



HAL
open science

Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel

Sofien Bouzouita

► **To cite this version:**

Sofien Bouzouita. Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel. Autre. Ecole Centrale de Lyon; Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, 2011. Français. NNT: 2011ECDL0052 . tel-00769959

HAL Id: tel-00769959

<https://theses.hal.science/tel-00769959>

Submitted on 4 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée devant
l'École Centrale de Lyon

Pour obtenir le grade de DOCTEUR
Spécialité Génie Des Matériaux

Par
Sofien Bouzouita

Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel

Soutenue le 19 décembre 2011 devant le jury composé de :

Chedly Bradai , Maître de conférences HDR, ENI-Sfax	<i>Rapporteur</i>
Jacques Renard , Professeur, Mines Paris Tech	<i>Rapporteur</i>
Hachmi Ben Daly , Maître de conférences HDR, ENI-Sousse	<i>Examineur</i>
Daniel Samain , Directeur de recherches CNRS, CERMAV Grenoble	<i>Examineur</i>
Abdelwaheb Dogui , Professeur, ENI-Monastir	<i>Directeur</i>
Michelle Salvia , Maître de conférences HDR, EC-Lyon	<i>Directeur</i>
Laurence Caramaro , Docteur, Fibroline-France	<i>Invitée</i>

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer mes profonds remerciements à mes directeurs de thèse, Mme Michelle Salvia et Mr Abdelwaheb Dogui, qui ont permis l'existence de ce partenariat franco-tunisien. Leur soutien m'a été à tous les niveaux ; scientifique surtout, mais aussi moral. Les discussions scientifiques qu'on a pu échanger tout au long de ces années de travail m'ont été d'un grande aide. Je les remercie pour leurs expériences et pour leur confiance, qu'ils m'ont accordées.

Je suis très reconnaissant à Mr Jacques Renards et Mr Chedly Bradai de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteurs malgré leurs responsabilités.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury, Mme Laurence Caramaro, Mr Daniel Samain et Mr Hachmi Ben Daly, pour avoir accepté de donner une partie de leur précieux temps et d'avoir ainsi partagé une partie de leur savoir.

J'aimerais remercier l'ensemble des personnes du Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes de Lyon, ainsi que ceux du laboratoire de Génie Mécanique de Monastir qui m'ont aidé tout au long de ce travail, pour leur support technique et pour les contacts humains que nous avons pu partager.

Mes remerciements vont aussi à tous mes collègues de l'entreprise Fibroline et surtout à sa responsable Mme Laurence Caramaro pour sa confiance et ses qualités humaines. Je tiens à remercier particulièrement Eric Forest responsable du développement des matériaux composites, pour son expérience, sa disponibilité et ses encouragements.

Je remercie chaleureusement tous les membres de ma famille qui n'ont cessé de croire dans ce travail et m'ont été d'un grand support dans tous les moments difficiles.

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à mon épouse Wafa pour son amour, sa patience et son réconfort dans l'accomplissement de ce travail.

Résumé

Les fibres naturelles ont réussi à acquérir un grand intérêt à l'échelle académique et industrielle. Ces fibres sont résistantes, possèdent des densités relativement basses, ont de faibles coûts et proviennent de ressources renouvelables abondantes. Les mêmes techniques classiques peuvent être utilisées pour la mise en œuvre des composites à base de fibres naturelles. Tous ces avantages ont fait que des constructeurs automobiles, par exemple, s'intéressent massivement à intégrer des pièces en ce type de composite dans plusieurs modèles de leurs véhicules.

Cependant, les problèmes de compatibilité entre les fibres lignocellulosiques et les thermoplastiques limitent le transfert de charge entre fibre et matrice et ainsi les propriétés mécaniques des composites. La durabilité de ces matériaux en présence d'eau ou d'humidité est aussi problématique à cause de la haute hydrophilie des fibres naturelles.

Le but de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes relatifs à la mise en œuvre et à la l'utilisation de matériaux composites à base de polypropylène renforcé par des fibres de chanvre. L'influence d'un séchage préalable des fibres et d'une nouvelle technique de pré-imprégnation à sec, appelée Fibroline, ont été particulièrement étudiées. Cette dernière consiste à soumettre une poudre et un substrat fibreux à imprégner à un champ électrique de haute tension. Celui-ci provoque l'accélération des grains et crée une parfaite répartition de la résine dans le support fibreux. Au cours de ce traitement, des modifications chimiques et physiques peuvent se produire et entraîner l'amélioration de l'adhésion fibre/matrice.

L'influence des techniques de préparation et de mise en œuvre sur les propriétés morphologiques, chimiques et mécaniques des fibres a été analysée. Des observations MEB ont permis de mettre en évidence des modifications de la surface par apparition de micro-craquelures après séchage, application du champ électrique et surtout après double traitement (séchage et Fibroline). Des analyses chimiques par XPS (spectroscopie photo-électronique aux rayons X) des fibres ont montré aussi des modifications de la chimie des surfaces. Principalement des phénomènes d'oxydation sont apparus. D'autre part, la caractérisation mécanique par traction sur mono-filaments dans différents états, a montré une dégradation des propriétés des fibres lors de leur préparation et lors de la phase d'imprégnation en utilisant la technique Fibroline, comparé au cas brut de réception.

Les propriétés interfaciales ont été analysées en utilisant trois techniques. D'une part mécaniquement en utilisant le test de fragmentation et le test de déchaussement de micro-goutte, et d'autre part, par suivi de cristallisation isotherme à l'aide de platine chauffante et microscopie optique en lumière polarisée. Les essais mécaniques ont montré l'amélioration de la résistance interfaciale des fibres pré-séchées et celles traitées par la technique Fibroline. Celles doublement traitées ont vu leurs propriétés interfaciales chuter. L'analyse sous conditions isothermes des phénomènes de cristallisation ont permis d'observer l'apparition de zones transcristallines uniformes dans les deux cas ayant été imprégnés par la technique Fibroline. Ceci peut être expliqué par les modifications apportées par cette technique au niveau des surfaces des fibres.

La durabilité des composites PP/chanvre a été étudiée à différentes températures sous atmosphères humides et en immersions dans de l'eau distillée. Les cinétiques d'absorption d'eau et d'humidité ont été suivies pendant une période de trois mois. Les

composites vierges et vieillis ont été caractérisés par des essais statiques, en flexion trois points et dynamique, par spectroscopie mécanique (DMA). Pour les matériaux vierges, les améliorations observées au niveau des interfaces étaient synonymes d'améliorations dans le comportement global, mécanique et hygroscopique. Les composites imprégnés par la technique Fibroline sans séchage préalable ont montré les meilleures propriétés mécaniques, $\sigma = 68,7 \text{ MPa}$ et $E = 5,4 \text{ GPa}$, ainsi que hygroscopiques avec des gains de masses plus faibles et des dégradations retardées. Les cinétiques d'absorption d'humidité des composites confirment la haute sensibilité à l'eau des composites à fibres naturelles. La température accentue les phénomènes de dégradation qui interviennent plutôt dans les processus de vieillissement. Les conditions en immersions sont plus sévères qu'en humidité relative (80%RH) avec des gains de masses plus élevés. Les modules de flexion et les contraintes à la rupture ont chuté et sont dépendants des quantités d'eau absorbées et des taux de la dégradation. La technique de DMA a montré que les modules élastiques ont chuté et a mis en évidence le décalage des relaxations vers les basses températures. Ceci est dû au caractère plastifiant de l'eau. L'évaluation des énergies d'activation relatives à la transition vitreuse du polypropylène confirme ces différentes observations.

Sommaire

Chapitre I : Introduction générale	4
I. Généralités sur les matériaux composites	5
II. Les fibres naturelles.....	6
III. Les composites à fibres naturelles	8
IV. Les fibres naturelles dans l'industrie automobile	10
V. Objectifs de la thèse :	12
Chapitre II : Revue de littérature	15
I. La fibre de chanvre.....	16
I.1. De la plante jusqu'à la fibre	17
I.2. Composition chimique de la fibre de chanvre	20
I.2.a. La cellulose :.....	20
I.2.b. L'hémicellulose	21
I.2.c. La lignine	22
I.2.d. Les pectines	23
I.3. Extraction des fibres de chanvre :	24
I.3.a. Le rouissage	24
I.3.b. La décortication :	24
I.3.c. La fibrillation :.....	24
II. Les matrices thermoplastiques:	25
II.1. Le polypropylène :.....	27
II.2. Cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins :	28
III. Techniques de mise en œuvre des composites à renfort naturel à fibres discontinues	29
III.1. L'injection	30
III.2. La thermo-compression	31
IV. Facteurs influençant les composites à renfort naturel.....	31
IV.1. Dispersion des fibres	31
IV.2. Orientation des fibres	32
IV.3. Stabilité thermique des fibres naturelles	33
IV.4. Longueur critique	33
IV.5. Interface fibre/matrice	34
IV.5.a. Enchevêtrement moléculaire et interdiffusion :	34
IV.5.b. Réaction chimique :	35
IV.5.c. Attraction électrostatique :	35
IV.5.d. Emboîtement mécanique :	36
V. Modification de la fibre et de la matrice	36
V.1. Les traitements physiques	37

V.1.a.	Traitement plasma	37
V.1.b.	Traitement corona	38
V.1.c.	Le traitement thermique de séchage	38
V.2.	Traitements chimiques	39
V.2.a.	Traitement des fibres	39
V.2.b.	Agent de couplage	40
➤	Les Silanes.....	41
➤	Le MAPP.....	42
➤	L'anhydride acétique.....	44
➤	Les Isocyanates.....	44
VI.	Caractérisation des interfaces fibres/matrice	45
VI.1.	Morphologies des interfaces de composites à matrice semicristalline.....	45
VI.2.	Caractérisation micromécanique	48
VI.2.a.	Le test de fragmentation.....	48
VI.2.b.	Le test de la goutte	49
Chapitre III : Matériaux et méthodes	52
I.	Composites : mise en œuvre et traitement.....	53
I.1.	L'imprégnation par voie sèche 'Fibroline'	53
I.1.a.	Principe :.....	53
I.1.b.	Mode opératoire :.....	55
I.2.	L'imprégnation par voie sèche par vibration	56
I.2.a.	Principe	56
I.2.b.	Mode opératoire.....	56
I.3.	Le traitement thermique de séchage.....	57
I.4.	Mise œuvre des composites (La thermo-compression).....	57
I.4.a.	Principe	57
I.4.b.	Mode opératoire.....	58
II.	Techniques expérimentales de caractérisation	59
II.1.	Caractérisation micromécanique	60
II.1.a.	Traction sur fibre mono-filamentaire.....	60
II.1.b.	Test de fragmentation	60
II.1.c.	Test de la goutte.....	61
II.2.	Caractérisation macroscopique des matériaux	62
II.2.a.	Flexion 3 points avec émission Acoustique.....	62
II.2.b.	Vieillissement hygrothermique.....	63
II.2.c.	Spectrométrie mécanique (DMTA)	65
II.3.	Caractérisation morphologique	67

II.3.a. Cristallisation isotherme	67
II.3.b. Microscopie électronique à balayage.....	68
II.4. Caractérisation physico-chimique	68
II.4.a. Spectroscopie photoélectrique aux rayons X (XPS).....	68
II.4.b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :.....	70
Chapitre IV: Effect of fiber treatment on fiber strength and fiber/matrix interface of hemp reinforced polypropylene composites.....	72
I. Introduction	73
II. Materials and experimental procedures.....	75
II.1. Fiber surface treatments	75
II.2. Fiber mechanical properties	75
II.3. Weibull distribution of tensile strength	76
II.4. Single fiber fragmentation test	77
III. Results and Discussions.....	79
III.1. Morphological characterization of hemp fiber	79
III.2. Fiber Tensile properties	80
III.3. Fiber/polypropylene interface properties	81
IV. Conclusions.....	83
Chapitre V: Effect of fiber treatment on the transcrystallization and the interfacial properties of hemp reinforced polypropylene composites.....	85
I. Introduction	87
II. Materials and experimental methods.....	90
II.1. Materials	90
II.2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	91
II.3. Sample preparation for crystallization study	91
II.4. Differential scanning calorimetry:.....	92
II.5. Microbond test.....	92
II.6. Three point bending test	94
III. Results and discussions.....	94
III.1. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	94
III.2. Crystallization study	96
III.3. Differential scanning calorimetry.....	105
III.4. Microbond test.....	106
III.5. Three-point bending test.....	109
IV. Conclusions.....	116
Chapitre VI: Effect of fibre surface treatments on the hygrothermal behavior of hemp reinforced polypropylene composites	118
I. Introduction	120
II. Materials and methods.....	123
II.1. Materials	123
II.2. Hygrothermal ageing and Water Absorption kinetics	123

