Panthapulakkal and M. Sain. Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites : Fiber characterization and analysis of composite properties. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 38(6) :1445–1454, June 2007. 98
- [155] J.-M. Park, S. T. Quang, B.-S. Hwang, and K. L. DeVries. Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission. *Composites Science and Technology*, 66(15) :2686–2699, Dec. 2006. 13
- [156] M.-a. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde, and P. Dubois. Polylactide/montmorillonite nanocomposites : study of the hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 87(3) :535–542, Mar. 2005. 85
- [157] V. Placet. *Conception et exploitation d'un dispositif expérimental innovant pour la caractérisation du comportement viscoélastique et de la dégradation thermique du bois dans des conditions sévères*. PhD thesis, Henri Poincaré, Nancy-I, France, 2006. 52
- [158] V. Placet. Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(8) :1111–1118, Aug. 2009. 15, 103, 122
- [159] V. Placet. Influence de traitements hygrothermiques sur les propriétés mécaniques de composites à fibres végétales. In *Comptes Rendus des JNC 16*, Toulouse, 2009. 56, 58

- [160] V. Placet, O. Cissé, and M. Lamine Boubakar. Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I : Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, Dec. 2012. [12](#)
- [161] D. Plackett, T. Løgstrup Andersen, W. Batsberg Pedersen, and L. Nielsen. Biodegradable composites based on l-poly lactide and jute fibres. *Composites Science and Technology*, 63(9) :1287–1296, July 2003. [59](#)
- [162] PlasticsEurope. An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011. Technical report, PlasticsEurope Market Research Group, 2012. [2](#), [161](#)
- [163] K. V. Pochiraju, G. P. Tandon, and G. A. Schoeppner, editors. *Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites*. Springer US, Boston, MA, 2012. [152](#)
- [164] N. Pons. *Développement de biocomposites à base de PLA et de fibres de verre altérables - Etude des mécanismes interfaciaux*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009. [46](#), [50](#), [162](#)
- [165] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, and M. E. Shanahan. Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *Polymer*, 46(24) :10733–10740, Nov. 2005. [28](#)
- [166] C. Pouteau. Quelles avancées pour les composites à fibres naturelles? In *Colloque "Chanvre"*, Poitier, 2010. [2](#)
- [167] C. S. Proikakis, N. J. Mamouzelos, P. A. Tarantili, and A. G. Andreopoulos. Swelling and hydrolytic degradation of poly(D,L-lactic acid) in aqueous solutions. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3) :614–619, Mar. 2006. [24](#), [25](#)
- [168] L. Qin, J. Qiu, M. Liu, S. Ding, L. Shao, S. Lü, G. Zhang, Y. Zhao, and X. Fu. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). *Chemical Engineering Journal*, 166(2) :772–778, Jan. 2011. [53](#), [59](#), [96](#)
- [169] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35(3) :338–356, Mar. 2010. [46](#), [49](#), [54](#)
- [170] L. P. Real, A. P. Rocha, and J.-L. Gardette. Artificial accelerated weathering of poly(vinyl chloride) for outdoor applications. *Polymer Degradation and Stability*, 82(2) :235–243, Jan. 2003. [85](#), [86](#)
- [171] A. S. Ribnick and H.-D. Wkigmann. Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part III : The Dynamic Shrinkage of Polyester Yarns in Organic Solvents1. *Textile Research Journal*, 43(6) :316–325, June 1973. [144](#)
- [172] A. Roudier. *Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin*. PhD thesis, Blaise Pascal - Clermont II, 2012. [11](#), [12](#), [161](#)
- [173] A. Roudier, K. Charlet, F. Moreno, E. Toussaint, C. Généau-Sbartai, S. Commereuc, V. Verney, and A. Béakou. Caractérisation des propriétés biochimiques et hygroscopiques d'une fibre de lin. *Matériaux & Techniques*, 100(5) :525–535, Oct. 2012. [51](#), [52](#), [104](#), [122](#)
- [174] D. Rutot and P. Dubois. Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain? *Chimie nouvelle*, pages 66–75, 2004. [9](#)
- [175] S. Saeidlou, M. a. Huneault, H. Li, and C. B. Park. Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*, 37(12) :1657–1677, Dec. 2012. [48](#), [49](#), [94](#), [166](#)

