POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Nouveau matériau composite bio-sourcé, une alternative écoresponsable aux matériaux polluants

ANTONY BELZILE
Département de génie mécanique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie aérospatial

Décembre 2023

© Antony Belzile, 2023.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Nouveau matériau composite bio-sourcé, une alternative écoresponsable aux matériaux polluants

présenté par **Antony BELZILE**
en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Sampada BODKHE, présidente
Eduardo RUIZ, membre et directeur de recherche
David MÉLANÇON, membre

DÉDICACE

À Audrey, Renée et Gabriel
pour vos encouragements et votre appui sans fin. . . .

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier toute personne m'ayant aidé de près ou de loin pendant mon passage à Polytechnique.

Merci au professeur Eduardo Ruiz d'avoir accepté de me prendre sous son aile en 2021 pour un projet UPIR menant à ce projet de recherche. Il a réussi à me partager sa passion pour l'univers des composites et m'a fortement sensibilisé à l'impact que ce type de recherche peut avoir dans la lutte contre les changements climatiques. J'ai non seulement pu acquérir plusieurs connaissances et compétences, mais j'ai aussi rencontré une personne motivante et impliquée qui m'a forcé à me dépasser.

Au professeur Gilbert Lebrun et son équipe (Saadi, Mehdi) à l'Université du Québec à Trois-Rivière, merci de m'avoir accueilli et formé à la fabrication du renfort de lin. Merci aussi d'avoir permis cette collaboration interuniversitaire sans laquelle ce projet n'aurait pas eu lieu.

Au professeur Leonel Chiacchierelli de l'Universite de Buenos Aires, merci d'avoir fourni le polyol et d'avoir assisté à distance à l'élaboration de la nouvelle résine. Ces conseils ont été inestimables à l'avancement du projet.

À Franco Armanesco qui a su m'épauler dans le développement de la résine et qui m'a aidé à la rédaction de l'article. Tes conseils, tes idées et ta passion m'ont permis de me questionner plus profondément et d'en apprendre encore plus sur les polyuréthanes.

Un grand merci à Edith Roland Fotsing, qui a répondu à mes nombreuses questions et m'a assisté dans mes manipulations en laboratoire et mes réparations d'équipement.

À Christian-Charles Martel qui a fait preuve d'une grande disponibilité pour installer l'équipement, effectuer des réparations, fournir des pièces, me former sur les équipements et répondre à mes questions. Ton support depuis le début du projet a grandement contribué à son avancement.

Un merci spécial à Héloise Sauquet, qui m'a accompagné dans ce parcours et qui m'a soutenu dans cette épreuve.

Merci à Catherine Billotte pour son aide avec la DSC et la traçabilité.

J'aimerais remercier Alice Bergeron Parenteau, Antoine Pomerleau, Rose Malenfant Poulin, Mohammed Chakib, Rana El-akhas, Jacob Gareau, Raphael Froment, Qasim Cheema, Ronnie Lindor et Alseyni Sow pour avoir contribué à ce projet.

Aux membres du Jury, merci pour le temps accordé et les commentaires donnés.

RÉSUMÉ

Le transport aérien est responsable de 2% des émissions globales de CO_2. Pour diminuer leur impact environnemental et les coûts d'opération, les fabricants d'avions se penchent de plus en plus sur l'utilisation de matériaux composites. Ces matériaux hautes performances permettent de réduire considérablement la masse des appareils avec leurs propriétés spécifiques élevés et la possibilité d'optimiser la performance mécanique du matériau selon la direction du chargement. La réduction de poids permet de limiter la consommation de carburant de l'appareil et ainsi diminuer les émanations de gaz à effet de serre (GES). Une portion importante des matériaux utilisés dans le marché sont des préimprégnés, évitant aux fabricants la phase d'imprégnation en la réalisant dans un environnement hautement contrôlé pour améliorer la qualité du matériau. Ce type de matériau est le produit d'une fibre et d'une résine d'origine pétrochimique. En plus d'utiliser une source limitée de ressources nécessitant énormément d'énergie pour l'extraction, la fabrication de ces matériaux à un impact environnemental important. Par exemple, la fibre de carbone nécessite jusqu'à 286 MJ/kg pour sa fabrication. La fin de vie de ces matériaux n'est pas plus glorieuse alors qu'ils sont enfouis ou incinérés, produisant des émissions importantes de GES. Le développement de nouveaux composites de sources écologiques permettrait de diminuer l'impact de la fabrication ainsi que de la fin de vie des pièces hautes performances comme celles des avions, éoliennes, trains et même les voitures.

À l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), un renfort de fibre de lin unidirectionnel a été développé récemment. Inspiré des méthodes de fabrication des pâtes et papier, il a le potentiel d'être 50% moins polluant que la fibre de verre avec des propriétés spécifiques similaires. À l'Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), un polyol a été formulé en époxifiant de l'huile de soya. Sa source écologique permet de réduire son impact environnemental lorsque comparé aux polyols de source pétrolière. L'ITBA a utilisé ce polyol pour créer un polyuréthane rigide (PUR) ayant des propriétés mécaniques intéressantes. Ces matériaux écosourcés n'ont, pour l'instant, jamais été utilisés avec un autre matériel écologique.

Ce mémoire présente la formulation d'un nouveau polyuréthane (PU) à base d'huile de soya et le développement d'un préimpregné avec des fibres de lin unidirectionnelles. Tout d'abord, le nouveau PU permet d'obtenir une résine dont le temps de gel peut être ralenti significativement au congélateur tout en obtenant un module d'élasticité 8% supérieur à une formulation de résine polyuréthane à base de soya de la littérature. Le modèle rhéocinétique de la résine a été modélisé a partir des données de calorimétrie à balayage différentiel et de rhéologie à

plaques parallèles. Une étude de la compaction du renfort de lin a aussi été réalisée pour développer une méthode de fabrication des préimprégnés. Les préimprégnés fabriqués dans un moulin à trois rouleaux ont été pré-polymérisés et placés au congélateur. Ils ont ensuite servi à la fabrication de plaques de composites. Une évaluation de la microstructure au microscope optique et à la microscopie électronique à balayage a permis d'évaluer que la méthode de fabrication est adéquate malgré la présence de défauts entre la fibre et la matrice. Avec une résistance à la traction et à la flexion de 170 MPa et 231 MPa respectivement et un module de tension et de flexion de 7.4 GPa et 17.8 GPa, le matériau se compare aux matériaux de la littérature utilisant le lin. La résistance interlaminaire mesurée par test de 25.3 MPa montre que la consolidation des plis de préimprégnés permet d'obtenir un bon laminé.

Malgré une adhérence entre la fibre et la matrice nécessitant des améliorations futures, le matériau a atteint des propriétés mécaniques qui le démontrent prometteur pour une utilisation structurelle. Ce travail ouvre la voie vers la diminution de l'impact environnemental des matériaux préimprégnés utilisé par l'industrie.

ABSTRACT

The aviation industry is responsible of 2% of global CO_2 emissions. To reduce this proportion as well as their operation costs, aircraft manufacturers are increasingly using composite materials. These high-performance materials allow to reduce the aircraft mass due to higher specific properties and the possibility to optimize anisotropic properties of a part. An important proportion of the materials used for aircraft manufacturing are prepregs materials, meaning the fiber is already impregnated with the polymer matrix. This allow the material to be impregnated in a controlled environment and to improve the material properties. Most commercial ready prepregs are made of petrochemical fibers and resins. These resources are limited and require a lot of energy to be extracted and transformed. For example, 286 MJ/kg are needed to manufacture carbon fiber. End of life is also an issue as most materials are burned or buried, the worst environmental case scenarios. Developing novel composites from natural and ecological sources would allow us to reduce the greenhouse gas emissions of aviation during the manufacturing, usage, and end of life phases. The current chalenge with eco-friendly materials is to obtain similar specific mechanical properties as traditional materials.

At the Université du Québec at Trois-Rivières (UQTR), a unidirectional flax fiber reinforcement was developed. Short flax is bound to unidirectional flax strings using techniques inspired by paper making processes. Compared to fiberglass, this reinforcement has similar specific properties while producing 50% less emission during manufacturing. At the Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), a polyol made from epoxidized soybean oil was created. From ecological sources, it has a lower environmental impact than petrochemical polyol. With this polyol, they formulated a polyurethane (PU) that achieved a flexural modulus of 2.14 GPa and a flexural strength of 99.4 MPa. Those two materials have not been used with another ecological counterpart to this day.

This project aims to develop a novel PU formulation to be used in the manufacturing of prepreg materials with a unidirectional flax reinforcement. This new resin system can be manufactured, stored and consolidated like a conventional epoxy prepreg. It has a storage modulus 8% higher than previous soybean polyurethane formulation, enough for manufacturing rigid composite parts. Chemokinetic modeling was fit based on differential scanning calorimetry and parallel plates rheology. Compaction of the reinforcement was studied to understand it's behavior during prepreg manufacturing and consolidation. Prepregs were impregnated in a three rolls mill before being stored in a freezer. Vacuum assisted prepreg

consolidation was performed in a heated press to manufacture composite laminates. Optical and electron beam microscopes were used to understand the microstructure of the composite plates. While it showed good impregnation, interphase properties between fibers and the matrix showed defects. With tensile and flexural max strength of respectively 170 MPa and 231 MPa and modulus of 7.34 MPa and 17.8 MPa, the material compares to flax based composite materials of the literature. Short-beam strength obtained from testing of 25.3 MPa proves consolidation between plies is optimized.

Despite adherence issues between flax and the polyurethane matrix, the novel material achieved promising mechanical properties as well as manufacturing capabilities. This work opens the way to further improvement of the ecological impact of aviation prepregs.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iii

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ v

ABSTRACT vii

TABLE DES MATIÈRES ix

LISTE DES TABLEAUX xii

LISTE DES FIGURES xiii

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xv

LISTE DES ANNEXES xviii

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1
1.1 Contexte du projet et problématique 1
1.2 Objectifs de recherche 3
1.3 Méthodologie 4
1.4 Plan du mémoire 5

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE / LITERATURE REVIEW 6
2.1 Les matériaux composites 7
2.1.1 Polymérisation d'une matrice thermodurcissable 7
2.1.2 Préimprégnés 9
2.2 Renfort de lin 10
2.2.1 Fibre de lin 10
2.2.2 Mise en forme du renfort de lin 13
2.3 Matrice polyuréthane éco-sourcée 14
2.4 Méthodes de caractérisation des renforts et résines 16
2.4.1 Phénomène de compaction 16
2.4.2 Calorimétrie différentielle 18
2.4.3 Rhéologie 21

2.4.4 DMA 24
2.5 Mise en forme des préimprégnés 25
2.6 Caractérisation des composites 26
2.6.1 Densité et contenu du composite 26
2.6.2 Traction 27
2.6.3 Flexion 28
2.6.4 Résistance interlaminaire 29

CHAPITRE 3 DÉVELOPPEMENT ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX 31
3.1 Développement de la résine 31
3.1.1 Matériaux 31
3.1.2 Méthodologie de mélange et d'analyse 32
3.1.3 Analyse des observations 35
3.2 Caractérisation de la résine polyuréthane biosourcée 36
3.2.1 Calorimétrie différentielle 36
3.2.2 Rhéologie 40
3.2.3 DMA 42
3.3 Caractérisation du renfort de fibre de lin 44
3.3.1 Beta-stage 47
3.3.2 Séchage du renfort de lin 48
3.3.3 Test de « Pull-out » 49
3.3.4 Conclusion 50

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : DEVELOPMENT OF A NOVEL FLAX SOY-BASED POLYURETHANE PREPREG COMPOSITE 52
4.1 Mise en contexte de l'article 52
4.2 Abstract 53
4.3 Introduction 54
4.4 Materials and methods 56
4.4.1 Materials 56
4.4.2 Manufacturing method 58
4.4.3 Mechanical testing and material observation 61
4.5 Results and discussion 62
4.5.1 Microstructure of the composite 62
4.5.2 Quasi-Static Mechanical Tests 63
4.6 Conclusion 69

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 71
5.1 Synthèse des travaux 71
5.2 Espace à l'amélioration de la solution proposée 72
5.2.1 Amélioration de la formulation de résine 72
5.2.2 Amélioration du procédé de mise en forme 73
5.2.3 Amélioration des tests réalisés 73
5.2.4 Amélioration du composite biosourcé 74
5.3 Améliorations futures 74

RÉFÉRENCES 75

ANNEXES 87

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Propriétés mécaniques de fibres naturelles typiques ainsi que la fibre de verre et de carbone.	12
Tableau 2.2	Comparaison des propriétés spécifiques du lin et de la fibre de verre.	12
Tableau 2.3	Propriétés du renfort de lin en traction lors de l'utilisation d'une matrice epoxy	14
Tableau 2.4	Propriétés d'une résine polyuréthane à base d'huile de soya de l'ITBA	16
Tableau 3.1	Plan d'expérimentation	34
Tableau 3.2	Proportion massique des composantes du Bio-PU	36
Tableau 3.3	Paramètres du modèle cinétique de J.L. Bailleul pour la matrice Bio-PU	38
Tableau 3.4	Paramètres du modèle Castro et Macosko de la matrice PU	40
Tableau 3.5	Paramètres du modèle de compaction de Gutowski pour le renfort de fibre de lin	46
Table 4.1	Mechanical properties of the biobased composite of this work	68
Table 4.2	Comparison of mechanical properties obtained in this work and from literature.	69

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Application des composites dans les structures de l'aviation civile et militaire	2
Figure 2.1	Constituants d'un matériau composite	7
Figure 2.2	Polymérisation d'une matrice thermodurcissable	8
Figure 2.3	Diagramme TTT d'un polymère lors de la polymérisation	9
Figure 2.4	Exemple d'utilisation de préimprégnés par un robot de placement automatique de tape	10
Figure 2.5	Structure du lin à l'échelle macroscopique et microscopique	11
Figure 2.6	Renfort de lin produit à l'UQTR, a) côté UD b) côté mat.	14
Figure 2.7	Synthèse du polyuréthane	15
Figure 2.8	Effet de la compaction sur le taux volumique de fibre	17
Figure 2.9	Exemple de courbes de compaction de renforts	18
Figure 2.10	Fonctionnement d'une DSC	19
Figure 2.11	Courbe du flux de chaleur selon la température et le temps d'une DSC	20
Figure 2.12	Courbe de la viscosité et du degré de polymérisation lors d'un cycle de cuisson	22
Figure 2.13	Configuration plaque parallèle d'un rhéomètre	23
Figure 2.14	Courbes du module de stockage et de perte du composite sous un chargement dynamique	24
Figure 2.15	Schéma de la mise en forme d'un préimprégné	25
Figure 2.16	Montage ASTM D792 pour la mesure de la densité	26
Figure 2.17	Montage ASTM D3039 pour les essais de traction	28
Figure 2.18	Montage ASTM D790 pour les essais de flexion	29
Figure 2.19	Montage ASTM D2344 pour les essais de « SBS »	30
Figure 3.1	Mélangeur à haute émulsion	33
Figure 3.2	Moule pour échantillon de DMA	33
Figure 3.3	Flux de chaleur non réversible du Bio-PU selon le taux de température	37
Figure 3.4	Degré de polymérisation du Bio-PU selon le temps à différentes rampes de température	38
Figure 3.5	Vitesse de réaction du Bio-PU selon la rampe de température	39
Figure 3.6	Vitesse de réaction du Bio-PU selon le degré de polymérisation	39
Figure 3.7	Viscosité du Bio-PU selon son degré de polymérisation	41
Figure 3.8	Viscosité du Bio-PU selon la température et le degré de polymérisation	41

Figure 3.9	Configuration porte à faux double de la DMA utilisée	42
Figure 3.10	DMA des différentes formulations de Bio-PU de la section 3.3.1	43
Figure 3.11	DMA du Bio-PU avant la post-cuisson, premier et second scan	44
Figure 3.12	Montage du test de compaction du renfort de lin lubrifié avec le polyol à base de soya	45
Figure 3.13	Modèle de compaction de Gutowski pour la compaction de 6 plies de renfort de lin unidirectionnel	46
Figure 3.14	Effet d'imbrication des fibres lors de la compaction cyclique de 6 plies de renfort de lin	47
Figure 3.15	Zone de processabilité du préimprégné selon des essais expérimentaux à 60°C	48
Figure 3.16	Fraction massique du renfort de lin lors d'un cycle de séchage à 100°C suivi d'une réhumidification à 22% d'humidité relative.	49
Figure 3.17	Montage de fiber pull-out pour tester la résistance au cisaillement de l'interface fibre/matrice	50
Figure 4.1	Lifecycle of flax fibers and biosourced polyurethane composite studied in this work	56
Figure 4.2	a) Cure kinetic of the novel polyurethane matrix and b) its rheology behavior	58
Figure 4.3	Manufacturing setup of the UD/mat flax fibers studied in this work	58
Figure 4.4	Processing of the bio-sourced composite material developed in this paper	59
Figure 4.5	Compaction tests of the flax fibers studied in this research	60
Figure 4.6	Temperature and pressure data of the curing cycle used for laminate consolidation. Second chart shows the resulting degree of cure and viscosity	61
Figure 4.7	a) Optical microscopy of the green composite laminate showing UD flax fibers and flax mat, and b) zoomed microscopy of flax fiber bundles	64
Figure 4.8	SEM images of flax/PU samples a) X50 zoom, b) detail A from (a) and c) detail B from (b)	65
Figure 4.9	Tensile tested coupons of flax/PU composites	66
Figure 4.10	Flexural test coupons of flax/PU composites	67
Figure 4.11	Short beam shear coupons of flax/PU composites	68
Figure B.1	Résultats des essais de tractions	92
Figure B.2	Résultats des essais de flexion	93
Figure B.3	Résultats des essais de cisaillement interlaminaire	94

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Sigles

T_g	Température de transition vitreuse
σ_{11}	Contrainte ultime dans la direction de la fibre
σ_{22}	Contrainte ultime dans la direction transverse
E_{11}^1	Module de Young initial dans la direction de la fibre
E_{11}^2	Second Module de Young dans la direction de la fibre
E_{22}	Module de Young dans la direction transverse
ϵ_{11}	Déformation ultime dans la direction de la fibre
ϵ_{22}	Contrainte ultime dans la direction transverse
σ_{tot}	Contrainte totale
σ_{fibre}	Contrainte appliquée uniquement au renfort fibreux
$P_{matrice}$	Pression de la résine
$V_{matrice}$	Volume de résine dans le composite
V_{fibre}	Volume de fibre dans le composite
V_f	Taux volumique de fibre dans le composite
C_p	Capacité calorifique à pression constante
$d\alpha/dt$	Vitesse de polymérisation
T	Température
α	Taux de polymérisation
K	Constante d'Arrhenius
E	Énergie d'activation moléculaire
R	Constante de gaz
n	Ordre de la réaction
m	Ordre de la réaction
$G(\alpha)$	Fonction polynomiale dépendante du taux de polymérisation
μ_0	Viscosité initiale
$tan(\delta)$	Tangente du ratio du module de stockage sur le module de perte
nb	Nombre de plis d'un stratifié
A	Grammage du renfort fibreux
ρ	Densité
tk	Épaisseur final du laminé
T_{ref}	Température de référence

a	Ordre de réaction
b	Ordre de réaction
α_g	Taux de polymérisation au point de gel
E'	Module de stockage
A_s	Constante du modèle de Gutowski
V_0	Taux volumique de fibre au début de la compression
V_a	Taux volumique de fibre maximum
σ_c	Contrainte appliquée à une préforme de composite
σ_t	Contrainte ultime en tension
E_t	Module de Young en tension
ϵ_t	Déformation ultime en tension
σ_f	Contrainte ultime en flexion
E_f	Module de Young en flexion
ϵ_f	Déformation ultime en flexion

Abbréviations

UQTR	Université du Québec à Trois-Rivières
ITBA	Instituto Tecnológico de Buenos Aires
Bio-Prepreg	Préimprégné biosourcé
Bio-PU	Nouveau polyuréthane biosourcé
PUR	Polyuréthane rigide
TTT	Temps-Température-Transformation
UD	Unidirectionnel
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
ASTM	American Society for Testing and Materials
SBS	Short-Beam Strength
DBTDL	Dibutyltin dilaurate
DMDD	3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethane
K54	Ancamine K54
EMI	2-Ethyl-4-methylimidazole
CAR	Carbopol 940
RPM	Révolution par minute
TRM	Three Roll Mill [Moulin à trois rouleaux]
HR	Humidité relative
MEB	Microscope électronique à balayage

SEM	Scanning Electron Microscope
ILSS	Interlaminar shear strength
PCR	Partie pour cent de résine

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Fabrication du renfort de lin 87
Annexe B Courbes des essais mécaniques 92

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte du projet et problématique

Le transport aérien est responsable d'environ 2% des émissions de CO2 par année [1]. Pour contrer cette tendance à la hausse [2], les entreprises misent sur la réduction de la masse de l'avion, permettant de réduire la consommation d'essence. En plus de causer une baisse importante des émissions, la réduction de la consommation permet aussi de réduire les coûts d'opérations qui sont causé à environ 17.7% par l'essence [3]. Cet incitatif s'ajoute à l'annexe 16 de la Convention relative à l'aviation civile internationale obligeant les exploitants à compenser leurs émissions de CO_2 [4].

Avec une augmentation importante du trafic aérien, les fabricants d'aéronefs doivent redoubler les efforts pour réduire la masse et l'impact environnemental de leur exploitation. Pour arriver à leur objectif, l'industrie se tourne vers de nouveaux matériaux plus légers tels que les polymères renforcés de fibres de carbone. Comme le montre la Figure 1.1, les composites représentent une proportion de plus en plus importante de la masse des nouveaux appareils. Ceci s'explique par le fait que les composites ont des propriétés spécifiques plus élevées que les matériaux métalliques traditionnellement utilisés, c'est-à-dire qu'ils offrent plus de résistance et de rigidité pour la même masse. On remarque que les composites semblent atteindre un plateau. Ceci est due à la difficulté de certifier les assemblages de composites. En plus de cette réduction de masse, les matériaux composites permettent de mieux résister en fatigue aux vibrations que les avions subissent ainsi qu'ils permettent de produire les grandes structures aux formes complexes des avions [5].

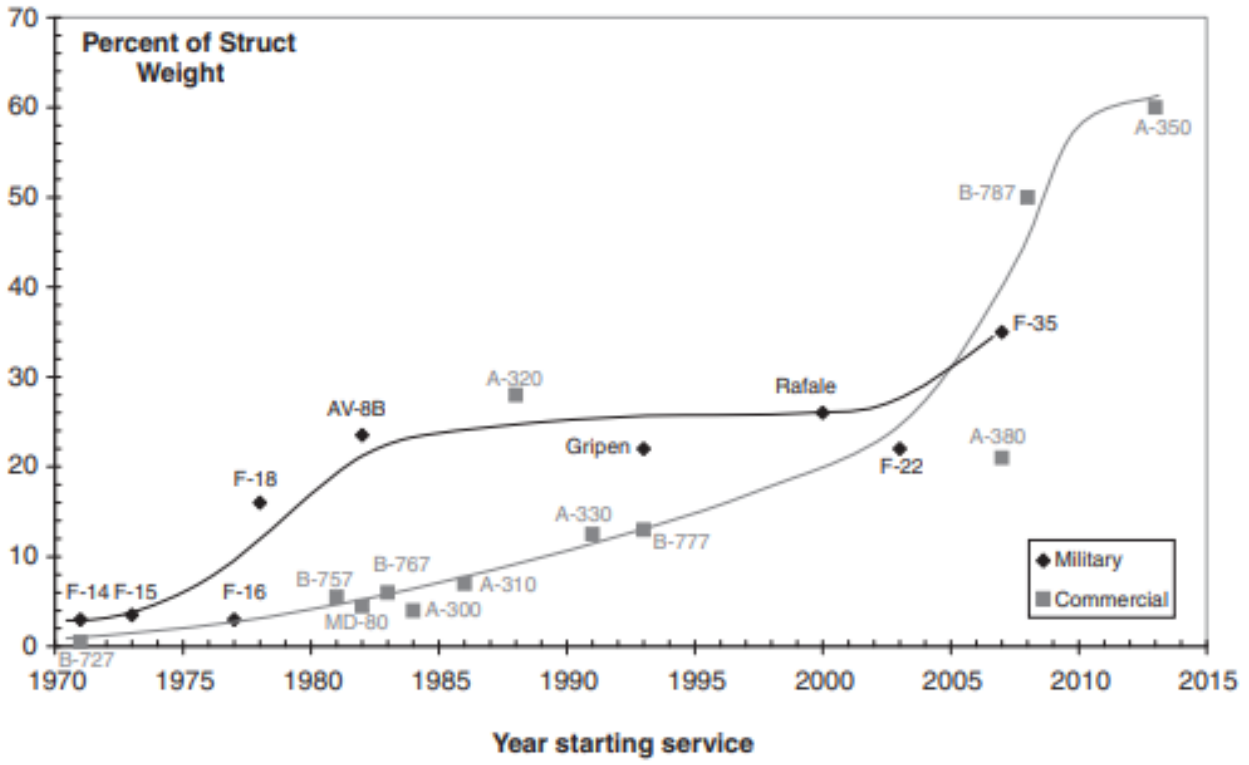


FIGURE 1.1 Application des composites dans les structures de l'aviation civile et militaire [6]

Cependant, les matériaux composites les plus utilisés tels que les polymères renforcés de fibres de carbone et de fibre de verre ne sont pas les plus écologiques. La fabrication de la fibre de carbone nécessite jusqu'à 286 MJ d'énergie pour un kilogramme de matière, comparé à 257 pour l'aluminium et 210 pour l'acier [7]. Toutefois, considérant les propriétés spécifiques de ces matériaux (i.e. résistance à la traction par kg de matière), la fibre de carbone est 10 fois plus performante que les métaux et ainsi la consommation d'énergie pour la produire est plus modeste que les métaux traditionnels. À ceci s'ajoute l'énergie nécessaire pour la mise en forme qui peut aller jusqu'à 22 MJ/kg pour une fabrication en autoclave et jusqu'à 10 MJ/kg pour une pièce fabriquée par infusion sous-vide [8]. Il faut noter que l'aviation s'intéressera aux propriétés mécaniques spécifiques de ces matériaux et qu'il faudra considérer l'énergie pour obtenir une certaine résistance mécanique par kilogramme. De plus la fin de vie la plus appropriée pour ce type de matériau est l'enfouissement ou l'incinération [8]. Malgré l'énergie retrouvée par la pyrolyse des composites, les émissions produites font que l'enfouissement devient la solution la plus écologique [9]. L'usage de l'avion est tout de même responsable de 60 à 84% des émissions lors de la vie de l'avion, rendant la réduction de la masse un avantage aux composites. Le développement de composites écoresponsables est un avenu permettant

de maintenir la réduction de la masse tout en améliorant les émissions de la fabrication à la fin de vie du matériau.

Pour pallier à ces défis écologiques, un matériau composite de source végétale tel qu'une matrice polyuréthane à base d'huile de soya (Bio-PU) renforcé de fibre de lin unidirectionnelle pourrait apporter un impact environnemental d'envergure. Avec 70% de matière végétale, ce nouveau composite bénéficie de la recapture de carbone des plantes pour réduire son impact environnemental. Une étude estime que l'impact environnemental des fibres naturelles serait 50% moins que la fibre de verre [10]. La fibre de lin, plus précisément, offrirait une réduction des émissions de GES de 20% lorsque comparé avec la fibre de verre avec une même matrice [11]. Selon d'autres études [12–14], l'utilisation de la fibre de lin permettrait aussi de réduire les émissions de GES de l'aérospatial relié à la fabrication, l'utilisation et la fin de vie des appareils. L'utilisation d'une résine biosourcée pourrait réduire de 22% l'impact environnemental lorsque comparé aux alternatives pétrochimiques [15].

1.2 Objectifs de recherche

Ce projet de recherche se cadre dans un partenariat de collaboration avec l'Université du Québec à Trois Rivières (UQTR) et l'Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), dont chaque institution a su développer une expertise complémentaire qui a été mise en valeur dans cette recherche. Un renfort de fibre de lin a été développé par l'UQTR, et un polyol à base de soya par l'ITBA.

Ce mémoire a pour objectif principal de développer un préimpregné biosourcé (Bio-Prepreg) avec des propriétés mécaniques comparables aux composites en fibre de verre. À la connaissance de l'auteur, il n'existe pas dans le domaine scientifique d'autres matériaux pré-imprégnés bio-sourcés similaire à celui développé dans ce projet. Ceci démontre le caractère unique et original des travaux de recherche portés dans ce mémoire.

Pour aboutir à cet objectif global, le travail de recherche réalisé se sépare en quatre sous-objectifs (SO) spécifiques comme suit :

- SO-1 : Développer et caractériser la résine polyuréthane biosourcée (Bio-PU) à base du biopolyol de l'ITBA formulée spécifiquement pour la fabrication de pré-imprégnés.
- SO-2 : Étudier le renfort de lin unidirectionnel (UD) de l'UQTR et identifier son comportement pour la fabrication de prepregs.
- SO-3 : Développer une méthodologie permettant la mise en forme d'un Bio-Prepreg combinant les matériaux étudiés dans SO-1 et SO-2. .
- SO-4 : Fabriquer et caractériser le nouveau matériau biocomposite et le comparer avec

des matériaux existants.

1.3 Méthodologie

Pour réaliser les objectifs présentés précédemment, la méthodologie suivante a été mise en place. Tout d'abord, pour réaliser le SO-1, il est nécessaire d'acquérir les compétences en composites et plus spécifiquement dans la chimie des polyuréthanes. La formation à travers des cours spécialisés dans le domaine ainsi que des discussions avec les chercheurs ayant cette expertise a été le bastion central pour l'acquisition des compétences. Il est ensuite nécessaire de faire une étude sur la formulation de la résine polyuréthane à partir du biopolyol de l'ITBA pour mieux comprendre son comportement. Un plan d'expériences devra être réalisée pour amorcer une bonne compréhension des composantes de la formulation et de son adaptation pour répondre aux requis du procédé de pré-imprégnation et pour obtenir des propriétés mécaniques comparables aux résines commerciales. Pour ce faire, une analyse de sensibilité a été réalisée sur les proportions des différentes composantes de la formulation pour évaluer leur effet sur la formulation du Bio-PU. Une rigidité élevée, un temps de gel élevé, une absence de séparation de phase et une absence de vide sont parmi les requis de ce plan d'expérience. Les proportions initiales sont basées sur une formulation originale de l'ITBA, qui n'était pas adéquate pour ces expérimentations dues à un temps de gel trop court. Le Bio-PU sélectionné a ensuite été soumis à des méthodes de caractérisation permettant de comprendre l'évolution de sa polymérisation et de sa viscosité pour une utilisation en pré-imprégné. Pour ce faire, la calorimétrie différentielle, l'étude de la rhéologie et l'analyse mécanique dynamique ont été utilisées. Cette étape est nécessaire pour trouver les paramètres de mise en forme permettant d'obtenir un Bio-Prepreg performant.

Le SO-2 requiert de comprendre comment le renfort de lin se comporte durant un procédé de fabrication de préimprégnés. pour étudier le renfort, un plan d'expériences a été mis en place en soumettant des plies de fibre de lin unidirectionnel à divers cycles et vitesses de compression. Ceci a permis de détecter les limites de fraction volumique de fibre possible avec le matériau et d'évaluer les taux de compression nécessaires lors de l'imprégnation ainsi que la consolidation du Bio-Prepreg. Puisque le taux d'humidité est un facteur important lors de la fabrication de ce préimprégné due à l'hydrophobie de la résine, le renfort à aussi été étudié avec des cycles de séchages pour comprendre la capacité du renfort à perdre ou gagner en humidité.

Pour le SO-3 qui porte sur la mise en forme du Bio-Prepreg, les équipements nécessaire à la fabrication ont été sélectionnés en fonction des parametres de fabrication identifiés dans SO-1 et SO-2. Les équipements ont été achétés, installés et mis en opération pour la réalisation de

ce sous-objectif. Un plan d'expérimentation basé sur les données de caractérisation du SO-1 et SO-2 a permis de déterminer les paramètres de mise en forme du Bio-Prepreg. Des fabrications de prépregs ont suivi avec quelques variations de la formulation de la résine. Les laminés ont ensuite été moulés sous presse et soumis à des tests mécaniques et à de l'observation sous microscope pour réaliser le SO-4. Avec un microscope optique et à balayage électronique, la microstructure a été évaluée. Les propriétés mécaniques en tension, flexion et cisaillement ont été évaluées et comparées avec la littérature.