II.3.	Three point bending test	124
II.4.	Dynamic Mechanical Analysis (DMA).....	125
III.	Results and discussions.....	125
III.1.	Hygrothermal ageing.....	125
III.1.a.	Immersion in distilled water	125
III.1.b.	Exposure to humid atmosphere.....	135
III.1.c.	Arrhenius analysis	136
III.2.	Mechanical properties of as received and aged hemp/PP composites	138
III.2.a.	3-point bending test.....	138
III.2.b.	Visco-elastic behavior of PP and hemp/PP composites.....	146
III.2.c.	Influence of aging on viscoelastic properties.....	154
IV.	Conclusions.....	159
	Chapitre VII : Conclusions et perspectives.....	161
	Références bibliographiques	168

Liste des figures

<i>Figure I.1 Pièces de Mercedes Classe S fabriquées à partir de différents matériaux composites renforcés de fibres naturelles</i>	11
<i>Figure II.1. Plantation de chanvre</i>	17
<i>Figure II.2. Schéma des différentes couches de la tige de chanvre</i>	17
<i>Figure II.3. Vue en coupe de la section de la tige de chanvre (Mohanty et al., 2005)</i>	18
<i>Figure II.4. Arrangement des microfibrilles et la cellulose dans la paroi cellulaire végétale (Zimmermann et al., 2004)</i>	18
<i>Figure II.5. (a) schéma d'une microfibrille montrant les différentes couches. (b) Structure cristalline de la cellulose constituant les microfibrilles (Baillie, 2004)</i>	19
<i>Figure II.6. Courbe contrainte-déformation de la fibre unitaire de bois avec différents angles de microfibrilles (Page et El-Hosseiny, 1983)</i>	19
<i>Figure II.7. Structure chimique de la cellulose</i>	20
<i>Figure II.8. Exemple de structure chimique d'hémicelluloses (xyloglucanes) (SEDAN, 2007)</i>	22
<i>Figure II.9. Exemple de structure chimique de lignine (KLYOSOV, 2007)</i>	23
<i>Figure II.10. Exemple de structure d'une chaîne de pectine (acide polygalacturonique)</i>	23
<i>Figure II.11. Courbe des modules en fonctions de la température d'un polymère linéaire thermoplastique amorphe (courbe A) et semi cristallin, à des taux de cristallinité croissants (courbes B, C et D)</i>	25
<i>Figure II.12. Monomère de polypropylène et molécule de polypropylène isotactique (iPP)</i>	28
<i>Figure II.13. Description de la structure cristalline pour différentes échelles, de l'échelle des chaînes aux sphérolites</i>	29
<i>Figure II.14. Micrographie de sphérolites d'un polypropylène isotactique prise sous microscope optique en lumière polarisée</i>	29
<i>Figure II.15. Presse pour injection de granulés pré-renforcés (CHEVALIER et Berbain, 1997)</i>	31
<i>Figure II.16. Enchevêtrement moléculaire (KIM AND MAL, 1998)</i>	35
<i>Figure II.17. Réaction chimique entre les groupes A sur une surface et les groupes B sur l'autre surface (KIM AND MAL, 1998)</i>	35
<i>Figure II.18. Attraction électrostatique (KIM AND MAL, 1998)</i>	36
<i>Figure II.19. Emboîtement mécanique (KIM AND MAL, 1998)</i>	36
<i>Figure II.20. Principe d'interaction fibre naturelle/silane (Xie et al., 2010)</i>	42
<i>Figure II.21. Schéma de la réaction entre la surface lignocellulosique et le MAPP</i>	43
<i>Figure II.22. Schéma d'enchevêtrement au niveau de l'interface entre chaînes de MAPP et les chaînes de polypropylène</i>	44

<i>Figure II.23. Micrographie de phénomène de transcrystallisation d'un polypropylène isotactique en présence d'une fibre de chanvre prise sous microscope optique en lumière polarisée.....</i>	<i>46</i>
<i>Figure II.24. Représentation schématique du principe de l'essai de fragmentation.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure II.25. Représentation schématique des principes des essais de pull-out (a) et de déchaussement de microgoutte (b).....</i>	<i>50</i>
<i>Figure II.26. Courbe typique de pull-out.....</i>	<i>50</i>
<i>Figure III.1. Principe du procédé Fibroline.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure III.2. Machine de pré-imprégnation à sec "Fibroline".....</i>	<i>54</i>
<i>Figure III.3. Machine Fibroline à l'échelle laboratoire pour imprégnation à sec.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure III.4. Aspect des mat de chanvre avant et après imprégnation Fibroline (a) Mat de chanvre découpé 15x15, (b) Mat de chanvre saupoudré de poudre PP, (c) Mat de chanvre imprégnée de poudre PP en utilisant la technique Fibroline.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure III.5. Presse de thermo-compression.....</i>	<i>58</i>
<i>Figure III.6. Moule 15x15 utilisé par la fabrication de plaques PP/chanvre, partie inférieure (gauche), partie supérieure (droite).....</i>	<i>58</i>
<i>Figure III.7. Plaque en composite polypropylène chanvre fabriquée par thermo-compression.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure III.8. Montage utilisé pour les essais de traction sur fibre mono-filamentaire.....</i>	<i>60</i>
<i>Figure III.9. Observation MEB de microgoutte de polypropylène formée au niveau de la surface d'une fibre unitaire de chanvre.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure III.10. Montage utilisé pour réaliser le test de la goutte.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure III.11. Montage de flexion sur Instron-5582.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure III.12. Disposition des échantillons pour vieillissement en humidité relative.....</i>	<i>64</i>
<i>Figure III.13. Profils d'excitation et de réponse pour un test de DMTA.....</i>	<i>66</i>
<i>Figure III.14. Machine DMA-MetaviB-01db –DN50.....</i>	<i>67</i>
<i>Figure III.15. Contrôleur de température et platine chauffante utilisées pour le suivi de cristallisation du polypropylène en présence de fibres de chanvre.....</i>	<i>68</i>
<i>Figure III.16. Schéma décrivant le principe de l'XPS.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure III.17. Spectromètre VG ESCALAB 220i utilisé pour l'analyse XPS des surfaces des fibres de chanvres. .</i>	<i>70</i>
<i>Figure III.18. Exemple de courbe DSC d'un thermoplastique semi-cristallin mettant en évidence la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion.....</i>	<i>70</i>
<i>Figure V.1. Fibroline process.....</i>	<i>74</i>
<i>Figure V.2. Sample preparation for hemp fibre tensile test.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure V.3. Single fibre fragmentation test.....</i>	<i>77</i>

Figure V.4. Preparation of monofilament composite samples for fragmentation test: (a) Special aluminium mould, (b) Fibres mounted on paper support	78
Figure V.5. SEM observations of hemp fibres at different surface conditions. (a) raw (ND), (b) dried (D), (c) raw and Fibroline-treated (NDF), (d) dried and Fibroline-treated (DF).....	79
Figure V.6. Sample Weibull plot for tensile strength of hemp fibres	80
Figure V.7. Tensile strength as a function of gage length for hemp fibres at different surface conditions	81
Figure V.8. Hemp fibre fragment micrograph.....	82
Figure V.9. Cumulative distribution of fibre fragment aspect ratio L/D	82
Figure V.10. Interfacial shear strength of hemp/polypropylene composites.....	83
Figure VI.1. The Fibroline process	90
Figure VI.2. Sample preparation for the crystallization study.....	92
Figure VI.3. (a) Optical micrograph of a microdrop formed on a single hemp fibre ,(b) Microbond test principle	93
Figure VI.4. The XPS survey spectra for (a) untreated, (b) dried, (c) Fibroline treated, (d) dried and Fibroline treated hemp fibres.	95
Figure VI.5. Optical micrographs of PP morphologies obtained in the presence of hemp fibre with different surface treatments after 20 minutes of crystallization at 135°C; (a): ND, (b): D, (c): NDF, (d): DF.....	98
Figure VI.6. Nucleation density on raw hemp fibres (ND) (a) and on dried hemp fibres (D) (b) as a function of time at different crystallization temperatures.....	99
Figure VI.7. Nucleation density on NDF (a) and on DF fibres (b) as a function of time at different crystallization temperatures	100
Figure VI.8. Plot of induction times vs crystallization temperatures for studied hemp/PP systems	101
Figure VI.9. Comparison of the induction time and the nucleation rate methods of the PP melt in TCL with NDF fibres (The induction time is determined from the intercept of nucleation density curves)	103
Figure VI.10. Comparison of the induction time and the nucleation rate methods of PP melt in TCL with NDF fibres (The induction time is determined from the intercept of nucleation density curves)	104
Figure VI.11. DSC thermograms of the neat matrix and hemp/PP composites, heating rate=10°C/min.....	105
Figure VI.12. Typical plot of pull-out force versus displacement	106
Figure VI.13. SEM micrograph of a microdrop after 150 μm displacement on ND fibre	107
Figure VI.14. Stress vs strain curves for three-point bending tests; typical curve for the neat matrix and hemp/PP composites	109
Figure VI.15. SEM images of transcrystalline zone of polypropylene surrounding hemp fibres in the case of Fibroline processed composites. The arrows point on transcrystallization zones.	112

Figure VI.16. Three- point bending failure features (material ND/PP) (a) initial damages; (b): general aspect of the fracture surface	113
Figure VI.17. Typical fracture surface micrographs after three point bending test of hemp/PP composites ...	115
Figure VII.1. Water uptake variations function of the square root of time of the neat matrix and the hemp/PP composites immersed in distilled water at various temperatures (a) 23°C, (b) 70°C, (c) 90°C. Solid lines are fits based on Fick's law	127
Figure VII.2. Water uptake variations function of the square root of time of the neat matrix and the hemp/PP composites exposed to humid atmosphere (80% RH) at various temperatures (a) 23°C, (b) 70°C, (c) 90°C. Solid lines are fits based on Fick's law.....	131
Figure VII.3. SEM observations of as received and treated hemp fibres; (a) raw (ND), (b) dried (D), (c) Fibroline-treated (NDF), (d) dried and Fibroline-treated (DF)	133
Figure VII.4. Optical micrographs of aged NDF/PP composite surfaces : (a) aged in distillate water (23°C), (b), (c), (d) aged at 23°C, 70°C and 90°C respectively and at 80% HR during three months	134
Figure VII.5. FTIR spectra of the neat PP matrix, the hemp fibres and the filtered solid residues from ageing solution.	134
Figure VII.6. Arrhenius dependence of the diffusion coefficient with temperature for aged hemp/PP composites, (a) immersion in distilled water, (b) in humid atmosphere (80% RH)	137
Figure VII.7. Three point bending properties of the neat matrix and hemp/PP composites as received and aged in distilled water at different temperatures.....	139
Figure VII.8. Three point bending properties of the neat matrix and hemp/PP composites as received and exposed to humid atmosphere (80%RH) at different temperatures.	140
Figure VII.9. Example of fracture surface micrographs and EA analysis (Each individual event is indicated by a circle) during flexural test after three point bending test of NDF hemp/PP composites, (a): as received, (b): Aged at 23°C 80%RH, (c): Aged at 70°C 80%RH, (d): Aged at 90°C 80%RH	142
Figure VII.10. Acoustic emission amplitudes distributions for as received and aged NDF/PP composites	144
Figure VII.11. SEM micrograph of fracture surfaces of NDF/PP composites: (a) unaged; (b) aged at 90°C and 80% HR during three months	145
Figure VII.12. DMA analysis of as received neat matrix and hemp/PP composites at 1Hz frequency: (a) Storage moduli vs temperature; (b) loss factor ($\tan(\delta)$) vs temperature	147
Figure VII.13. Example of $\tan(\delta)$ and E' plots function of temperature at three operating frequencies (0.1, 1 and 10 Hz)	148
Figure VII.14. Loss factor plots of the neat matrix, the ND/PP composite and the hemp fibres (prediction) ...	154
Figure VII.15. Storage moduli of aged and as received NDF/PP samples at 1 Hz frequency	156
Figure VII.16. Loss factor ($\tan(\delta)$) of aged and as received NDF/PP samples at 1 Hz frequency	156

Figure VII.17. Storage modulus and Loss factor ($\tan \delta$) of aged and as received neat polypropylene at 1 Hz frequency 158