- [176] F. Saint-Antonin. Essais de fluage. *Techniques De L'Ingénieur*, M(140) :1–14, 1995. [40](#), [41](#), [120](#), [161](#)
- [177] E. L. Sambha'a, A. Lallam, and A. Jada. Effect of Hydrothermal Polylactic Acid Degradation on Polymer Molecular Weight and Surface Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 18(4) :532–538, Oct. 2010. [58](#), [96](#)
- [178] K. G. Satyanarayana, G. G. Arizaga, and F. Wypych. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. *Progress in Polymer Science*, 34(9) :982–1021, Sept. 2009. [2](#), [52](#)
- [179] D. Scida, M. Assarar, C. Poilâne, and R. Ayad. Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax-fibre reinforced epoxy composite. *Composites Part B : Engineering*, 48 :51–58, May 2013. [12](#), [114](#), [161](#)
- [180] D. Sedan. *Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite*. PhD thesis, Université de Limoges, France, 2007. [11](#)
- [181] R. Simha and R. F. Boyer. On a General Relation Involving the Glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 37(5) :1003, 1962. [32](#)
- [182] B. Singh and N. Sharma. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93(3) :561–584, Mar. 2008. [21](#)
- [183] G. L. Siparsky, K. J. Voorhees, J. R. Dorgan, and K. Schilling. Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends. *Journal of environmental polymer degradation*, 5(3) :125–136, 1997. [86](#)
- [184] A. Södergå rd and M. Stolt. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science*, 27(6) :1123–1163, July 2002. [46](#), [49](#), [166](#)
- [185] P. Song, G. Chen, Z. Wei, W. Zhang, and J. Liang. Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of melt-crystallized poly(l-lactic acid) with a low optical purity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(2) :1507–1514, July 2012. [49](#), [96](#)
- [186] Y. S. Song, J. T. Lee, D. S. Ji, M. W. Kim, S. H. Lee, and J. R. Youn. Viscoelastic and thermal behavior of woven hemp fiber reinforced poly(lactic acid) composites. *Composites Part B : Engineering*, 43(3) :856–860, Apr. 2012. [97](#)
- [187] H. Spatz, L. Köhler, and K. J. Niklas. Mechanical behaviour of plant tissues : composite materials or structures? *The Journal of experimental biology*, 202(Pt 23) :3269–72, Dec. 1999. [14](#)
- [188] P. Sreekumar, J.-M. Saiter, and S. Thomas. Water absorption and ageing behaviour of natural fiber composites. In *Natural Fibre Reinforced Polymer Composites : From Macro to Nanoscale*, chapter 17, pages 446–472. Archives contemporaines, 2009. [54](#)
- [189] A. Stamboulis, C. Baillie, and T. Peijs. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 32(8) :1105–1115, Aug. 2001. [138](#)
- [190] C. Suri and D. Perreux. The effects of mechanical damage in a glass fibre/epoxy composite on the absorption rate. *Composites Engineering*, 5(4) :415–424, Jan. 1995. [28](#), [137](#)

- [191] T. Tabi. Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing. *eXPRESS Polymer Letters*, 4(10) :659–668, Sept. 2010. [96](#)
- [192] A. Tcharkhtchi, P. Bronnec, and J. Verdu. Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks. *Polymer*, 41(15) :5777–5785, July 2000. [28](#)
- [193] J. L. Thomason. Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis : Artifacts and reality. *Polymer Composites*, 11(2) :105–113, Apr. 1990. [104](#)
- [194] A. N. Towo and M. P. Ansell. Fatigue evaluation and dynamic mechanical thermal analysis of sisal fibre-thermosetting resin composites. *Composites Science and Technology*, 68(3-4) :925–932, Mar. 2008. [57](#)
- [195] H. Tsuji and Y. Ikada. Properties and morphology of poly(L-lactide). II. hydrolysis in alkaline solution. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 36(1) :59–66, Jan. 1998. [111](#)
- [196] H. Tsuji, A. Mizuno, and Y. Ikada. Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term in vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(7) :1452–1464, Aug. 2000. [91](#), [96](#)
- [197] H. Tsuji and K. Suzuyoshi. Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater. *Polymer Degradation and Stability*, 75(2) :347–355, Jan. 2002. [43](#), [111](#)
- [198] J. Vallade. *Structure et développement de la plante : Morphogénèse et biologie de la reproduction des Angiospermes*. Dunod, 1999. [11](#), [12](#), [161](#)
- [199] M. J. A. van den Oever, B. Beck, and J. Müssig. Agrofibre reinforced poly(lactic acid) composites : Effect of moisture on degradation and mechanical properties. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 41(11) :1628–1635, Nov. 2010. [53](#), [56](#), [58](#), [89](#)
- [200] M. A. van Es. *Polymer-clay nanocomposites : the importance of particle dimensions*. PhD thesis, Delft University of Technology, 2001. [146](#)
- [201] D. van Krevelen. *Properties Of Polymers*. Elsevier, 2009. [27](#), [28](#), [32](#)
- [202] J. Verdu. Action de l'eau sur les plastiques. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(3165) :1–8, 2000. [35](#), [36](#)
- [203] J. Verdu. Différents types de vieillissement chimique des plastiques. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(3152) :1–14, 2002. [17](#)
- [204] J. Verdu. Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(3151) :1–14, 2002. [20](#), [21](#), [22](#), [23](#), [161](#)
- [205] F. Vilaplana, E. Strömberg, and S. Karlsson. Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 95(11) :2147–2161, Nov. 2010. [1](#), [7](#), [10](#), [161](#)
- [206] E. T. Vink, S. Davies, and J. J. Kolstad. The eco-profile for current Ingeo polylactide production. *Industrial Biotechnology*, 6(4) :212–224, Aug. 2010. [1](#), [48](#)
- [207] H. Wang, B. Pan, Q. Du, and Y. Li. The strain in the test environmental stress cracking of plastics. *Polymer Testing*, 22(2) :125–128, Apr. 2003. [39](#)
- [208] Y. Wang and J. a. F. Mano. Influence of melting conditions on the thermal behaviour of poly(l-lactic acid). *European Polymer Journal*, 41(10) :2335–2342, Oct. 2005. [93](#), [94](#)