1.4 Plan du mémoire

Le présent mémoire est divisé en cinq chapitres tels que listés ci-dessous :

- CHAPITRE 1 : Introduction Le chapitre présente la raison d'être et les objectifs du mémoire motivé par la nécessité de réduire l'impact environnemental de l'aéronautique.
- CHAPITRE 2 : Revue de littérature Une revue de la littérature de l'utilisation du lin ainsi que de l'huile de soya comme matériaux est présentée. Les méthodes de caractérisations des matériaux sont présentées ainsi que les modèles utilisés.
- CHAPITRE 3 : Développement et caractérisation d'une résine polyuréthane biosourcée ainsi que caractérisation du renfort de lin permettant la fabrication de préimprégnés. Le plan d'expérimentation permettant de développer la résine est présenté. La méthodologie et les résultats de caractérisation réalisés pour développer le procédé de mise en forme sont aussi expliqués.
- CHAPITRE 4 : Article : Development of a novel flax soy-based polyurethane prepreg composite. Présentation de l'article décrivant le procédé de mise en forme des plaques composites ainsi que des préimprégnés. Une présentation de la microstructure et des résultats mécaniques obtenus permet de dresser un portrait du nouveau matériau et de sa place dans l'industrie.
- CHAPITRE 5 : Conclusion et recommandations Le projet est discuté afin de conclure sur les limitations et la poursuite que ce mémoire propose.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE / LITERATURE REVIEW

Cette revue de littérature est constituée de cinq sections. La première section décrit ce qui constitue un matériau composite, et décrit le phénomène de la polymérisation dans une matrice polymère thermodurcissable. La deuxième se concentre sur l'évolution de la présence des fibres naturelles dans les composites. Plus particulièrement, l'historique de la fibre de lin et la création du renfort utilisé dans ce travail sont détaillés. Cette section permet de mettre en lumière les forces et faiblesses que ce type de matériau offre. Dans un troisième temps, une revue concernant les résines polyuréthanes thermodurcissables de source naturelle est présentée. Une attention sera portée au développement du polyol à base d'huile de soya utilisé dans ce travail ainsi que la première génération de résine formée par ce dernier. La mise en forme d'un composite nécessite une bonne compréhension des deux matériaux présentés. C'est pourquoi la quatrième section développera les méthodes de caractérisations définissant la fibre et la matrice. Le renfort fibreux sera évalué selon sa relation avec l'humidité et selon sa réaction à la suite d'une compression. Ces deux phénomènes sont primordiaux à contrôler pour obtenir un composite de qualité. Pour la résine, son développement nécessite de comprendre comment elle réagit lors de sa mise en forme et quelles propriétés mécaniques elle aura lorsque complètement polymérisé. Pour ce faire, il est important d'évaluer l'effet de la température et du temps sur sa polymérisation puisque cela permettra de faciliter sa mise en forme. Un autre facteur important pour la mise en forme est la viscosité. Plus une résine est visqueuse, plus il sera difficile de l'utiliser pour imprégner un renfort fibreux. Au contraire, une résine de trop faible viscosité aura tendance à vouloir sortir de la fibre lorsque soumise à de la pression, phénomène appelé « bleeding ». Avec une résine complètement polymérisée, il est important de déterminer sa densité ainsi que ses propriétés mécaniques. Pour la densité, elle aura un effet important sur la masse finale du composite et permettra de déterminer si la résine contient du vide, appelé porosité. Pour les propriétés mécaniques, le module de stockage permet de comparer deux mélanges de résine et de valider que ceux-ci sont complètement polymérisés lorsque couplé à une rampe de température. L'avant-dernière section se concentrera sur les méthodes de mise en forme, alors que la dernière portera sur les méthodes de caractérisation des matériaux composites. Plusieurs méthodes permettent d'imprégner un renfort fibreux avec de la résine, mais la fabrication de pré-imprégné sera au centre de ce rapport. Comme le dit le nom, cette méthode permet d'imprégner la fibre avec la résine bien avant la mise en forme de la pièce. La caractérisation mécanique permettra de comprendre comment les deux matériaux performent selon les standards de l'industrie.

2.1 Les matériaux composites

Un matériau composite se caractérise par la présence de deux matériaux ou plus, réunit pour obtenir des propriétés supérieures. Les matériaux les plus communs sont une fibre mélangée avec un polymère qui est soit thermodurcissable ou thermoplastique. Il est possible d'orienter les plis de fibres dans la direction voulue pour obtenir des propriétés optimisées selon la direction d'alignement. Comme le montre la Figure 2.1, le mélange de fibre et de matrice permet de former des plis unidirectionnels. Par la suite, il est possible de superposer ces plis pour former un stratifié. Les matériaux thermodurcissables sont caractérisés par la présence d'un réseau de liaison chimique créant de longues chaînes de polymère leur procurant une grande résistance mécanique et à la température. Dans un composite, le renfort a pour fonction de résister aux chargements alors que la matrice permet de maintenir l'orientation des fibres, de permettre la transmission du chargement entre les fibres et d'offrir une protection face à l'environnement extérieur.

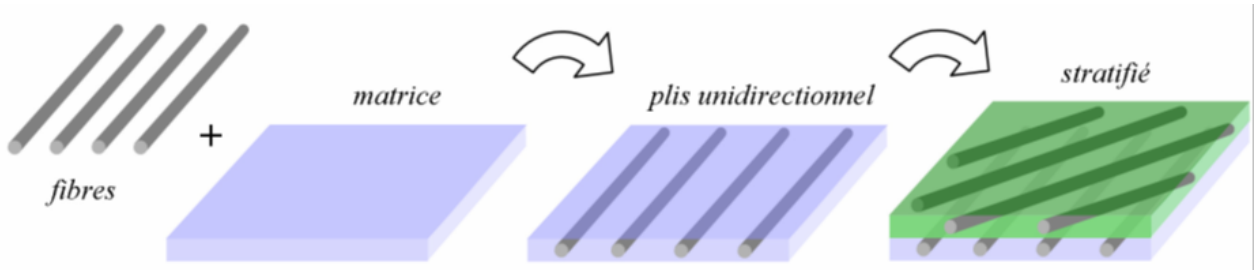


FIGURE 2.1 Constituants d'un matériau composite (adapté de [16])

2.1.1 Polymérisation d'une matrice thermodurcissable

Lors de la mise en forme du composite, la matrice thermodurcissable est sous forme liquide pour ensuite être polymérisée en état solide. Ceci arrive alors que la matrice liquide est formée de monomères, de petites molécules. La Figure 2.2 montre que lors de la polymérisation, ces monomères se regroupent pour former des chaînes de molécules de plus en plus grandes jusqu'à l'obtention d'un réseau polymérisé tridimensionnel solide. Lors de cette transformation chimique, le polymère traversera une phase de gélification et de vitrification. Lors de la gélification, le polymère entre dans un état caoutchouteux limitant le mouvement des molécules. La vitrification, quant à elle, représente le point où la matrice se durcit et ne peut plus être déformée comme un caoutchouc. Le polymère durci englobera alors la fibre pour lui donner plus de rigidité et maintenir son orientation sous les chargements.

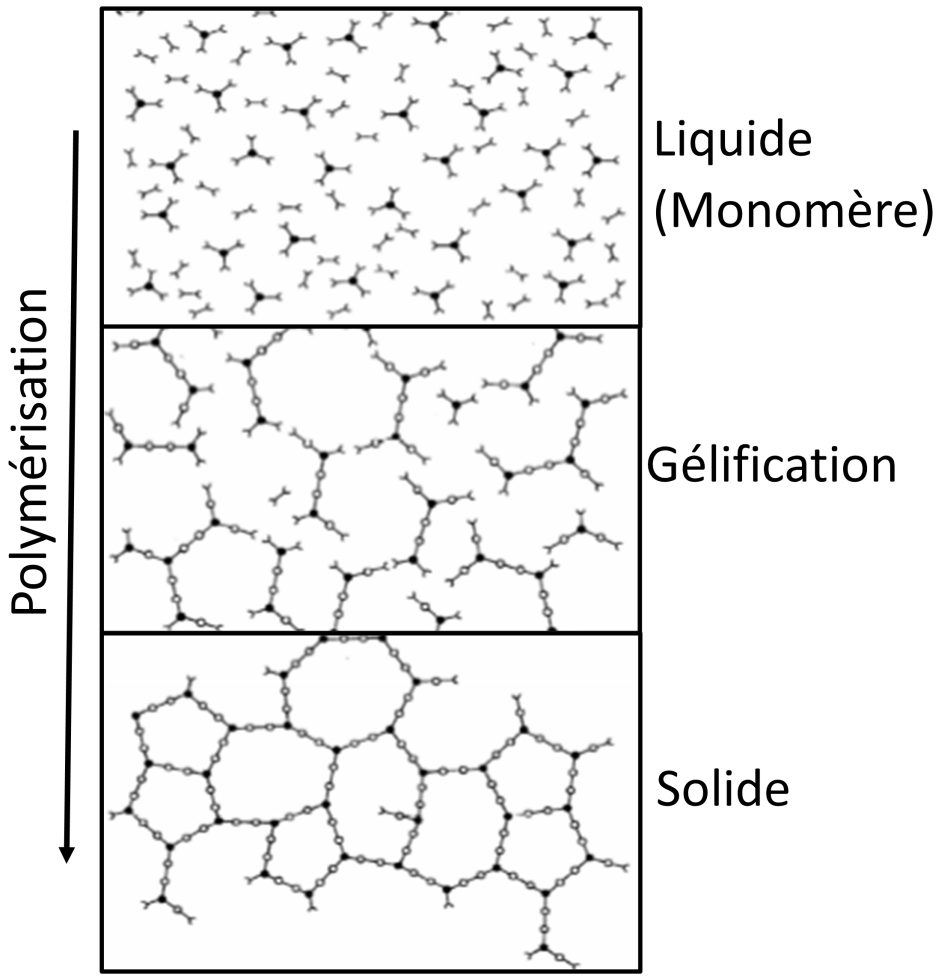


FIGURE 2.2 Polymérisation d'une matrice thermodurcissable (adapté de [17])

Le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) de la Figure 2.3 permet de visualiser les changements de phases de la résine lors de la polymérisation. Les zones de gélification et de vitrification y sont indiquées. La zone de sol vitreux représente la vitrification du polymère alors qu'il n'y a peu ou pas de polymérisation. On peut l'atteindre en plaçant la matrice à très basse température, limitant le mouvement des molécules. La température de transition vitreuse, dite T_g, est la température à laquelle la matrice change à un état vitrifié.

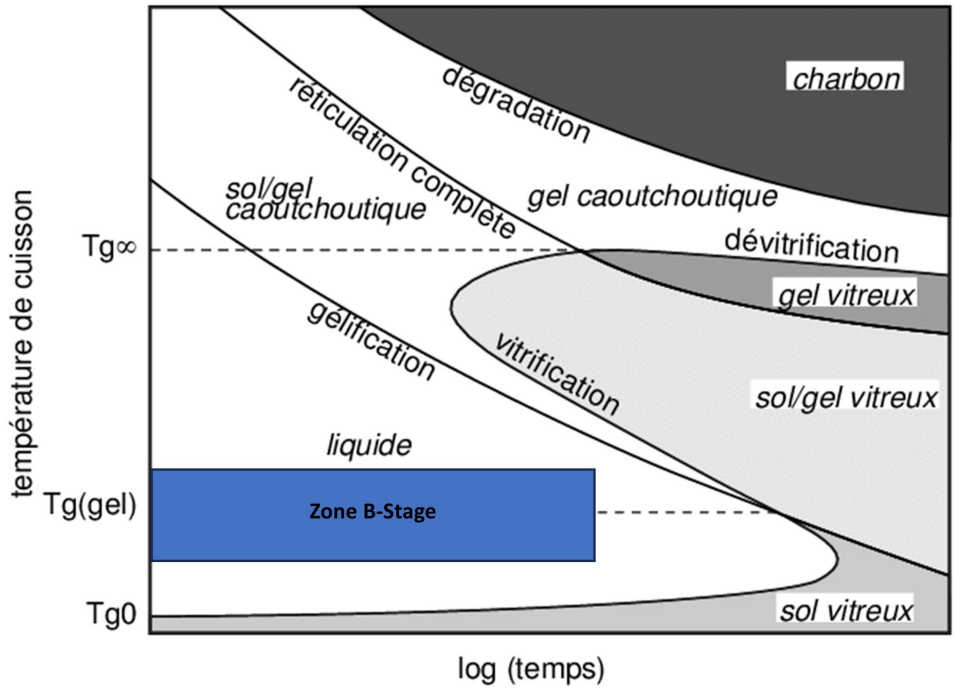


FIGURE 2.3 Diagramme TTT d'un polymère lors de la polymérisation (adapté de [18])

2.1.2 Préimprégnés

Les matériaux préimprégnés sont très en vue dans l'industrie de l'aérospatial. Comme l'indique le nom, ces matériaux sont composés d'un renfort et de sa matrice dans une phase permettant la manipulation. La phase de la matrice est dite «Beta-Stage» et est représentée dans la Figure 2.3. Dans cette phase, la résine est presque gélifiée et est reconnaissable par sa maniabilité et son adhérence. Malgré que la vitesse de polymérisation soit faible, le préimprégné à tout de même une date d'expiration caractérisée par la perte d'adhérence de la matrice. Il est possible de placer le pré-imprégné au congélateur où il sera vitrifié et sa durée de vie sera plus longue. Typiquement, le fabricant du matériau le congèle après avoir imprégné le renfort de la résine. Pour l'utilisation, le matériau sera placé à température ambiante jusqu'à ce que la vitrification soit terminée. Le matériau peut ensuite être découpé et former une pièce en stratifié. La pièce sera ensuite cuite permettant à la matrice de polymériser. La Figure 2.4 montre une application de préimprégné. Une machine de placement automatique de ruban peut déposer des bandes de préimprégné dans l'orientation voulue. La pièce sera ensuite placée dans un autoclave pour obtenir une pièce haute performance.



FIGURE 2.4 Exemple d'utilisation de préimprégnés par un robot de placement automatique de tape [19]

2.2 Renfort de lin

2.2.1 Fibre de lin

Plusieurs fibres naturelles sont utilisées pour la fabrication de composites tels que la fibre de lin, de chanvre et de jute [20]. Ces fibres sont dites naturelles car elles sont issues d'origine vivante. Leur avantage écologique vient du fait que peu d'énergie est nécessaire à leur fabrication et qu'ils sont souvent des résidus de la production des grains pour l'industrie alimentaire. Au Canada, c'est 600000 acres de cultures qui sont dédiés au lin [21]. La paille de lin est un rebus de la culture de ses grains. Lorsqu'il y a un surplus, la paille est souvent brulée [22] ou utilisée comme matelas pour les animaux. Au Québec, une initiative tente maintenant de récolter cette fibre poussant bien dans le climat adjacent au fleuve Saint-Laurent pour en trouvé des applications industrielles [23].

Le lin est une plante pouvant obtenir une longueur de 0.5 à 1.25 m et un diamètre de tige de 16 à 32 mm [24]. Comme le montre la Figure 2.5, la tige de lin est composée de l'intérieur vers l'extérieur du lumen, du xylène, les faisceaux et l'écorce. Le lumen est considéré principalement comme le vide au centre de la tige alors que le xylène sert de conduite pour

la sève. Les faisceaux sont des regroupements de 10 à 40 fibres. Chaque fibre est une cellule de 6 à 10 centimètres avec un diamètre de 7 à 40 μm [25].

La fibre extraite de la tige de lin, composée à 70% de cellulose, a un module de Young de 17.8 GPa et une résistance en traction de 138 MPa.

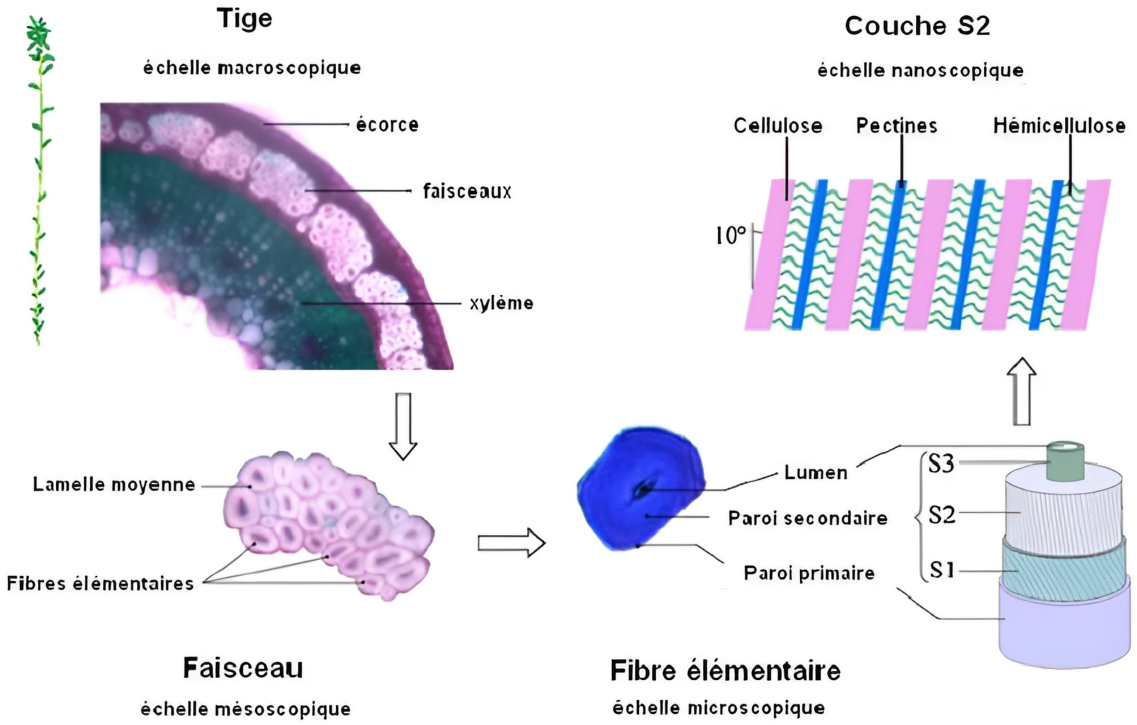


FIGURE 2.5 Structure du lin à l'échelle macroscopique et microscopique [26]

La fibre de lin a des propriétés mécaniques spécifiques pouvant rivaliser celles de la fibre de verre. En effet, le tableau 2.1 montre les propriétés de différentes fibres naturelles en comparaison avec les fibres synthétiques.

Tableau 2.1 Propriétés mécaniques de fibres naturelles typiques ainsi que la fibre de verre et de carbone. [27]

Type of fiber	**Density** (g/cm^3)	**Tensile strength** (MPa)	**Elastic modulus** (GPa)
Kenaf	0.6-1.5	223-1191	11-60
Sisal	1.3-1.5	400-700	9-55
Flax	1.3-1.6	340-1600	8.5-40
Hemp	1.1-1.6	285-1735	14.4-70
Jute	1.3-1.5	385-850	25-81
E-Glass	2.5-2.55	2000-3500	70-73
S-glass	2.5	4570	86
Carbon	1.4-1.78	3400-4800	230-425

Si l'on regarde les propriétés spécifiques du lin au tableau 2.2, c'est-à-dire la résistance et la rigidité divisées par la densité, on remarque que le lin a le potentiel de remplacer le verre dans certaines conditions. La fibre de Safilin [28] est une fibre qui est spécialement sélectionnée par ses meilleures propriétés mécaniques. En plus de cultiver la fibre de meilleure qualité, Safilin tresse des fils avec un torque mesuré pour augmenter la force et la rigidité. Le lin a ainsi un module spécifique plus élevé que le verre de qualité moyen (E-glass) et le verre de haute qualité (S-glass).

Tableau 2.2 Comparaison des propriétés spécifiques du lin et de la fibre de verre.

Type de fibre	**Densité moyenne** (g/cm^3)	**Contrainte ultime en traction** (MPa)	**Module de Young** (GPa)	**Contrainte spécifique** $(MPa * cm^3/g)$	**Module spécifique** $(GPa * cm^3/g)$
Lin	1.45	340-1600	8.5-40	234-1103	6-28
Lin (Safilin) [28]	1.45	800-1500	55-75	552-1034	38-52
Fibre de verre (E-Glass)	2.53	2000-3500	70-73	791-1383	28-29
Fibre de verre (S-Glass)	2.5	4570	86	1828	34

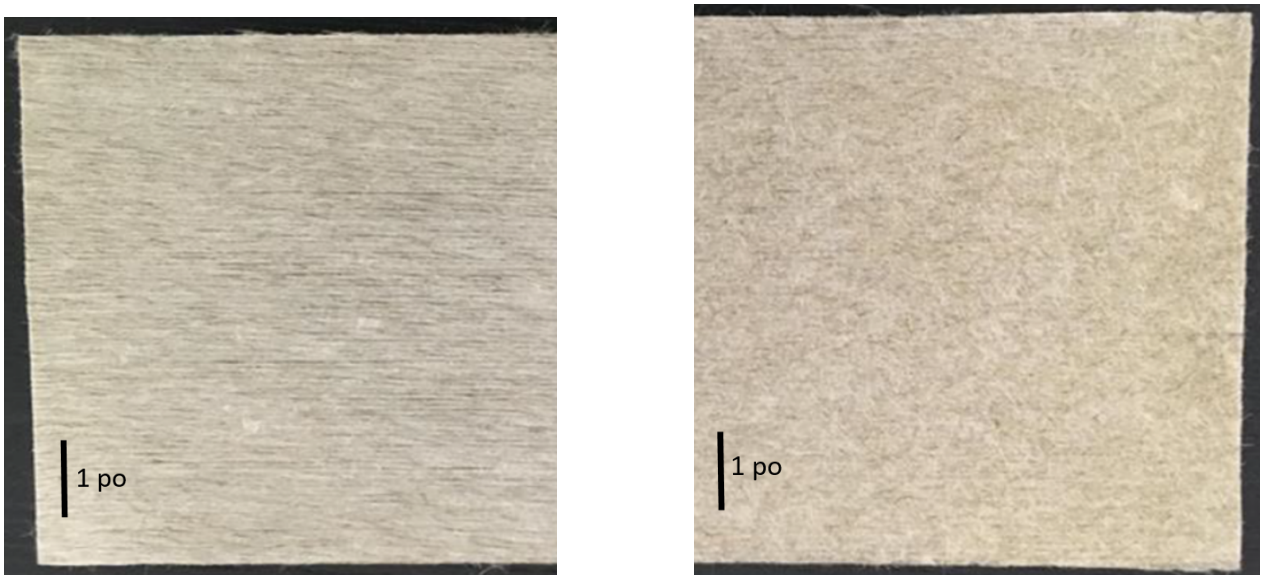
Les fibres naturelles ont cependant un taux de défaut plus élevé, rendant leurs propriétés mécaniques plus variables. La fibre de lin pourrait, au sommet de son potentiel, avoir une

densité 40% inférieur, une rigidité spécifique 30% supérieur, une meilleure absorption des vibrations et une meilleure isolation thermique et acoustique lorsque comparée à la fibre de verre [28]

2.2.2 Mise en forme du renfort de lin

L'Université du Québec à Trois-Rivières a développé un procédé permettant la fabrication d'un renfort de fibre de lin unidirectionnel (UD). La méthode inspirée des procédés de pâte et papier permet de lier la fibre de lin unidirectionnel tex400 (400g/km) avec un mat de fibre de lin tex5000. La méthode de fabrication de ce renfort est présentée à l'Annexe A et la Figure 2.6 montre les deux côtés du renfort produit. Les lecteurs sont invités à consulter les études concernant le renfort pour comprendre son développement [29–37]. Les travaux réalisés à ce jour par l'équipe de l'UQTR se concentrent principalement à la fabrication et à la caractérisation de la fibre en utilisant une résine époxy conventionnelle.

L'utilisation d'un mat de fibre courte de lins permet de maintenir les fibres UD, ce qui améliore les propriétés transverses du renfort et rend le mode de rupture plus ductile. Toutefois, ce mat résulte en une diminution des propriétés longitudinales. Le renfort à fibres naturelles est reconnu pour avoir une faible résistance en fatigue hygrothermique due à sa forte absorption de l'eau qui dégrade l'interface matrice et fibre [38]. Le tableau 2.3 suivant présente les propriétés importantes du renfort lorsque soumis à un effort de traction obtenu par l'équipe de l'UQTR. Il faut noter que le renfort de lin produit une courbe bilinéaire, c'est-à-dire que la pente de son module de traction change à une certaine déformation. Ceci est due à la réorientation des microfibrilles de cellulose des fibres de lin sous contrainte. On remarque que le renfort est plus résistant et rigide dans la direction des fils de lin (Direction 1) que la direction transverse (Direction 2).



(a) (b)

FIGURE 2.6 Renfort de lin produit à l'UQTR, a) côté UD b) côté mat.

TABLEAU 2.3 Propriétés du renfort de lin en traction lors de l'utilisation d'une matrice epoxy [36]

Propriété	**Unité**	**Renfort de lin (41% Vf)**	
		Moyenne	**Incertitude**
Densité	g/cm3	1.45	-
Grammage	g/m2	200	-
σ_{11}	MPa	298.39	17.53
σ_{22}	MPa	14.73	0.48
E^1_{11}	GPa	30.04	1.21
E^2_{11}	GPa	21.26	1.1
E_{22}	GPa	4.24	0.05
ϵ_{11}	%	1.35	0.03
ϵ_{22}	%	0.38	0.01

2.3 Matrice polyuréthane éco-sourcée

Les polyuréthanes sont les résines d'intérêt pour ce mémoire. Ces résines sont généralement composées d'un polyol, d'isocyanate et d'un catalyseur. La réaction chimique entre ces constituants forme des monomères d'uréthane qui polymériseront pour former du polyuréthane tel que présenté à la Figure 2.7. La réaction est dite par étape (Step-growth) signifiant que les molécules réagissent indépendamment partout dans le mélange pour former des chaînes de

molécules de plus en plus grandes jusqu'à l'obtention d'une seule longue chaîne. Au contraire, certaines réactions sont dites en chaîne (Chain-growth) où la polymérisation se crée à partir d'une seule molécule qui réagit pour former une chaîne de molécule de plus en plus longue. Utiliser principalement pour leur coût et leur faible masse, les polyuréthanes sont cependant hautement inflammables [39]. Il est cependant possible d'ajouter des additifs dans la formulation pour limiter ce phénomène. L'utilisation d'un agent liant tel que la glycérine permet de faire varier les propriétés mécaniques de la résine polymérisée. Le développement d'un polyuréthane à base d'huile végétale est déjà connu de la littérature pour diverses applications [40]. L'utilisation d'une source végétale permet de diminuer l'impact environnemental de la résine tout en conservant les propriétés mécaniques. L'Institut Technologique de Buenos Aires (ITBA) a conçu dans le passé un nouveau polyol utilisant de l'huile de soya fonctionnalisée [41–43]. Les publications sur le polyuréthane qui en découle ont permis d'établir les propriétés présentées au tableau 2.4. Composée en combinant leur polyol fonctionnalisé avec un isocyanate et de la glycérine, cette formulation génère la plus grande enthalpie de réaction des formulations testées démontrant une polymérisation plus élevée.

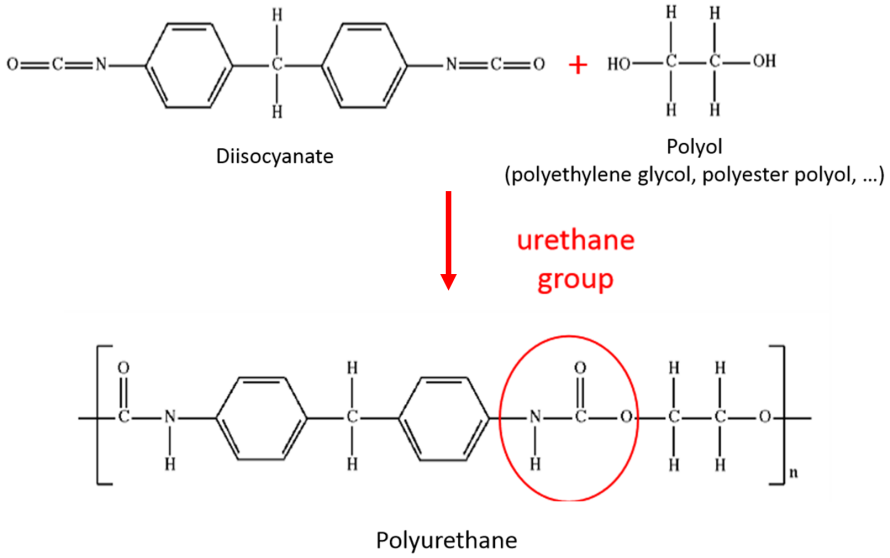


FIGURE 2.7 Synthèse du polyuréthane (adapté de [17])

Tableau 2.4 Propriétés d'une résine polyuréthane à base d'huile de soya de l'ITBA

Propriétés	**Unités**	**Moyenne**	**Incertitude**
Enthalpie	J/g	3.57E+01	3.45
Flexural Strength	MPa	99.42	13.93
Flexural Modulus	GPa	2.14	0.05
Flexural Strain to Failure	%	5.69	1.37
Initial viscosity	mPas	2.54E-05	-

2.4 Méthodes de caractérisation des renforts et résines

2.4.1 Phénomène de compaction

L'application de pression lors de la consolidation permet de définir l'épaisseur du composite et ses propriétés mécaniques. La Figure 2.8 montre que l'application de pression créera une contrainte dans le renfort et la résine qui est proportionnelle selon le principe de Terzaghi [44] de l'équation 2.1. Ɖans cette équation, la contrainte appliquée au renfort (σ_{tot}) se distribue en contrainte au renfort de fibre (σ_{fibre}) et en pression dans la résine ($P_{matrice}$). Cette pression dans la matrice dépend du ratio entre le volume de matrice ($V_{matrice}$) et celui de la fibre (V_{fibre}). En effet, plus le mélange contient de la fibre, plus elle subira une proportion importante de la contrainte de compaction. Toll [45] et Gutowski [46] ont développé des équations définissant la relation entre cette contrainte et la fraction volumique de fibre (V_f). Comme le montre la Figure 2.8, l'application de pression crée un rapprochement entre les fibres qui augmente la proportion de fibre dans le composite jusqu'à l'atteinte d'une limite causé par le contact des fibres. Ce taux de fibre est directement proportionnel aux propriétés mécaniques que le composite peut atteindre.

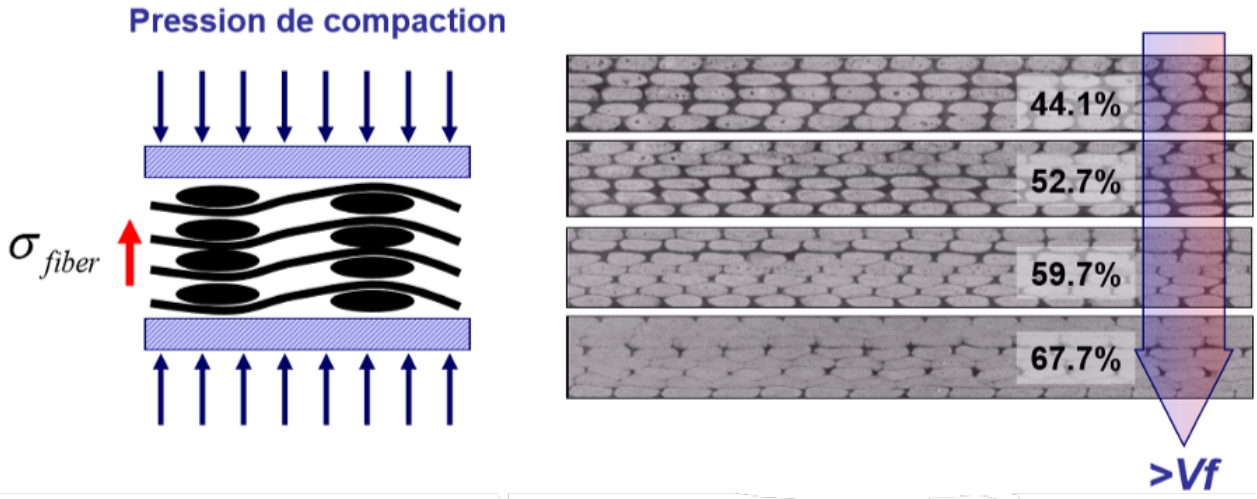


FIGURE 2.8 Effet de la compaction sur le taux volumique de fibre [17]

$$\sigma_{tot} = \sigma_{fibre} + P_{matrice} * \frac{V_{matrice}}{V_{fibre}} \tag{2.1}$$

La Figure 2.9 montre des courbes typiques de compression d'un renfort fibreux. La pression nécessaire pour atteindre un taux de fibre donné augmente de façon avec le V_f jusqu'à l'atteinte d'une asymptote verticale. Il est ainsi nécessaire d'utiliser d'autres paramètres pour augmenter le taux de fibre tel que la lubrification du renfort pour diminuer la friction fibre/fibre lors de la compaction ou bien l'utilisation de plusieurs cycles de compactions/décompactions pour bénéficier du principe d'hystérésis du renfort produit par la réorganisation des fibres sous contrainte (nesting). De façon pratique, la lubrification peut être réalisée en imprégnant les fibres avec la résine sous état liquide lors de la compaction. Ceci permet de faciliter le glissement entre fibres et ainsi l'emboîtement des plis de renfort pour en améliorer le taux volumique de fibre. En deuxième lieu, compacter puis décompacter la fibre à plusieurs reprises permet au renfort de mieux s'imbriquer et ainsi d'obtenir un plus haut taux volumique de fibre.