Liste des tableaux

<i>Tab. I.1. Classification et exemples de fibres naturelles (Bismarck et al., 2005).....</i>	<i>7</i>
<i>Tab. I.2. Production mondiale des plus importantes fibres naturelles et leurs sources (Eichhor and al., 2001)..</i>	<i>7</i>
<i>Tab. I.3. Propriétés physiques et mécaniques de quelques fibres naturelles comparées aux fibres de verre et aux fibres de carbone (Mohanty et al., 2003).....</i>	<i>8</i>
<i>Tab. I.4. Domaines d'applications et parts de marché des composites à fibres naturelles (Zimniewska et al., 2011).....</i>	<i>9</i>
<i>Tab. I.5. Consommation de bioplastiques dans l'union européenne en 2009 (Zimniewska et al., 2011)</i>	<i>9</i>
<i>Tab. I.6. Exemples de pièces en composite à renfort naturel utilisées par certains constructeurs automobiles (Saxena et al., 2011)</i>	<i>11</i>
<i>Tab. II.1. Composition chimique de quelques fibres naturelles (Mohanty et al., 2005).....</i>	<i>20</i>
<i>Tab. II.2. Propriétés thermiques et physiques de certains thermoplastiques (K. Van de Velde et Kiekens 2001, Titow, 1984).....</i>	<i>26</i>
<i>Tab. II.3. Propriétés mécaniques de certains thermoplastiques (K. Van de Velde et Kiekens 2001, Titow, 1984)</i>	<i>27</i>
<i>Tab. II.4. Agents de coulagés utilisés dans les composites à fibres naturelles (ZL et al., 2000)</i>	<i>40</i>
<i>Tab. III.1. Conditions de vieillissement accélérées choisies</i>	<i>64</i>
<i>Tab. IV.1. Chemical composition of hemp fibers (Mohanty et al., 2005)</i>	<i>75</i>
<i>Tab. IV.2. Young's moduli and elongation at break of hemp fibers at different surface conditions</i>	<i>81</i>
<i>Tab. IV.3. Parameters for calculating interfacial shear strength.</i>	<i>82</i>
<i>Tab. V.1. Summary of surface elemental compositions of hemp fibers in different states obtained by XPS</i>	<i>96</i>
<i>Tab. V.2. Comparison of $\sigma\sigma_{\Delta\sigma}$ and $\Delta\sigma$ values determined from transcrystallinity study for PP on different fibers</i>	<i>102</i>
<i>Tab. V.3. Crystallinity values from DSC analysis of the neat matrix and hemp/PP composites</i>	<i>106</i>
<i>Tab. V.4. Hemp/polypropylene interfacial shear strength properties from microbond test.....</i>	<i>107</i>
<i>Tab. V.5. A summary of three-point bending properties of the neat matrix and hemp/PP studied composites</i>	<i>110</i>
<i>Tab. VI.1. Maximum moisture content M_m (%), diffusion coefficient D ($\times 10^{-6}$ mm²/s) and theoretical absorbed moisture in fibers M_f(%) evaluated for the studied hemp/PP composites aged in distilled water at 24°C, 70°C and 90°C.....</i>	<i>128</i>
<i>Tab. VI.2. Maximum moisture content M_m (%), diffusion coefficient D ($\times 10^{-6}$ mm²/s) and theoretical absorbed moisture in fibers M_f(%) evaluated for the studied hemp/PP composites exposed to humid atmospheres (80%HR) at 24°C, 70°C and 90°C</i>	<i>132</i>

Tab. VI.3. The Activation energy values calculated for hemp/PP composites after immersion in distilled water and exposure to humid atmosphere (80% RH) 137

Tab. VI.4. The apparent activation energies of the β -relaxation of as received and aged materials evaluated with the DMA study for as received and aged materials 150

Chapitre I : Introduction générale

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans la première, les matériaux composites sont introduits, leurs différents types, leurs utilisations et leurs principaux avantages. La deuxième partie introduit les composites à renfort naturel, leur intérêt par rapport aux composites classiques et les différents domaines d'application, en particulier dans le domaine automobile. Dans la dernière partie, les objectifs de ce travail de thèse sont cités.

I. Généralités sur les matériaux composites

Les matériaux composites sont constitués d'au moins deux matériaux de propriétés différentes mais complémentaires. Leur combinaison permet d'obtenir des propriétés qu'il serait impossible d'obtenir avec un matériau homogène à l'échelle macroscopique. Le renfort généralement de nature fibreuse permet de supporter la charge de la structure, réduit les contraintes thermiques et assure la rigidité et la résistance macroscopique. La matrice permet de lier le renfort, assurer une protection face aux agents extérieurs et transférer les charges au renfort via la liaison entre la fibre et la matrice.

Les matériaux composites ont été utilisés depuis des décennies. Leurs avantages par rapport aux matériaux classiques résident dans leurs performances et leur légèreté. Ces atouts ont attiré de nombreuses industries comme l'aérospatial, l'automobile, les infrastructures, le sport...etc. Le développement des matériaux composites s'est fait de façon évolutive mais aussi révolutionnaire.

Les composites peuvent être classés selon plusieurs critères. Une classification en trois familles selon le type de la matrice est souvent utilisée. On y trouve, les composites à matrice polymère ou organique (CMO), à matrice métallique (CMM) et à matrice céramique (CMC). Les composites à matrices polymères font l'objet de ce travail et seront donc plus détaillés dans la suite.

La matrice joue un rôle important dans les performances des composites à matrice polymère. Les deux grands types de polymères, les thermodurcissables (TD) et les thermoplastiques (TP) présentent chacune des avantages et des inconvénients et peuvent être adoptées selon le type d'application. Les thermodurcissables sont mis en œuvre par réaction chimique par réticulation et formation de réseau tridimensionnel. Une fois polymérisé, un TD ne peut pas être refondu. Parmi les TD on trouve ; les résines polyesters, les phénoliques, les mélamines, les silicones, les polyuréthanes, les époxy...etc. Les thermoplastiques sont constitués de chaînes linéaires flexibles et peuvent être ramollis à plusieurs reprises leur permettant ainsi d'être recyclés. Parmi

les TP on trouve : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le chlorure de polyvinyle (PVC), le polyamide (PA)...etc.

Les fibres utilisées pour le renforcement de matrice polymère sont généralement classées en deux groupes ; les fibres continues et les fibres discontinues. Les composites à renfort continu sont réservés aux applications de hautes performances. Les coûts des matières premières, les méthodes de mise en œuvre et les faibles capacités de production, font que ces composites ont des prix de revient élevés et se limitent à des industries tels que l'aéronautique et l'aérospatiale. Les fibres de carbone (haut module ou haute résistance) et de Kevlar (très léger) sont des plus utilisées dans ce type de composites.

Les composites à fibres discontinues permettent de combler l'écart entre les propriétés des composites à fibres longues (continues), pour hautes performances, et les polymères non renforcés utilisés dans les applications de faibles sollicitations. Les polymères renforcés de fibres discontinues permettent de coupler les propriétés de ses deux extrêmes. Si les fibres sont suffisamment longues, la rigidité des composites peut approcher celle d'un système à fibres continues. D'un autre côté, la mise en œuvre similaire aux polymères non renforcés reste toujours possible, par injection, extrusion ou par compression, ce qui permet de grandes capacités de production.

Un des paramètres les plus cruciaux dans l'optimisation des propriétés mécaniques des composites réside dans l'interface où se produit le transfert de charge entre fibre et matrice. Généralement, l'interface n'est pas une phase à part, comme elle n'a pas de frontière claire. L'interface peut être composée de plusieurs couches comme dans le cas de l'ensimage de fibres de verre. Pour chaque composite, la zone interfaciale est spécifique. L'optimisation du transfert de charge fibre/matrice passe par une caractérisation de celle-ci ; sa chimie, sa morphologie et ses propriétés mécaniques.

II. Les fibres naturelles

Les fibres naturelles sont classées généralement en fonction de leurs origines : animale, végétale et minérale. Les fibres d'origine végétale sont constituées

majoritairement de cellulose et possèdent des propriétés mécaniques supérieures à celles d'origine animale. Ces dernières, telles que la laine et la soie, sont largement utilisées dans le domaine du textile. Les fibres d'origines végétales peuvent être classées en sous familles selon d'où elles ont été extraites ; graines, fruits, écorce, feuilles, bois, tiges ou canne (Tab. I.1, Tab. I.2).

Tab. I.1. Classification et exemples de fibres naturelles (Bismarck et al., 2005)

Origine	Provenance	Exemples
Végétale	Graines	Cotton, kapok, Asclépiade
	Fruits	Noix de coco
	Ecorces	Lin, chanvre, jute, ramie, kénaf.
	Feuilles	Sisal, henequen, abaca, Ananas
	Bois	
	Tiges	Blé, maïs, orge, seigle, avoine, riz
	Cannes et roseaux	Bambou, bagasse, alfa, roseau
Animale	Laine/poil	Laine, poils, Cachemire
	Vers à soie	Soie de tussah, soie de mûrier
Minérale		Amiante, Wollastonite

Tab. I.2. Production mondiale des plus importantes fibres naturelles et leurs sources (Eichhorn and al., 2001)

Fibre	Production mondiale (1000 t)	Source
Bambou	10.000	Tige
Coton	18.450	Fruit
Jute	2.300	Tige
Kénafe	970	Tige
Lin	830	Tige
Sisal	378	Feuille
Chanvre	214	Tige
Coco	100	Fruit
Abaca	70	Feuille

Les fibres naturelles ont réussi à acquérir un intérêt croissant en tant que renfort dans les composites. Cela est dû à leurs propriétés mécaniques, leurs densités particulièrement faibles et les coûts de production bas. Les rendements de plantes en fibres sont assez hauts. Le prix de la main d'œuvre est relativement bon marché dans

les pays de culture des plantes sources qui peuvent être dans certains cas récoltées plusieurs fois dans l'année. Le coût d'obtention de fibres naturelles est trois fois inférieur à celui des fibres de verre, quatre fois plus faible que les fibres d'aramide, et cinq fois inférieur au coût de fibres de carbone (Bledzki et Gassan, 1999).

Comparées aux fibres classiquement utilisées dans le renforcement des composites, telles que les fibres de verre, les fibres naturelles possèdent des propriétés mécaniques plus faibles (Tab. I.3). Cependant, ces fibres ont des densités moins élevées, et donc des rapports spécifiques propriétés/densité comparables aux fibres de verre. De telles propriétés peuvent toujours convenir pour des applications où les niveaux de sollicitations sont limités et où le souci de légèreté combiné à un gain des coûts sont recherchés. De plus, l'utilisation de ces fibres dans des matériaux composites, surtout à matrices thermoplastiques, présente un atout écologique.

Tab. I.3. Propriétés physiques et mécaniques de quelques fibres naturelles comparées aux fibres de verre et aux fibres de carbone (Mohanty et al., 2005)

Fibre	Densité (g.cm-3)	Diamètre (μm)	Limite de traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Allongement (%)
Lin	1.5	40-600	345-1500	27.6	2.7-3.2
Chanvre	1.47	10-100	650-900	30-70	1.6
Jute	1.3-1.49	25-200	393-800	13-26.5	1,16-1,5
Sisal	1.45	50-200	468-700	9.4-22	3-7
Glass fibre	2.55	17	3400	73	2.5
Carbone	1.78	5-7	3400a-4800b	240b-425a	1.4-1.8

III. Les composites à fibres naturelles

Les fibres naturelles ainsi que leurs composites trouvent une large gamme d'applications dans différents domaines tels que l'industrie automobile et le bâtiment. Les tendances actuelles d'utilisation des fibres naturelles et leurs parts de marché correspondantes sont résumées dans le Tab. I.4.

Tab. I.4. Domaines d'applications et parts de marché des composites à fibres naturelles
(Zimniewska et al., 2011)

Domaine d'application	Part de marché
Bâtiment	30%
L'industrie automobile	25%
Équipements industriels	10%
Electronique	9%
Sport	8%
La construction navale et l'industrie de l'acier	6%
Génie électrique	6%
Industries de l'aviation et l'espace	3%
Médecine	1%
Chemins de fer	1%
Les éoliennes	1%

Grâce à leurs propriétés particulières et leurs applications polyvalentes, la demande en matière de composites à renfort naturel est croissante. Les pays de l'UE affichent une augmentation d'utilisation de matières premières végétales pour la production de composites à fibres naturelles (CFN). Le Le Le Tab. I.5 donne des estimations de la consommation de ces matériaux pour différentes méthodes de mise en œuvre et pour différents secteurs dans l'union européenne.