- [209] Y. Wang, B. Tong, S. Hou, M. Li, and C. Shen. Transcrystallization behavior at the poly(lactic acid)/sisal fibre biocomposite interface. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 42(1) :66–74, Jan. 2011. [53](#)
- [210] Waste. Plastics recycling information sheet, 2006. [1](#)
- [211] Y. J. Weitsman. Effects of Fluids on Polymeric Composites - A Review. In A. Kelly and C. Zweben, editors, *Comprehensive Composite Materials*, chapter 2.11, pages 369–401. Pergamon, Oxford, 2000. [24](#), [85](#), [134](#), [161](#)
- [212] Y. J. Weitsman. *Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites*. Mechanical Engineering Series. Springer US, Boston, MA, 2012. [27](#)
- [213] Y. J. Weitsman and M. Elahi. Effects of Fluids on the Deformation, Strength and Durability of Polymeric Composites - An Overview. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 4(2) :107–126, 2000. [98](#)
- [214] J. R. White. Weathering of polymers : mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. *Journal of Materials Science*, 28(12) :475–613, 1994. [35](#)
- [215] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14) :3701–3707, 1955. [42](#)
- [216] N. L. Williams Portal. *Evaluation of heat and moisture induced stress and strain of historic building materials and artefacts*. Master thesis, Chalmers University Of Technology, 2011. [133](#)
- [217] R. Wimberger-Friedl. The assessment of orientation, stress and density distributions in injection-molded amorphous polymers by optical techniques. *Progress in Polymer Science*, 20(3) :369–401, 1995. [100](#), [101](#)
- [218] D. Wright. *Environmental Stress Cracking of Plastics*. Smithers Rapra Technology, 1996. [36](#), [39](#)
- [219] D. Wyart. Les polymères biodégradables. *Techniques De L'Ingénieur*, AM(3579) :1–21, 2007. [49](#), [166](#)
- [220] G. Xiao and M. E. Shanahan. Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygro-thermal ageing. *Polymer*, 39(14) :3253–3260, June 1998. [35](#), [133](#)
- [221] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman. Flax fibre and its composites - A review. *Composites Part B : Engineering*, 56 :296–317, Jan. 2014. [56](#)
- [222] M. Yasuniwa, K. Iura, and Y. Dan. Melting behavior of poly(l-lactic acid) : Effects of crystallization temperature and time. *Polymer*, 48(18) :5398–5407, Aug. 2007. [93](#)
- [223] G. Yew, a.M. Mohd Yusof, Z. Mohd Ishak, and U. Ishiaku. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. *Polymer Degradation and Stability*, 90(3) :488–500, Dec. 2005. [59](#)
- [224] J.-s. Yoon, H.-w. Jung, M.-n. Kim, and E.-s. Park. Diffusion coefficient and equilibrium solubility of water molecules in biodegradable polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(8) :1716–1722, Aug. 2000. [86](#)
- [225] G. Youssef. *Couplage diffusion d'humidité / contraintes internes dans les matériaux composites*. PhD thesis, Université de Nantes, 2009. [98](#), [133](#)
- [226] T. Yuanjian and D. Isaac. Impact and fatigue behaviour of hemp fibre composites, Dec. 2007. [57](#)