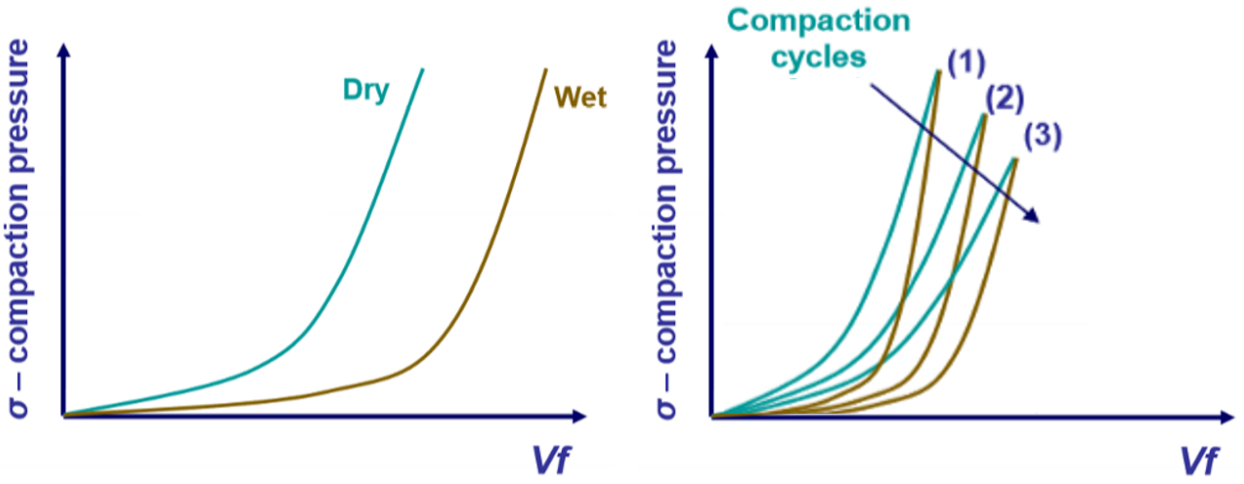


FIGURE 2.9 Exemple de courbes de compaction de renforts [17]

2.4.2 Calorimétrie différentielle

La calorimétrie différentielle ou DSC (Differential Scanning Calorimetry) permet d'analyser le comportement thermique des résines thermodurcissables lors de la polymérisation. Elle permet de déterminer le flux thermique total selon le temps et la température résultant des changements physico-chimiques de la résine durant la formation des liens chimiques ayant lieu lors de la polymérisation. La Figure 2.10 présente un schéma du fonctionnement de l'appareil. Un échantillon de résine de 8 à 15 mg est placé dans une cupule d'aluminium hermétique placée à l'intérieur du four de la DSC. La cupule chargée est comparée dans l'appareil avec une cupule de référence vide. Un capteur thermique mesure ensuite le flux de chaleur dégagé par les deux cupules et isole par le fait même le flux de chaleur provenant de l'échantillon de résine.

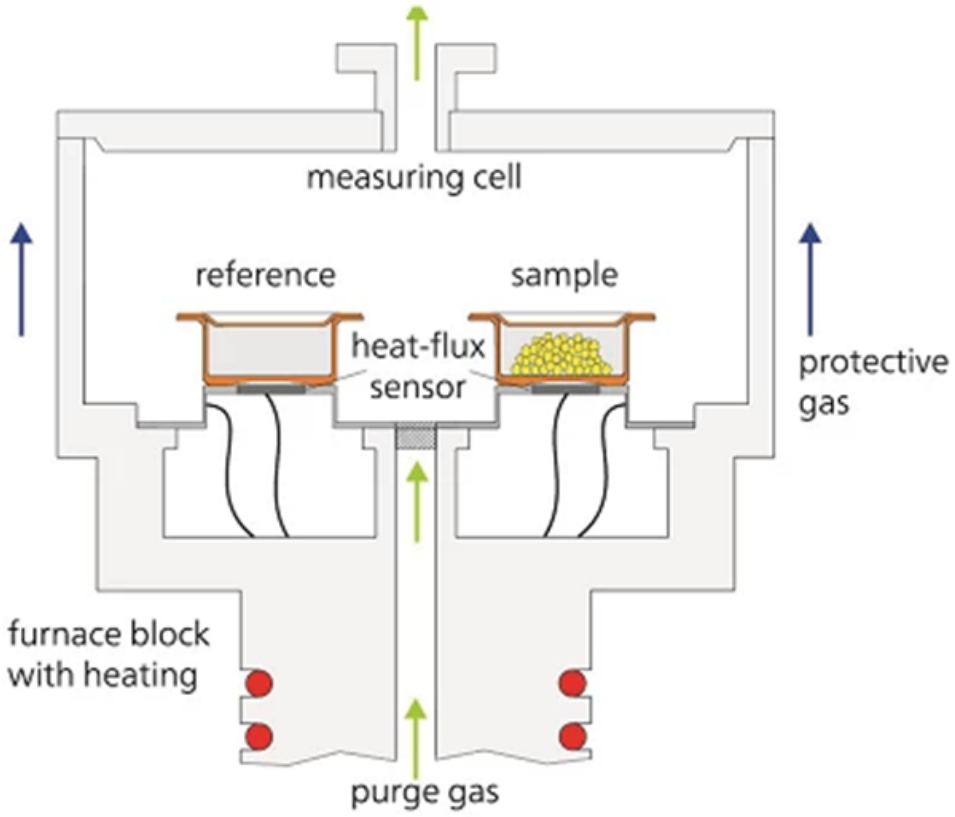


FIGURE 2.10 Fonctionnement d'une DSC [47]

L'appareil utilisé dans ce mémoire utilise une modulation de la température (Modulated DSC), c'est-à-dire que la température suit une ondulation sinusoïdale tout au long du test. Ceci permet d'isoler les phénomènes qui sont réversibles tels que les changements de phase et la variation du C_p des phénomènes non réversibles tels que les liaisons chimiques provenant de la polymérisation en regardant le flux de chaleur causé par la rampe de température contre celui de l'ondulation. La Figure 2.11 montre la courbe typique que l'on peut obtenir avec ce test. Il est ensuite possible d'intégrer le flux de chaleur pour trouver l'enthalpie totale de la réaction de polymérisation. Le flux de chaleur donné durant le test divisé par l'enthalpie totale de réaction est égal au taux de polymérisation ou degré de cuisson de la résine. Ces analyses thermiques permettent de connaître les paramètres de cuisson optimale permettant d'atteindre la polymérisation complète de la résine durant le procédé de moulage des composites.

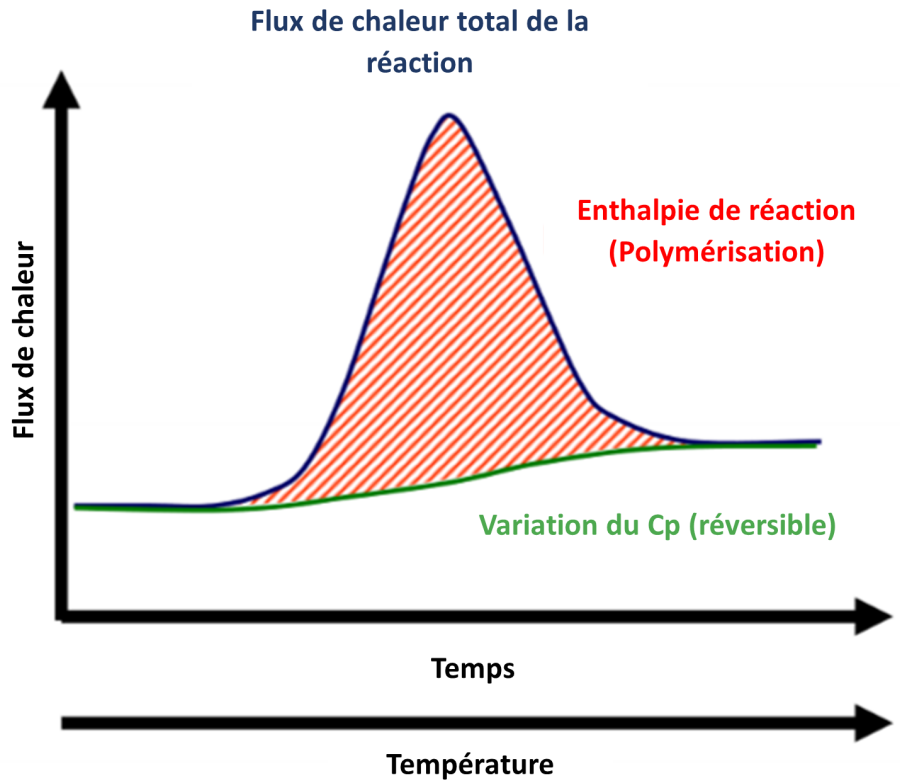


FIGURE 2.11 Courbe du flux de chaleur selon la température et le temps d'une DSC (adapté de [17])

À partir des résultats de calorimétrie différentielle, il est possible de développer un modèle mathématique pour représenter l'évolution de la polymérisation en fonction de la température et du temps. Les modèles catalytiques, qui caractérisent les réactions avec un catalyseur, peuvent suivre l'équation 2.2 de Lee et al. [48]. Dans ce modèle, la vitesse de polymérisation ($d\alpha/dt$) est fonction de la température (T) ainsi que du taux de polymérisation (α). K est une constante d'Arrhenius alors que E est l'énergie d'activation moléculaire, R est la constante de gaz et n est l'ordre de la réaction. Il existe aussi des modèles autocatalytiques pour lesquels un produit de la réaction de polymérisation est un catalyseur pour la réaction [46]. C'est le cas du modèle de Kamal-Sourour [49] de l'équation 2.3. Le modèle de J.L. Bailleul [50] de l'équation 2.4 est lui aussi un modèle autocatalytique. Il est caractérisé par la multiplication d'une fonction autocatalytique par une fonction polynomiale $G(\alpha)$ explicité à l'équation 2.4. Ce modèle est principalement utilisé pour prendre en considération l'effet de la transition vitreuse du matériau sur la polymérisation [50].

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(K * \exp\left(\frac{-E}{R*T}\right)\right) * (1-\alpha)^n \tag{2.2}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(K_1 * \exp\left(\frac{-E_1}{R*T}\right) + K_2 * \exp\left(\frac{-E_2}{R*T}\right) * \alpha^m\right) * (1-\alpha)^n \tag{2.3}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= K_1 * \exp\left(-E_1 * \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)\right) * G(\alpha) * (1-\alpha)^n \\ G(\alpha) &= \sum_{i=0}^{8} G_i * \alpha^i \end{aligned} \tag{2.4}$$

2.4.3 Rhéologie

La viscosité est une propriété importante de la résine liquide puisqu'elle domine la qualité de l'imprégnation du renfort. Cette propriété détermine la facilité que la résine aura à s'écouler à travers les interstices des fibres du renfort. Une viscosité basse permettra à la résine de bien imprégner le renfort, mais elle sera plus facile à retirer de la fibre sous l'effet de la pression (bleeding). Au contraire, une trop grande viscosité peut nuire à l'imprégnation à l'intérieur des fibres. Typiquement, la viscosité de la résine diminuera lorsqu'elle augmente en température. Cependant, une augmentation de la température causera un avancement de la polymérisation, qui augmentera la viscosité. Il faut ainsi utiliser ces deux phénomènes pour obtenir la viscosité désirée au moment voulu. La création d'un modèle mathématique permettre de modifier ces deux paramètres efficacement pour une viscosité donnée. La Figure 2.12 montre des courbes typiques de la viscosité de la résine lors de la polymérisation. La rampe de température est déterminée pour rendre la fabrication le plus rapide possible tout en permettant à la résine d'avoir la même température en tout point de la pièce.

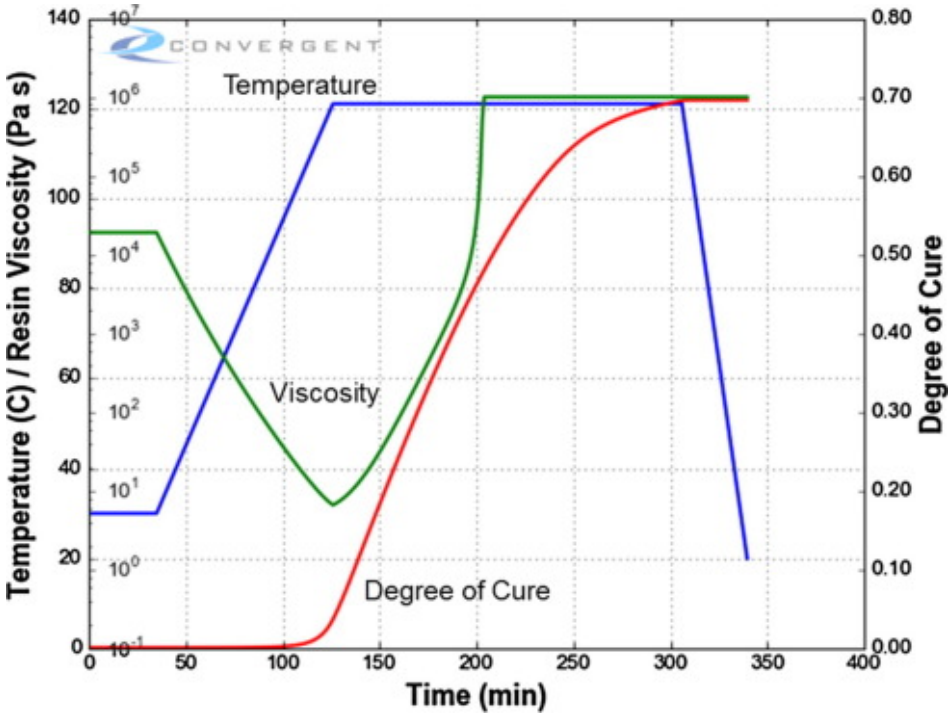


FIGURE 2.12 Courbe de la viscosité et du degré de polymérisation lors d'un cycle de cuisson [51]

Pour mesurer la viscosité de la résine, l'instrument utilisé est un rhéomètre. Cet instrument permet d'appliquer un couple mécanique à un liquide et d'en évaluer la résistance, qui est proportionnelle à sa viscosité. La configuration d'intérêt pour ce mémoire utilise des plaques parallèles et est présentée à la Figure 2.13. Dans cette configuration, un couple est appliqué par la plaque supérieure de l'échantillon. Le cisaillement de la résine, qui varie selon sa viscosité, permettra de faire tourner la plaque inférieure. Cette dernière est liée à un capteur pour mesurer la force qui lui est transmise. Il est possible d'analyser des liquides n'ayant pas de changement chimique ainsi que des résines réactives (i.e. la polymérisation). On peut faire des tests à des températures ou taux de cisaillement constants ou l'on peut faire varier ces deux paramètres pour comprendre s'ils ont une influence sur le comportement viscoélastique de la résine. À une certaine viscosité, la résine commence à se comporter comme un gel et il n'est plus possible de glisser un plan sur sa surface. Ce moment nommé la gélification peut être déterminé en trouvant le taux de polymérisation lorsque la viscosité augmente le long d'une asymptote verticale.

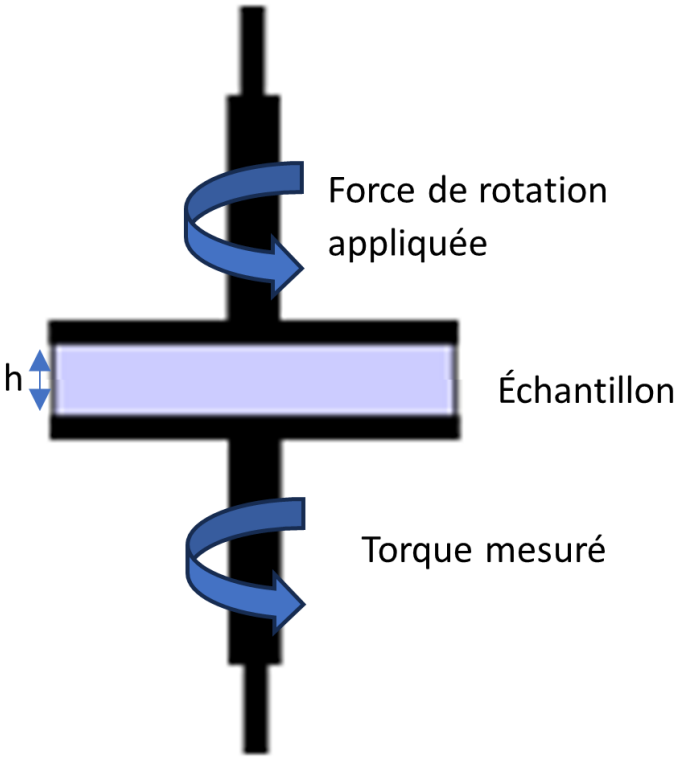


FIGURE 2.13 Configuration plaque parallèle d'un rhéomètre

Déterminer les modèles permettant de prédire le mouvement de la matrice dans le composite permet d'optimiser les procédés de mise en forme des thermodurcissables [48]. Le modèle de Lee [48] de l'équation 2.5 définit la viscosité de la matrice selon sa viscosité initiale (μ_0), la température (T) et le taux de polymérisation (α). Pour Castro-Macosko [41], la viscosité est définie à l'équation 2.6 comme une fonction du taux de polymérisation associé au point de gel. En ajustant ces équations aux courbes obtenues par les mesures de rhéologie, il est possible de créer un modèle définissant la viscosité de la résine à tout moment de sa polymérisation. En couplant ce modèle avec les modèles cinétiques de la section 2.4.2, il est possible d'obtenir en modèle dit rhéocinétique permettant de décrire le comportement de la résine dépendant du cycle de cuisson.

$$\mu(T,\alpha) = \mu_0 * \exp\left(\frac{A}{R*T}\right) * \exp\left(K*\alpha\right) \tag{2.5}$$

$$\mu(T,\alpha) = \mu_0 * \exp\left(\frac{E}{R*T}\right) * \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel}-\alpha}\right)^{C_1+C_2*\alpha} \tag{2.6}$$

2.4.4 DMA

Lorsque la résine atteint le gel, il est impossible de suivre son comportement rhéologique avec un rhéomètre. À ce moment, un analyseur mécanique dynamique ou DMA (Dynamic Mechanical Analysis) permet d'appliquer un chargement dynamique à un échantillon gélifier ou solide pour en analyser le module élastique de stockage et de dissipation élastique. Pour ce faire, l'échantillon peut être placé en compression, traction, flexion libre ou flexion trois points. En variant la température du test pour contrôler le taux de polymérisation, il est possible de déterminer comment la résine réagit. La DMA permet aussi de déterminer la température de transition vitreuse ainsi que la relaxation temporelle du matériau complètement polymérisé. La Figure 2.14 montre les courbes typiques obtenues pour un matériau polymère dans une DMA. Le module de stockage est la capacité du matériau à emmagasiner l'énergie alors que le module de perte est sa capacité à dissiper cette énergie [52].

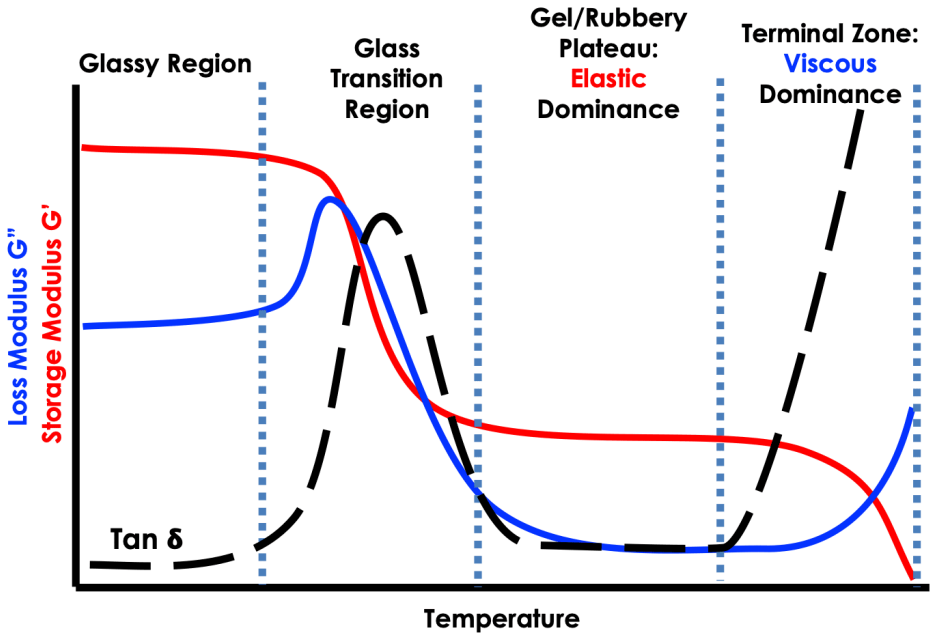


FIGURE 2.14 Courbes du module de stockage et de perte du composite sous un chargement dynamique [53]

Malgré que le module de stockage ne soit pas égal au module de Young du matériau, les deux valeurs sont reliées à la rigidité de l'échantillon. Il est alors possible d'utiliser les valeurs de modules de stockage à température ambiante pour comparer la rigidité d'un échantillon. La DMA permet aussi de mesurer la température de transition de trois manières différentes. Tout d'abord, le point d'inflexion représentant la chute drastique du module de stockage est

une baisse subite de la rigidité par la transition vitreuse. Il est aussi possible d'utiliser le maximum du module de perte ou du $tan(\delta)$. Ce dernier représente la tangente du ratio du module de stockage sur le module de perte.

2.5 Mise en forme des préimprégnés

Un préimprégné est un renfort fibreux imprégné de matrice qui n'est pas complètement polymérisée. Ce matériau permet de placer à la main des plis de renfort et de résine dans l'orientation voulue sur la surface du moule donnant la géométrie de la pièce. Pour une compagnie, l'utilisation de préimprégné facilite la fabrication de pièces composites en enlevant la complexité des phénomènes d'imprégnations de fibres.

La Figure 2.15 montre un procédé typique de mise en forme de préimprégné. Tout d'abord, la fibre ou le renfort est emporté par des rouleaux ou des collimateurs pour maintenir l'alignement de la fibre. La fibre sèche passe ensuite dans un bain de résine thermodurcissable à l'état liquide. La résine peut aussi être projetée sur le renfort à l'aide de jets. Le renfort imprégné passe ensuite dans un four permettant de cuire la résine à un état vitreux non gélifié. Le préimprégné est alors placé entre deux plis non adhésifs puis enroulé jusqu'à l'obtention d'un rouleau de dimension voulu. Il sera alors scellé étanche pour empêcher la prise d'humidité et placé au congélateur pour utilisation postérieure dans la fabrication de pièces.

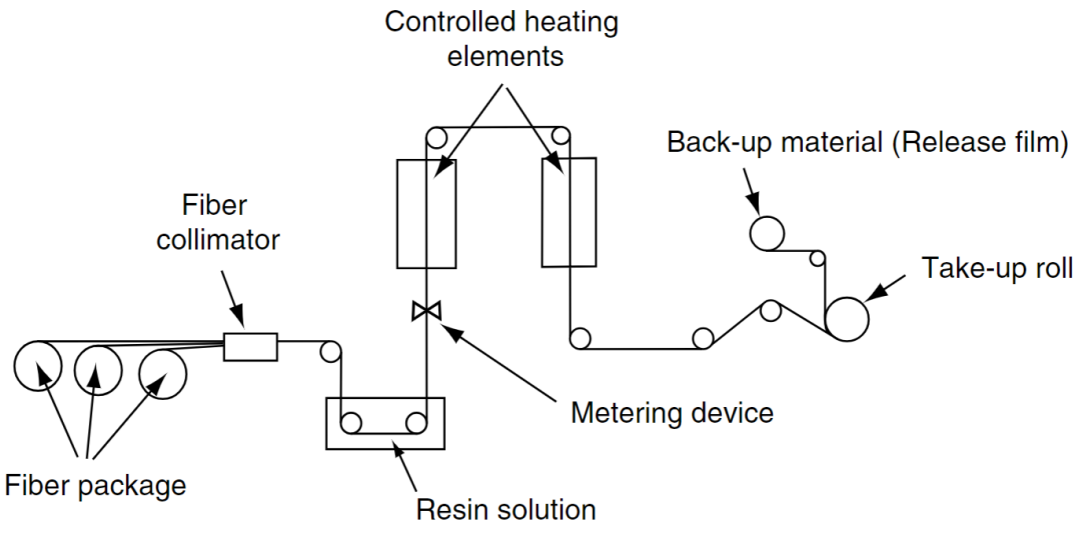


FIGURE 2.15 Schéma de la mise en forme d'un préimprégné [5]

2.6 Caractérisation des composites

Pour la caractérisation des matériaux composites, la American Society for Testing and Materials (ASTM) a développé des méthodologies de tests standardisés qui sont largement acceptés dans l'industrie. La présente section présentera les normes utilisées pour la caractérisation des matériaux dans ce mémoire.

2.6.1 Densité et contenu du composite

La densité du composite permet de normaliser ses propriétés selon sa masse. La densité est très importante pour des applications comme l'automobile ou l'aviation pour lesquels la masse à une importance sur le coût d'utilisation de l'appareil. Pour mesurer la densité d'un composite, l'ASTM propose la norme ASTM D792 [54] « *Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement* ». La procédure utilisée est la méthode A, qui compare la masse de l'échantillon lorsque mesuré dans l'air et dans l'eau comme le montre la Figure 2.16. Il est alors possible de calculer la densité spécifique de l'échantillon en se basant sur le principe d'Archimède stipulant que la force d'Archimède est égale à la masse du fluide déplacé.

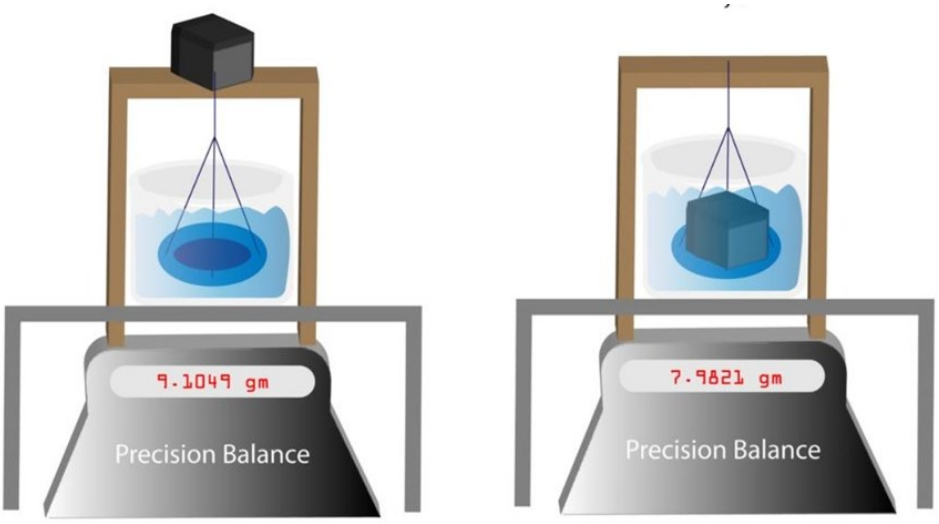


FIGURE 2.16 Montage ASTM D792 pour la mesure de la densité [55]

La méthode ASTM D2734 [56] « *Void Content of Reinforced Plastics* » a été utilisée pour mesurer le taux de vide ainsi que le taux volumique de fibre. Cependant, puisque la fibre et la matrice sont toutes deux de nature organique, il est impossible de trouver le taux volumique de fibre par une méthode de pyrolyse ou de digestion comme le suggère la méthode ASTM

D2584 [57] puisqu'ils se décomposent aux mêmes températures et face aux mêmes procédés chimique. Il est anisi impossible de séparer la fibre et la résine pour en peser un seul. Il a donc été nécessaire d'utiliser l'équation 2.7 [58] pour déterminer un taux volumique de fibre théorique, où nb représente le nombre de plis, A est le grammage du renfort en g/cm^2, ρ est la densité de la fibre en g/cm^3 et tk est l'épaisseur du composite en cm. Une densité théorique est ensuite calculée en utilisant la loi des mélanges et est comparée avec la densité mesurée précédemment pour évaluer le taux de porosité du composite.

$$\nu_f = \frac{nb * A}{\rho * tk} \tag{2.7}$$

2.6.2 Traction

La méthode ASTM D3039 [59] « *Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials* » est utilisée pour obtenir les propriétés en traction du matériau. Cette méthode permet de déterminer la contrainte ultime comme étant la contrainte maximale que l'échantillon peut subir en traction au moment de la rupture des fibres. La déformation de l'échantillon à ce point est appelée la déformation à la rupture. La module de Young est calculé comme étant la pente de la partie linéaire de la courbe contrainte déformation. La Figure 2.17 montre le montage mécanique utilisé pour ce test. Sur les échantillons, des embouts en fibre de verre avec un angle de 30° sont collés avec une colle époxy. Les pinces de traction sont serrés à la main pour éviter le glissement de l'échantillon lors du test tout en limitant la compression locale. Malgré que cette méthode n'est pas la meilleure pour éviter la concentration de contrainte, elle est acceptée dans la norme et les mors sont les seuls disponibles pour l'étude.



FIGURE 2.17 Montage ASTM D3039 pour les essais de traction

2.6.3 Flexion

La norme ASTM D790 [60] « *Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials* » est utilisée pour obtenir les propriétés en flexion. La norme permet de déterminer la résistance ultime en flexion, le module de Young en flexion et la déformation à la rupture. La Figure 2.18 présente le montage de flexion utilisé.

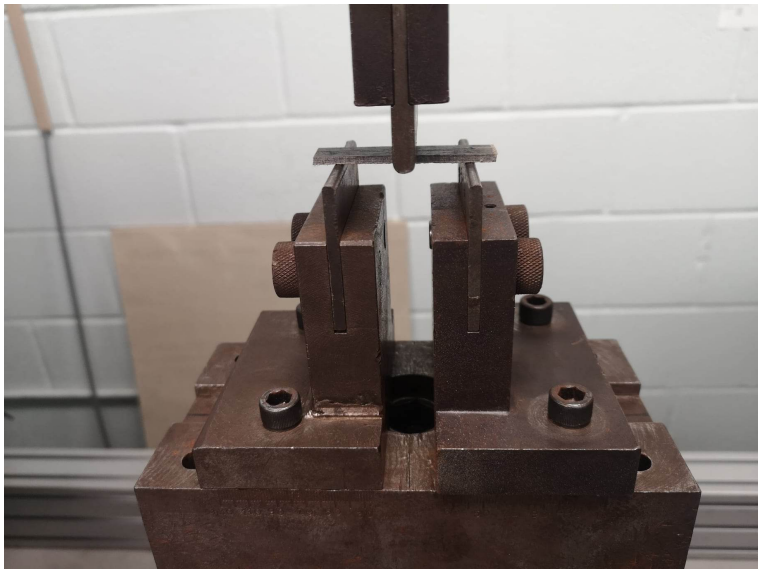


FIGURE 2.18 Montage ASTM D790 pour les essais de flexion

2.6.4 Résistance interlaminaire

Similaire au test de flexion, la norme ASTM D2344 [61] « *Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates* » (SBS) permet de déterminer la résistance du composite en cisaillement à courte poutre. Avec une longueur de poutre beaucoup plus courte, un effort de cisaillement est créé dans l'échantillon. Ce test permet d'évaluer si la résistance entre les plies est bonne. Le montage du test est présenté à la Figure 2.19.