Tab. I.5. Consommation de bioplastiques dans l'union européenne en 2009
(Zimniewska et al., 2011)

Composites à renfort naturels	Consommation (t)
CFN biodégradables (essentiellement d'emballage)	>80.000
CFN pour usage permanent	>60.000
CFN moulage par compression dans l'industrie automobile	>40.000
Moulage par compression de fibres de bois dans l'industrie automobile	>50.000
Moulage par compression de fibres de coton	>100.000
Moulage par injection et extrusion de fibres de bois (construction, meubles, automobiles)	>120.000
Moulage par injection et extrusion de fibres naturelles	>5.000
Total des produits en CFN	>450.000

IV. Les fibres naturelles dans l'industrie automobile

L'optimisation des propriétés des composites à renfort naturel et la recherche de nouvelles applications intéressent non seulement le monde scientifique mais aussi le monde industriel. Les investissements engagés dans cette vision sont supportés essentiellement par plusieurs constructeurs automobiles qui trouvent dans ces matériaux de grands intérêts à la fois économiques et écologiques (développement durable) et pour une partie un aspect marketing. Comparées aux pièces composites en fibres de verre et aux polymères non renforcés, les pièces en fibres naturelles dans les automobiles possèdent de meilleures propriétés tout en étant plus légères: électrostatique, isolation thermique et acoustique et absorption des vibrations. La réduction des poids des pièces en composite avec l'incorporation des fibres naturelles, influe sur le poids total du véhicule. Ceci aura un effet bénéfique sur l'environnement par réduction de la consommation de carburant et ainsi la réduction des coûts de conduire.

Des constructeurs automobiles européens utilisent des thermoplastiques renforcés de fibres naturelles sous forme de mat, c'est-à-dire un ensemble de fibres discontinues non tissées, orientées ou non, pour le revêtement de portes, les tablettes arrières, les dossiers des sièges, les protections pour moteurs et les repose têtes. Daimler Chrysler, un des grands utilisateurs des CFN, utilise du polypropylène renforcé par des fibres naturelles pour l'habillage intérieur. Des tableaux de bord et des panneaux de portes sont fabriqués pour certains modèles de voitures de cette marque. Ce constructeur affirme que les pièces automobile en fibres naturelles nécessitent 83% d'énergie en moins et sont 40% moins cher à mettre en œuvre que les composants en fibre de verre. Le groupe BMW incorpore une quantité considérable de matières premières renouvelables dans ses véhicules. Chaque voiture BMW série 7, contient 24 kg de fibres naturelles. En 2000, Audi a lancé la voiture de milieu de gamme A2 dans laquelle les panneaux de porte ont été fabriqués de polyuréthane renforcé de mélanges de mats de lin et de sisal. Le Tab. I.6 donne quelques exemples de pièces automobiles fabriquées à base de fibres naturelles.

Tab. I.6. Exemples de pièces en composite à renfort naturel utilisées par certains constructeurs automobiles (Saxena et al., 2011)

Constructeur auto/modèle	Pièces	Fibre végétale utilisée
Brazilian trucks	Garniture, coussins de sièges	jute coco
Mercedes Benz (Classe E)	Panneaux intérieur de portes	Sisal/lin
Mercedes Benz (Classe C)	Panneaux de lunette arrière	sisal, de coton
Mercedes Benz (Classe S)	Panneaux intérieurs de portes	Chanvre
Chevrolet Impala	Garniture de panneaux	Lin
Daimler Chrysler (MB Travego Coach)	Couverture du moteur et de la transmission	sisal, lin, fibre de coco, le chanvre, le coton
General Motors (Opel Astra/Vectra)	Panneaux intérieurs de portes, dossier de sièges	chanvre, kénaf et lin
Toyota	Tablette de coffre	Kénaf



Figure I.1. Pièces de Mercedes Classe S fabriquées à partir de différents matériaux composites renforcés de fibres naturelles

Cependant, bien que les fibres naturelles incorporées dans des matrices thermoplastiques présentent plusieurs avantages et couvrent de nombreux domaines, ils montrent aussi des inconvénients qui limitent leurs utilisations. En effet, les propriétés morphologiques et mécaniques des fibres sont très variables d'une plante à une autre, ainsi que dans une même plante. Ce qui rend difficile, par exemple, la

prédiction des performances des composites lors de la phase de conception. Un autre problème réside dans le caractère hydrophile de ces fibres qui tend à fragiliser les composites. En effet, en environnement humide, le gonflement par absorption d'eau peut conduire à des micro-fissurations et à la dégradation des propriétés mécaniques. La compréhension de la relation entre la cinétique d'absorption d'eau avec des propriétés mécaniques est nécessaire. Les interfaces entre les fibres naturelles et les matrices thermoplastiques restent problématiques. En effet, la différence de polarité entre les fibres lignocellulosiques et les thermoplastiques tel que le polypropylène, se traduit par de faibles capacités de transfert de charge au niveau de l'interface, et donc par de mauvaises propriétés mécaniques. Il est donc nécessaire de modifier les fibres, et/ou la matrice.

Les différents défis dans le développement et l'optimisation des CFN sont en cours d'investigation sous une demande accrue qui pousse le développement de ces composites. Beaucoup de travail reste à faire pour pouvoir concurrencer et vaincre les composites classiques tels que ceux à fibres de verre.

V. Objectifs de la thèse :

L'objectif de ce travail est d'analyser l'influence de l'utilisation de techniques simples dans la préparation des fibres et la mise en œuvre des composites à base de chanvre et à matrice polypropylène. Deux techniques ont été particulièrement étudiées : le séchage préalable des fibres et l'utilisation d'un nouveau procédé de mise en œuvre, Fibroline, auquel est associé un traitement physique.

Ce travail a pu ainsi être subdivisé en 3 volets :

- Le premier volet concerne l'influence des techniques de préparation et de mise en œuvre sur les propriétés morphologiques, chimiques et mécaniques des fibres. D'une part, les analyses des surfaces des fibres par microscopie électronique à balayage (MEB) permettent de détecter les modifications morphologiques. D'autre part, la technique XPS (Spectroscopie photoélectrique aux rayons X) permet de caractériser la

chimie des surfaces des fibres avant et après traitement. Enfin, les essais de traction sur des fibres élémentaires de chanvre dans différents états sont réalisés en vue de déterminer les propriétés mécaniques des fibres.

- La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés morphologiques et micromécaniques des interfaces des composites PP/chanvre. La simulation de la cristallisation du polypropylène par les essais de cristallisation isothermes d'échantillons modèles mono filamentaire, permet de se rendre compte des apports des différents traitements appliqués. Une platine chauffante montée sur un microscope optique permet de mener ces essais selon plusieurs conditions isothermes. D'autre part, la capacité de transfert de charge entre la fibre et la matrice a été étudiée en utilisant deux méthodes micromécaniques, la technique de fragmentation et le test de la goutte. Dans ces deux cas, des montages spéciaux ont été conçus pour la fabrication des échantillons et/ou la réalisation des essais. Les résultats sont analysés statistiquement et permettent de retrouver les résistances interfaciales pour chaque couple de fibre/matrice utilisé.
- Le troisième volet concerne le comportement global des composites PP/chanvre réalisés avec différentes techniques avec ou sans pré-séchage des fibres. Cette étude couvre à la fois le comportement statique, dynamique et en durabilité de ces matériaux. Les essais de flexion trois points permettent de déterminer les modules de flexion et les contraintes limites. Cette étude est couplée à des observations MEB des faciès de rupture. D'autre part, des essais de DMA (Dynamic Mechanical Analysis) en mode traction-compression sur une large plage de température et pour différentes fréquences sont effectués en vue de déterminer les propriétés viscoélastiques des composites PP/chanvre. La dernière partie de l'étude du comportement global concerne la durabilité des composites par vieillissement sous différentes conditions, en immersion dans de l'eau

distillée et par exposition à un milieu humide pour trois températures chacune. Les cinétiques de reprise d'eau sont enregistrées pendant une durée de trois mois et comparées aux prévisions de la loi de Fick. Enfin, les comportements mécaniques statiques et dynamiques des composites vieillis sont évalués et comparés à ceux des matériaux vierges.

Chapitre II : Revue de littérature

Ce chapitre est divisé en quatre parties. Dans la première, la fibre de chanvre est présentée, ses propriétés, sa chimie et les méthodes utilisées pour son extraction. Ensuite, les polymères thermoplastiques sont introduits, et plus particulièrement le polypropylène. La troisième partie porte sur les composites à renfort naturel. Les différents facteurs influençant leur utilisation sont décrits. La quatrième partie présente les techniques utilisées pour la mise en œuvre des composites à matrice thermoplastiques renforcées par des fibres naturelles, en particulier l'injection et la thermo-compression. La dernière partie est consacrée à la présentation de techniques physiques et chimiques utilisées pour résoudre les problèmes d'adhésion fibre/matrice dans les composites à renfort naturel.

I. La fibre de chanvre

Le chanvre (*Cannabis sativa* L., Cannabaceae) est une plante originaire d'Asie centrale. L'homme s'est intéressé à cette plante depuis des milliers d'années pour ses propriétés psychotropes. Une plante de chanvre peut atteindre 3 à 5m de hauteur (Figure II.1). Deux variétés sont généralement récoltées selon le type de reproduction : les dioïques et les monoïques. Ces dernières sont les plus répandues grâce à leur récolte plus facile. Dans le cas des plantes de chanvre dioïque, les plantes mâles doivent être récoltées avant les plantes femelles. Le chanvre peut être cultivé dans des climats tempérés, tandis que la plupart des autres types de fibres libériennes ne peuvent être cultivées que dans les zones de climat tropical ou subtropical. La culture du chanvre demande peu d'effort et d'entretien ; quasiment pas ou peu de pesticides, d'herbicides ou d'engrais. Ces plantes empêchent le développement des mauvaises herbes et des agents pathogènes et participent à l'enrichissement et le nettoyage des sols pour la préparation des prochaines récoltes (Bismarck et al., 2005). Depuis quelques siècles, l'utilisation des fibres de chanvre s'est orientée vers le domaine du textile. Cependant, et jusqu'aux années 60, d'autres plantes tropicales ont pu prendre la place dans ce domaine dû à des lois interdisant la culture et la commercialisation de cette plante. Une des raisons de cette restriction dans la majorité des pays réside dans le fait qu'il n'existe pas de différences visibles entre le chanvre cultivé pour des applications techniques (le chanvre industriel) et celui utilisé en tant que drogue (West, 1998). Suite à la découverte de nouvelles variétés et à une législation moins stricte, un retour à la culture massive du chanvre a pu avoir lieu. Actuellement, cette plante est principalement cultivée en Chine, en France, au Chili et en Russie (Bismarck et al., 2005). La culture du chanvre en France a été développée à partir des années 70. Environ la moitié de la production européenne se fait en France (50.000 tonnes).



Figure II.1. Plantation de chanvre

I.1. De la plante jusqu'à la fibre

La tige de la plante de chanvre est constituée d'un noyau ligneux (xylème), entouré d'une écorce externe (cambium), d'une couche interne composée de faisceaux de fibres libériennes (phloème), du cortex et de l'épiderme (Figure II.2). Le noyau offre la rigidité à la plante tandis que les faisceaux de fibres libériennes offrent la résistance en traction et en flexion. Les fibres libériennes peuvent être extraites des couches intérieures et extérieures (Figure II.3) et sont nommées respectivement, primaires et secondaires. Les fibres primaires ont des dimensions (longueurs et diamètres) plus grandes que les fibres secondaires ainsi que des propriétés mécaniques meilleures (Beckermann, 2007). Le pourcentage de fibres libériennes pouvant être extraites de l'écorce varie entre 28 et 46% (Bismarck et al., 2005).