- 
- [227] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, and A. J. Domb. Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*, 41(4) :1352–1357, Feb. 2008. [94](#)
- [228] X. Zhang, M. Espiritu, A. Bilyk, and L. Kurniawan. Morphological behaviour of poly(lactic acid) during hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93(10) :1964–1970, Oct. 2008. [49](#), [111](#)
- [229] Y.-Q. Zhao, H.-Y. Cheung, K.-T. Lau, C.-L. Xu, D.-D. Zhao, and H.-L. Li. Silkworm silk/poly(lactic acid) biocomposites : Dynamic mechanical, thermal and biodegradable properties. *Polymer Degradation and Stability*, 95(10) :1978–1987, Oct. 2010. [59](#)
- [230] H. Zhou. *Effects of Microcrystallinity on Physical Aging and Environmental Stress Cracking of PET*. PhD thesis, University of Toledo, 2005. [50](#)
- [231] P. Zinck. *De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxyde - fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel - Relations entre les échelles micro et macro*. PhD thesis, INSA, Lyon, France, 1999. [54](#)
- [232] E. Zini and M. Scandola. Green composites : An overview. *Polymer Composites*, 32(12) :1905–1915, Dec. 2011. [2](#), [17](#)

## Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin

**Résumé :** L'utilisation croissante de composites biosourcés dans des applications de plus en plus techniques pose le problème de la prédiction de leur vieillissement dans des conditions réelles d'utilisation. En effet l'environnement dans lequel ils évoluent, conjugue généralement des sollicitations de nature thermique, hydrique et mécanique. Le comportement complexe de chaque constituant (fibre et matrice, et même leur interface) et donc du matériau composite dans sa globalité vis-à-vis de ces dégradations restent mal connu.

L'objectif de ce travail est d'apporter des éléments de réponse à cette problématique en étudiant, de manière *ex situ* et *in situ*, le comportement de biocomposites poly(acide lactique) renforcés de fibres de lin soumis à un vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique. Pour différents taux de renfort, l'influence de la présence d'eau à différentes températures couplée ou non à des contraintes de fluage a été évaluée.

Dans un premier temps, la caractérisation de ces biocomposites dans un environnement thermo-hydrique a permis d'identifier les phénomènes mis en jeu. Plusieurs propriétés physiques, chimiques, thermiques et mécaniques ont été déterminées au cours de la diffusion. Par la suite, les conséquences irréversibles des phénomènes de vieillissement sur ces propriétés ont été évaluées. Dans un troisième temps, l'introduction de sollicitations mécaniques comme facteur supplémentaire de vieillissement a permis d'apprécier les effets du couplage thermo-hydro-mécanique. Enfin un modèle de calcul par éléments finis a été mis au point afin de pouvoir simuler le comportement physique et mécanique des biocomposites dans un environnement thermo-hydrique donné.

**Mots-clés :** durabilité, composite, biosourcé, vieillissement thermo-hydrique, fluage, couplage

### A contribution to the study of the coupled thermo-hydro-mechanical aging of PLA/flax biocomposites

**Abstract :** The growing demand for bio-based composites intended for high standard applications brings to light the specific problems of aging prediction in real life conditions. The various environments in which these products are likely to be used lead to different kinds of damage (hydric, thermal and mechanical). The complex behavior of each component (fiber, matrix, and even their interface), and thus the behavior of the composite material, are generally poorly understood.

The objective of this work is to provide possible answers to these inter-related problems by studying, *ex situ* and *in situ*, the behavior of PLA/flax biocomposites subjected to a coupled thermo-hydro-mechanical aging. The influence of the presence or the absence of water at different temperatures coupled to a creep stress was assessed for different fiber contents.

At first, the characterization of these biocomposites in a thermo-hydric environment allowed to identify the involved phenomena. Several physical, chemical and mechanical properties were determined during diffusion. Then, the irreversible consequences of thermo-hydric aging on these properties were assessed. Thirdly, the subjection of materials to additional mechanical loadings made possible the evaluation of the effects of thermo-hydro-mechanical couplings. Finally, a finite element model was established in order to simulate the physical and mechanical behavior of biocomposites in a given thermo-hydric environment.

**Keywords :** durability, composite, bio-based, thermo-hydric aging, creep, coupling