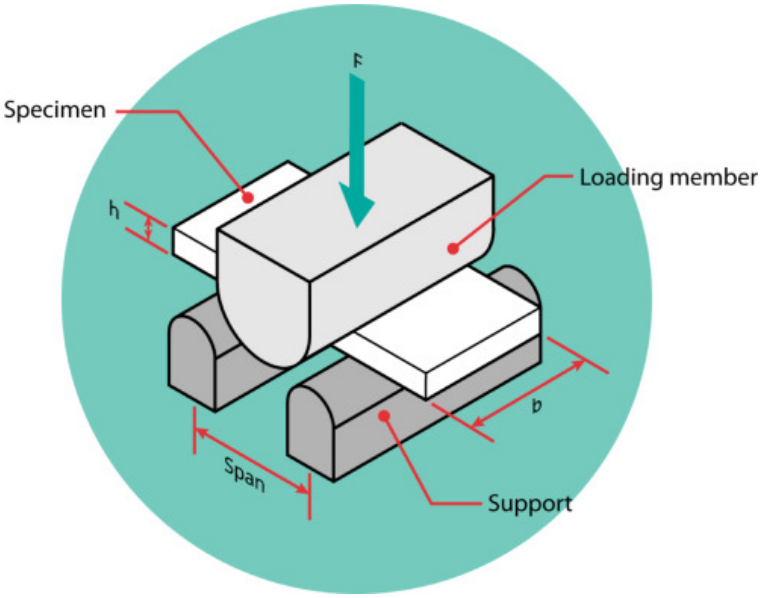


FIGURE 2.19 Montage ASTM D2344 pour les essais de « SBS » [62]

CHAPITRE 3 DÉVELOPPEMENT ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

Ce chapitre présente le développement et la caractérisation réalisés dans ce travail et ayant permis de produire le Bio-Prepreg. En premier lieu, la méthodologie utilisée pour développer le Bio-PU est présentée. Le Bio-PU est ensuite caractérisé pour obtenir le modèle rhéocinétique décrivant son comportement en viscosité durant la polymérisation ainsi que ses propriétés thermomécaniques. Finalement, ce chapitre présente la caractérisation du renfort de lin UD ayant pour objectif de déterminer les paramètres de mise en forme du préimprégné et la consolidation du composite fabriqué.

3.1 Développement de la résine

Pour le développement de la résine, diverses formulations de polyuréthanes à base d'huile de soya ont été étudiées. Cette étude des formulations chimiques a permis de déterminer quelle résine aurait le plus de potentiel qualitativement à être utilisée pour fabriquer un composite préimprégné. Tout d'abord, les composantes utilisées seront présentées ainsi que la méthodologie de mélange et d'analyse du résultat. Une analyse de l'effet des composantes sur la réactivité et le comportement rhéologique permettra de conclure sur la formulation la plus adéquate pour ce travail.

3.1.1 Matériaux

Les deux composantes principales d'un polyuréthane sont le polyol et l'isocyanate. Avec l'ajout d'un agent de réticulation et d'un catalyseur, on peut créer un réseau de polymérisation plus ou moins densifié donnant diverses propriétés mécaniques. Pour ce travail, le polyol biosourcé est celui développé par Armanesco et al. [42, 43, 63] présenté dans le chapitre 2. Ce polyol a un nombre d'hydroxyle (-OH) de 137 mg KOH/mg et sera mélangé sous diverses proportions avec l'isocyanate PAPI 27 de DOW (polymethylene polyphenylisocyanate avec MDI) [64] ainsi que la glycérine à base végétale d'Ingredient Depot [65]. Le nombre d'hydroxyle représente le nombre de radicaux libres OH avec lequel le polyol peut créer des liens chimiques. Plus ce nombre est élevé, plus le réseau de polymérisation sera dense. L'isocyanate a un nombre NCO de 31.4% et une fonctionnalité de 2.7, ce qui signifie que 31.4% de sa masse est composée de liens NCO pouvant réagir avec des liens OH et qu'elle a 2.7 groupes NCO par molécules [66]. La glycérine a une fonctionnalité de 3.0 et un nombre OH de 1800

mgKOH/mg. La fonctionnalité et le nombre de liaisons OH et NCO sont des indicateurs de réactivités. Les deux molécules réagissent ensemble pour former des liens uréthanes comme le montre la Figure 2.7. Plus ils sont élevés et plus le réseau moléculaire est dense, augmentant les propriétés mécaniques et thermiques du polyuréthane résultant.

Les catalyseurs suivants ont été étudiés dans ce travail :

- Dibutyltin dilaurate (DBTDL) [67] - Sigma Aldrich - Étain
- 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethane (DMDD) [68] - BASF - Amine
- Ancamine K54 (K54) [69] - Evonik - Ancamine
- 2-Ethyl-4-methylimidazole (EMI) [70] - Technicure - Amine

L'ajout d'un additif Carbopol 940 [71] (CAR) a aussi été évalué. Ce dernier a pour objectif d'absorber l'humidité dans le mélange et d'augmenter la viscosité de la résine, ce qui permet de former un préimprégné plus uniforme.

3.1.2 Méthodologie de mélange et d'analyse

Pour l'étude des différentes formulations, les composantes ont préalablement été dégazées pendant 30 minutes dans un mélangeur à haute émulsion à 5000 RPM sous vacuum de -0.9 bar. La Figure 3.1 montre le mélangeur haute vitesse utilisé dans cette étude. Le couvercle en PLA imprimé en 3D permet de dégazer la matrice pendant le mélange. Ce même mélangeur a été utilisé pour homogénéiser les composantes avant l'ajout du catalyseur. La formulation est ensuite placée dans un contenant ainsi que dans un moule pour échantillon de DMA tel que montré à la Figure 3.2. Ces échantillons de formes rectangulaires sont testés mécaniquement. Différents cycles de polymérisations ont été étudiés et des observations qualitatives ont permis de conclure sur la performance de la formulation. Ces tests ont été couplés avec des essais de DMA et de DSC pour connaître respectivement les propriétés thermomécaniques de la résine ainsi que la réactivité et le pic exothermique durant la polymérisation. Les détails des essais réalisés sont présentés à la section 3.2.1 et 3.2.3.

Le plan d'expérimentation part de la formulation de base d'Armanasco et al. [42, 43, 63]. La formulation d'Armanasco était optimisée pour une réaction rapide, dans ce travail la formulation a été étudiée dans le but de l'adapter à la fabrication de préimprégnés, c'est à dire un temps de gel de plusieurs minutes nécessaires à l'imprégnation des fibres, une faible réaction de polymérisation à des températures de -18°C ainsi qu'une réaction rapide à des températures proches de 100°C. En plus, il est important de conserver les propriétés mécaniques déjà démontrées. Le tableau 3.1.2 présente plan d'expériences réalisé pour l'étude de la formulation du Bio-PU. Les effets qui sont étudiés sont la quantité et la nature du catalyseur, la présence d'additifs et la proportion d'isocyanate. La procédure de mélange est

aussi étudiée alors que la création de pré-mélange permet la formation de pré-polymères, modifiant le reste de la réaction chimique. Les taux et températures de cuisson ont aussi un impact qui est évalué alors que la température influence la mobilité moléculaire des différentes composantes.



FIGURE 3.1 Mélangeur à haute émulsion



FIGURE 3.2 Moule pour échantillon de DMA [72]

Tableau 3.1 Plan d'expérimentation

Échantillon	Partie pour cent de résine (PCR)									Procédure de mélange	Observations
	Polyol	Diisocyanate	Glycérine	Catalyst				Additif			
				Catalyseur à l'étain		Autre catalyseur		Name	Ratio		
				Nom	Ratio	Nom	Ratio				
R1	100	126	20	DBTDL	0.25	-	-	-	-	Mix 1 : Polyol, Glycérine, DBTDL Mix 2 : Mix 1 + diisocyanate	Le mélange réagit rapidement à température ambiante (15 minutes). La résine résultante est d'une couleur crème et semble très résistante.
R2	100	126	20	-	-	-	-	-	-	Mix 1 : Tout	Après 72h, pas de polymérisation à température ambiante. Après 2h à 130C (3C/min) la résine a polymérisé mais n'est pas solide.
R3	100	126	20	DBTDL	0.25	DMDD	0.09	-	-	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	Après 48h à ambiant, la résine est molle mais solide. Après être monté à 150C pendant 2h (3C/min) la résine est rigide mais fragile.
R4	100	126	20	-	-	DMDD	0.3	-	-	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseur	La résine ne réagit pas à température ambiante.
R5	100	126	20	DBTDL	0.08	DMDD	0.13	-	-	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	La résine est molle après 24h à ambiant. Polymérisation à 70C donne une résine solide mais un peu molle.
R6	100	126	20	DBTDL	0.08	K54	0.09	-	-	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	Malgré un mélange à 15C, la résine polymérise rapidement.
R8	100	167	20	DBTDL	0.08	DMDD	0.09	-	-	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	La résine devient solide en 30 minutes à ambiant avec une couleur transparente brune. À 100C, la résine prend beaucoup d'expansion et l'on voit l'apparition d'une phase différente. Ce changement de phase cause des craques dans la résine.
R10	100	167	20	-	-	EMI	0.7	-	-	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	Le catalyseur EMI ne se dissout pas dans la résine.
R11	100	167	20	-	-	EMI	0.29	-	-	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	En mélangeant à 50C, le EMI se dissout mais la résine réagit en 5 minutes.
R12	100	126	20	-	-	EMI	0.19	-	-	Mix 1 : Polyol + Glycérine + Catalyseur Mix 2 : Mix 1 + Isocyanate	La résine gélifie après 2h. Après cuisson jusqu'à 130C (3C/min) la résine est encore molle.
R13	100	167	20	DBTDL	0.08	DMDD	0.13	CAR	1	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	Comme R8 mais la séparation de phase n'est plus présente.
R14	100	167	20	DBTDL	0.08	DMDD	0.13	CAR	0.5	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	Comme R8 mais la séparation de phase n'est plus présente.
R15	100	167	20	DBTDL	0.08	DMDD	0.13	CAR	0.2	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	Comme R8 mais la séparation de phase n'est plus présente.
R16	100	167	20	DBTDL	0.08	-	-	CAR	0.2	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	Comme R8 mais la séparation de phase n'est plus présente.
R19	100	126	20	DBTDL	0.08	-	-	CAR	0.5	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	La résine commence à réagir après 30 minutes et l'on remarque un gel après 55 minutes.
R20	100	126	20	DBTDL	0.08	-	-	-	-	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	Comme R19 mais l'additif n'est pas nécessaire car aucun changement de phase est observé.
R24	100	167	20	DBTDL	0.08	-	-	-	-	Mix 1 : Polyol, Glycérine, Isocyanate Mix 2 : Mix 1 + Catalyseurs	La résine commence à réagir après plusieurs heures. Lorsque soumise à un cycle de cuisson (130C à 3C/min), la résine est solide et résistante.

3.1.3 Analyse des observations

Les expérimentations du tableau 3.1.2 ont permis de conclure sur certains facteurs. Tout d'abord, la formulation de Chiacchiarelli et al. [41–43] a pu être reproduite avec succès avec l'échantillon R1. De plus, le catalyseur DBTDL reste le plus concluant alors que ces formulations permettent une polymérisation complète et que son pourcentage peut être ajustée pour modifier le temps de gel (Voir R1 contre R16, R19, R20 et R24). Le catalyseur DMDD a tout d'abord montré qu'il n'est pas viable pour la réaction recherchée, tel que présenté pour l'échantillon R4. Ce n'est qu'avec l'ajout de l'ajout de DBTDL dans les échantillons R3, R5, R8, R13, R14 et R15 que la résine suit une polymérisation plus intéressante. Après avoir modifié la proportion de DBTDL, il a été conclu que le DMDD n'était plus nécessaire à la formulation. Le catalyseur K54 a ensuite été utilisé dans l'échantillon R6. Même en petite proportion et en réduisant la température du mélange, il cause la polymérisation de la résine presque instantanément. Il est ainsi impossible de formuler une résine avec ce catalyseur puisque la polymérisation a lieu lors du mélange. Par la suite, le catalyseur EMI sous forme solide a été testé dans les échantillons R10 à R12. Pour le dissoudre, il faut atteindre une température de 50°C dans le polyol et attendre le retour à ambiant pour précéder au mélange sans une réaction trop rapide. Malgré un temps de gel de 2h, la résine à de faibles propriétés mécaniques après la cuisson.

Lors de certains tests (R8, R10, R11, R13, R14, R15, R16 et R24), la quantité d'isocyanate a été augmentée pour obtenir un indexe d'isocyanate de 1.4 [73], ce qui signifie qu'il y a 40% plus d'isocyanate que nécessaire pour combler les liens OH. Les isocyanates réagissent ainsi ensemble pour former des liens d'isocyanure [74]. Ce changement a augmenté le temps de gel de la résine sans pour autant compromettre sa dureté. De plus, il a été remarqué qu'il était possible de mélanger le polyol, l'isocyanate et la glycérine aussi longtemps que nécessaire pour obtenir un résultat homogène et par la suite ajouter le catalyseur (R3 et plus). Ceci a pour effet de réduire les porosités et l'humidité au maximum dans le mélange et d'augmenter la fenêtre pendant laquelle la résine est assez liquide pour imprégner la fibre. L'utilisation de l'additif CAR dans les échantillons R13 à R16 et R19 a permis de diminuer la séparation de phase lors de la cuisson à plus de 100°C causée par la présence d'humidité dans la résine. Cependant, son utilisation n'a pas été retenue pour la formulation finale alors que le pré-mélange retire l'humidité causant ce défaut.

Ce plan d'expériences a permis de comprendre le comportement de la résine bio-sourcée et de modifier la formulation pour la rendre compatible avec le procédé de fabrication de pré-imprégnés. La formulation retenue est résumée dans le tableau 3.2. Cette formulation permet d'avoir un temps de gel de plusieurs heures à une température proche de la température

ambiante. Ceci donne le temps nécessaire à l'imprégnation des fibres naturelles. Pour la fabrication du composite, le matériau peut être chauffé à des températures élevées pour compléter sa polymérisation. Lorsqu'il est polymérisé, ce Bio-PU est isotropique, solide, sans présence de porosité, résistant et ne présente pas de signe de séparation de phase.

Tableau 3.2 Proportion massique des composantes du Bio-PU

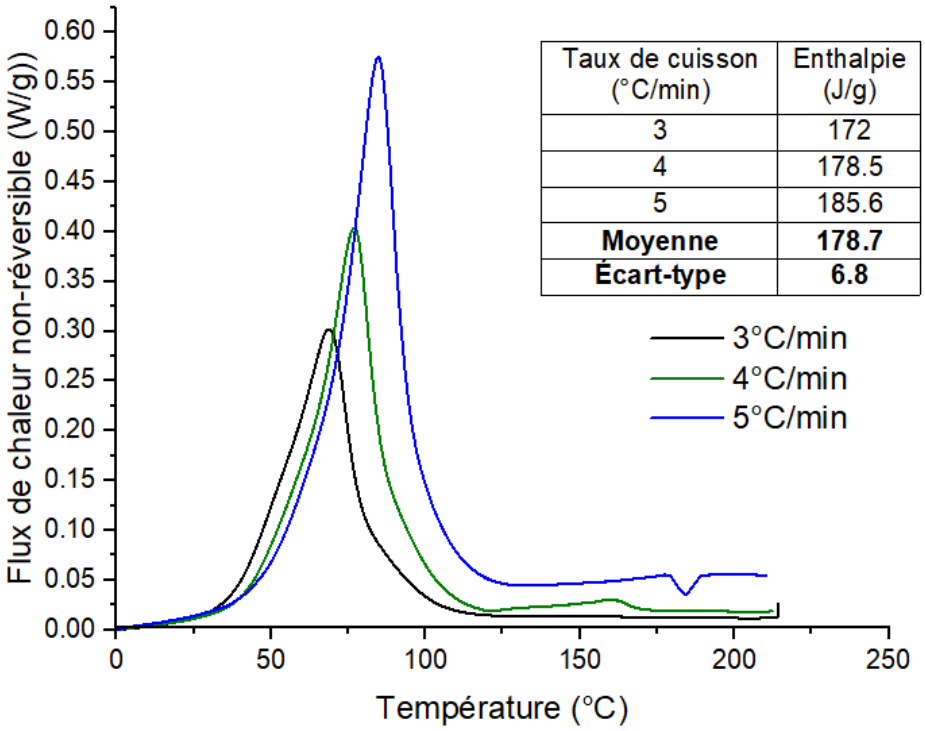
Composantes	**PCR**
Bio-Polyol	100
Isocyanate	167
Bio-Glycérine	20
DBTDL	0.08

3.2 Caractérisation de la résine polyuréthane biosourcée

Après avoir obtenue une résine biosourcée satisfaisante d'un point de vue qualitatif, il est nécessaire de valider ses propriétés mécaniques ainsi que de développer un modèle rhéocinétique afin d'améliorer le procédé de mise en forme.

3.2.1 Calorimétrie différentielle

Des mesures de DSC ont été réalisées sur le Bio-PU afin d'évaluer sa réactivité et le pic exothermique causé par la polymérisation. Comme le montre la section 2.4.2, ce test permet d'évaluer le taux de polymérisation du Bio-PU selon le cycle de température. Les taux de chauffe utilisés sont de 3, 4 et 5 °C par minute. Le flux de chaleur non réversible obtenu par la DSC est normalisé selon la masse de l'échantillon pour obtenir l'enthalpie de la réaction de polymérisation de la résine. La Figure 3.3 montre les différentes courbes de Gauss du flux de chaleur de réaction obtenues pour la formulation retenue. En intégrant la surface sous la courbe, il est possible de calculer l'enthalpie totale de la réaction qui est de 178.7 $\pm$ 6.8 J/g. Lorsque l'on compare avec les résultats d'Armanasco et al. [42, 43, 63] , on remarque que le maximum de réaction arrive à plus haute température, soit 60°C. Ceci s'explique probablement par la quantité supérieure d'isocyanate et inférieure de catalyseur utilisé dans ce travail.



Taux de cuisson (°C/min)	Enthalpie (J/g)
3	172
4	178.5
5	185.6
Moyenne	**178.7**
Écart-type	**6.8**

FIGURE 3.3 Flux de chaleur non réversible du Bio-PU selon le taux de température

À partir de ces résultats, il est possible d'utiliser le modèle de J.-L. Bailleul présenté au chapitre 2 pour l'ajuster aux données de DSC. Le tableau 3.3 montre les paramètres qui ont été obtenus par une régression non linéaire. Il est ainsi possible de comparer le modèle avec les résultats comme le montre les Figures 3.4, 3.5 et 3.6.

TABLEAU 3.3 Paramètres du modèle cinétique de J.L. Bailleul [50] pour la matrice Bio-PU

Paramètre	**Valeur**	**Unités**
K_1	1.27874E+01	min^{-1}
E_1	1.59606E+01	Sans unité
T_{ref}	3.05481E+02	K
n	1.00000E+00	Sans unité
G_0	2.10005E-04	Sans unité
G_1	1.44700E-02	Sans unité
G_2	-8.52600E-02	Sans unité
G_3	2.44730E-01	Sans unité
G_4	-2.95820E-01	Sans unité
G_5	4.68700E-02	Sans unité
G_6	1.69230E-01	Sans unité
G_7	-1.09330E-01	Sans unité
G_8	1.49000E-02	Sans unité

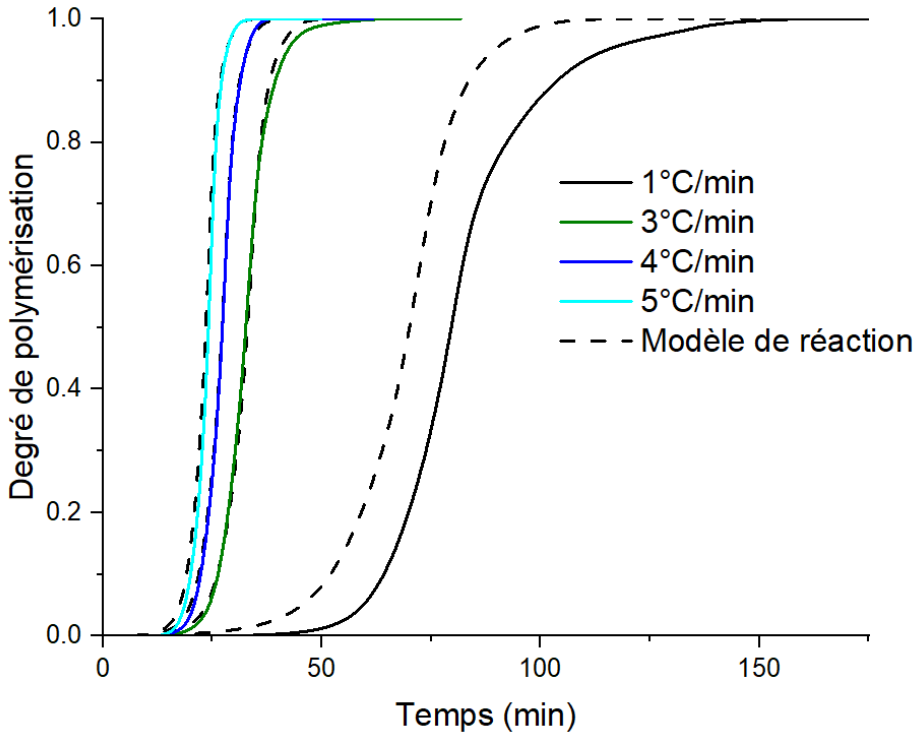


FIGURE 3.4 Degré de polymérisation du Bio-PU selon le temps à différentes rampes de température

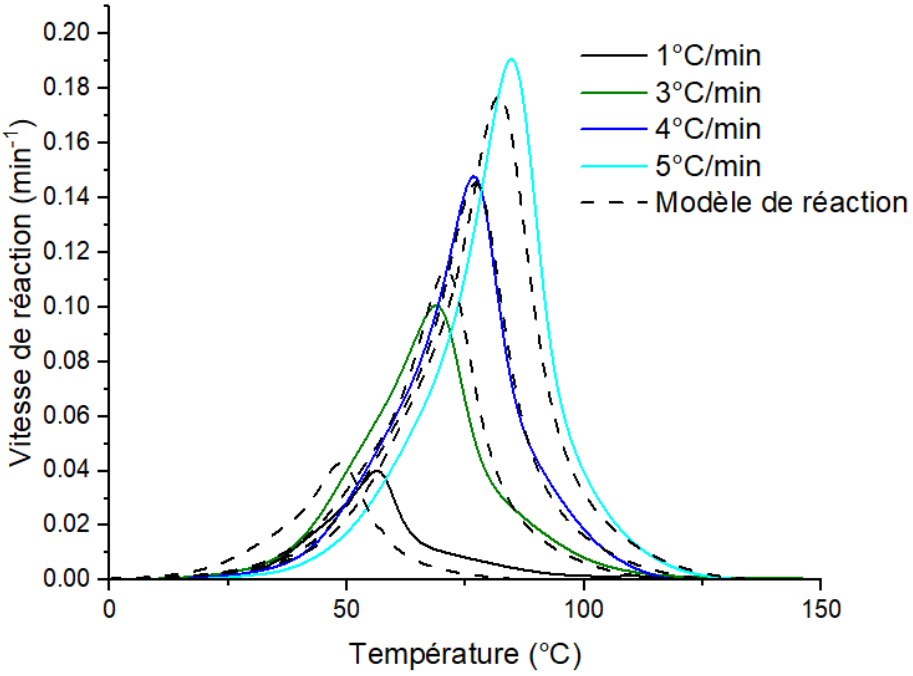


FIGURE 3.5 Vitesse de réaction du Bio-PU selon la rampe de température

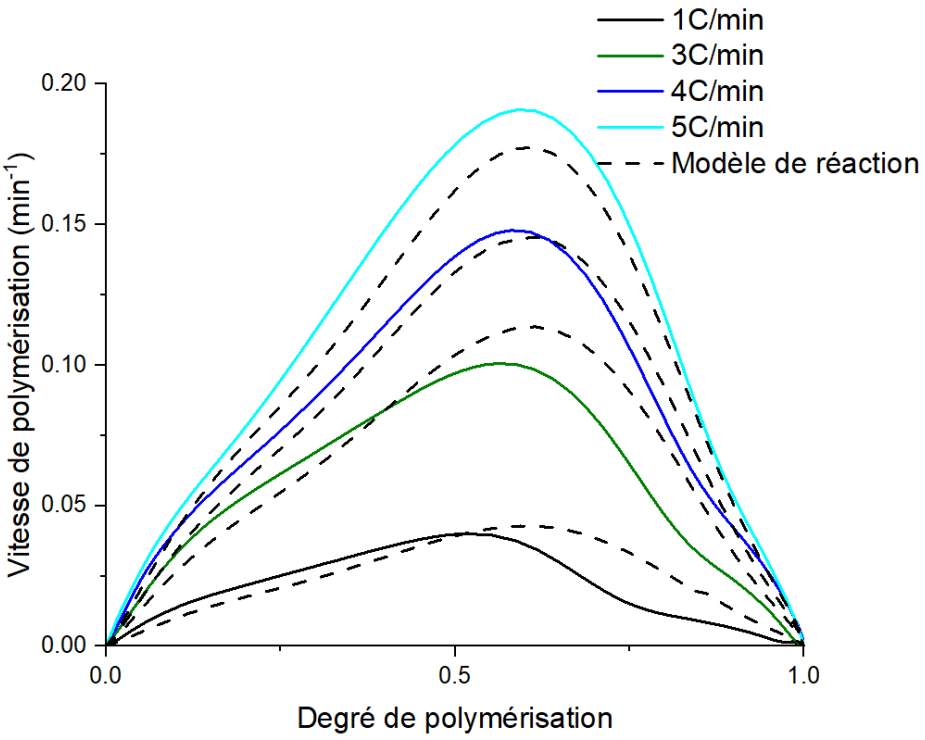


FIGURE 3.6 Vitesse de réaction du Bio-PU selon le degré de polymérisation

On remarque que le modèle est plus précis aux rampes de températures de 3, 4 et 5 °C/minutes alors que la différence entre le modèle et la courbe à 1°C/min est plus importante. Ceci s'explique principalement par le fait que le modèle a été bâti à partir des données des trois premières courbes et que la courbe de 1°C/minute est une extrapolation. Il est aussi possible que la réaction à une faible vitesse de chauffe soit légèrement différente due à la mobilité moléculaire qui est plus basse à basse température, diminuant la réactivité. Ce modèle permet de contrôler le degré de polymérisation de la résine lors de la fabrication du pré-imprégné et des pièces de composite.

3.2.2 Rhéologie

Avec l'objectif de bien comprendre le comportement physico-chimique de la résine, des tests rhéologiques avec plaques parallèles ont été réalisés à des isothermes de 30, 40 et 50°C. Le modèle de Castro et Macosko [63] a été utilisé selon les paramètres du tableau 3.4 trouvé lors de la régression des données.

Tableau 3.4 Paramètres du modèle Castro et Macosko [63] de la matrice PU

Paramètre	**Valeur**	**Unités**
a	1.94226	Sans unité
b	-3.38255	Sans unité
μ_0	1.74860E-7	Pa*s
α_g	0.409800	Sans unité
E/R	2509.86	K

La Figure 3.7 montre la concordance entre les données de viscosité de la résine selon le temps et la température et le modèle rhéocinétique obtenu. On remarque que le modèle suit assez bien les courbes expérimentales.

La Figure 3.8 montre une représentation 3D de la viscosité selon la température et le degré de polymérisation de la résine, toujours selon le modèle de Castro et Macosko développé et présenté au tableau 3.4. Ce modèle est représentatif du comportement rhéocinétique du nouveau bio-PU à l'intérieur de la plage de temps-température mesurée. En dehors cette plage, l'extrapolation du modèle peut générer des divergences avec l'expérience.

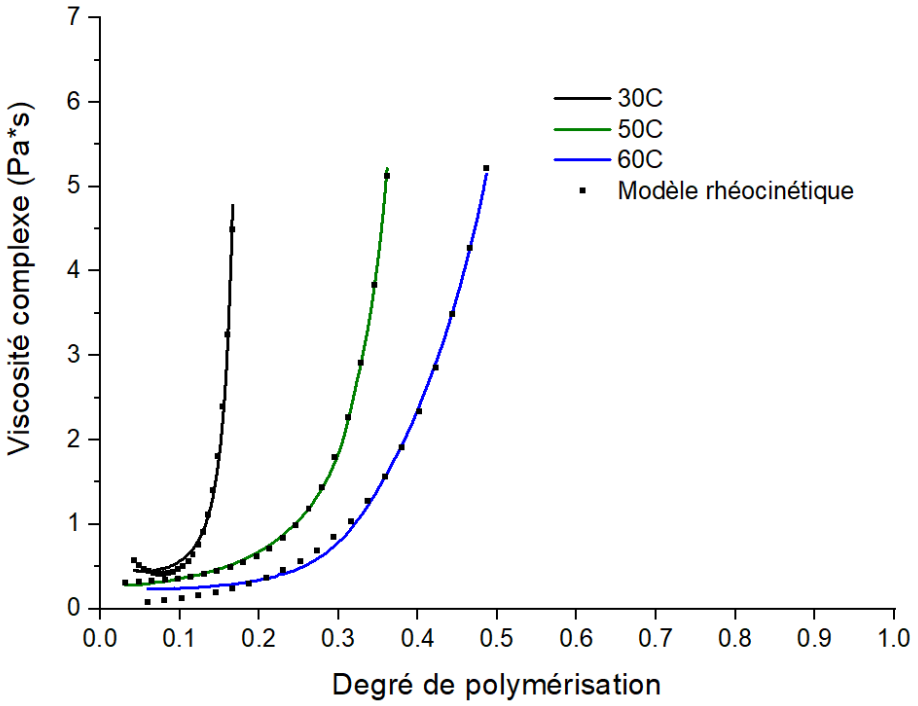


FIGURE 3.7 Viscosité du Bio-PU selon son degré de polymérisation

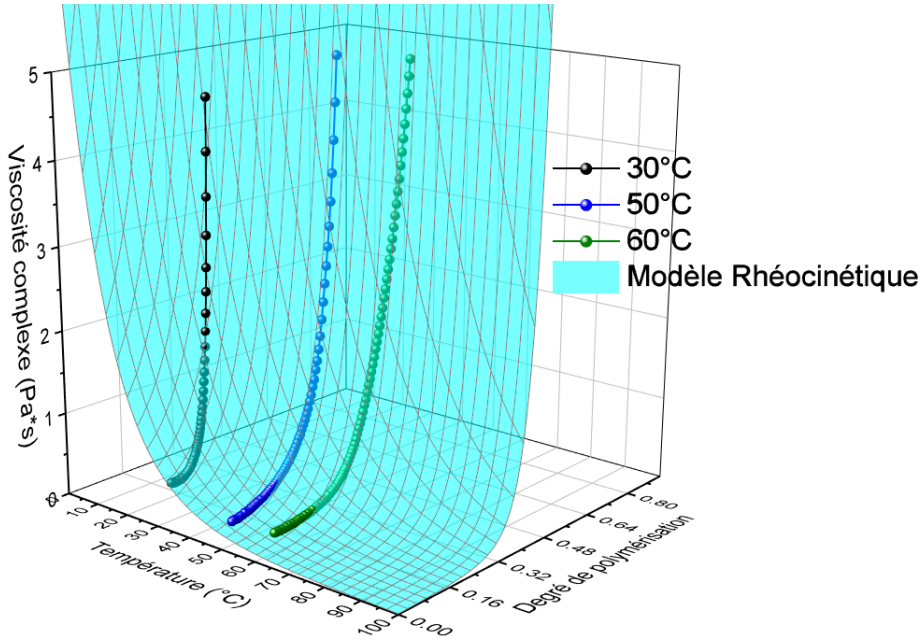


FIGURE 3.8 Viscosité du Bio-PU selon la température et le degré de polymérisation

3.2.3 DMA

La caractérisation par DMA permet de déterminer le module de stockage et de perte d'un matériau comme présenté au chapitre 2. Ce premier est en corrélation directe avec le module de flexion et la rigidité statique du matériau, tandis que le modèle de perte est la composante de dissipation visqueuse qui dépends de la viscoélasticité du matériau. La Figure 3.9 montre le montage à porte à faux double de la DMA modèle Q800 de TA instruments ayant servi à cette étude. Pour ces tests une fréquence de 1 Hz a été appliquée ainsi qu'un déplacement de 20 μm et une rampe de chauffage de 3°C par minutes.