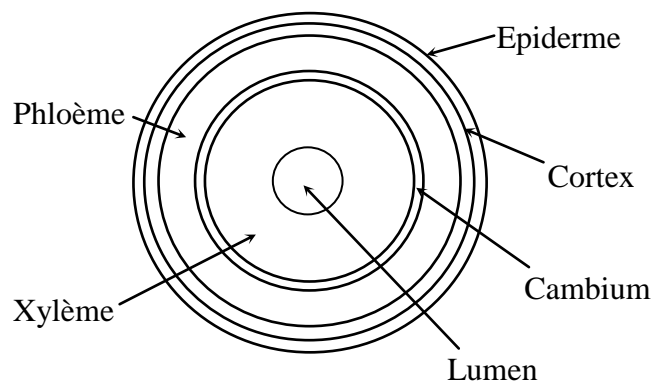


Figure II.2. Schéma des différentes couches de la tige de chanvre

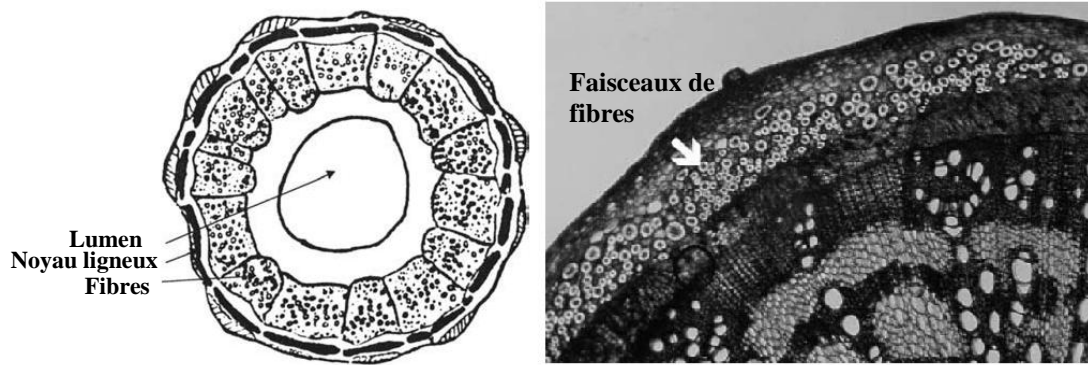


Figure II.3. Vue en coupe de la section de la tige de chanvre (Mohanty et al., 2005)

Une fibre élémentaire est constituée de plusieurs couches. On parle généralement de deux parties principales ; les parois cellulaires primaire et secondaire (Figure II.4, Figure II.5). La première joue le rôle de colle et permet de relier les fibres libériennes entre elles. Cette paroi est relativement mince ($0,2 \mu\text{m}$). Elle est essentiellement constituée de pectine, de lignine et de diverses substances chimiques. Elle est souvent confondue avec la lamelle mitoyenne. La deuxième partie comprend trois couches et représente la majeure partie du volume de la fibre. Elle est constituée de microfibrilles, de lignine et d'hémicelluloses. Les microfibrilles de cellulose ont des structures très cristallines et hautement orientées et sont regroupées en paquets de fibrilles à l'aide de pectines, de lignine et d'hémicelluloses formant les mésofibrilles.

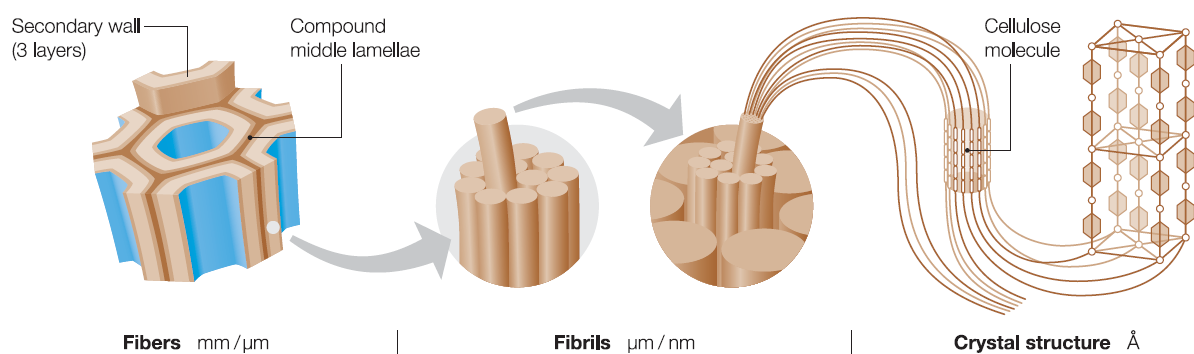


Figure II.4. Arrangement des microfibrilles et la cellulose dans la paroi cellulaire végétale (Zimmermann et al., 2004)

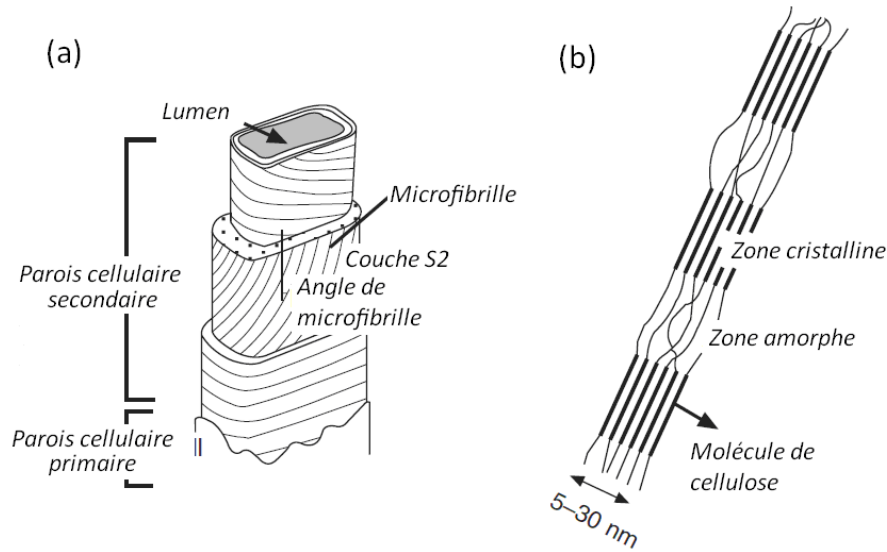


Figure II.5. (a) schéma d'une microfibrille montrant les différentes couches. (b) Structure cristalline de la cellulose constituant les microfibrilles (Baillie, 2004)

Les microfibrilles possèdent une organisation en spirale. L'angle entre les microfibrilles et l'axe longitudinal est l'un des facteurs les plus déterminants des propriétés mécaniques des fibres naturelles (McLaughlin et Tait, 1980). Page et El-Hosseiny (1983) ont pu mettre en évidence l'influence de l'angle de microfibrille sur les propriétés en traction des fibres de bois. Pour des angles variant de 1° à 46° , les contraintes à la rupture ainsi que les modules d'élasticité chutent (Figure II.6). Plus cet angle est faible plus les propriétés mécaniques sont meilleures. Cet angle est relativement faible pour le chanvre ($2-6.2^\circ$).

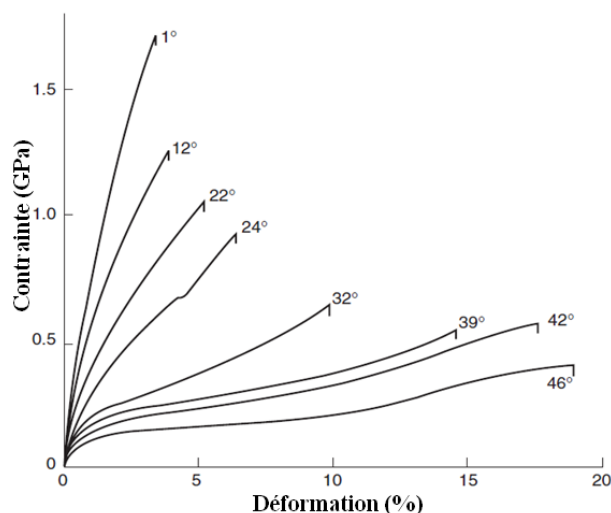


Figure II.6. Courbe contrainte-déformation de la fibre unitaire de bois avec différents angles de microfibrilles (Page et El-Hosseiny, 1983)

I.2. Composition chimique de la fibre de chanvre

Les fibres naturelles, comme d'ailleurs les fibres de chanvre, sont principalement constituées de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de pectine. Les proportions de chaque constituant dépendent de la nature de la plante source ainsi que des méthodes utilisées pour son extraction (Bismarck et al., 2005). La majeure partie des fibres est constituée de cellulose. Les fibres naturelles sont généralement hydrophiles. Les proportions d'humidité sont non négligeables et peuvent être parfois très élevées suivant la provenance de la fibre. Le Tab. II.1 résume les compositions chimiques des fibres naturelles les plus utilisées.

Tab. II.1. Composition chimique de quelques fibres naturelles (Mohanty et al., 2005)

Fibres naturelles	% Cellulose	% Hémicellulose	% Lignine	% Pectine	% Graisses	% Eau	Angle de microfibrille (°)
Chanvre	70 - 74	17,9-22,4	3,7-5,7	0,9	0,8	6,2-12	2-6,2
Lin	71	18,6-20,6	2,2	2,3	1,7	8-12	5-10
jute	61-71,5	13,6-20,4	12-13	0,2	0,5	12,5-13,7	8
Coton	85-90	5,7	-	0-1	0,6	7,85-8,5	-
Sisal	66-78	10-14	10-14	10	2	10-22	10-22
Ramie	68,6-76,2	13,1-16,7	0,6-0,7	1,9	7,5-17	0,3	7,5
Kéna	45-57	21,5	8-13	3-5	-	-	-

I.2.a. La cellulose :

La cellulose constitue le matériau le plus abondant sur notre planète. Il s'agit d'un polysaccharide homopolymère linéaire $(C_6H_{10}O_5)_n$ constitué de successions d'unités D-anhydroglucose reliées entre elles par des liaisons β -1,4-glycosidiques (Baillie, 2004). L'unité structurale de la cellulose est appelée cellobiose (Figure II.7).

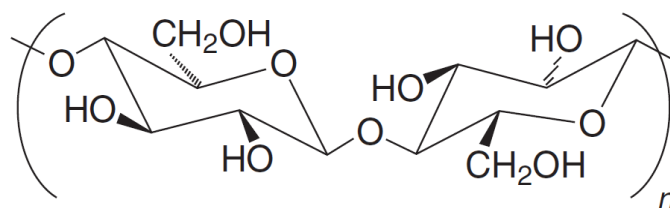


Figure II.7. Structure chimique de la cellulose

La cellulose obtenue directement à partir des plantes est dite cellulose naturelle et une fois dissoute dans différents solvants, elle est dite régénérée. La structure cristalline de la cellulose naturelle est de la forme cellulose I et celle régénérée, de la forme cellulose II. Les analyses cristallographiques de la cellulose I ont montré la présence de deux types de structures cristallines I_{α} et I_{β} (Perez et al., 2010). La cellulose peut contenir des successions de zones cristallines et des zones amorphes. Le taux de cristallinité généralement constaté dans la cellulose est de l'ordre de 80%. Cette valeur n'est pas fixe et dépend de la zone de récolte, de la méthode d'extraction des fibres de la plante et des traitements thermiques et chimiques appliqués (Rowell et al., 2000).

Les groupes hydroxyles (OH) sont susceptibles d'être impliqués dans la formation de liaisons intra et inter chaînes de cellulose et confèrent à celle-ci ses propriétés mécaniques (rigidité et résistance). La forte densité de liaisons hydrogènes entre les chaînes permet une orientation des zones cristallines et empêche la pénétration de solvants. Cependant, les zones amorphes possèdent moins de liaisons hydroxyles inter-chaînes et peuvent réagir avec les molécules de l'eau. Les zones cristallines possèdent des densités plus élevées que celles amorphes et sont plus résistantes à l'eau (Walker, 1993). La cellulose est résistante aux fortes solutions basiques (17,5% en masse), mais elle est facilement hydrolysée par les solutions acides en sucres solubles dans l'eau. La cellulose est aussi relativement résistante aux agents oxydants (Thomas et al., 2011).

1.2.b. L'hémicellulose

L'hémicellulose est constituée d'une sélection de polysaccharides (D-xylopyranose, D-glocopyranose, D-galactopyranose., etc.) qui se présentent en chaînes courtes et hautement ramifiées. Le degré de polymérisation dans ce polymère est de 20 à 300 fois plus faible que dans la cellulose (Thygesen, 2006). Les hémicelluloses sont différentes des celluloses par leurs multiples variétés de saccharides constituant le polymère qui sont différents d'une plante à une autre. Ils présentent un degré considérable de ramification de chaînes, tandis que la cellulose est un polymère linéaire. Aussi, l'hémicellulose est rarement cristalline et est responsable de la

sensibilité des fibres à l'eau à travers l'interface (groupes hydroxyles). Ceci augmente le risque de la dégradation sous l'effet des agents extérieurs (bactéries, acides..., etc.). Une des classes d'hémicelluloses les plus étudiées correspond aux xyloglucanes (Figure II.8).

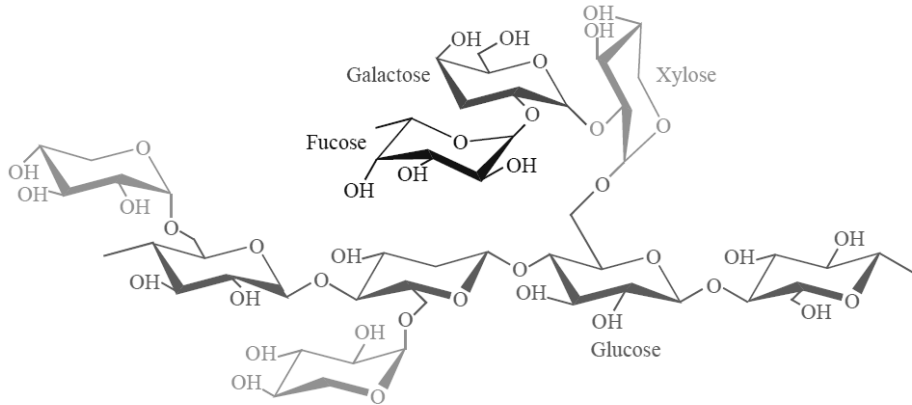


Figure II.8. Exemple de structure chimique d'hémicelluloses (xyloglucanes) (Sedan, 2007)

I.2.c. La lignine

La lignine est un polymère hydrocarboné de structure très complexe en trois dimensions constitué d'éléments aliphatiques et aromatiques (Figure II.9). La lignine joue le rôle de gaine entourant les microfibrilles et les fibres et améliore ainsi leur résistance à la compression (Eichhorn et al., 2001). Par analogie avec les matériaux composites, cette 'colle' joue le rôle de matrice. Elle permet aux plantes de former une structure rigide et aux arbres de grande hauteur de rester debout. La lignine est répartie à travers les parois cellulaires primaires et secondaires, avec la plus forte concentration se trouvant au niveau de la lamelle mitoyenne. La lignine agit également comme une barrière pour l'eau, limitant sa pénétration à travers la paroi cellulaire. Elle possède des propriétés mécaniques largement inférieures à celle de la cellulose, environ 4GPa en module élastique alors que pour la cellulose cette valeur peut aller jusqu'à 135 GPa (Bledzki et Gassan, 1999). L'élimination de la lignine devient donc souhaitable pour de meilleures propriétés mécaniques des fibres unitaires. La lignine est considérée comme un polymère thermoplastique, présentant une température de transition vitreuse de l'ordre de 90°C et une température de fusion d'environ 170°C

(Thomas et al., 2011). Pendant les traitements d'élimination de l'eau des parois cellulaires des fibres, tel que le séchage, la lignine peut être éliminée (Kacik et al., 2006). La lignine est aussi sensible aux UV ainsi qu'aux agents chimiques.

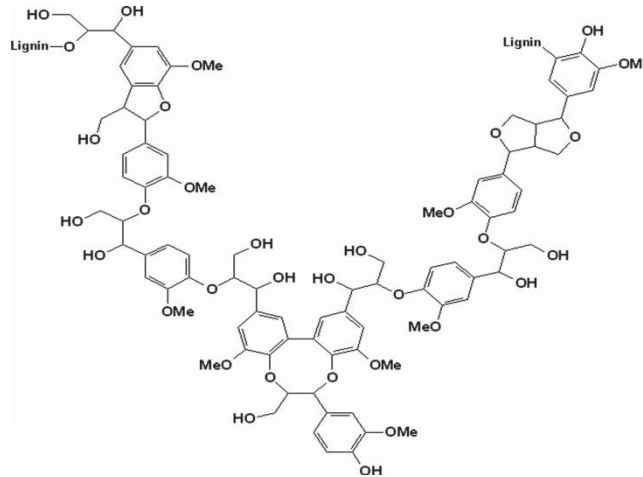


Figure II.9. Exemple de structure chimique de lignine (Klyosov, 2007)

I.2.d. Les pectines

Les pectines regroupent les hétéro-polysaccharides qui se trouvent généralement dans les parois cellulaires primaires des fibres végétales sauf le bois. La structure des pectines dépend de l'espèce végétale et les proportions des différents types varient en fonction de leur position dans les parois cellulaires (Sakakibara, 1980). Les pectines sont les composés les plus hydrophiles dans les fibres végétales en raison de la présence de groupes acide carboxylique. La Figure II.10 présente un exemple de structure de pectine.

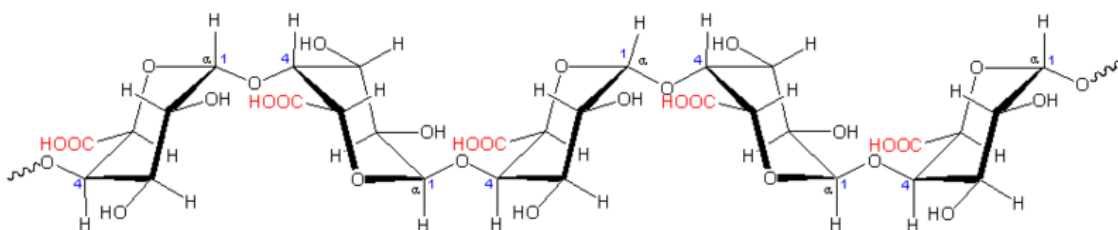


Figure II.10. Exemple de structure d'une chaîne de pectine (acide polygalacturonique)

I.3. Extraction des fibres de chanvre :

I.3.a. Le rouissage

Le rouissage sur le champ est le procédé traditionnel pour la production de fibres de chanvre. Il s'agit d'un processus naturel permettant d'obtenir des fibres de qualité variable en raison des différences des conditions météorologiques. Divers agents microbiens (bactéries, protozoaires et champignons) colonisent le chanvre et produisent des enzymes permettant la dégradation de polysaccharides. Une méthode plus contrôlable et permet d'avoir des résultats moins dispersifs en qualité de fibres, consiste à tremper les tiges des plantes de chanvre dans de l'eau chaude (30-40°C) pendant une durée de 4 jours (Meijer et al., 1995).

I.3.b. La décortication :

Une fois le rouissage entamé, les tiges, ou ce qu'ils en restent, sont prêts pour l'étape de décortication, appelée aussi teillage. Il s'agit d'un procédé permettant de rompre l'adhésion et séparer les fibres entre elles du corps de la tige en ouvrant les faisceaux de fibres pour aboutir à des faisceaux plus fins (Munder et al., 2005). Durant ce processus le cœur de la tige est brisé à plusieurs reprises en petits morceaux tout en gardant les propriétés des fibres. Ils existent deux méthodes principalement utilisées pour cet effet : les rouleaux tournants et les broyeurs à marteau (Bismarck et al., 2005).

I.3.c. La fibrillation :

Jusqu'à cette étape le chanvre est traité de façon à obtenir des faisceaux de fibres plus ou moins grossiers. Il reste aussi une certaine quantité de fragments du cœur de la plante. La fibrillation consiste à ouvrir les faisceaux de fibres afin d'obtenir des fibres élémentaires et des faisceaux de fibres de dimensions plus faibles que celles de départ. Il s'agit d'améliorer la finesse des fibres en dégradant la liaison entre les fibres élémentaires et d'éliminer les parties résiduelles de la plante de chanvre. Plusieurs méthodes existent et permettent d'avoir des qualités de fibrillations variables. Les traitements à base de soude (Van Sumere, 1992), les traitements enzymatiques (Akin et al., 1997) ou par humidification (Van Sumere and Sharma 1991), permettent d'attaquer

la lignine et les pectines se trouvant dans les lamelles mitoyennes servants de joints entre les fibres unitaires. Il existe aussi d'autres méthodes telles que la 'steam explosion' qui utilise la vapeur d'eau sous haute pression (Kessler et al., 1998) ou le traitement par les ultrasons (Askargorta et al., 2003). Ces méthodes ont fait preuve de leur efficacité, mais ont tendance à dégrader les propriétés des fibres.

II. Les matrices thermoplastiques:

Les thermoplastiques sont constitués de chaînes linéaires flexibles. Il existe environ 40 familles de thermoplastiques classés selon leurs structures chimiques et plus de 10.000 types spécifiques commercialement disponibles (Muzzy, 2000). Le choix d'un thermoplastique pour une application donnée dépend étroitement de deux facteurs, la température de transition vitreuse et le prix. Les thermoplastiques peuvent être amorphes ou semi-cristallins. Dans une structure amorphe, les molécules sont aléatoirement distribuées dans le volume. Les polymères semi-cristallins sont un mélange de parties désordonnées (amorphe) et de parties régulièrement réparties (cristallines). Seule la partie amorphe est sensible à la transition vitreuse (T_g). Les matériaux semi cristallins présentent une chute de module associée à la T_g , plus faible que les thermoplastiques amorphes, et ce d'autant plus que le taux de cristal est élevé (Figure II.11).

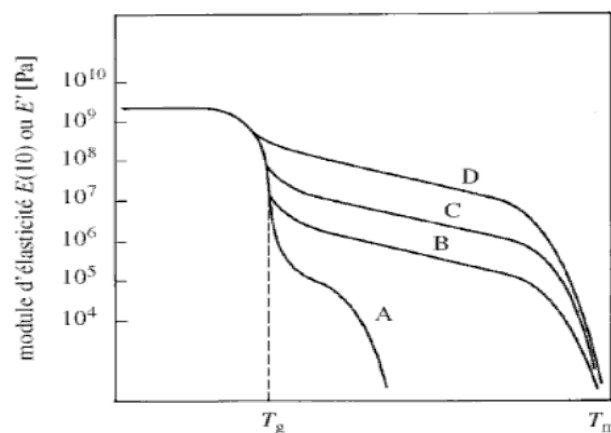


Figure II.11. Courbe des modules en fonction de la température d'un polymère linéaire thermoplastique amorphe (courbe A) et semi cristallin, à des taux de cristallinité croissants (courbes B, C et D)

L'utilisation d'un thermoplastique comme matrice dans un composite à renfort naturel doit tenir compte des limitations imposées par ces fibres bien particulières. En effet, la mise en œuvre de ses fibres est limitée aux alentours de 200°C (Sanadi et al., 1997). En examinant les différents thermoplastiques pouvant être utilisés dans le renforcement des composites à base de fibres naturelles, le choix se limite généralement aux variétés suivantes : les polyéthylènes haute et basse densité (PEHD et PELD), le polypropylène (PP), le polyamide (PA) et le polychlorure de vinyle (PVC). De plus pour des raisons d'optimisation de poids des structures, il est plus convenable d'utiliser une matrice de faible densité, telle que le polypropylène. Ce dernier possède aussi des propriétés hygroscopiques meilleures que ses concurrents évaluées en termes du taux massique d'eau absorbée après 24H d'immersion (Tab. II.2). Bien qu'il soit au plateau caoutchoutique à la température ambiante, son caractère semi cristallin lui confère des propriétés mécaniques satisfaisantes. Elles sont, cependant, plus faibles que celles des PA et du PVC.

Tab. II.2. Propriétés thermiques et physiques de certains thermoplastiques (K. Van de Velde et Kiekens 2001, Titow, 1984)

Propriétés					
Polymère	T_g (°C)	T_m (°C)	T_p (°C)	ρ (g/cm ³)	W_{24h} (%)
PP	(-23) - (-10)	160 - 176	200 - 290	0.899 - 0.92	0.01 - 0.02
PEHD	(-133) - (-100)	120 - 140	150 - 290	0.94 - 1.00	<0.01 - 0.2
PELD	-125	105 - 116	150 - 230	0.91 - 0.925	<0.01
PA-6	40-48	215 - 216	215 - 270	1.09 - 1.14	1.3 - 1.8
PVC	75-105	160 - 220	-	1.39	-

Le Tab. II.3 résume quelques propriétés mécaniques de thermoplastiques pouvant être utilisées comme matrice dans des composites à renfort naturel.

Tab. II.3. Propriétés mécaniques de certains thermoplastiques (K. Van de Velde et Kiekens, 2001 ; Titow, 1984)

Polymère	Propriétés				
	σ_{max} (MPa)	E (GPa)	σ_f (MPa)	E_f (GPa)	ε (%)
PP	26 - 41.4	0.995 - 1.776	55.2	0.83 - 1.73	15 - 700
PEHD	14.5 - 38	0.413 - 1.49	-	0.41 - 1.07	12 - 1000
PEBD	4 - 18.6	0.055 - 0.38	-	-	90 - 800
PA-6	43 - 79	2.9	69 - 117.3	1.9 - 2.8	20 - 150
PVC	31 - 60	3.78	72.4	-	-

II.1. Le polypropylène :

Le polypropylène (PP) de formule chimique $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ est un polymère vinylique $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-)_n$ ($\text{R}=\text{CH}_3$), polyvalent ayant des propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes avec un prix relativement bas. La polymérisation Ziegler-Natta ou la catalyse métallocène des monomères de propylène sont les méthodes d'obtention du PP. Il possède différents arrangements préférentiels en fonction de la position du groupe méthyle (CH_3). Cette propriété est appelée tacticité. Il existe trois types de polypropylène selon leurs tacticités. Le polypropylène isotactique (iPP) est le plus répandu. Le groupe méthyle est positionné spatialement toujours du même côté (Figure II.12). La deuxième forme est le polypropylène syndiotactique (sPP), qui a des groupes méthyles arrangés de façon alternative de part et d'autre de l'axe de la chaîne. Le troisième type de tacticité est l'atacticité ; les groupes méthyles sont aléatoirement répartis sur la longueur de la chaîne principale (Maier et Calafut, 1998). La tacticité a des répercussions sur les propriétés finales du polymère. Seuls les polypropylènes isotactiques et syndiotactiques sont semi cristallins. Le polypropylène atactique est totalement amorphe, la chaîne étant peu régulière. Le taux de cristallinité généralement constaté pour un polypropylène isotactique varie entre 40 et 60%. Dans un polymère semi cristallin, la partie amorphe est généralement caractérisée par sa transition vitreuse et la phase cristalline par sa fusion. Pour un polypropylène, la transition vitreuse (T_g) se trouve aux environs de 10°C et la fusion (T_f) est de l'ordre de 165°C (Maier et Calafut, 1998). Ces températures dépendent du type du PP et pour la T_f des conditions thermiques (chauffage et refroidissement).