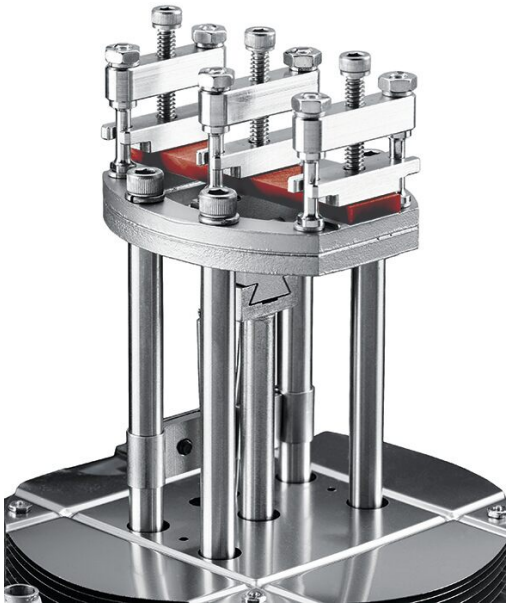


FIGURE 3.9 Configuration porte à faux double de la DMA utilisée [75]

Afin de valider les propriétés mécaniques de la formulation retenue (R24), elle a été comparée avec la formulation de base d'Armanasco et al. [42, 63] (R20) et la formulation avec l'additif CAR permettant d'absorber l'humidité (R16). Comme le montre la Figure 3.10, la reproduction de la formulation de base d'Armanasco (1 NCO) a obtenu un module de stockage de 1.3 GPa alors que la formulation retenue avec un index NCO de 1.4 a atteint 1.4 GPa. Cependant, on remarque que la formulation incorporant l'additif CAR a un module de stockage de base d'environ 1.7 GPa, similaire à ce qu'Armanasco et al. ont obtenu dans leurs travaux. Malgré cette propriété mécanique supérieure, ce travail se consacre sur la formulation sans additif avec comme objectif de créer une solution de référence qui pourra être optimisée dans des travaux futurs. L'obtention de bonnes propriétés mécaniques permettra de valider que la

matrice pourra rivaliser avec d'autres systèmes de l'industrie.

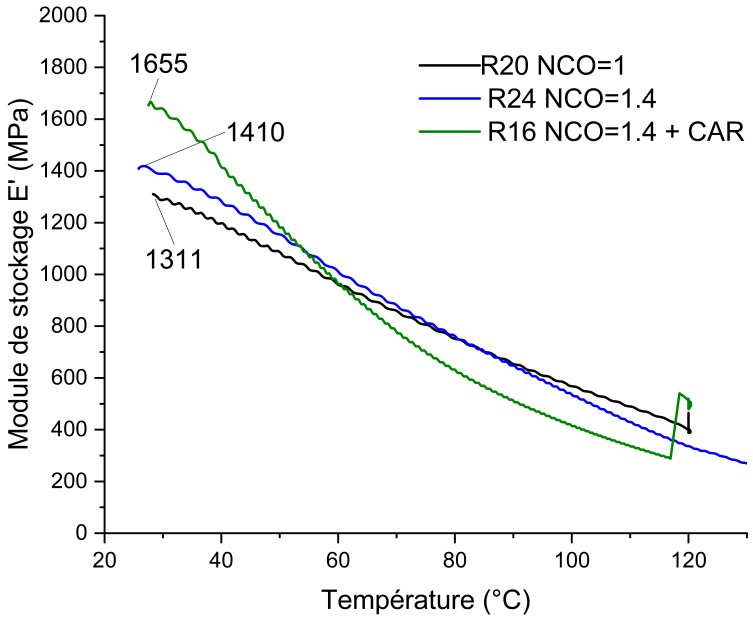


FIGURE 3.10 DMA des différentes formulations de Bio-PU de la section 3.3.1

L'effet de la post-cuisson sur la résine a aussi été évalué. Pour ce faire, un échantillon de résine polymérisé à 60°C a été soumis à deux scans de DMA subséquent. La Figure 3.11 montre que lors du premier scan, un module de stockage de 0.918 GPa a été atteint alors que le deuxième a commencé à 1.41 GPa. La raison de cette augmentation est que la température atteinte de 175°C lors du premier scan a permis une augmentation de la polymérisation de l'échantillon. Ce changement est aussi constaté avec l'augmentation de la température de transition vitreuse (T_{g1}) de 90°C à 120°C.

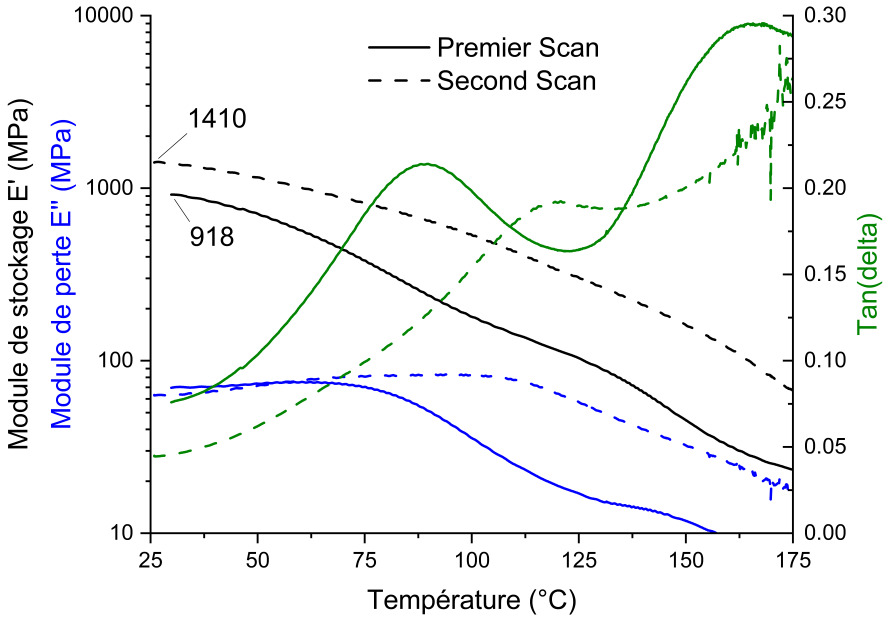


FIGURE 3.11 DMA du Bio-PU avant la post-cuisson, premier et second scan

3.3 Caractérisation du renfort de fibre de lin

Des essais de compaction ont été réalisés sur une machine de traction MTS série 312 équipée d'une jauge de 50kN modèle 661.21A-02. La Figure 3.12 montre le montage réalisé pour compacter le renfort fibreux. Pour les tests de compaction, 6 plies de 50 mm par 50 mm du renfort de fibre de lin unidirectionnel ont été superposés et alignés. Ce nombre de plis permet de prendre en compte l'interaction entre les différents plies de lin et de réduire l'erreur sur les données. Le polyuréthane à base d'huile de soya non catalysé a été utilisé comme lubrifiant pour simuler la compression d'une préforme imprégnée. Une compaction à 1 mm/minute a été utilisée jusqu'à atteindre une force de 5 kN. Cette faible vitesse de compaction a été choisie pour permettre à la résine de sortir en dehors de l'échantillon durant la compaction sans affecter considérablement la mesure de compaction du renfort. Le modèle de Gutowski [46] de l'équation 3.1 a été utilisé pour approximer les courbes et comprendre l'évolution entre la contrainte de la préforme et la fraction volumique du renfort. Alors que A_s est une constante, V_0 représente la fraction volumique de la fibre au début de la compression et V_a représente la fraction volumique de la fibre qu'il est possible d'atteindre.

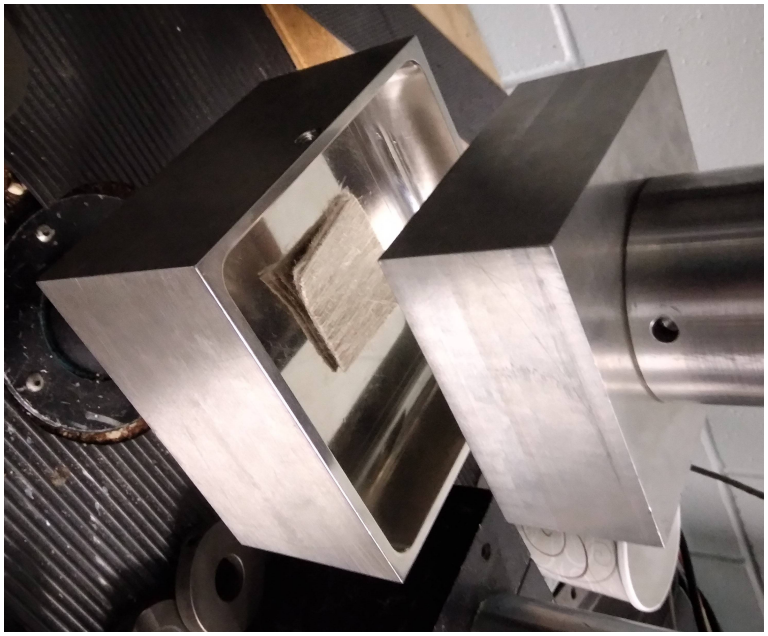


FIGURE 3.12 Montage du test de compaction du renfort de lin lubrifié avec le polyol à base de soya

$$\sigma_c = A_s * \frac{1 - \sqrt{V_f/V_0}}{(\sqrt{V_a/V_f} - 1)^4} \tag{3.1}$$

Les résultats des mesures de compaction sont montrés à la Figure 3.13 avec les paramètres du modèle de Gutowski correspondant au tableau 3.5. Le modèle prédit que le renfort puisse atteindre une fraction volumique de fibre de 78%, avec une bonne reproductibilité entre les tests. Les valeurs du modèle après 55% de fraction volumique ne sont pas affichés car le modèle montre une baisse de contrainte qui n'est pas physiquement réaliste. On devrait observer une extrapolation vers une asymptote verticale comme proposé par le modèle de Gutowski [46]. Une observation des échantillons après test montre que la résine est forcée à l'extérieur du mat du renfort à une certaine pression. Trop de contraintes sur le renfort a aussi causé un déplacement de la fibre lors de la consolidation des plaques de composites. Le taux volumique maximum atteignable a été limité à 45% alors que la valeur a été atteinte par le renfort dans la littérature [35, 36]. Selon le modèle, une pression de 0.5 MPa lors de la consolidation serait nécessaire.

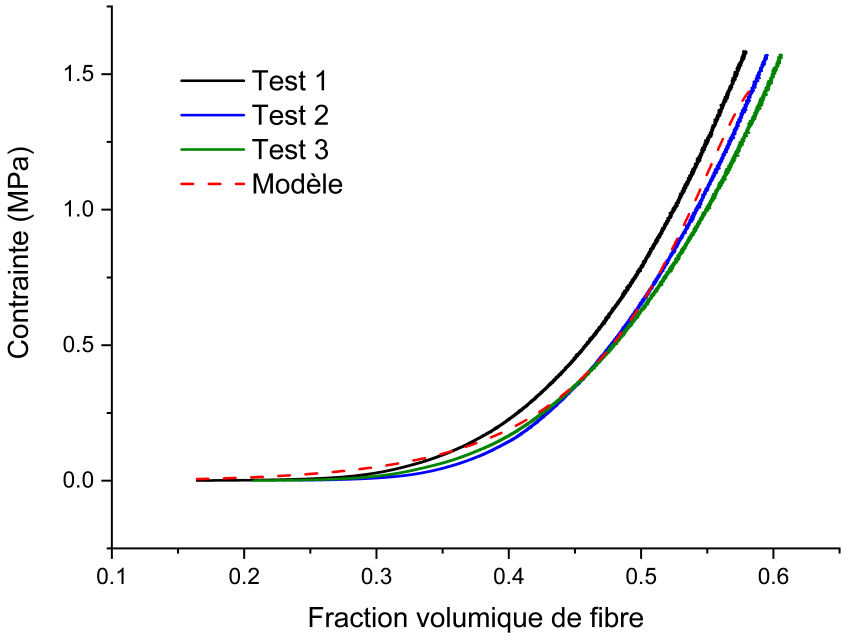


FIGURE 3.13 Modèle de Gutowski [46] pour la compaction de 6 plies de renfort de lin unidirectionnel

TABLEAU 3.5 Paramètres du modèle de Gutowski [46] pour le renfort de fibre de lin

Paramètre	**Valeur**	**Unités**
V_a	0.781380	Sans unité
V_0	0.630400	Sans unité
A_s	0.0233100	MPa

Pour tenir compte du phénomène d'imbrication des fibres (nesting), qui se produit durant la compaction cyclique, il est nécessaire d'étudier la variation du taux volumique de fibres durant la compaction. Une méthode a été réalisée en s'inspirant des travaux de Kelly [76] et Mizera [77]. Ces essais montrent comment le renfort réagit à des compactions cycliques. La Figure 3.14 montre que le renfort atteint des taux volumiques de fibre de plus en plus élevés à chaque cycle de compaction. Il est ainsi possible d'augmenter le taux volumique de fibre sans utiliser une pression trop élevée, juste en se servant de la relaxation du renfort en appliquant un certain nombre de cycles de compaction. Ce résultat démontre l'intérêt de l'utilisation de plusieurs passages dans le moulin à trois rouleaux (TRM) pour s'assurer d'un bon taux volumique de fibre dans le préimprégné.

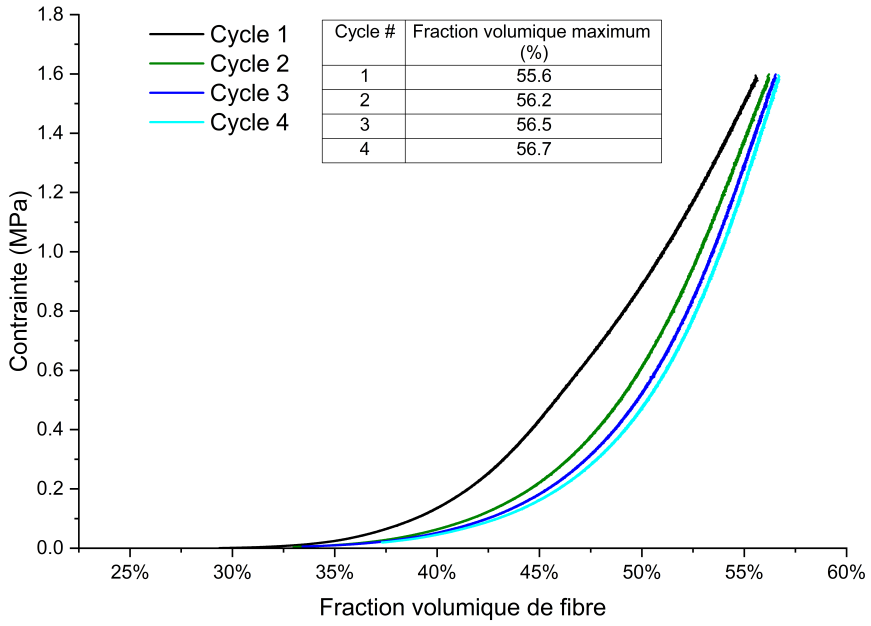


FIGURE 3.14 Effet d'imbrication des fibres lors de la compaction cyclique de 6 plies de renfort de lin

3.3.1 Beta-stage

Le préimprégné doit avoir un degré de polymérisation initial approprié pour assurer la qualité de la mise en forme du laminé. Si la matrice n'est pas assez polymérisée, elle aura une faible viscosité et aura tendance à s'échapper du renfort lors de la consolidation due à la pression appliquée. Au contraire, une matrice trop polymérisée sera trop visqueuse et ne permettra pas de se conformer à la surface du moule. On peut aussi s'attendre à de faibles propriétés à l'interface entre les plis et à une mise en forme difficile par le manque d'adhésion des plis. Pour déterminer le degré de polymérisation optimal, des plis de préimprégnés ont été mis en forme selon la méthode de la section 4.4.2 jusqu'à l'obtention d'un pli imprégné non polymérisé. Les plis ont ensuite été placés dans le four à 60°C pendant une durée de 4, 6, 8, 10 et 12 minutes respectivement déterminée comme étant une zone optimale selon le modèle rhéocinétique du Bio-PU. Les plis ont ensuite été placés au congélateur pendant 24h puis laissés à température ambiante pendant 5 minutes avant d'être soumis à une analyse qualitative.

La Figure 3.15 montre la zone de processabilité du préimprégné selon le taux de polymérisation et la viscosité de la résine interpolée selon le modèle rhéocinétique. À 4 minutes, la résine est beaucoup trop visqueuse et peut être retirée du renfort avec peu d'effort. Après 6

minutes, une plus grande pression doit être appliquée et le pli est collant au touché. Après 8 minutes, il faut appliquer une très forte pression avec les mains pour retirer la résine. Le pli est très adhérent sans toutefois laisser des traces de résine sur les doigts. À partir de 10 minutes, il est impossible de retirer la résine mais le pli est encore malléable et collant au touché. À 12 minutes, le pli est plus rigide et craque lorsque déformé. Il a perdu toute adhérence et ne peut ainsi plus être utilisé comme préimprégné. La zone optimale pour le "beta-stage" a été trouvée d'être entre 6 et 10 minutes à 60°C, ce qui correspond à un degré de polymérisation d'entre 20 et 35%, compatibles avec les données de la littérature pour les préimprégnés d'époxy.

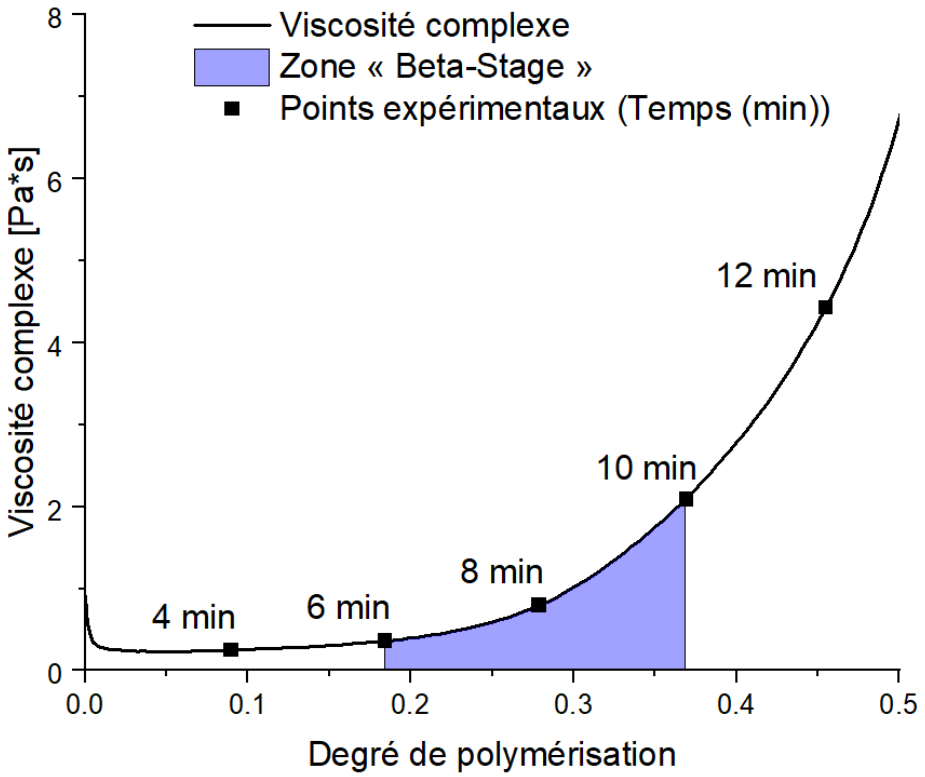


FIGURE 3.15 Zone de processabilité du préimprégné selon des essais expérimentaux à 60°C

3.3.2 Séchage du renfort de lin

Afin de s'assurer que le renfort de lin est sec lors de l'imprégnation, le temps nécessaire pour le séchage du renfort ainsi que pour son retour à l'humidité ambiante ont été mesurés. Tout d'abord, le renfort pré conditionné à une humidité relative de 22% a été placé dans un four à 100°C. Sa masse a été mesurée pendant une heure à des intervalles initiaux de 1 minute puis de 5 minutes jusqu'à ce qu'elle soit stabilisée. Comme le montre la Figure 3.16 le renfort est

séché après 15 minutes à 100°C puisque sa masse devient constante. Par la suite, le renfort a été laissé sur une balance à humidité et température ambiante jusqu'à stabilisation. Après 30 minutes, le renfort à repris une humidité semblable à l'humidité ambiante alors que sa masse se stabilise.

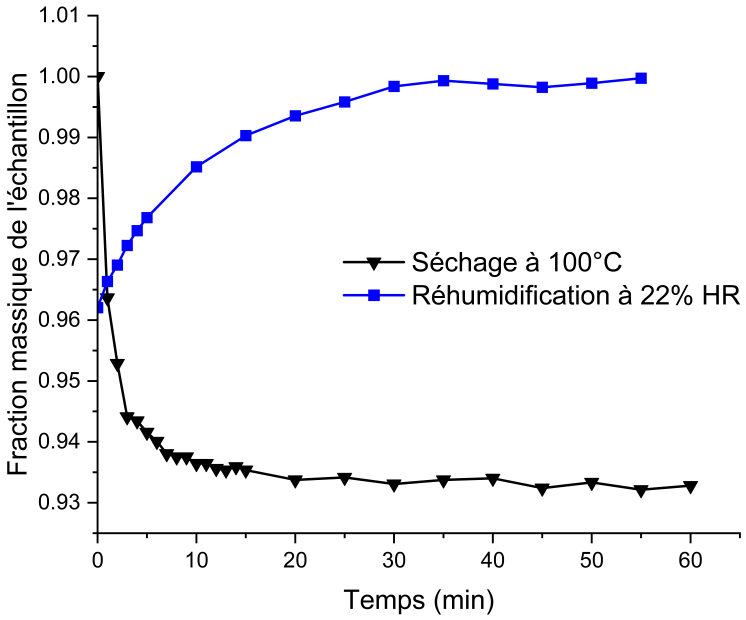


FIGURE 3.16 Fraction massique du renfort de lin lors d'un cycle de séchage à 100°C suivi d'une réhumidification à 22% d'humidité relative.

3.3.3 Test de « Pull-out »

Pour quantifier l'adhésion entre la fibre et la matrice, il est possible de faire un test de « Pull-out ». Ce test évalue le cisaillement à l'interface fibre/matrice en tirant sur une seule fibre dans un bloc de matrice. La Figure 3.17 montre l'un des trois montages testés pour obtenir une valeur de résistance au cisaillement entre la fibre et la matrice. Ce montage sert a polymériser une quantitée de résine polyuréthane avec un épaisseur donné autour d'un fil de lin. Il est ensuite possible de tirer sur le fils pour mesurer la résistance de l'interface. Il n'a cependant pas été possible d'obtenir une valeur quantifiable puisque la concentration de contrainte de la jonction fibre et matrice cause la rupture de la fibre vers 80N. La réussite de ce montage aurait permis de tester différents traitements de surface rapidement pour améliorer l'interface des deux matériaux. Puisqu'il n'existe pas de standard pour ce type de test, il n'a pas été possible de trouver une méthode de test fiable dans le temps requis.

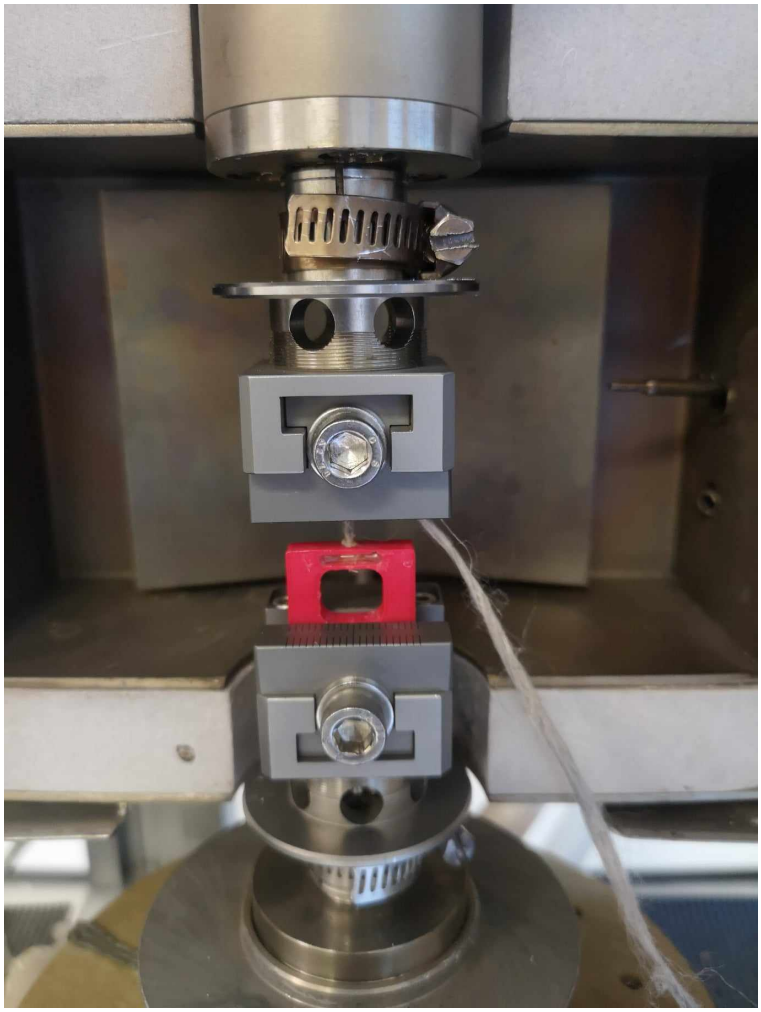


FIGURE 3.17 Montage de fiber pull-out pour tester la résistance au cisaillement de l'interface fibre/matrice

3.3.4 Conclusion

En conclusion, pour réussir la fabrication du Bio-PU, il sera nécessaire d'utiliser la formulation du tableau 3.2. Cette formulation permet d'avoir un temps de gel suffisant pour l'imprégnation et le stockage du préimprégné. L'obtention du modèle rhéocinétique de la résine permet de mieux comprendre le comportement de la résine lors de la polymérisation. Il est ainsi possible de prendre le temps nécessaire pour bien imprégné le renfort (jusqu'à 10 minutes), chauffer le préimprégné pour obtenir un beta-stage (20% à 30% de polymérisation) et placer le préimprégné au congélateur jusqu'à l'utilisation. Les résultats thermomécaniques montrent que la formulation proposée conserve des propriétés mécaniques similaires à la résine développée précédemment par Armanasco [41] tout en ayant un temps de gel plus élevé.

Les expérimentations sur le renfort ont permis de déterminer la pression de consolidation qu'il faudra appliquer pour obtenir un taux volumique de fibre d'au moins 40%. L'importance de l'utilisation du TRM est aussi démontrée par les résultats de compaction cyclique. Enfin, un séchage à 100°C pendant 15 minutes sera suffisant pour retirer l'humidité de la fibre avant la fabrication du pré-imprégné. Il faut cependant imprégner rapidement le renfort puisqu'il reprend son humidité relative après seulement 30 minutes.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : DEVELOPMENT OF A NOVEL FLAX SOY-BASED POLYURETHANE PREPREG COMPOSITE

4.1 Mise en contexte de l'article

L'article suivant présente le développement de la mise en forme du composite ainsi que l'évaluation des performances de ce dernier. Il a été soumis pour publication à «Composites Part A» le 26 octobre 2023. Fondé sur les résultats de caractérisations présentés au chapitre précédent, une méthode de fabrication du composite a été développée et présentée dans l'article. Cette méthode permet d'imprégner le renfort de lin avec la matrice polyuréthane en utilisant un moulin à trois rouleaux (Three Rolls Mill [TRM]) qui est une solution à l'échelle laboratoire des machines disponibles dans l'industrie pour la fabrication des préimprégnés. Le modèle rhéocinétique est alors utilisé pour polymériser et stocker le préimprégné. Ce dernier est ensuite consolidé dans une presse chauffante selon un cycle proposé par le modèle. Cette méthodologie permet d'obtenir des plaques de composites bio-sourcée faites d'un renfort de lin imprégné d'une matrice polyuréthane à base de soya. Ce Bio-Prepreg est le premier du genre selon les connaissances de l'auteur.

Les propriétés mécaniques du matériau sont fort intéressantes pour diverses applications structurales. Les échantillons de traction, flexion et de cisaillement ont permis d'obtenir des résultats similaires à des composites de la littérature tout en ayant une composition bio-sourcée plus élevée que celles des résines bio-époxy. Les courbes mécaniques sont disponibles à l'Annexe B pour consultation. Ce matériau se place ainsi comme un remplaçant éventuel des matériaux pétrochimiques.

Afin d'évaluer la qualité du matériau créé ainsi que sa méthode de fabrication, le composite est découpé et observé sous un microscope optique et un microscope électronique à balayage (MEB). On y découvre une microstructure complexe démontrant une bonne imprégnation des fibres, et comportant certains défauts. Tout d'abord, des microfissures semblent s'être formées lors de la consolidation, ce qui pourrait être en lien avec une compaction trop tardive durant la polymérisation. Également, des traces d'humidité ont été observées dans le laminé du composite causant une séparation de phases dans le polyuréthane. L'absence de traitement de surface du lin a aussi été constatée par une faible interface entre la fibre et la matrice. Ces observations montrent qu'une amélioration de la formulation de la résine, le traitement de surface des fibres de lin et l'amélioration du procédé du procédé de mise en forme permettrait d'augmenter encore plus les propriétés mécaniques du matériau.

Development of a novel flax soy-based polyurethane prepreg composite

A.Belzile[1], *F.Armanasco*[2,4], *L.M.Chiacchiarelli*[2,4], *G.Lebrun*[3], *E.Ruiz*[1*]

[1]Department of Mechanical Engineering, Polytechnique de Montréal, 2500 Chem. de Polytechnique, Montréal, Canada

[2]Instituto Tecnológico de Buenos Aires, Departamento de Ingeniería Mecánica, Av. E. Madero 399, Buenos Aires, Argentina

[3]Innovations Institute in Ecomaterials, Ecoproducts and Ecoenergies (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. des Forges, Trois-Rivières, Canada

[4]Instituto de Tecnología de Polímeros y Nanotecnología (ITPN), CONICET-UBA, Av. Gral. Las Heras 2214, Buenos Aires, Argentina

*edu.ruiz@polymtl.ca

Keywords : A. Biocomposite, A. Natural fibers, B. Mechanical properties, C. Process Modeling, E. Prepreg processing

4.2 Abstract

High performance composite materials are mostly synthesised from non-renewable resources with a detrimental impact to the environment. This research looks for alternative environmentally friendly materials that are using traditional manufacturing methods. An innovative flax fiber reinforced soy-based polyurethane composite prepreg was developed from a soy-based polyol crosslinked with glycerin and isocyanate. The flax reinforcement was manufactured by binding unidirectional flax strings with short flax fibers. Composite prepregs were fabricated using a three rolls mill and oven pre-curing to obtain a beta stage. Vacuum assisted molding was used to manufacture laminates with a fiber volume fraction of 41%. Electron beam and optical microscope images of the composite cross-section indicated an adequate fibers and matrix compatibility. Tensile, flexural and short beam shear testing demonstrated that the composites had similar specific mechanical properties to conventional glass/epoxy composites while having a lower environmental impact due to high bio content. These properties demonstrate the appropriateness of the eco-responsible composite material.

4.3 Introduction

High performance composite materials used in the aerospace, transport and energy industries are largely manufactured using prepregs. The most relevant reinforcement is carbon fiber while the most popular matrix is epoxy. The main advantage of prepregs is that the impregnation of the fibers is carried out before molding the part, enabling the possibility of strict processing conditions, giving rise to high quality composites. However, the main disadvantage of prepregs is that these materials need to be stored at low temperatures to avoid premature cure. Epoxy resins are typically not friendly to the environment and its precursors are not synthesised from renewable resources [78]. Epoxies are difficult to recycle and the overall life cycle significantly contributes to greenhouse gas emissions. Furthermore, the environmental impact of carbon fibers is even worse [79].

Biobased prepregs represent a novel solution for the improvement of sustainability within the prepreg manufacturing chain value [80–82]. The development of an ecologically friendly prepreg involves the development of both new green matrices as well as reinforcements. The matrix system key requirements are suitable thermomechanical properties, storage time and temperature as well as a proper impregnation and consolidation of the reinforcement. Alternatives to glass fiber reinforcements and epoxy matrix systems are increasingly present in the literature [83, 84], but not many solutions offer the same specific performance while reducing the environmental impact. Natural fibers such as flax, jute, abaca, bamboo and hemp are increasingly used in composites, with flax fibers leading in volume due to its greater specific mechanical properties [85] and resource availability caused by the high demand of its seed [86]. The main drawback of flax fibers is its high moisture absorption affecting the compatibility with some matrix systems [84].