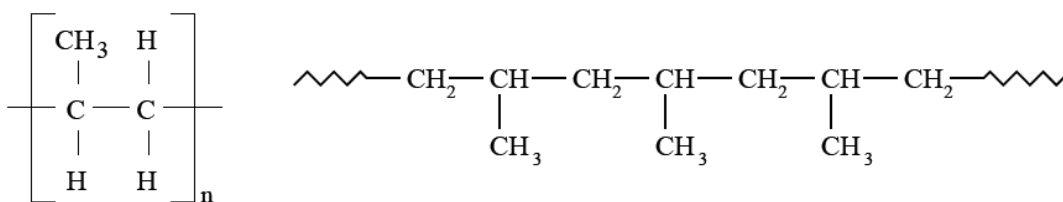


Figure II.12. Monomère de polypropylène et molécule de polypropylène isotactique (iPP)

II.2. Cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins :

En refroidissant un thermoplastique semi cristallin à partir de l'état fondu, des points de germination apparaissent. Une partie des chaines forment un réseau cristallin par repliement des chaines et s'organisent en lamelles (Figure II.13.a). La taille des chaines et leur disposition aléatoire à l'état fondu fait qu'il y a toujours une partie du polymère qui n'arrive pas à cristalliser. Ainsi, les structures obtenues ne sont que partiellement cristallines, et contiennent une quantité non négligeable de matière amorphe entourant les régions cristallines. Une même chaine peut contenir des zones amorphes et cristallines. Les lamelles cristallines se croisent radialement tout en restant centrées sur le germe initial. Celui-ci peut apparaître individuellement ou bien sous l'effet d'un agent extérieur (surface, charge, impureté, agent nucléant,...etc.). La nucléation d'un polymère semi-cristallin se produit à une température (T_c) inférieure à la fusion. La différence entre la température de fusion à l'équilibre (T_m) et T_c est appelée degré de surfusion ($\Delta T = T_m^0 - T_c$). Les parties amorphes et cristallines forment des superstructures appelées sphérolites (Figure II.13.c). La taille des sphérolites est limitée par la croissance de leurs voisins. Les sphérolites peuvent être observés en lumière polarisée transmise grâce à leur propriété optique de biréfringence (Figure II.14).

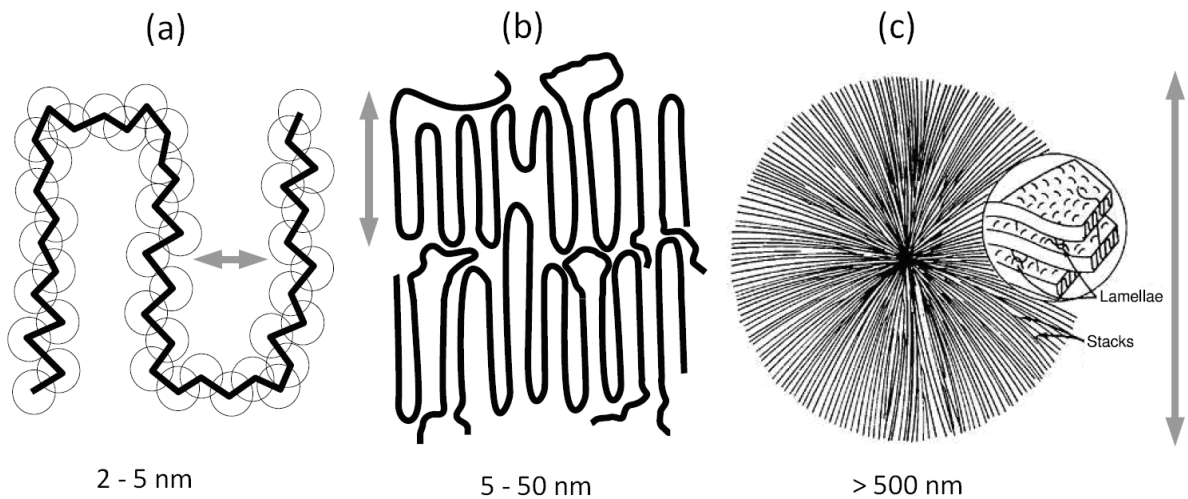


Figure II.13. Description de la structure cristalline pour différentes échelles, de l'échelle des chaînes aux sphérolites

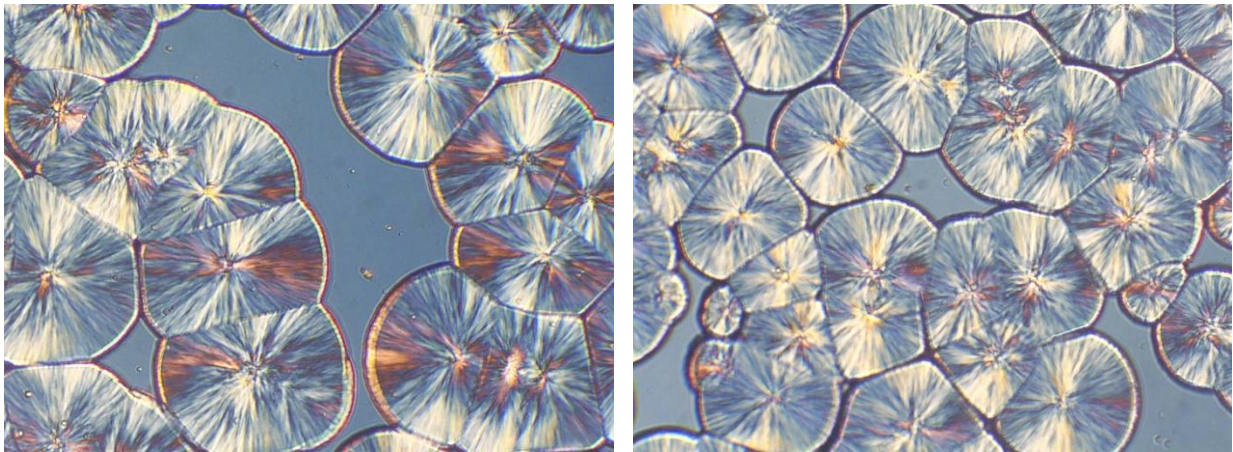


Figure II.14. Micrographie de sphérolites d'un polypropylène isotactique prise sous microscope optique en lumière polarisée

III. Techniques de mise en œuvre des composites à renfort naturel à fibres discontinues

Les techniques de mise en œuvre de thermoplastiques renforcés par des fibres naturelles sont similaires à celles utilisées dans les cas de composites renforcés par des fibres synthétiques. Avant la mise en œuvre finale, des semi produits sont préparés. La production de semi produits est une étape importante dans la réalisation des composites. Il s'agit de préparer des mélanges de fibres et de matrice. Un semi-produit peut être sous différentes formes :

- Un support fibreux imprégné de poudre fixée ou non thermiquement.
- Un mélange de fibres thermoplastiques (matrice) avec des fibres de renfort, des fibres de PP avec des fibres lignocellulosiques, par exemple.
- Des granulés mis en œuvre par compoundage.
- Des granulés produits par extrusion.

Le compoundage et l'extrusion sont les méthodes les plus utilisées pour la préparation de semi produits. Le compoundage consiste à mélanger un thermoplastique préalablement chauffé jusqu'à la fusion avec des fibres discontinues dans un mélangeur centrifuge. L'extrusion consiste à mélanger dans une extrudeuse munie d'un ou deux vis, un thermoplastique fondu et des fibres. Le taux de renforcement est généralement maîtrisé par des dosages lors de l'alimentation en matières premières. A la sortie, la matière est extrudée à travers une filière, puis refroidie. Le mélange consolidé peut alors être coupé en granulés pour utilisation dans l'injection de pièces par exemple.

La production de pièces en composites à matrice thermoplastique et renfort naturel peut être effectuée par plusieurs techniques. La thermo-compression et l'injection sont de loin les plus utilisées. Dans la suite, on se limitera à détailler ces deux techniques de transformation.

III.1. L'injection

La qualité des pièces injectées ainsi que les cadences de production élevées font que cette technique de moulage soit largement utilisée dans la fabrication de pièces en composite. Pour les deux types de matières alimentant le système d'injection, obtenu par extrusion ou par compoundage, l'injection se fait de façon classique similaire au cas des polymères thermoplastiques non renforcés. La forme et le nombre de vis servant à mélanger et à faire avancer la matière fondue jusqu'à la sortie (buse) sont déterminants de la qualité de la matière à la sortie. Un moule est monté en face de la buse et contient une empreinte à remplir (Figure II.15). Les différents constituants du système d'injection (moule, vis, buse,...etc.) doivent tenir compte de l'effet de la

présence des fibres dans la matière à injecter. En effet, le renfort entraîne généralement l'usure par friction des composants de ce système.

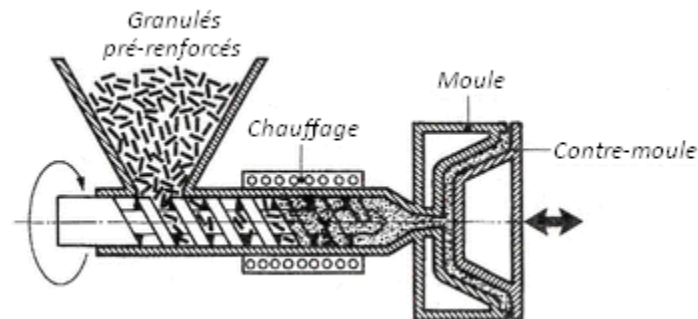


Figure II.15. Presse pour injection de granulés pré-renforcés (Chevalier et Berbain, 1997)

III.2. La thermo-compression

La thermo-compression consiste à appliquer une pression sur la matière à mettre en œuvre dans un moule chaud fermé. Les composites fibres de verre/thermoplastiques sont largement produits en utilisant cette technique pour des applications dans le domaine de l'automobile (Wakeman et Rudd, 2000). Ce procédé permet de réaliser des pièces semi-structurelles plus ou moins complexes avec de bonnes propriétés mécaniques. Le semi produit est mis dans la moitié inférieure du moule, déjà chaude. La partie supérieure du moule vient rentrer en contact avec l'ensemble fibre/matrice. Le refroidissement par des fluides permet de consolider la pièce qui peut être à la fin extraite du moule.

IV. Facteurs influençant les composites à renfort naturel

IV.1. Dispersion des fibres

La dispersion des fibres dans un matériau composite est un facteur important pour garantir de bonnes propriétés mécaniques. Une mauvaise répartition se traduit par la présence d'agglomérations de fibres. Ainsi, des zones riches en fibres ou en matrice apparaissent, aléatoirement réparties et possèdent de mauvaises propriétés. Pour garantir une bonne dispersion des fibres dans le composite, il est essentiel

d'éliminer ou de limiter les agglomérations. Un bon mouillage est obtenu lorsque chaque fibre est totalement enrobée de matrice.

L'extraction des fibres naturelles à partir des plantes n'aboutit généralement pas à des fibres unitaires totalement séparées. Il existe toujours des faisceaux où les fibres sont collées entre elles avec de la pectine et de la lignine. La séparation des fibres unitaires peut être effectuée par alcalisation (Zafeiropoulos et al., 2001). De plus, l'incorporation des fibres naturelles (polaires) dans une matrice thermoplastique telle que le polypropylène (apolaire), peut conduire à la formation d'agglomérats de fibres à cause des fortes liaisons hydrogènes intermoléculaires. Des agents chimiques tels que l'anhydride acétique (Hil et al., 1998) et l'acide stéarique (Sherey et al., 2010) permettent de réduire la polarité des fibres naturelles et de les rendre ainsi plus compatibles avec les matrices thermoplastiques. De plus, il est possible de mieux séparer les fibres et garantir une bonne dispersion dans la matrice, pendant la phase de mise en œuvre, par injection ou extrusion (Borysiak et al., 2011).