Deng et al. [13] showed that short flax fiber mats could have lower environmental impact than short fiberglass mat when compared on equal stiffness criterion. Joshi et al. [14] concluded that natural fibers are environmentally superior to glass fiber reinforced composites in some applications based on strength and stiffness comparison. Barth et al. [79] estimated that the environmental impact of natural fibers could be reduced by 50% in comparison to conventional textiles. The authors also quantified with life cycle analysis that flax has a carbon footprint of 798 $kgCO_{2eq}.t^{-1}$ which is considerably lower than the 2.2 tons $CO_{2eq}.t^{-1}$ footprint [87] of glass fiber production. Duflou et al. [88] carried out a comparative study of the environmental impact of short flax fibers/PP versus short glass fibers/PP for applications with equal stiffness or strength demonstrating the importance of developing stronger and stiffer flax reinforcements to improve mechanical performance and further reduce its environmental impact. Authors based this study on composites made with a PP thermoplastic

matrix from fossil fuel.

In previous works, researchers have developed a unidirectional (UD) flax reinforcement bonded with short flax (named UD-mat flax reinforcement) or Kraft fibers using a laboratory papermaking process [29–31,34–37,89]. Couture et al. [30] showed that the UD-Kraft developed reinforcement impregnated with PLA matrix could achieve better mechanical properties than flax reinforcement reported before and that its specific tensile properties could compete with that of woven glass fabrics impregnated with epoxy. Mbakop et al. [35,37] investigated the compaction properties of the UD-mat flax reinforcement and the effect on mechanical properties of phosphorylation. Saadati et al. [36] characterised the mechanical and physical properties of a unidirectional flax reinforcement impregnated with epoxy resin. Sodoke et al. [29] characterised the Young modulus of a UD flax reinforcement with epoxy while Habibi et al. [31,34] looked into its fluid flow permeability and low velocity impact performance.

A biobased matrix in a green composite material could contribute to reducing CO2 footprint. Several authors have been pursuing this objective using biobased epoxy resins [90–92]. Other researchers have been looking at bio-based vinyl ester resins [93]. Petrović et al. [40,63,94,95] have reviewed many polyurethanes from vegetable oils. As far as the authors are concerned, no other study has focused on the development of a prepreg using a biobased thermoset polyurethane matrix combined with natural fibers.

Armanasco et al. [42] has studied the chemorheology of a thermoset polyurethane (PU) soybean oil-based polymer crosslinked with glycerin. In a subsequent work [43], a post-cure analysis was carried out varying the glycerin content in the formulation. The results showed that by adding 60 pbw of glycerin to the formulation of this soybean-based polyurethane thermoset, it achieved a flexural strength of 175 MPa and a flexural modulus of 3.21 GPa. This formulation showed a tensile strength of 84 MPa and tensile modulus of 2.84 GPa. These promising mechanical properties combined to the high biobased content make this PU resins suitable for the development of a biobased composite material.

In this work, a novel bio-based polyurethane prepreg formulation is proposed and its manufacturing process with flax fiber reinforcement is presented. Figure 4.1 presents the life cycle of the material developed in this project, from vegetal feedstock for both the polymer matrix and the reinforcing fibers used as precursors of the novel prepreg material that can be processed as traditional prepreg composites. This new material has a positive ecological impact by replacing petrochemical feedstock by plant based materials that can be recycled after use. This composite material as a biosourced content of 70%, a high value when compared to other biosourced materials.

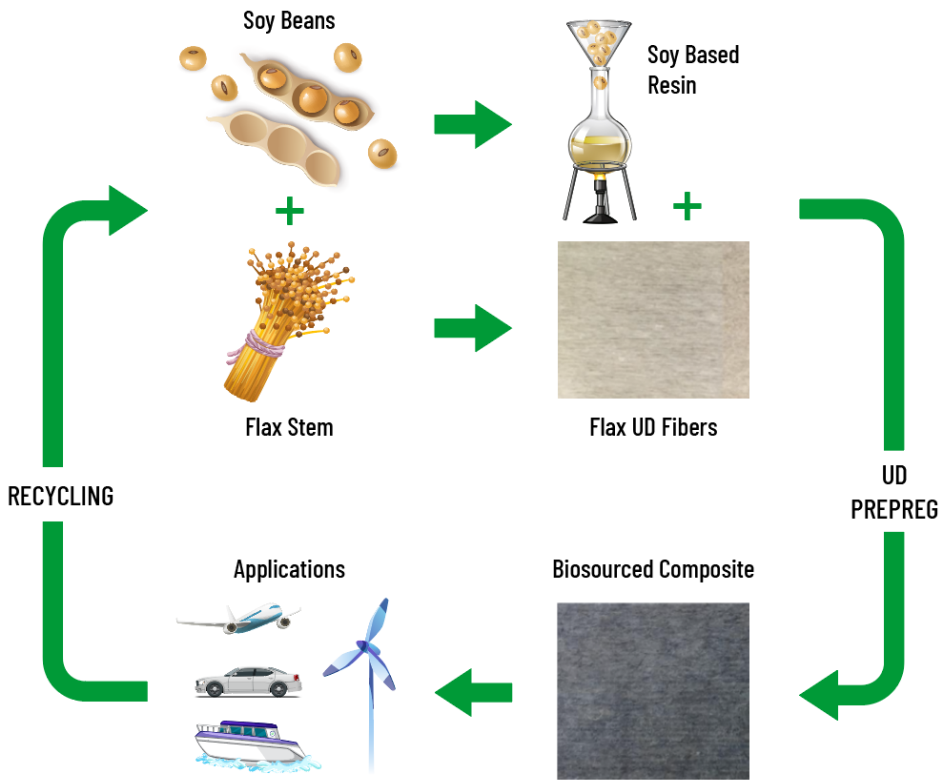


FIGURE 4.1 Lifecycle of flax fibers and biosourced polyurethane composite studied in this work

4.4 Materials and methods

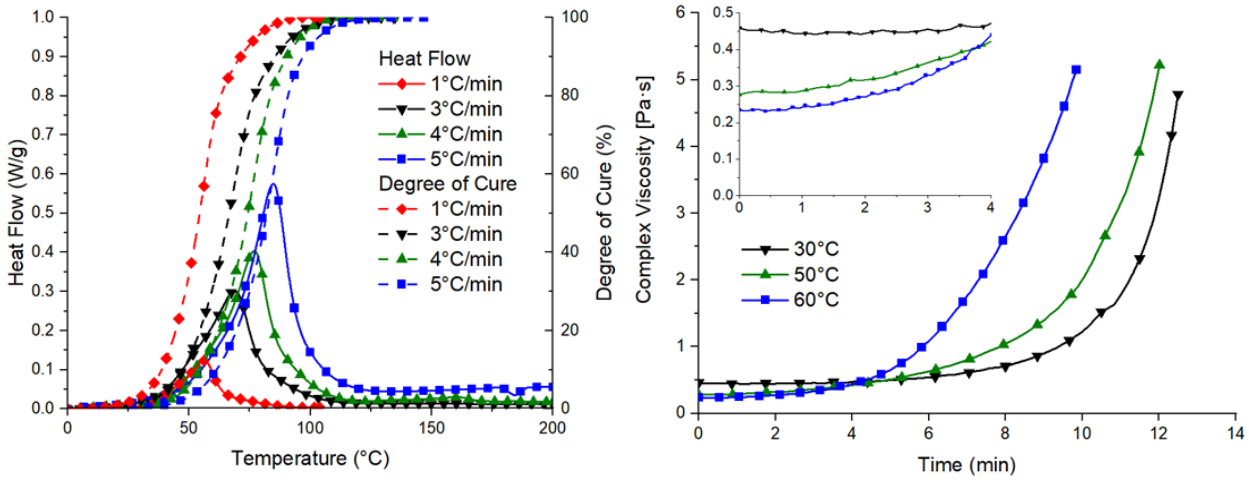
4.4.1 Materials

A soybean oil-based polyol with an OH# of 137 $mg.KOH.mg^{-1}$ developed by Armanasco et al. [42] was used for the polyurethane resin formulation (Bio-PUR). A polymeric methylene diphenyl diisocyanate (pMDI), denominated commercially as PAPI 27 (DOW Chemical), with an NCO number of 31.4 % and a functionality of 2.7 was mixed with the green polyol. A vegetable glycerin (Ingredient Depot, USP) with a functionality of 3.0 and OH# of 1800 $mgKOH.mg^{-1}$ was employed as reaction crosslinker. Finally, dibutyltin dilaurate (DBTDL) from Sigma Aldrich (95% purity) was used as gelation catalyst.

Prior to mixing the Bio-PUR, each component was degassed with a stirring speed of 5000 rpm for 30 min under vacuum (-27 mmHg). After degassing, the three components were mixed and degassed at 5000 rpm under vacuum for 2 min. The catalyst was finally added to the homogeneous mixture and mixed and degassed again at 5000 rpm with vacuum during 2 min.

The isocyanate index (NCOindex) of the test formulation was fixed to 1.4, meaning molar content of NCO was 1.4 times the content of hydroxyles. The resin mix was characterized by modulated differential scanning calorimetry with a Q2000 M-DSC from TA Instruments. Figure 4.2(a) shows the calorimetry results of the Bio-PUR formulation heated at constant heating rates between 1 and 5°C/min. The heat flux released by the exothermic chemical reaction during curing was integrated to calculate the degree of cure evolution during heating. The heat flux shows a single reaction peak increasing exponentially from 50°C at 1°C/min to 80°C at 5°C/min. Rheology measurements were carried out on a Modular Compact Rheometer MCR- 501 from Anton Paar [96]. Viscosity evolution during cure is presented in Figure 4.2(b) for isothermal cures from 30°C to 60°C. The Bio-PUR shows initial viscosities of 0.46, 0.28 and 0.24 Pa.s at isotherms of 30°C, 50°C and 60°C respectively. The rapid viscosity increase occurs at about 12 minutes at 30°C and about 9 minutes at 60°C. The rheo-kinetic study of the formulation has allowed the identification of the critical processing parameters to be used later on the prepreg manufacturing steps.

The reinforcement used for the prepreg composite consisted of unidirectional flax fibers backed with a flax mat made of short flax fibers with a global areal weight of 310 $g.m^{-2}$ and a fiber density of 1.45 $g.cm^{-3}$. The manufacturing process, as described in Figure 4.2, consisted in placing a prealigned UD layer (obtained from an alignment jig) into a centrifugal container of a dynamic former used as sheet former. Next, a mix of short fibers dispersed into water is sprayed over the UD layer. The wet UD-mat reinforcement is next removed from the centrifugal contained and dried in a cylindrical sheet dryer to come up with a final UD-mat flax reinforcement layer. The result is a reinforcement with good surface adhesion of the short fibers (the mat phase) holding the UD fibers (the UD layer) in place. This reinforcement manufacturing method was previously developed by Lebrun, et al. [30, 31, 36] and used for liquid molding epoxy based composites. UD-mat flax reinforcements were initially dried in an oven at 100°C for 15 minutes. Drying time was determined by weighing samples against temperature and time. Once dried and cooled down, the flax reinforcements were weighted prior to use in the prepreg manufacturing.



(a) (b)

FIGURE 4.2 a) Cure kinetic of the novel polyurethane matrix and b) its rheology behavior

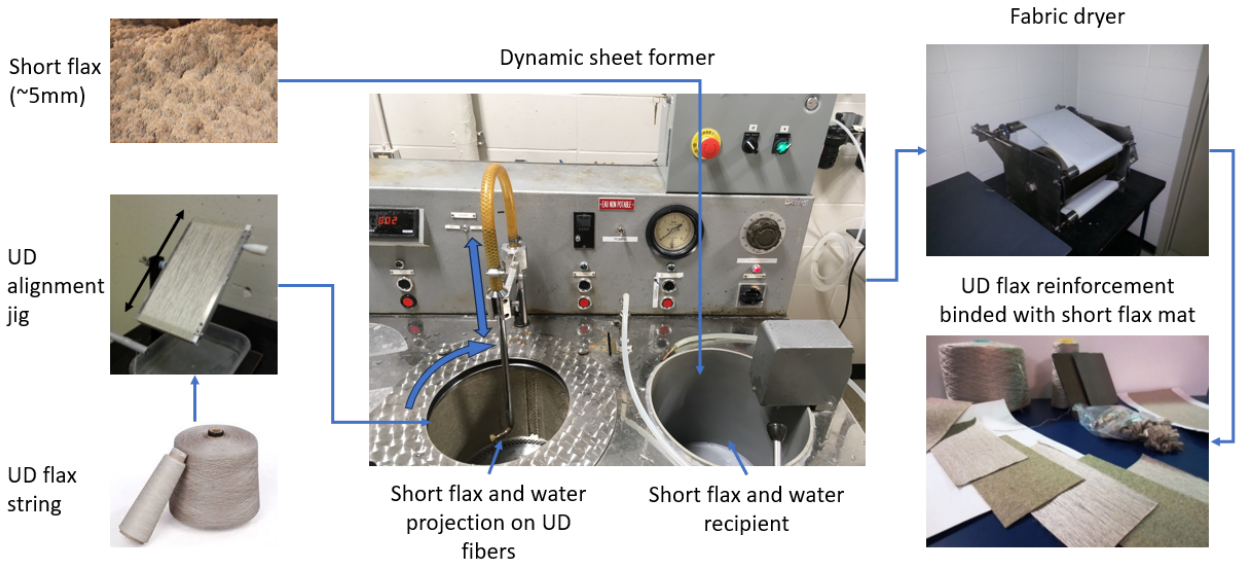


FIGURE 4.3 Manufacturing setup of the UD/mat flax fibers studied in this work [30]

4.4.2 Manufacturing method

Prepreg production

To manufacture pre-impregnated composite plies, the flax fibers were impregnated with a three roll mill (TRM) from Torrey Hills Technologies as shown in Figure 4.4. The rollers' gaps were adjusted to 0.8 mm for initial gap and 0.5 mm for final prepreg thickness. Compaction

tests of flax fibers were conducted to study the compaction force versus thickness and fiber volume content, resulting in a compacted fiber volume content of the prepreg of 35% at the exit of the TRM. Figure 4.5 shows the compaction pressure needed to compress the fibers and achieve the desired fiber volume fraction. Theoretical fiber volume of 60% is physically limited by capacity of the short flax to keep resin. Capillary effects of the flax fibers were considered for proper impregnation as presented in [97]. The thickness of the prepreg was chosen to have an exceeding resin of 10%. After impregnation in the TRM, Flax-PU green prepregs were pre-cured in an oven at 60°C for 5 minutes to reach the desired degree of cure (i.e. beta-stage) and finally stored in a freezer at -18°C.

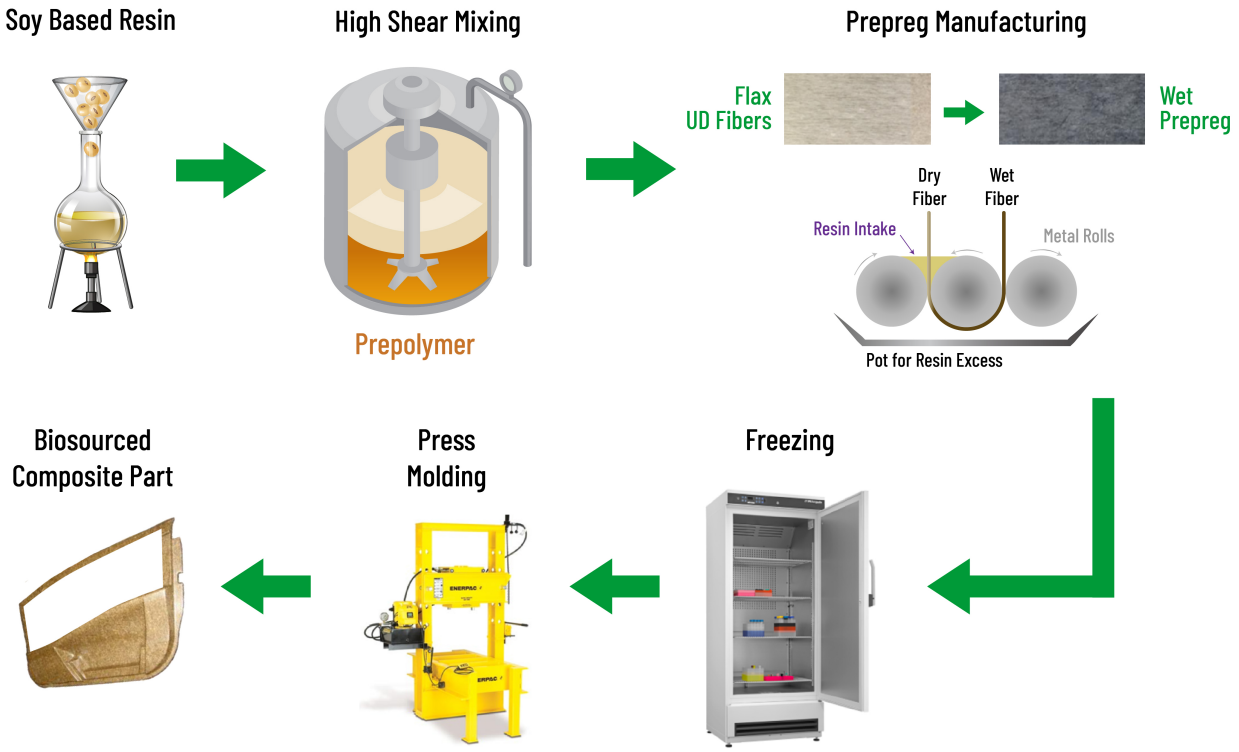


FIGURE 4.4 Processing of the bio-sourced composite material developed in this paper

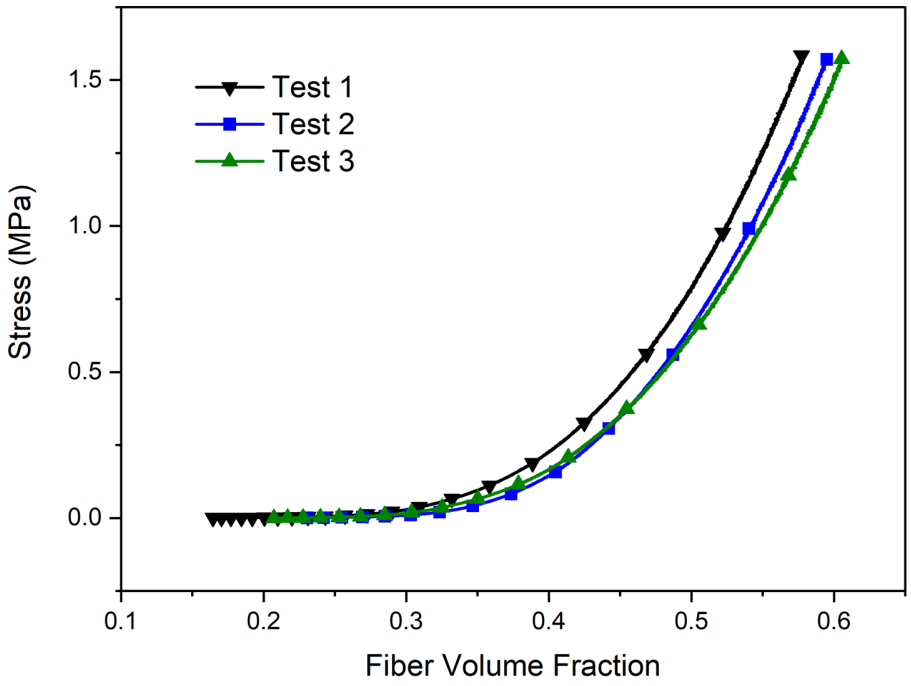


FIGURE 4.5 Compaction tests of the flax fibers studied in this research

Laminate manufacturing

To consolidate composite laminates, a compression molding process was developed using an Enerpac PER3042A heating press as schematized in Figure 4.4. The green prepreg material was removed from storage and allowed to reach room temperature prior to un-bagging to avoid moisture absorption. Green prepreg plies were stacked with the UD fibers side facing downward on a dedicated tooling. The final stacking was then vacuum bagged and placed in the press at room temperature. The green composite samples were cured in the heated press, up to 130°C and at 5 bars as shown in Figure 4.6 upper graph. Figure 4.6 lower graph shows the evolution of the degree of cure and viscosity of the PU during processing. Gelation occurs in about 15 minutes, once the composite reaches 30°C. A slowly progressive curing was adopted as shown by the cure evolution to allow the volatile organic compounds to escape the laminate under vacuum. Using this process, a complete polymerisation was obtained at the end of processing.

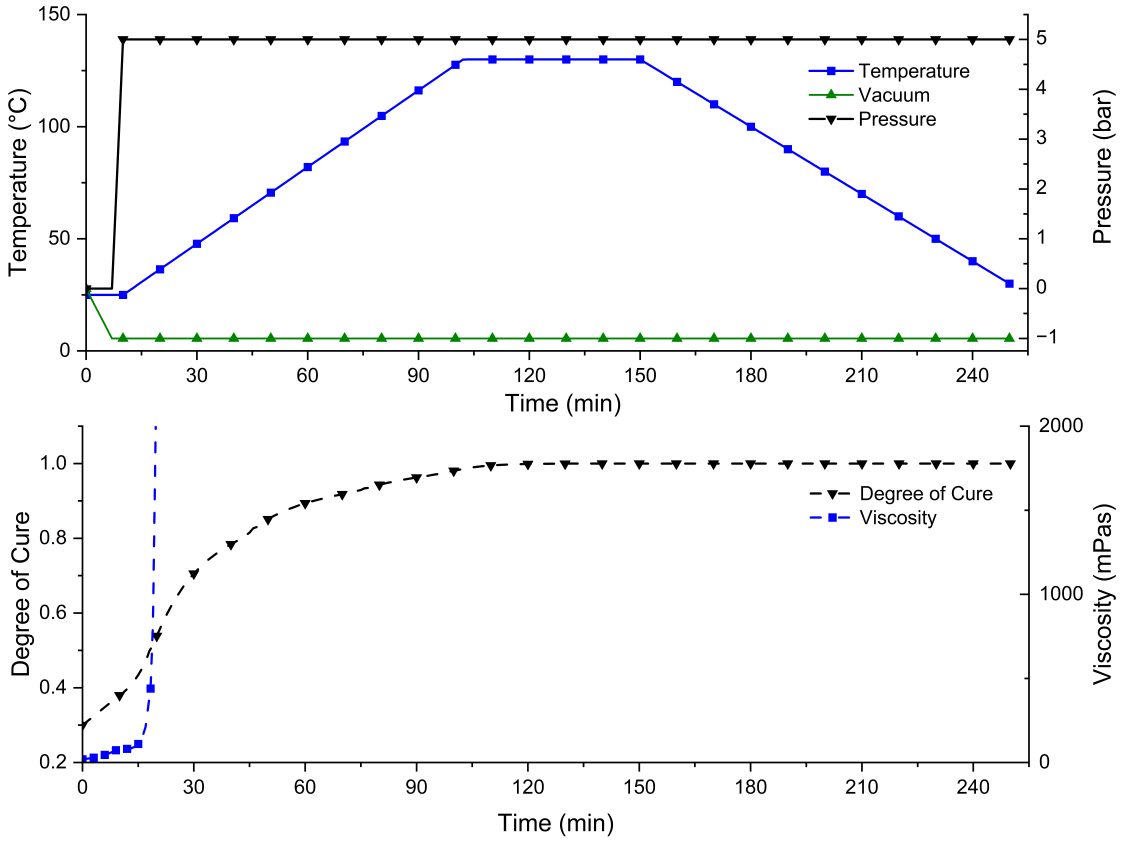


FIGURE 4.6 Temperature and pressure data of the curing cycle used for laminate consolidation. Second chart shows the resulting degree of cure and viscosity

4.4.3 Mechanical testing and material observation

Tensile tests on post-cured laminates were performed on a MTS series 312 mounted with a 50kN load cell model 661.21A-02 following ASTM D3039 standard test method with a constant rate of 2 $mm.min^{-1}$. Five samples were cut with a width to thickness ratio of 10 and a length to width ratio of 10. Glass fiber/epoxy end tabs with a 30° chamfer were bonded to the samples using epoxy adhesive on a pre-sanded surface.

Flexural tests were carried out on an Instron model 4505 mounted with a 100 kN load cell from Kyowa model 1011. ASTM D790 standard test method (Procedure A and type I) was applied with a crosshead speed of 2 $mm.min^{-1}$ for twelve samples with a span to thickness ratio of 32. Short beam shear strength tests were also carried out to evaluate interlaminar shear strength (ILSS) of the samples. Nine short beam flexural tests were performed following

ASTM D2344 standard test method at a crosshead speed of 1 $mm.min^{-1}$. Span to thickness and width to thickness ratio of the samples were set to 4 and 2 respectively.

Composite densities were determined following ASTM D792 standard test (Method A). Void percentage as described in ASTM D2734 standard test method was performed to obtain each sample void fraction. The composite was also cut and examined under a Keyence VH-Z250R optical microscope as well as a Scanning Electron Microscopes (SEM) to get information on the microstructure of the material.

4.5 Results and discussion

4.5.1 Microstructure of the composite

The cross-section of an untested composite sample was observed under an optical microscope as presented in Figure 4.7. The image is a stitched representation of images taken at a magnification of 250X and 2500X with the scale shown on the bottom left. In Figure 4.7(a), cross-sections of the yarns of UD flax fibers are depicted as elliptical darker spots of about 1 mm in diameter, while the flax fiber mat binders of beige colour are shown as curved layers around the UD yarns as expected after compression molding. The distance between each flax fiber yarn was measured to be of around 500 μm, while the distance between plies in the laminate is filled with the flax mat binder. The grey zones between the UD yarns and mat layers represent the PU matrix. In Figure 4.7(b), the flax fibers having an average diameter of 20 μm are observed inside a fiber yarn.

The larger distance between the yarns in this work compared to previous works [30,35,37,98] indicates that a better fiber distribution could be obtained to increase the fiber volume content. These results might be attributed to the fact that the polyurethane viscosity was still too high during the first steps of press molding, significantly reducing the consolidation between layers. Improvements of the prepreg molding could lead to lower viscosity as well as longer dwell times during consolidation to increase the fiber content.

Figure 4.8 presents different SEM images of an untested composite sample where the microstructure of the consolidated material can be observed. In Figure 4.8(a), the 4 layers of the flax reinforcement and the interface between them is visible. A bright layer is visible at midplane of the composite sample. Zone A (delimited in Figure 4.8(a) is represented in Figure 4.8(b). The flax fibers (inside a single yarn) and the polyurethane matrix are clearly visible. In Figure 4.8(c), an enlarged view of zone B in Figure 4.8(b) is presented. Tiny porosity spheres are observed in the matrix with diameters of around 1.5 to 3.5 μm. Uncommon white spots are also observed in Figure 4.8(c). They correspond to phase separation in the

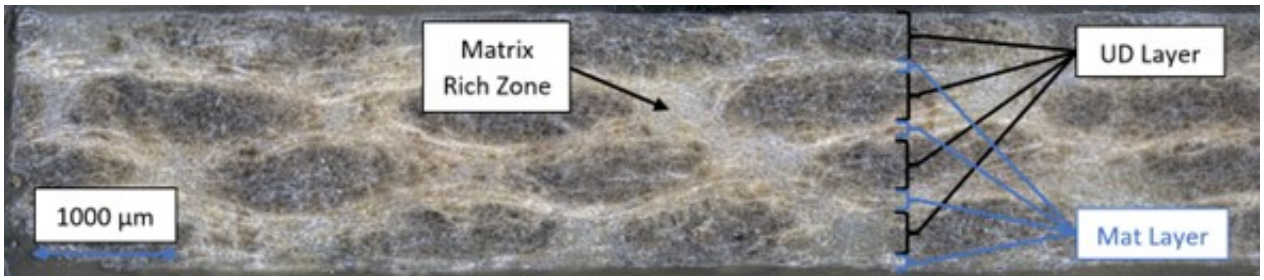
matrix. Fiber debonding (fiber/matrix failure) was also observed in some samples around few flax fibers. Further analysis is required to explain them.

A large interlaminar defect between the middle plies is observed in Figure 4.8(a), similar to that observed in Hoekstra's work [99]. This defect could be due to a lack of compaction during the consolidation stage or to the presence of moisture at the interface of plies. It could also be attributed to weak interfacial boundind due to over polymerised B-stage resin of the prepreg plies before molding. Matrix cracking can also be identified in Figure 4.8(a). In this case, it is possible that the compaction stage may have been done too late during polymerisation thus creating micro cracks. It is also possible that a weak fiber/matrix interface generates micro-cracking during sample preparation. At a 200X magnification, porosities are detected. The void fraction is still very low and confirms the value of 0.45% presented in Table 1. The 370X magnification in Figure 4.8(c) also shows a phase separation. This phenomenon was also observed by other authors [100, 101]. This could be caused by the presence of moisture in the polyurethane leading to the formation of urea links from isocyanate and water reaction [102].

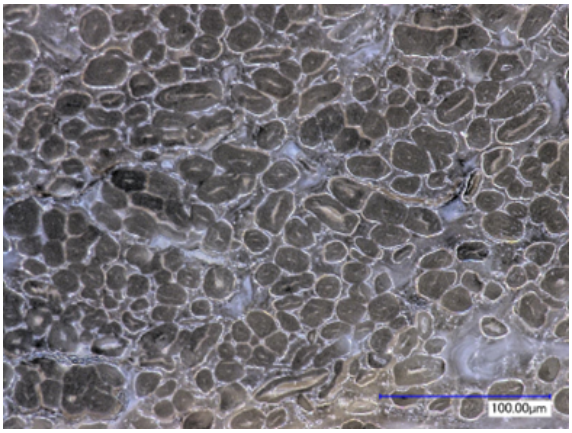
Finally, microcracks are propagating around the fibers like the observation of Vanwalleghem and al. [103]. They analysed flax composites made with and without the presence of a sizing on the fibers and showed that the samples manufactured with a sizing provided by Lineo, promoted the propagation of cracks through the fibers, giving better mechanical properties. Duc and al. [101] also concluded that a good sizing between flax and epoxy resin improved the interface properties and the mechanical properties. Another explanation of interfacial defects could be the presence of moisture in the flax during impregnation. Indeed, Moudood and al. [104] concluded that the relative humidity (RH) during impregnation with epoxy was optimal at 35%. While 0% RH showed interfacial cracks into the microstructure, 90% showed poor fiber-matrix adhesion. This phenomenon is unlikely to occur in this research as flax fibers were dried prior to impregnation in the TRM. However, moisture absorption during freezing may still have occurred.

4.5.2 Quasi-Static Mechanical Tests

Table 4.1 summarizes all the mechanical test results obtained for this new green composite material, while Table 4.2 presents the mechanical properties of similar composites retrieved from the literature for comparison.

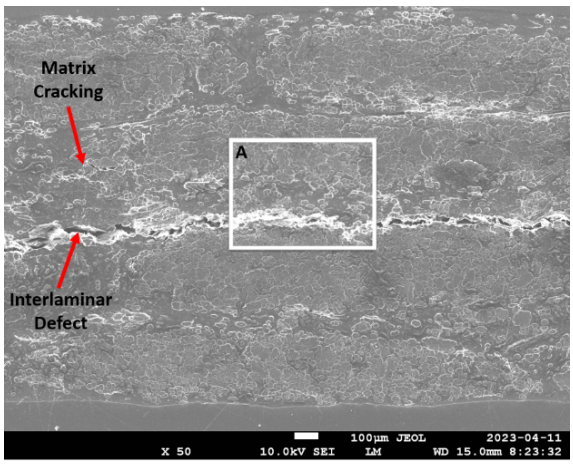


(a)

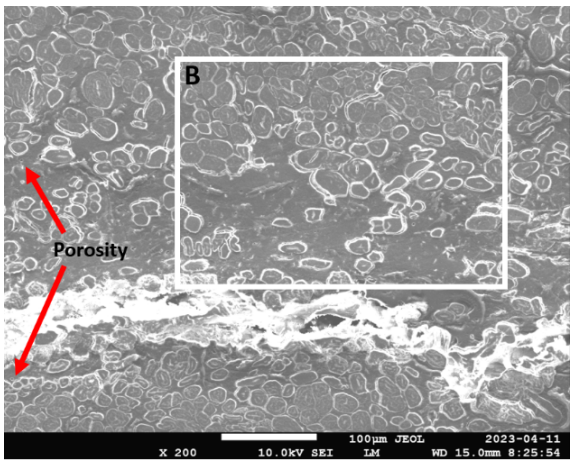


(b)

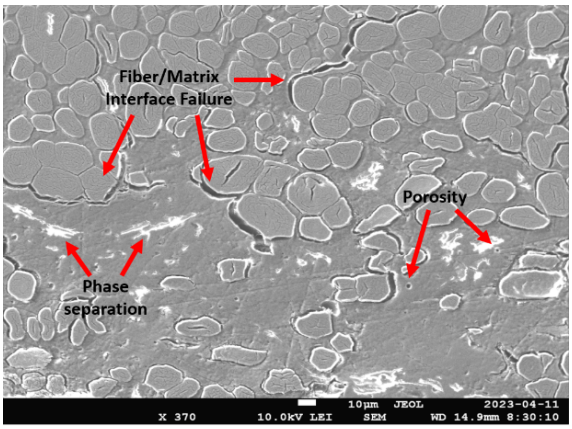
FIGURE 4.7 a) Optical microscopy of the green composite laminate showing UD flax fibers and flax mat, and b) zoomed microscopy of flax fiber bundles



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.8 SEM images of flax/PU samples a) X50 zoom, b) detail A from (a) and c) detail B from (b)

Tensile mechanical tests

Tensile test results showed a mean tensile strength (σ_t) of 170 ± 10 MPa and a mean tensile modulus (E_t) of 7.4 ± 0.9 GPa calculated between 1000 and 3000 μ strain. These values divided by the composite density (in $g.cm^{-3}$) give a specific strength of 132 ± 9 $MPa.cm^3.g^{-1}$ and a specific modulus of 5.7 ± 0.7 $GPa.cm^3.g^{-1}$. The tensile strain to failure (ϵ_t) was evaluated at 3.23 ± 0.04 %. Figure 4.9 shows a photograph of the samples after testing. All the failures were below, at or near the top tabs. The failure close to the upper tab have probably been produced by stress concentration due to the gripping system. A lack of material didn't allow us to manufacture more samples to retest. The author acknowledge the mechanical properties obtained by this test could be impacted.

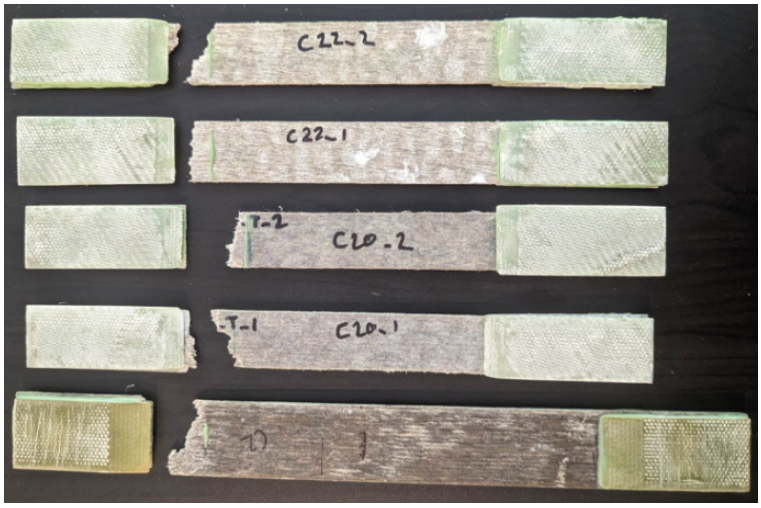


FIGURE 4.9 Tensile tested coupons of flax/PU composites

As shown in Table 4.2, the tensile strength is 23% lower when compared with UD flax epoxy systems previously tested by Bernaoui et al. [98]. The tensile modulus is also 64% lower but is comparable to UD flax polypropylene systems [105,106]. The tensile strain to failure, however, is 58.8% higher than the flax epoxy system and 21.6% higher than the flax polypropylene system.

Flexural mechanical tests

The flexural samples achieved a mean flexural strength (σ_f) value of 231 ± 5 MPa, a flexural modulus (E_f) of 17.8 ± 0.8 GPa and a strain to failure (ϵ_f) of 2.32 ± 0.05 %. The specific strength was calculated to be of 180 ± 5 $MPa.cm^3.g^{-1}$ and the specific modulus of 13.8 ±

0.7 $GPa * cm^3.g^{-1}$. Figure 4.10 shows the flexural coupons after testing with typical fiber breakage by tension/compression.



FIGURE 4.10 Flexural test coupons of flax/PU composites

The Flax-PU composite developed in this research has shown results comparable to the flax epoxy system of previous works. Flexural strength is 4% lower than what was reported for flax epoxy systems [36] and flax PLA systems [30]. The flexural modulus is 30% lower than the reported flax epoxy system but almost twice that of UD Flax-PP [105, 106]. Strain to failure is 10.3% higher than the flax-epoxy system.

Short beam tests

ILSS of the Flax-PU composite resulted in a mean value of 25.3 ± 0.4 MPa as well as a specific value of 19.6 ± 0.5 $MPa.cm^3.g^{-1}$. Figure 4.11 shows the coupons after short beam shear testing. Six samples out of the nine tested were subject to elasto-plastic deformations. Some of them show signs of local interlaminar shear failure and flexural failure. Two samples show pure interlaminar shear failure while the other ones failed in tension through flexion. This behaviour is associated to the polyurethane matrix and the micro-cracking presented previously.

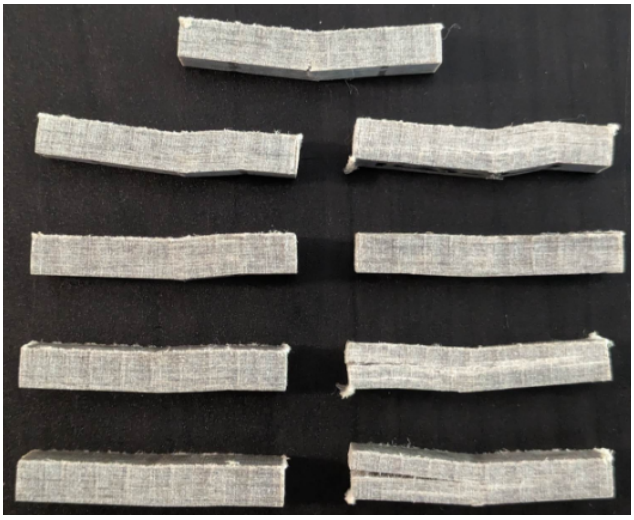


FIGURE 4.11 Short beam shear coupons of flax/PU composites

These results are comparable to those of Pucci et al. [107] reported for a flax-epoxy system. Although the value depends on the resin system chosen, the ILSS obtained in this study shows the good quality of the fabricated composite when compared to other green materials as listed in Table 4.2.

Table 4.1 Mechanical properties of the biobased composite of this work

Test	**Norm**	**Mean**	**Std**	**Specific value** (cm^3/g)	**Specific Std**	**Fiber Volume Fraction** (%)	**Layup**
Tensile Strength (MPa)	D3039	170	10	132	9	38 +/- 1	$[0]_4$
Tensile Modulus (GPa)		7.4	0.9	5.7	0.7		
Tensile Strain at Failure		3.23	0.04	-	-		
Flexural Strength (MPa)	D790	231	5	180	5	42 +/- 1	$[0]_4$
Flexural Modulus (GPa)		17.8	0.8	13.8	0.7		
Flexural Strain at Failure (mm/mm)		2.32	0.05	-	-		
Short Beam Strength (MPa)	D2344	25.3	0.4	19.6	0.5	42 +/- 1	$[0]_{12}$
Density ($g.cm^{-3}$)	D792	1.286	0.008	-	-	-	-
Void (%)	D2734	0.45	0.43	-	-	-	-

Table 4.2 Comparison of mechanical properties obtained in this work and from literature.

Material	V_f (%)	**Specific Strength** ($MPa * cm^2/g$)	**Specific Modulus** ($GPa * cm^2/g$)	**Elongation at Break** (mm/mm)	**Reference**
Tensile properties					
UD Flax/PU	38	132 +/- 9	5.7 +/- 0.7	3.23 +/- 0.04	
UD Flax/epoxy	40	172	15.7	1.33 +/- 0.02	[98]
UD Flax/epoxy	41	236.8	23.8	1.35 +/- 0.03	[30]
UD Flax/epoxy		279.4	19.2	1.6 +/- 0.2	[105]
UD Flax/PP		157.6	8	ND	[102]
UD Flax/PP	40	67	5.4	2.53	[103]
UD Flax/PLA	44.4	252.26	14.95	∼1.61	[79]
Flexural properties					
UD Flax/PU	42	180 +/- 5	13.8 +/- 0.7	2.32 +/- 0.05	
UD Flax/epoxy	41	187.4	19.7	2.08 +/- 0.07	[30]
UD Flax/PP	29	152.6	9.2	ND	[102]
UD Flax/PP	40	18.5	7.9	6.03	[103]
UD Flax/PLA	44.4	271.0	19.4	ND	[79]
Interlaminar Shear Strength					
UD Flax/PU	42	$19.6 +/- 0.5^b$	ND	ND	
UD Flax/epoxy	25	12.5^{ab}	ND	ND	[106]
UD Flax/epoxy	41.4	$28.8 +/- 0.7^b$	ND	ND	[104]
UD Flax thermal/epoxy	38.8	$19.2 +/- 1.6^b$	ND	ND	[104]
Woven flax/PU	42	22^{ab}	ND	ND	[107]
Woven flax/epoxy	39	24^{ab}	ND	ND	[107]

4.6 Conclusion

This work is the first to tackle the feasibility of using bio polyurethane with flax reinforcement as source materials for manufacturing green prepregs. The need for a greener composite alternative has pushed the authors to develop a new prepreg made of renewable resources that can be processed as traditional composites. Optical analyses and SEM micrographs have shown this new green material to have good compaction and laminate consolidation, while defects like phase separation and a weak fiber matrix interface were observed, results supporting the need for future fiber sizing and process optimization. Nonetheless, mechanical testing showed a performance of the actual material comparable to that of literature. A flexural strength of 231 MPa and modulus of 17.8 GPa are like other flax epoxy composites. A short beam shear strength of 25.3 MPa proves that the molding process allows a good consolidation of the plies. Improving the source materials and processing methods would

allow this composite to achieve higher mechanical properties similar to those of conventional composites with a great advantage of minimum environmental impact.

In future works, it would be necessary to improve the resin formulation to increase its mechanical properties to make them comparable to commercial grade resins. Armanasco et al. [42] proved that increasing the glycerin content will increase the strength and stiffness of the resulting Bio-PUR resin. A study must be carried out to optimize the processability of the Bio-prepreg material. Other work will need to focus on a sustainable and efficient sizing for the flax fibers to improve the interface properties when combined to the developed polyurethane. Recycling options will need to be tackled by looking at the creation of by-products with vacuum pyrolysis or by the formulation of a thermoplastic formulation [108].

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge Diego Touza and Carlos Casas from VARTECO for their assistance in providing samples.

CRediT author statement

Antony Belzile : Conceptualization, Methodology, Formal Analysis, Investigation, Writing - Original Draft, Visualization **Franco Armanasco :** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing - Review & Editing **Leonel Chiacchiarelli :** Resources, Writing - Review & Editing **Gilbert Lebrun :** Resources, Writing - Review & Editing **Eduardo Ruiz :** Resources, Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Funding source

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

5.1 Synthèse des travaux

Dans le but de développer un nouveau matériau composite de source biologique permettant de rivaliser avec les composites traditionnels, une matrice polyuréthane biosourcée à base d'huile de soya a été développée et utilisée avec un renfort de fibre de lin pour créer un préimprégné biosourcé. Les deux matériaux ont été étudiés individuellement afin de mieux comprendre leurs propriétés durant la transformation du composite. Ensuite une méthode de mise en forme du préimprégne a été développée et utilisée pour fabriquer des matériaux d'essai.

Tout d'abord, la nouvelle matrice a un module de stockage de 1.41 GPa à température ambiante, ce qui est inférieur à celui d'un époxy [109]. Des tests qualitatifs ont démontré que l'ajout d'un excès d'isocyanate a permis de ralentir la réaction de polymérisation tout en gardant des propriétés mécaniques semblables à des formulations précédentes. Les essais avec divers catalyseurs ont démontré qu'un catalyseur à base d'étain est l'option qui donne un temps de gel mieux contrôlable. Les essais de DSC et de rhéologie ont permis de créer un modèle rhéocinétique permettant de comprendre les caractéristiques de la résine tout au long de sa polymérisation. Par la suite, le renfort de lin a été caractérisé pour comprendre comment il réagit sous l'effet de la compaction. La compréhension de ce phénomène a permis de déterminer les paramètres de fabrication du préimpregné ainsi que la méthode de consolidation.

Un procédé permettant de fabriquer les préimpregnés et de les consolider en plaques a été développé dans ce travail. Tout d'abord, la méthodologie de mélange mis en place a permis d'obtenir un polyuréthane homogène avec un minimum de porosité à l'intérieur. Ce mélange a été optimisé pour ne pas augmenter la température de la résine ainsi limiter sa polymérisation durant le mélange, ce qui facilite la mise en forme durant l'imprégnation des fibres. Le séchage optimal de la fibre à 100°C pendant 15 minutes permet de retirer toute trace d'humidité dans le composite, ce qui créerait des défauts importants. L'utilisation du TRM pour l'imprégnation du renfort permet de profiter de l'effet d'emboîtement du renfort et de la compaction pour créer un préimpregné avec un taux volumique de fibre proche de 40%. Une pré-cuisson à 60°C pendant 7 minutes ainsi qu'un stockage au congélateur a été optimisée selon le modèle rhéocinétique trouvé pour avoir un préimprégné au taux de polymérisation d'environ 25% et à une viscosité de 1 Pa*s. À la suite de la consolidation dans une presse, le composite créé à une densité de 1.29 g/cm^3 et un taux de vide de 0.45%. Une analyse

de sa microstructure montre qu'il reste place à amélioration malgré une bonne imprégnation et un taux de porosité très faible. Le composite à une résistance en traction de 170 MPa avec un module de 7.4 GPa. Une propriété intéressante est que sa déformation à la rupture est de 3.23 mm/mm ce qui est supérieur aux travaux précédents sur le renfort de lin. Ceci s'explique en la capacité de la résine à absorber une plus grande déformation. En flexion, le matériau atteint la rupture à 231 MPa avec un module de Young de 17.8 GPa, ce qui est comparable aux matériaux utilisant le même renfort. Sa déformation à la rupture de 2.32% est supérieure aux matériaux du même type. Les essais de cisaillement (Short-beam strength) ont donné une résistance de 25.3 MPa, ce qui est égal à différents systèmes de résine de la littérature. Cet ensemble de propriétés démontre que la méthode de fabrication permet une bonne adhésion entre les plies.

Le matériau développé à des propriétés spécifiques 5 fois plus élevés que l'aluminium. Puisque 100% de la fibre est biosourcée et que 42% de la masse de la résine l'est, on obtient une proportion bio-sourcé d'environ 70%, qui rend se matériau une alternative réaliste des matériaux composites pétrochimiques. Ce matériel peut ainsi être utilisé pour la fabrication de pièces dans l'industrie du transport ou de l'énergie.

5.2 Espace à l'amélioration de la solution proposée

5.2.1 Amélioration de la formulation de résine

La formulation de polyuréthane biosourcé de ce mémoire présente des bonnes propriétés mécaniques qui peuvent encore être améliorées. Tout d'abord, cette formulation a été développée pour être la formulation de référence à de futurs développements. Une étude approfondie de chaque composante de la matrice sera nécessaire à l'avenir pour optimiser la formulation. L'additif CAR n'a pas été retenu malgré qu'il améliore les propriétés mécaniques de la résine car il était nécessaire de développer une formulation initiale sans additif. Son utilisation pourrait être revue ce qui permettrait d'augmenter la rigidité de la résine de 17% comme le montre la figure 3.10. Chiacchiarelli [43] a, récemment, déjà formulé un nouveau polyuréthane mécaniquement supérieur à celui de ce travail en augmentant la quantité de glycérine. Il faudrait ainsi investiguer si cette augmentation permettrait d'augmenter les propriétés mécaniques du Bio-PU sans nuire à la mise en forme du composite.

D'un point de vue environnemental, la matrice de polyuréthane est déjà très avantageuse par rapport à l'époxy avec une composante biosourcée d'environ 42%. Il serait cependant possible de l'améliorer en modifiant des composantes de la formulation avec un plus grand impact environnemental. L'isocyanate utilisé est un produit de nature pétrolière qui est très néfaste

pour l'environnement. Cependant, il n'existe pas présentement d'alternatives écologiques à ce produit permettant de formuler des polyuréthanes rigides [40]. Le catalyseur utilisé, le DBTDL, a lui aussi un impact écologique à considérer. Il est reconnu pour être un produit potentiellement cancérigène et étant dangereux pour l'environnement, ce qui est aussi le cas de presque tous les catalyseurs utilisés dans les composites. Une voie de recherche intéressante serait de tenter de développer des alternatives biosourcés à ces composantes.

5.2.2 Amélioration du procédé de mise en forme

Le procédé de mise en forme a permis d'obtenir un composite haute performance avec peu de défaut. Il serait cependant possible d'améliorer davantage les propriétés mécaniques du composite. Il a été nécessaire de découpler le TRM et la pré cuisson du préimprégné puisque le système de chauffage du TRM n'est pas adapté pour chauffer de façon constante le préimprégné. L'application de chaleur lors de l'imprégnation permettra de diminuer le nombre de manipulations et de mieux contrôler le degré de polymérisation de la matrice, rapprochant la production du préimprégné à une production de l'industrie. Cela permettrait aussi de réduire la viscosité de la résine lors de l'imprégnation et d'éventuellement fabriquer des préimprégnés avec un plus haut taux volumique de fibre.

Lors du stockage des préimprégnés, le préimprégné n'a pas été scellé convenablement. Puisque le temps de congélation n'était pas important, le composite a maintenu de bonnes propriétés mécaniques. Il est cependant possible que le préimprégné absorbe de l'humidité lors de son passage au congélateur causant les défauts présentés au chapitre 4. L'achat de sacs permettant d'insérer et de sceller le préimprégné rapidement permettrait d'y insérer un sac de sel dissiccant et d'éviter l'absorption d'humidité.

Une étude du taux d'humidité du composite serait aussi nécessaire. Comme l'a montré Moodood et al. [105], le lin à des propriétés mécaniques optimales avec une humidité relative de 35%. Cependant, le séchage complet du lin est réalisé dans cette étude du aux réactions possibles entre le polyuréthane et l'eau montrées au chapitre 4. L'interface entre les deux matériaux doit ainsi être étudiée pour faciliter l'adhésion entre les deux.

5.2.3 Amélioration des tests réalisés

Les tests de tractions réalisés montrent que le composite aurait pu avoir des propriétés mécaniques supérieures à celles obtenues. Il est possible de remarquer à la Figure 4.9 que les échantillons ont tous brisé près des embouts en fibre de verre. Cependant, la rupture idéale serait près du centre de l'échantillon, montrant que les embouts ont eu un effet négatif sur

les tests. La cause d'erreur la plus probable vient des pinces de traction serrées à la main. Il est possible que l'échantillon ait été trop serré causant une concentrant de contrainte près des embouts. Il est aussi possible que le collage des embouts ne soit pas idéal alors qu'il était difficile de les sécuriser en place lors du collage. Ces limitations font penser que les résultats des tests de traction sont inférieurs à ce à quoi on peut s'attendre.

5.2.4 Amélioration du composite biosourcé

En général, les propriétés mécaniques du composite sont élevées pour ce type de matériau. Cependant, on remarque que Lebrun et al. [29–31, 34–37] ont atteint de meilleures propriétés mécaniques avec une résine époxy. Il faut noter qu'aucun traitement de surface n'a été réalisé sur la fibre et que la formulation de polyuréthane développé pourra encore être améliorée. Plusieurs tests sont aussi manquants à l'étude pouvant aider à déterminer d'autres avantages de ce matériau tels que les tests d'impacts et de fatigue. Ces propriétés serait probablement meilleure due à la meilleure capacité du polyuréthane à absorber l'énergie.

Il faudra rester réaliste face à certaines propriétés du composite. Malgré qu'une multitude d'applications bénéficierait du matériau, la résistance à l'humidité du lin en fait un mauvais candidat pour la fatigue dans les environnements humides. De source organique, les deux matériaux commencent aussi à subir des dégradations dès 200°C.

5.3 Améliorations futures

La première amélioration à réaliser pour améliorer le composite serait d'optimiser la formulation de la matrice. Ajuster la proportion de glycérine peut avoir un impact important sur les propriétés mécaniques [41] qui pourrait augmenter la rigidité de la matrice et ainsi du composite. Un meilleur contrôle de l'humidité pourrait aussi permettre de régler les défauts de la microstructure présentée au chapitre 4.

Il serait recommandé d'investiguer des traitements de surface pour le lin. En effet, Loong et al. [110] ont découvert qu'un traitement à l'acétylène pourrait augmenter les propriétés mécaniques de 50%. Les traitements alcalins avec du NaOH ainsi que des traitements à l'isocyanate pourraient aider à augmenter les propriétés mécaniques [111, 112]. Une avenue permettant de garder la nature écologique du projet serait de tester des traitements fongiques ainsi que des traitements aux enzymes [112, 113].

Enfin, le composite pourrait avoir des propriétés intéressantes en fatigue et à l'impact. La réalisation de ces tests pourrait permettre de découvrir des avantages importants pouvant pousser le composite à des applications industrielles.

RÉFÉRENCES

[1] Aviation Benefits Beyond Borders. Aviation's impact on the environment. [En ligne]. Disponible : https://aviationbenefits.org/environmental-efficiency/aviations-impact-on-the-environment/

[2] N. Dolsak et A. Prakash, "Different approaches to reducing aviation emissions : reviewing the structure-agency debate in climate policy," *Climate Action*, vol. 1, n°. 2, mars 2022. [En ligne]. Disponible : https://www.nature.com/articles/s44168-022-00001-w

[3] J.-P. Rodrigue, "Passenger airlines operating costs, united states, 2019," dans *The Geography of Transport Systems*. New York, USA : Routledge, 2020. [En ligne]. Disponible : https://transportgeography.org/contents/chapter5/air-transport/airline-operating-costs/

[4] OACI, *Annexe 16 à la Convention relative à l'aviation civile internationale, Volume IV - Régime de compensation et de réduction de carbone pour l'aviation internationale (CORSIA)*, première éd. Montréal, Canada : Organisation de l'Aviation Civile Internationale, 2018.

[5] P. Mallick, *FIBER REINFORCED COMPOSITES : Materials, Manufacturing, and Design*, 3e éd. Boca Raton, FL : Taylor Francis Group, 2008.

[6] C. Kassapoglou, *DESIGN AND ANALYSIS OF COMPOSITE STRUCTURES WITH APPLICATIONS TO AEROSPACE STRUCTURES*, 2e éd. West Sussex, UK : John Wiley Sons Ltd, 2013. [En ligne]. Disponible : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/9781118536933

[7] J. Howarth, S. S. Mareddy et P. T. Mativenga, "Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite," *Journal of Cleaner Production*, vol. 81, n°. 15, p. 46–50, oct. 2014. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652614006118

[8] R. J. Tapper, M. L. Longana, A. Norton, K. D. Potter et I. Hamerton, "An evaluation of life cycle assessment and its application to the closed-loop recycling of carbon fibre reinforced polymers," *Composites Part B : Engineering*, vol. 184, n°. 1, mars 2020. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836819325405

[9] R. A. Witik, R. Teuscher, V. Michaud, C. Ludwig et J.-A. E. Månson, "Carbon fibre reinforced composite waste : An environmental assessment of

recycling, energy recovery and landfilling," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 49, p. 89–99, juin 2013. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X1300064X?via%3Dihub

[10] N. de Beus, M. Carus et M. Barth, "Carbon footprint and sustainability of different natural fibres for biocomposites and insulation material - study providing data for the automotive and insulation industry," nova-Institut GmbH, Rapport technique, 2019. [En ligne]. Disponible : http://eiha.org/media/2019/03/19-03-13-Study-Natural-Fibre-Sustainability-Carbon-Footprint.pdf

[11] A. Le Duigou et C. Baley, "Coupled micromechanical analysis and life cycle assessment as an integrated tool for natural fibre composites development," *Journal of Cleaner Production*, vol. 83, p. 61–69, nov. 2014. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261400732X?via%3Dihub

[12] A. Gomez-Campos, C. Vialle, A. Rouilly, C. Sablayrolles et L. Hamelin, "Flax fiber for technical textile : A life cycle inventory," *Journal of Cleaner Production*, vol. 281, p. 125–177, mars 2021. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620352215?via%3Dihub

[13] Y. Deng, P. Wu, Y. Guo et G. Ingarao, "Optimal design of flax fiber reinforced polymer composite as a lightweight component for automobiles from a life cycle assessment perspective," *Journal of Industrial Ecology*, vol. 23, 2019.

[14] S. V. Joshi, L. T. Drzal, A. K. Mohanty et S. Arora, "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites ?" *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, n°. 3, p. 371–376, 2004.

[15] A. Arias, S. González-García, S. González-Rodríguez, G. Feijoo et M. T. Moreira, "Cradle-to-gate life cycle assessment of bio-adhesives for the wood panel industry. a comparison with petrochemical alternatives," *Science of The Total Environment*, vol. 738, oct. 2020. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720338791?ref=pdf_download&fr=RR-2&rr=7b130b56dc23a1ec

[16] F.-X. Irisarri, "Stratégies de calcul pour l'optimisation multiobjectif des structures composites," thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2010. [En ligne]. Disponible : https://theses.hal.science/tel-00514120/document

[17] E. Ruiz, "Mec6318 - fabrication de composites - notes de cours," Polytechnique Montréal, Rapport technique, 2021.

[18] C. Barrere et F. Dal Maso, "Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés," *Oil Gas Science and Technology - Revue de l'IFP*, vol. 52, n°. 3, p. 317–335, mai 1997. [En ligne].

Disponible : https://www.researchgate.net/publication/245277426_Resines_epoxy_reticulees_par_des_polyamines_structure_et_proprietes

[19] Anisoprint. (2023) Advanced composites manufacturing : Automated fiber placement. [En ligne]. Disponible : https://anisoprint.com/blog/advanced-composites-manufacturing-automated-fiber-placement/

[20] T. Raja, A. Palanivel, M. Karthik et M. Sundaraj, "Evaluation of mechanical properties of natural fibre reinforced composites - a review," *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*, vol. 8, n°. 7, p. 915–924, juill. 2017. [En ligne]. Disponible : https://www.researchgate.net/publication/319041556_Evaluation_of_mechanical_properties_of_natural_fibre_reinforced_composites_-_A_review

[21] Producteurs de Grains du Québec. (2023) Lin. [En ligne]. Disponible : https://www.pgq.ca/articles/services-dinformation-sur-les-marches/autres/les-marches-de-niche/lin/

[22] The Western Producer. (2022) Less flax straw burned as local demand grows. [En ligne]. Disponible : https://www.producer.com/news/less-flax-straw-burned-as-local-demand-grows/

[23] ICI Bas-Saint-Laurent. (2020) Une première usine pilote de transformation du lin près de mont-joli. [En ligne]. Disponible : https://ici.radio-canada.ca/nouvelle/1718903/lin-agriculture-transformation-fibre-innolin

[24] M. Ramesh, "Flax (linum usitatissimum l.) fibre reinforced polymer composite materials : A review on preparation, properties and prospects," *Progress in Materials Science*, vol. 102, p. 109–166, 2019. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007964251830118X

[25] Futura Sciences. (2005) Le lin et la fibre de lin. [En ligne]. Disponible : https://www.futura-sciences.com/tech/dossiers/technologie-vegetal-textiles-585/page/4/

[26] A. Roudier, K. Charlet, F. Moreno, E. Toussaint, C. Géneau-Sbartaï, S. Commereuc, V. Verney et A. Beakou, "Characterization of biochemical and hygroscopic properties of flax fibres." *MATERIAUX 2010*, août 2012. [En ligne]. Disponible : https://www.researchgate.net/publication/281958172_Characterization_of_biochemical_and_hygroscopic_properties_of_flax_fibres

[27] V. Naik, M. Kumar et V. Kaup, "A review on natural fiber composite materials in automotive applications," *Engineered Science*, vol. 18, p. 1–10, août 2022. [En ligne]. Disponible : https://www.espublisher.com/uploads/article_pdf/es8d589.pdf

[28] Safilin. (2021) Composite technique. [En ligne]. Disponible : https://www.safilin.fr/fibre-de-lin-composite-technique/

[29] K. F. Sodoke, L. Laperrière, L. Toubal et R. S. Khakestar, “Fuzzy logic response to young’s modulus characterization of a flax–epoxy natural fiber composite,” *Materials Design*, vol. 89, p. 273–285, 2016.

[30] A. Couture, G. Lebrun et L. Laperrière, “Mechanical properties of polylactic acid (pla) composites reinforced with unidirectional flax and flax-paper layers,” *Composite Structures*, vol. 154, p. 286–295, 2016.

[31] M. Habibi, Ruiz, G. Lebrun et L. Laperrière, “Effect of surface density and fiber length on the porosity and permeability of nonwoven flax reinforcement,” *Textile Research Journal*, vol. 88, nº. 15, p. 1–12, mai 2017. [En ligne]. Disponible : https://www.researchgate.net/publication/316888683_Effect_of_surface_density_and_fiber_length_on_the_porosity_and_permeability_of_nonwoven_flax_reinforcement

[32] R. S. Mbakop, G. Lebrun et F. Brouillette, “Experimental analysis of the planar compaction and preforming of unidirectional flax reinforcements using a thin paper or flax mat as binder for the ud fibers,” *Composites Part A*, vol. 109, p. 604–614, juin 2018. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X18301386?via%3Dihub

[33] M. Habibi, L. Laperrière et H. Mahi Hassanabadi, “Effect of moisture absorption and temperature on quasi-static and fatigue behavior of nonwoven flax epoxy composite,” *Composites Part B*, vol. 166, p. 31–40, juin 2019. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836818308564?via%3Dihub

[34] M. Habibi, S. Selmi, L. Laperrière, H. Mahi et S. Kelouwani, “Experimental investigation on the response of unidirectional flax fiber composites to low-velocity impact with after-impact tensile and compressive strength measurement,” *Composites Part B : Engineering*, vol. 171, p. 246–253, 2019.

[35] R. S. Mbakop, G. Lebrun et F. Brouillette, “Effect of compaction parameters on preform permeability and mechanical properties of unidirectional flax fiber composites,” *Composites Part B : Engineering*, vol. 176, 2019.

[36] Y. Saadati, G. Lebrun, J.-F. Chatelain et Y. Beauchamp, “Experimental investigation of failure mechanisms and evaluation of physical/ mechanical properties of unidirectional flax–epoxy composites,” *Journal of Composite Materials*, vol. 54, nº. 20, p. 1–21, janv. 2020. [En ligne]. Disponible : https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0021998320902243?journalCode=jcma

[37] R. S. Mbakop, F. Brouillette et G. Lebrun, “Effect of phosphorylation on the planar compaction of reinforcements made of unidirectional flax fibres supported by a thin flax fibre mat,” *The Canadian Journal of Chemical*

Engineering, vol. 100, nº. 5, p. 851–865, mai 2021. [En ligne]. Disponible : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cjce.24200

[38] E. Ameri, G. Lebrun et L. Laperrière, "A study of permeability and mechanical properties of unidirectional flax fiber reinforced composites." Rapport technique, 2015. [En ligne]. Disponible : https://www.researchgate.net/publication/280947212_A_STUDY_OF_PERMEABILITY_AND_MECHANICAL_PROPERTIES_OF_UNIDIRECTIONAL_FLAX_FIBER_REINFORCED_COMPOSITES

[39] OSHA. (1989) Osha hazard information bulletins fire hazard of polyurethane and other organic foam insulation aboard ships and in construction. [En ligne]. Disponible : https://www.osha.gov/publications/hib19890510#:~:text=Rigid%20polyurethane%20and%20polyisocyanurate%20foams,gas%20is%20usually%20carbon%20monoxide.

[40] Z. Petrovic, "Polyurethanes from vegetable oils," *Polymer Reviews*, vol. 48, nº. 1, p. 109–155, 2008.

[41] F. Armanasco, "Estudio cinético y químico-reológico de poliuretanos biobasados," mémoire de maîtrise, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 2021. [En ligne]. Disponible : https://www.researchgate.net/publication/353582545_Tesis_de_Maestria_Estudio_cinetico_y_quimico-reologico_de_poliuretanos_biobasados

[42] F. Armanasco, S. D'hers et L. M. Chiacchiarelli, "Kinetic and chemorheological modeling of thermosetting polyurethanes obtained from an epoxidized soybean oil polyol crosslinked with glycerin," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, nº. 47, déc. 2022. [En ligne]. Disponible : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.53194

[43] ——, "The role of post-cure cycle on the thermomechanical properties of soy-based polyurethane thermosets," 2023, soumis pour publication.

[44] A. Dereims, "Simulation industrielle des procédés d'élaboration de pièces composites par infusion de résine : couplage fluide / solide poreux très faiblement perméable en grandes déformations," thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Saint-Etienne, France, 2013. [En ligne]. Disponible : https://www.researchgate.net/publication/281566151_industrial_simulation_of_composite_part_manufacturing_processes_by_resin_infusion_interaction_between_fluid_and_low_permeability_porous_solid_undergoing_large_deformations

[45] S. Toll, "Packing mechanics of fiber reinforcements," *Polymer Engineering Science*, vol. 38, nº. 8, p. 1217–1358, août 1998.

[46] T. G. Gutowski, édit., *Advanced Composites Manufacturing*, 1er éd. New-York, N.Y. : Wiley-Interscience, 1997.

[47] J. Faraj, “Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d’un composite à base d’une résine thermoplastique (polyamide 66),” thèse de doctorat, L’Université Nantes Angers Le Mans, Nantes, France, 2016. [En ligne]. Disponible : https://www.researchgate.net/publication/308649277_Analyse_thermocinetique_de_la_cristallisation_en_milieu_confine_d’un_composite_a_base_d’une_resine_thermoplastique_Polyamide_66

[48] P. J. Halley, “4 - rheology of thermosets : the use of chemorheology to characterise and model thermoset flow behaviour,” dans *Thermosets Structure, Properties and Applications*, Q. Guo, édit. Woodhead Publishing, 2012, p. 92–117. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857090867500043

[49] E. Franieck, M. Fleischmann, O. Hölck, L. Kutuzova et A. Kandelbauer, “Cure kinetics modeling of a high glass transition temperature epoxy molding compound (emc) based on inline dielectric analysis,” *Polymers*, vol. 13, n°. 11, p. 1734, 2021. [En ligne]. Disponible : https://www.mdpi.com/2073-4360/13/11/1734

[50] E. Ruiz, “De la caractérisation des matériaux et simulation du procédé à l’optimisation de la fabrication des composites par injection sur renfort,” thèse de doctorat, Département de génie mécanique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada, 2004. [En ligne]. Disponible : https://publications.polymtl.ca/7270/

[51] K. Farnand, N. Zobeiry, A. Poursartip et G. Fernlund, “Micro-level mechanisms of fiber waviness and wrinkling during hot drape forming of unidirectional prepreg composites,” *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, vol. 103, oct. 2017.

[52] V. Panwar et K. Pal, “Chapter 12 - dynamic mechanical analysis of clay–polymer nanocomposites,” dans *Clay-Polymer Nanocomposites*, K. Jlassi, M. M. Chehimi et S. Thomas, édit. Elsevier, 2017, p. 413–441. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323461535000124

[53] Center for Industrial Rheology. (2023) (dma) dynamic mechanical analysis : Tension, torsion, compression. [En ligne]. Disponible : https://www.rheologylab.com/services/dynamic-mechanical-analysis-dma/

[54] *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*, Norme ASTM D792-20, 2020.

[55] M. Balbaa, S. Mekhiel, M. Elbestawi et J. McIsaac, “On selective laser melting of inconel 718 : Densification, surface roughness, and residual stresses,” *Materials Design*, mai 2020. [En ligne]. Dispo-

nible : https://www.researchgate.net/publication/341580265_On_selective_laser_melting_of_Inconel_718_Densification_surface_roughness_and_residual_stresses

[56] *Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics*, Norme ASTM D2734-16, 2016.

[57] *Standard Test Method for Ignition Loss of Cured Reinforced Resins*, Norme ASTM D2584-18, 2018.

[58] C. O'Brien et A. E. Zaghi, "Mechanical characteristics of hybrid composites with ±45 ◦ glass and 0 ◦ /90 ◦ stainless steel fibers," *Materials*, vol. 11, n°. 1355, août 2018.

[59] *Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials*, Norme ASTM D3039/D3039M-17, 2017.

[60] *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Norme ASTM D790-17, 2017.

[61] *Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*, Norme ASTM D2344/D2344M-22, 2022.

[62] J. P. Greene, "4 - physical and mechanical properties," dans *Automotive Plastics and Composites*, J. P. Greene, édit. William Andrew Publishing, 2021, p. 39–55. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012818008200012X

[63] S. Husic, I. Javni et Z. S. Petrovic, "Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites," *Composites Science and Technology*, vol. 65, n°. 1, p. 19–25, 2005.

[64] Dow. (2023) Papi™ 27 polymeric mdi. [En ligne]. Disponible : https://www.dow.com/en-us/pdp.papi-27-polymeric-mdi.445799z.html#tech-content

[65] Ingredient Depot. (2023) Vegetable glycerin 99.5% usp grade 20 litres. [En ligne]. Disponible : https://ingredientdepot-usa.com/products/vg-99-5-20-litres

[66] J.-G. Min, W.-B. Lim, J.-H. Lee, J.-H. Bae et P. Huh, "The efect of nco content in polyurethane foam for automotive instrument panel," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2023. [En ligne]. Disponible : https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s12541-023-00786-8.pdf

[67] Millipore. (2023) Dibutyltin dilaurate. [En ligne]. Disponible : https://www.sigmaaldrich.com/CA/en/product/aldrich/291234

[68] BASF. (2023) 3,3'-dimethyl-4,4'-diamino- dicyclohexylmethane. [En ligne]. Disponible : https://products.basf.com/global/en/ci/30036764.html#:~:text=3%2C3'%2DDimethyl%2D,%2C4'%2Ddiamino%2D%20dicyclohexylmethane&

text=DMDC%20provides%20high%20transparency%2C%20high,properties%20of%20the%20produced%20polyamide.

[69] SpecialChem. (2023) Ancamine® k54. [En ligne]. Disponible : https://coatings.specialchem.com/product/a-evonik-ancamine-k54

[70] ——. (2023) Technicure® emi-24. [En ligne]. Disponible : https://adhesives.specialchem.com/product/a-ac-catalysts-technicure-emi-24

[71] Prospector. (ND) Carbopol® 940 polymer. [En ligne]. Disponible : https://www.ulprospector.com/fr/na/PersonalCare/Detail/76/3734/Carbopol-940-polymer

[72] A. Courtois, M. Hirsekorn, M. Benavente, A. Jaillon, L. Marcin, E. Ruiz et M. Lévesque, "Viscoelastic behavior of an epoxy resin during cure below the glass transition temperature : Characterization and modeling," *Journal of Composite Materials*, vol. 53, n°. 2, p. 155–171, juin 2018. [En ligne]. Disponible : https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0021998318781226?journalCode=jcma

[73] Polyurethane Manufacturers Association. (2023) Common urethane calculations. [En ligne]. Disponible : https://pmahome.org/resources/educational-readings-case-studies/common-urethane-calculations/

[74] A. Ivdre, A. Abolins, I. Sevastyanova, M. Kirpluks, U. Cabulis et M.-M. Remo, "Rigid polyurethane foams with various isocyanate indices based on polyols from rapeseed oil and waste pet," *Polymers*, vol. 12, n°. 4, p. 738, 2020. [En ligne]. Disponible : https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7240454/#:~:text=The%20amount%20of%20PUR%20bonds,isocyanate%20per%20equivalent%20OH%20group.

[75] Waters. (ND) Dma 850. [En ligne]. Disponible : https://www.tainstruments.com/dma-850/

[76] P. Kelly, R. Umer et S. Bickerton, "Viscoelastic response of dry and wet fibrous materials during infusion processes," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, n°. 6, p. 868–873, 2006. [En ligne]. Disponible : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X05000953

[77] Mizera, D. Herák, P. Hrabě et A. Kabutey, "Mathematical models describing the creep and stress relaxation behavior of false banana's fiber (ensete ventricosum)," *Journal of Natural Fibers*, vol. 18, n°. 4, p. 539–546, 2021. [En ligne]. Disponible : https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15440478.2019.1636741

[78] A. La Rosa, "Grand challenges in resource recovery from polymer composites," *Journal of Resource Recovery*, vol. 1, n°. 1, 2023.

[79] N. d. Beus, M. Carus et M. Barth, “Carbon footprint and sustainability of different natural fibres for biocomposites and insulation material,” Nova-Institute, Report, March 2019 2019. [En ligne]. Disponible : www.bio-based.eu/ecology

[80] I. Bianchi, A. Forcellese, M. Marconi, M. Simoncini, A. Vita et V. Castorani, “Environmental impact assessment of zero waste approach for carbon fiber prepreg scraps,” *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 29, 2021.

[81] D. C. Odiyi, T. Sharif, R. S. Choudhry et S. Mallik, “Cure mechanism and kinetic prediction of biobased glass/polyfurfuryl alcohol prepreg by model-free kinetics,” *Thermochimica Acta*, vol. 708, 2022.

[82] X. Zhang, Y. Wu, J. Wei, J. Tong et X. Yi, “Curing kinetics and mechanical properties of bio-based composite using rosin-sourced anhydrides as curing agent for hot-melt prepreg,” *Science China Technological Sciences*, vol. 60, n°. 9, p. 1318–1331, 2017.

[83] F. Ahmad, H. S. Choi et M. K. Park, “A review : Natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 300, n°. 1, p. 10–24, 2015.

[84] T. Khan, M. T. B. Hameed Sultan et A. H. Ariffin, “The challenges of natural fiber in manufacturing, material selection, and technology application : A review,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 37, n°. 11, p. 770–779, 2018.

[85] A. Karimah, M. R. Ridho, S. S. Munawar, D. S. Adi, Ismadi, R. Damayanti, B. Subiyanto, W. Fatriasari et A. Fudholi, “A review on natural fibers for development of eco-friendly bio-composite : characteristics, and utilizations,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 13, p. 2442–2458, 2021.

[86] Mordor Intelligence. (2023) Flaxseeds market size share analysis - growth trends forecasts (2023 - 2028). [En ligne]. Disponible : https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/flaxseeds-market

[87] J. Bachmann, C. Hidalgo et S. Bricout, “Environmental analysis of innovative sustainable composites with potential use in aviation sector—a life cycle assessment review,” *Science China Technological Sciences*, vol. 60, n°. 9, p. 1301–1317, 2017.

[88] J. R. Duflou, D. Yelin, K. Van Acker et W. Dewulf, “Comparative impact assessment for flax fibre versus conventional glass fibre reinforced composites : Are bio-based reinforcement materials the way to go ?” *CIRP Annals*, vol. 63, n°. 1, p. 45–48, 2014.

[89] A. Bernaoui, G. Lebrun et E. Ruiz, “High performance natural fiber composites from mat and ud flax reinforcements backed with a mat binder : A study of mat fiber surface fibrillation.” *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 160, n°. 107064, 2022.

[90] S. Kumar, S. K. Samal, S. Mohanty et S. K. Nayak, “Recent development of biobased epoxy resins : A review,” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 57, n°. 3, p. 133–155, 2016.

[91] E. A. Baroncini, S. K. Yadav, G. R. Palmese et J. F. Stanziona, “Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 44103, p. 1–19, 2016.

[92] S. Ma, X. Liu, L. Fan, Y. Jiang, L. Cao, Z. Tang et J. Zhu, “Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin with high epoxy value and low viscosity,” *ChemSusChem*, vol. 7, n°. 2, p. 555–62, 2014. [En ligne]. Disponible : https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24136894

[93] X. Zhang, J. Wu, Z. Qin, L. Qian, L. Liu, W. Zhang et R. Yang, “High-performance biobased vinyl ester resin with schiff base derived from vanillin,” *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 4, n°. 4, p. 2604–2613, 2022.

[94] A. Ziatanic, Z. S. Petrovic et K. Dusek, “Structure and properties of triolein-based polyurethane networks,” *Biomacromolecules*, vol. 3, p. 1048–1056, 2002.

[95] Z. S. Petrovic, M. J. Cevallons, I. Javni et D. W. Schaefer, “Soy-oil-based segmented polyurethanes,” *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, vol. 43, n°. 22, p. 3178–3190, 2005.

[96] C. Billotte, F. Morin Bernard et E. Ruiz, “Chemical shrinkage and thermomechanical characterization of an epoxy resin during cure by a novel in-situ measurement method,” *European Polymer J.*, 2013.

[97] G. Francucci, A. Vazquez, E. Ruiz et E. S. Rodriguez, “Capillary effects in vacuum-assisted resin transfer molding with natural fibers.” *Polymer Composites*, vol. 33, n°. 9, 2012.

[98] A. Bernaoui, “Étude de l’effet de la fibrillation de surface des fibres courtes de lin sur les propriÉtÉs mÉcaniques et au moulage de composites linÉpoxy faits de renforts unidirectionnels de lin À liant mat de lin.” mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Montréal, QC, 2021.

[99] B. Hoekstra, A. Shekarian, K. Kolasangiani, D. Oguamanam, R. Zitoune et H. Bougherara, “Effect of machining processes on the damage response and surface quality of open hole hybrid carbon/flax composites : An experimental study,” *Composite Structures*, vol. 285, n°. 2, janv. 2022. [En ligne]. Disponible : https://www.researchgate.net/publication/357797579_Effect_of_machining_processes_on_the_damage_response_and_surface_quality_of_open_hole_hybrid_carbonflax_composites_An_experimental_study

[100] A. Goumghar, M. Assarar, W. Zouari, K. Azouaoui, A. El Mahi et R. Ayad, "Study of the fatigue behaviour of hybrid flax-glass/epoxy composites," *Composite Structures*, vol. 294, 2022.

[101] J. Vanwalleghem, I. De Baere, S. Huysman, L. Lapeire, K. Verbeken, A. Nila, S. Vanlanduit, M. Loccufier et W. Van Paepegem, "Effective use of transient vibration damping results for non-destructive measurements of fibre-matrix adhesion of fibre-reinforced flax and carbon composites," *Polymer Testing*, vol. 55, p. 269–277, 2016.

[102] A. Güney et N. Hasirci, "Properties and phase segregation of crosslinked pcl-based polyurethanes," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, n°. 1, p. n/a–n/a, 2014.

[103] A. Bossion, R. H. Aguirresarobe, L. Irusta, D. Taton, H. Cramail, E. Grau, D. Mecerreyes, C. Su, G. Liu et A. J. Müller, "Unexpected synthesis of segmented poly(hydroxyurea–urethane)s from dicyclic carbonates and diamines by organocatalysis," *Macromolecules,*, vol. 51, n°. 15, p. 5556–5566, 2018. [En ligne]. Disponible : https://hal.science/hal-01917939

[104] F. Duc, P.-E. Bourban et J.-A. E. Månson, "Dynamic mechanical properties of epoxy/flax fibre composites," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, n°. 17, p. 1625–1633, 2014.

[105] A. Moudood, A. Rahman, A. Öchsner, M. M. Islam, M. Y. Ali et G. Francucci, "Effects of different relative humidities on flax fibers prior to manufacturing their composites based on the shear response," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2020, p. 1–7, 2020.

[106] M. Miao et M. Shan, "Highly aligned flax/polypropylene nonwoven preforms for thermoplastic composites," *Composites Science and Technology*, vol. 71, n°. 15, p. 1713–1718, 2011.

[107] T. G. Kannan, C. M. Wu, K. B. Cheng et C. Y. Wang, "Effect of reinforcement on the mechanical and thermal properties of flax/polypropylene interwoven fabric composites," *Journal of Industrial Textiles*, vol. 42, n°. 4, p. 417–433, 2012.

[108] C. Billotte, L. Romana, A. Flory, S. Kaliaguina et E. Ruiz, "Development of a new composite made of hdpe and recycled carbon black from waste tire recycling by vacuum pyrolysis and aging characterization." communication présentée à 13th Canada-Japan Workshop on Composites (CJWC), Québec, Canada, 2023.

[109] K. Naresh, K. Ahmed Khan, R. Umer et A. Vasudevan, "Temperature-frequency–dependent viscoelastic properties of neat epoxy and fiber reinforced polymer composites : Experimental characterization and theoretical predictions,"

Polymers, vol. 12, n°. 8, 2020. [En ligne]. Disponible : https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7464780/

[110] M. L. Loong et D. Cree, "Enhancement of mechanical properties of bio-resin epoxy/flax fiber composites using acetic anhydride," *J Polym Environ*, vol. 26, p. 224–234, janv. 2017. [En ligne]. Disponible : https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-017-0943-3

[111] N. Lu, S. Oza et M. G. Tajabadi, "Surface modification of natural fibers for reinforcement in polymeric composites," dans *Surface Modification of Biopolymers*, V. K. Thakur et A. S. Singha, édit. Wiley, 2015, p. 224 – 237. [En ligne]. Disponible : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/9781119044901.ch9

[112] A. Gholampour et T. Ozbakkaloglu, "A review of natural fiber composites : properties, modification and processing techniques, characterization, applications," *J Mater Sci*, vol. 55, p. 829–892, sept. 2020. [En ligne]. Disponible : https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-019-03990-y

[113] M. C. Khoathane, E. R. Sdiku et C. S. Agwuncha, "Surface modification of natural fiber composites and their potential applications," dans *Surface Modification of Biopolymers*, V. K. Thakur et A. S. Singha, édit. Wiley, 2015, p. 370 – 400. [En ligne]. Disponible : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119044901.ch14#pane-pcw-references

[114] A. Bergeron Parenteau, "Protocole expérimental de fabrication d'un biocomposite en fibres de lin et polyéthylène haute densité (pehd)," Polytechnique Montréal, Rapport technique, 2021.

ANNEXE A FABRICATION DU RENFORT DE LIN

Protocole expérimental

La fabrication d'un biocomposite en fibres de lin et polyéthylène haute densité (PEHD) se divise en deux phases : , [114]

1. Renforts en fibres de lin
2. Laminé biocomposite

1. Renforts en fibres de lin

Le sous-produit obtenu est **deux mats** de **304,8** X **152,4** X **0,8 mm** de **fibres de lin unidirectionnelles** (UD) (TEX400) liées par des fibres courtes de lin (TEX5000).

Équipements :

- Tranche à papier
- Balance électronique
- Système d'alignement
- Toile de formation
- **Formette dynamique**
- Rouleau rotatif

Accessoires :

- Sarrau, lunettes de sécurité, gants de nitrile, bouchons d'oreilles
- Équerre
- 2 feuilles de plastique (pour le système d'alignement)
- Vaporisateur
- Carreau de métal
- Contenant en plastique (pour le système d'alignement)
- Grand ciseau
- Règle de métal (pour le système d'alignement)
- Tapis poreux
- Grand carton (pour le séchage)

Consommables et matériaux :

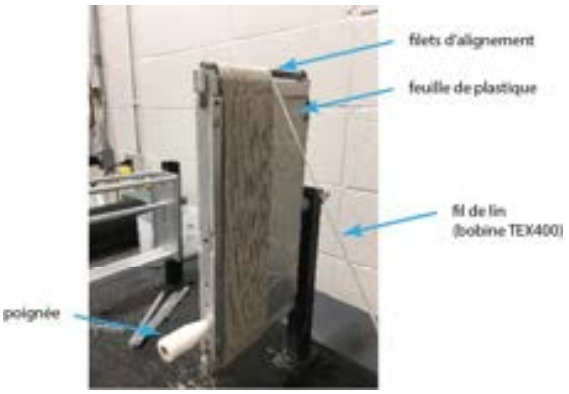
- 12 g de **fibres de lin TEX5000**
- Environ 62 m de **fil de lin TEX400**
- Environ 7 L d'eau du robinet

Étapes :

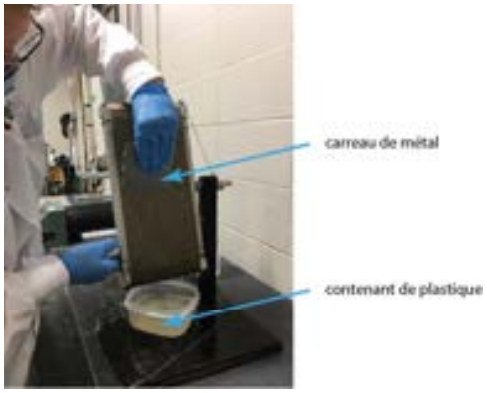
1. **Découper 12,0 g** de fibres de lin TEX5000 de **6 mm (±1 mm)** de longueur (fibres courtes) à l'aide de la tranche à papier et de l'équerre. Vérifier le rapport masse/longueur indiqué par le fabricant (par exemple, TEX5000 équivaut à un rapport de 5000 g/km).




2. **Enrouler** le fil de lin TEX400 autour du système d'alignement. Attention de ne pas superposer les fils et de choisir **le bon filet** pour chaque fil. Placer une feuille de plastique entre le système d'alignement et les fils de chaque côté pour faciliter leur retrait.



3. **Humidifier abondamment** les fils enroulés avec le vaporisateur, puis les **lisser** avec une légère pression à l'aide du carreau de métal. Répéter 2 ou 3 fois.

4. **Découper** les fils sur un côté avec le grand ciseau, puis les retirer du système d'alignement en prenant soin de conserver la disposition des fibres. La règle permet de décoller le plastique du système tout en l'inclinant légèrement. On place ensuite le dos de chaque main sous le plastique pour transporter les fibres vers la toile de formation.



5. **Déposer** les fibres UD sur le côté lisse de la toile de formation. Il faut que les fils soient parallèles à la toile. Retirer les deux plastiques.
6. **Humidifier** les fils, puis les aplatir avec une pression moyenne à l'aide du carreau de métal. Répéter 2 fois et jusqu'à ce que l'excédent d'eau soit retiré.



7. **Mélanger** les 12,0 g de fibres courtes dans une chaudière remplie d'eau de robinet (environ 5 L). Attention à l'agglomération des fibres.



8. Mettre un fond d'eau dans le réservoir de la formette (jusqu'à la ligne 2).
9. Enlever la buse.
10. **Mouiller** la paroi du tambour et y déposer les fibres UD. Le tapis poreux doit suivre la ligne de métal dans le bas du tambour.



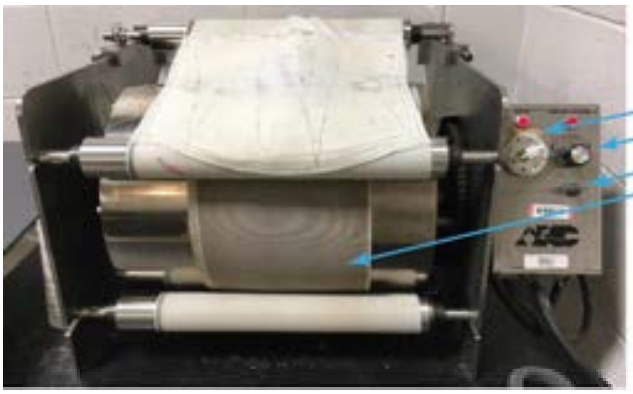



11. **Allumer** la formette dynamique. Relier à une prise électrique, lever le bouton « INT », tourner le bouton 1 à « I » (le bouton vert s'allume), fixer la pression à 55, **mettre sous tension** en mettant le bouton noir à l'horizontale. Une lumière rouge s'allume. Porter des bouchons d'oreilles pour atténuer le bruit causé par la formette.
12. **Ouvrir la centrifugeuse** (bouton noir) et verser de l'eau au centre du tambour jusqu'à la formation d'un **rideau d'eau** (identifiable par le changement de couleur des fibres).




13. Remettre la buse, placer le couvercle sur le tambour et tourner le bouton 2 à « MARCHE ».
14. **Verser** le mélange d'eau et de fibres courtes dans le réservoir.
15. **Ouvrir la pompe** (bouton vert).
16. **Mélanger** l'eau dans le réservoir à l'aide d'un jet d'eau afin d'empêcher l'agglomération des fibres courtes.
17. **Éteindre** la pompe, puis la buse (lorsqu'elle est milieu du tambour), retirer l'eau en tournant la manette du milieu vers la gauche, fermer la centrifugeuse et appliquer le freinage en tournant la manette de gauche.
18. **Enlever** le mat de fibres de lin du tambour et le déposer sur un grand carton.
19. **Nettoyer** le tambour en enlevant l'excédent de fibres courtes.
20. **Recouvrir** le côté des fibres courtes du tapis poreux.
21. **Sécher** le mat à l'aide du rouleau rotatif pendant 10 à 15 minutes à basse vitesse (« Lo »). Pour insérer le mat dans le rouleau, régler la vitesse à 5 (haute vitesse).





22. **Découper** l'excédent de fibres sur les quatre côtés du mat à l'aide d'une tranche à papier. Le mat peut également être coupé en deux pour retirer la zone du milieu.



ANNEXE B COURBES DES ESSAIS MÉCANIQUES

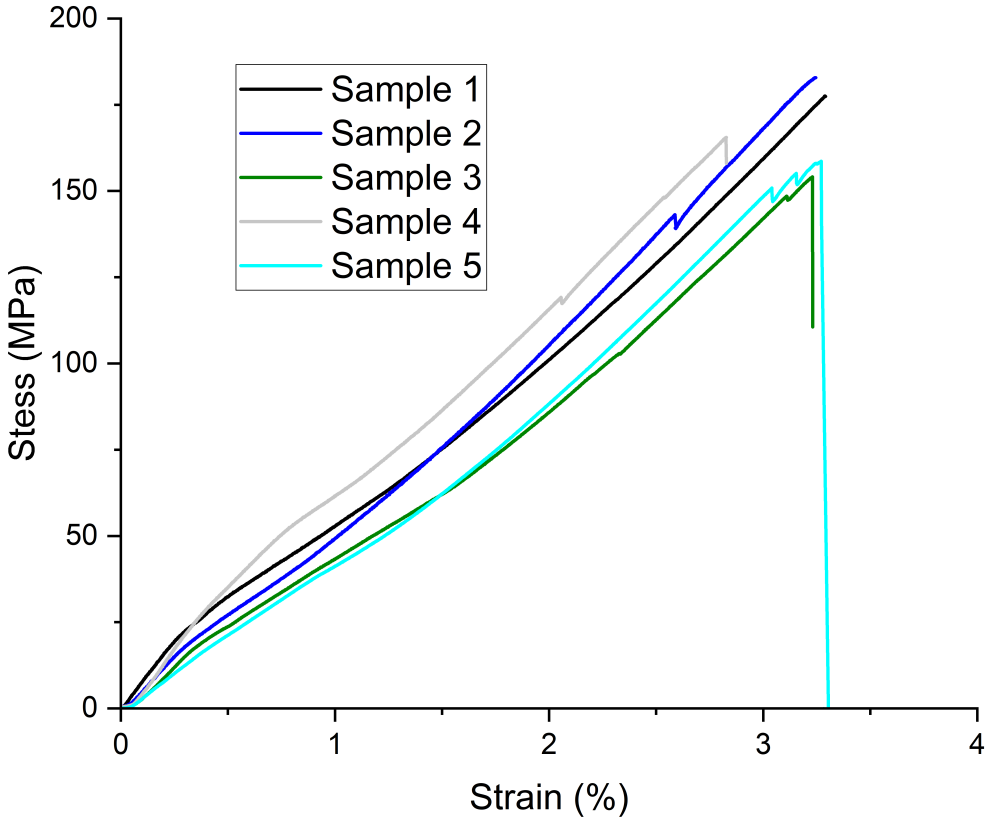


FIGURE B.1 Résultats des essais de tractions

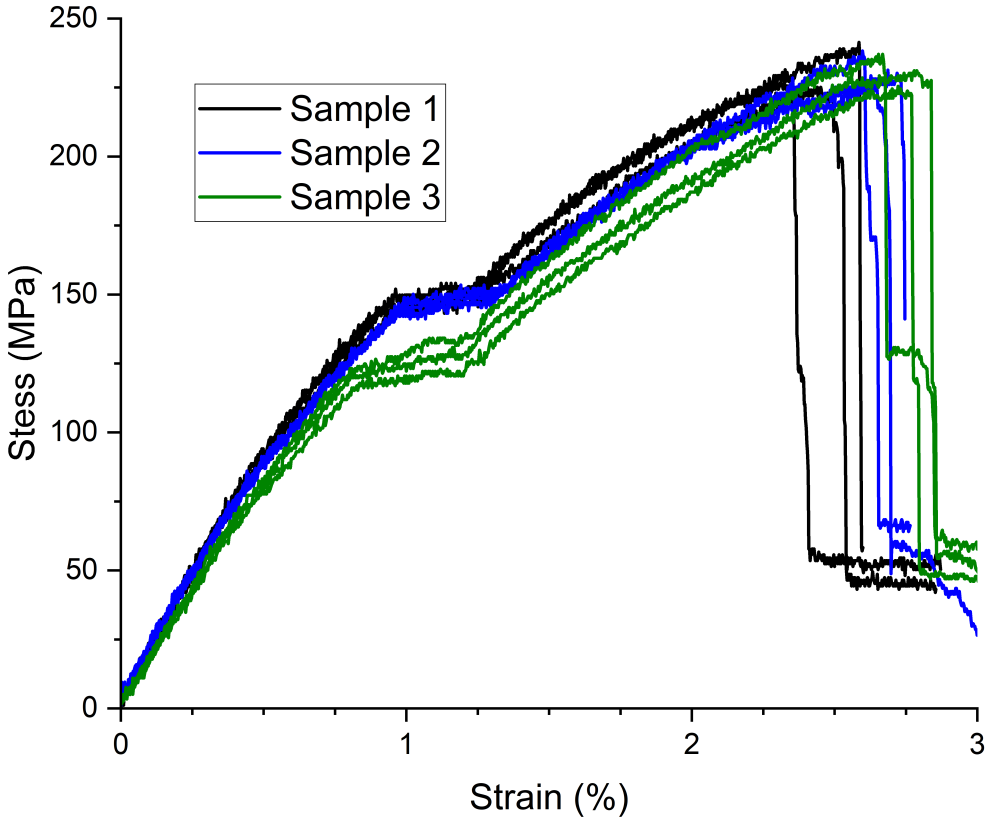


FIGURE B.2 Résultats des essais de flexion

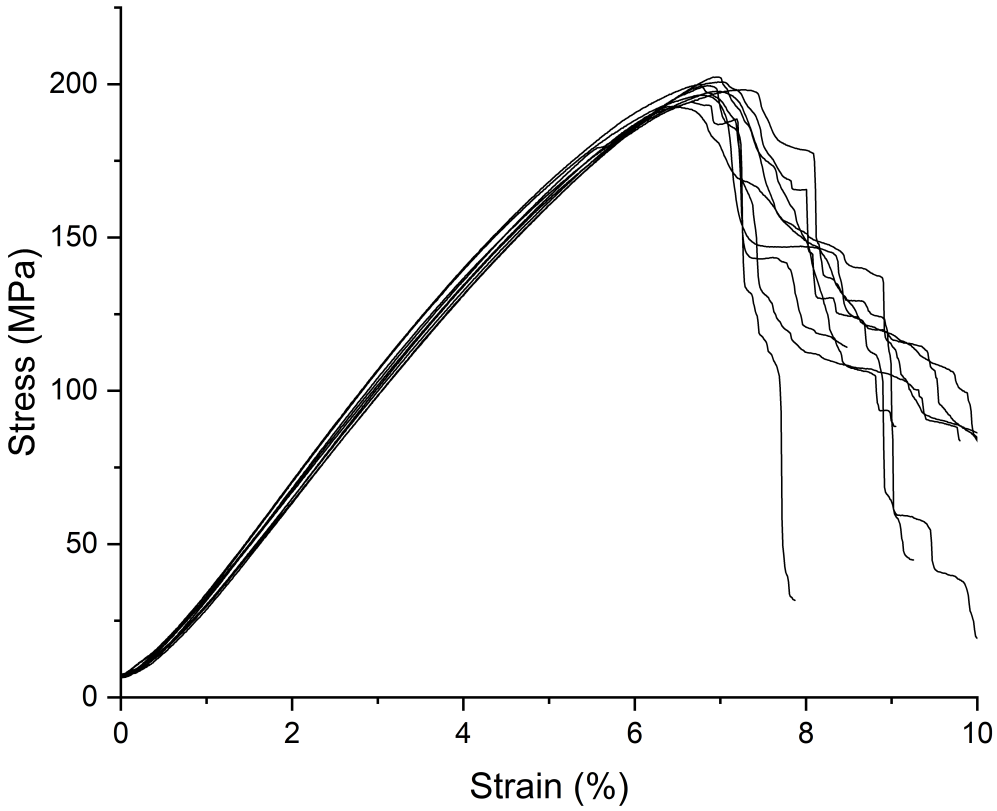


FIGURE B.3 Résultats des essais de cisaillement interlaminaire