IV.2. Orientation des fibres

L'orientation des fibres dans un composite joue un rôle important dans les propriétés mécaniques. En effet, une orientation privilégiée a tendance à fragiliser le composite dans le sens transverse de cette orientation. Les composites à fibres discontinues sont peu orientés. Cependant, lors de la mise en œuvre des composites par injection et extrusion, des directions d'écoulement de matières privilégiées peuvent apparaître menant à un alignement des fibres. Les propriétés mécaniques sont bien évidemment très supérieures dans le sens du renfort, comme dans le cas des matériaux fortement orientés tels que les composites unidirectionnels. Ce caractère anisotrope est pris en compte dans l'utilisation de certaines pièces. Plusieurs paramètres peuvent influencer l'orientation des fibres lors de la mise en œuvre des composites (Fu et Lauke, 1996) :

- les dimensions des fibres
- les propriétés viscoélastiques de la matrice polymère à l'état fondu

- la forme de l’empreinte du moule
- les traitements des fibres

IV.3. Stabilité thermique des fibres naturelles

Un des principaux inconvénients dans l'utilisation des fibres naturelles comme renfort dans les matériaux composites réside dans la limitation de la température de mise en œuvre autorisée. En effet, une mise en œuvre à des températures supérieures à la température de dégradation pourraient affecter les propriétés des composites. Les problèmes de stabilité thermique et de dégradation de ces fibres sont bien connus. La dégradation thermique commence à se produire à des températures de l'ordre de 200°C. Il est tout de même possible d'utiliser des températures plus élevées pendant de courtes durées. Des traitements chimiques, tels que l'alcalisation, peuvent améliorer la résistance thermique des fibres lignocellulosiques (Ouajai et Shanks, 2005).

IV.4. Longueur critique

Le facteur de forme (longueur/diamètre) est un paramètre important dans un matériau composite à fibres discontinues. On définit le facteur de forme critique comme étant le facteur de forme minimal qui permet d'atteindre la contrainte limite de la fibre (Drzal et al., 2000). Si dans un système composite le facteur de forme est inférieur à la valeur critique, le transfert de charge entre fibre et matrice sera insuffisant et les fibres ne sont pas sollicitées jusqu'à leurs contraintes limites. La fibre sera donc extraite de la matrice avant d'être entièrement sollicitée. Dans le cas contraire, si les longueurs des fibres sont trop importantes, leur dispersion pendant la mise en œuvre devient problématique à cause des agglomérations des fibres. Le facteur de forme critique ne dépend pas seulement des propriétés de la fibre et de la matrice, mais aussi de la qualité de l'interface fibre/matrice. En effet, la charge est transmise par la matrice aux fibres par cisaillement le long de l'interface. Le facteur de forme peut être évalué en utilisant cette équation (Drzal et al., 2000) :

$$\frac{l_c}{D} = \frac{\sigma_f}{2\tau} \quad \text{(Eq. II.1)}$$

Où l_c est la longueur critique, D est le diamètre de la fibre, σ_f est la limite de traction de la fibre et τ est la résistance interfaciale.

IV.5. Interface fibre/matrice

La liaison entre fibre et matrice dépend généralement de l'arrangement atomique et moléculaire ainsi que des compositions chimiques de la fibre et de la matrice. Cependant, les propriétés morphologiques et la capacité de diffusion de chaque matériau sont aussi à prendre en compte dans la compréhension des phénomènes interfaciaux. Plusieurs facteurs peuvent donc influencer l'interface et le transfert de charge entre fibre et matrice. Généralement, il s'agit de la contribution de plusieurs facteurs.

Afin d'améliorer l'adhésion fibre/matrice, la fibre est traitée chimiquement ou physiquement. Dans le cas des fibres de verre ou de carbone, la fibre est revêtue d'une substance chimique dite ensimage qui dépend du type de la fibre et de la matrice. Cependant, ces ensimages sont optimisés pour les thermodurcissables et peu pour les thermoplastiques.

Les phénomènes mis en jeu au niveau de l'interface peuvent être décrit par différents mécanismes.

IV.5.a. Enchevêtrement moléculaire et interdiffusion :

Une interdiffusion peut avoir lieu entre des atomes ou des molécules au niveau de l'interface. Les chaînes de polymère de chaque composant s'enchevêtrent et se mêlent ensemble formant une zone intermédiaire de nature particulière. Les liaisons entre les chaînes, la longueur des chaînes, ainsi que le nombre de liaisons mis en jeu au niveau de l'interface déterminent la force d'adhésion fibre/matrice (Figure II.16) (Park et al., 2006).

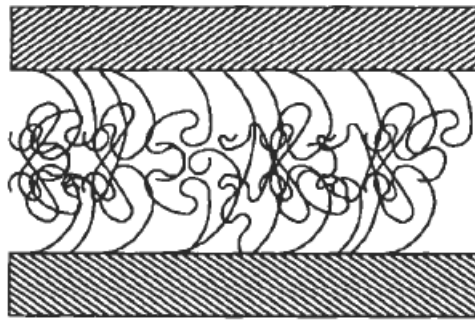


Figure II.16. Enchevêtrement moléculaire (Kim et Mal, 1998)

IV.5.b. Réaction chimique :

Cette liaison a lieu lorsque des groupes chimiques d'une surface A réagissent avec des groupes compatibles d'une surface adjacente B (Figure II.17). La force de la liaison dépend étroitement du type de la liaison ainsi que du nombre de liaisons par unité de surface. Par exemple, le traitement d'oxydation des fibres de carbone est largement connu et favorise une meilleure interface avec différents types de polymères (Chen et al., 2003a). Le cas le plus classique est la liaison fibre de verre/TD. Les fibres de verre sont revêtues de silanols qui réagissent dans un premier temps avec la surface de la fibre et puis avec le polymère thermodurcissable au moment de l'imprégnation. (Bourban et al., 2004).

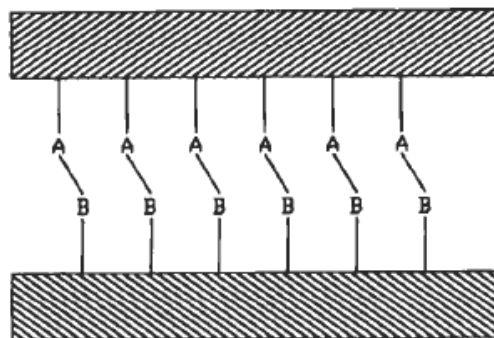


Figure II.17. Réaction chimique entre les groupes A sur une surface et les groupes B sur l'autre surface (Kim et Mal, 1998)

IV.5.c. Attraction électrostatique :

Ce type de liaison peut se produire lorsqu'il y a une différence de charge électrostatique entre les constituants au niveau de l'interface (Figure II.18). La force de

liaison dépend dans ce cas de la densité surfacique de charge. Cette force est généralement faible et participe peu à la liaison finale fibre/matrice.

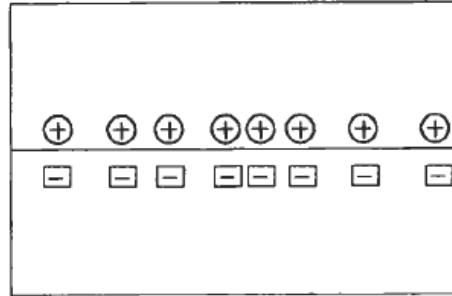


Figure II.18. Attraction électrostatique (Kim et Mal, 1998)

IV.5.d. Emboîtement mécanique :

Un verrouillage mécanique intervient lorsque les surfaces sont intimement en contact en épousant les géométries adjacentes. L'existence ou la formation d'ondulations ou d'aspérités au niveau de la surface peut permettre une meilleure adhésion fibre/matrice. Les différentes modifications de la morphologie de surface donnent lieu à des sites d'ancrage (Figure II.19). Les fibres naturelles ont généralement des surfaces rugueuses et des liaisons mécaniques peuvent avoir lieu. La résistance au cisaillement longitudinal peut être importante selon le degré de rugosité.

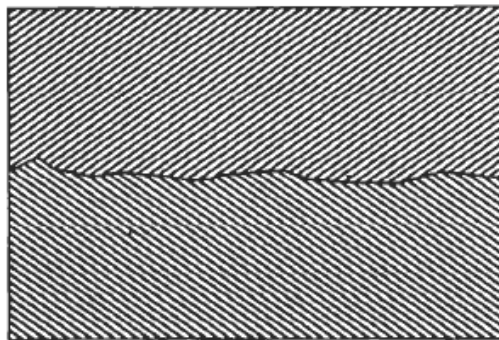


Figure II.19. Emboîtement mécanique (Kim et Mal, 1998)

V. *Modification de la fibre et de la matrice*

En raison de la faible compatibilité entre les fibres lignocellulosiques et les matrices thermoplastiques, il est essentiel de traiter la fibre et/ou la matrice. Les

différents traitements pouvant être appliqués sont généralement classés en deux catégories : physiques et chimiques.

V.1. Les traitements physiques

V.1.a. Traitement plasma

Un des traitements physiques utilisés pour l'amélioration des propriétés interfaciales fibre naturelle/matrice polymère est le traitement plasma. Pendant le traitement plasma, le substrat est bombardé par des particules de haute énergie se déplacement dans le flux de plasma. En conséquence, les propriétés de surface telles que la rugosité, la mouillabilité et la chimie de surface du substrat peut être modifiée sans avoir recours à des produits chimiques ou des solvants (Lee et al., 2011). Généralement, les traitements plasma modifie la surface des fibres naturelles par altération ou élimination des couches de surface faiblement attachée et la formation de nouveaux groupes fonctionnels (fonctionnalisation et réticulation) (Sabharwal et al., 1993). Selon le type et la nature des gaz utilisés, différentes modifications de surface pourront être introduites (Li et Ye, 1997). Des réticulations de surface peuvent être introduites, la tension de surface peut être augmentée ou diminuée, des radicaux libres réactifs pourront être produits (Bledzki et al., 1996).

Avec un plasma oxygène par exemple, divers groupes polaires tels que -OH-C, -C=O, -COOH et -CO₂, peuvent être introduits sur la surface des fibres traitées (Jang et Yang, 2000). Des modifications des morphologies des surfaces des fibres de bois ont été observées par Yuan et al. (2004) après traitement par des plasmas avec deux gaz différents : l'air et l'argon. Ces surfaces sont devenues plus rugueuses avec apparition de trous (pits) aléatoirement répartis. Ceci a pour conséquence d'augmenter l'accrochage mécanique au niveau de l'interface entre la fibre et la matrice. Seki et al. (2009) ont étudié l'effet du traitement plasma sous atmosphère oxygène sur les fibres de jute. Ils ont montré que pour certaines limites de puissance, des améliorations des propriétés mécaniques ont pu avoir lieu.

V.1.b. Traitement corona

Les procédés de type corona (couronne) sont largement utilisés dans le traitement de surface des matériaux. Différents types de supports peuvent être traités : polymères, aluminium, textiles..., etc. Cette technique est basée sur l'utilisation d'une haute tension (1500V) à haute fréquence entre deux électrodes. L'air est ionisé et les électrons sont accélérés et réagissent ainsi avec les surfaces adjacentes. L'application la plus connue utilisant le traitement corona est la photocopie. Des résultats similaires à ceux produits par plasma peuvent être obtenus en utilisant un traitement corona.

Dans les cas des fibres de cellulose, le traitement corona entraîne une augmentation de l'énergie de surface, de l'acidité et de la basicité ainsi que le rapport de quantité d'oxygène et de carbone (O/C) (Dong et al., 1992). Pour des niveaux de puissance de plus en plus élevés Belgacem et al., (1994) ont observé des améliorations des propriétés mécaniques des composites cellulose/polypropylène. Des résultats similaires ont pu être observés dans un travail récent par Ragoubi et al., (2010) en traitant des fibres de chanvre en vue de les incorporer dans une matrice polypropylène.

V.1.c. Le traitement thermique de séchage

Le séchage des fibres naturelles avant leur mise en œuvre est un facteur important. Les quantités d'eau contenues dans les fibres sont parfois élevées et agissent comme agent de séparation entre la fibre et la matrice au niveau de l'interface (Bledzki et Gassan, 1999). De plus, lors de la mise en œuvre, l'évaporation de l'eau crée des vides dans les composites et conduit ainsi à la formation d'un réseau de défauts aléatoirement réparti et à de faibles propriétés mécaniques. Dans les cas des thermodurcissables, les températures de réaction dépassent généralement la température d'évaporation de l'eau. Aussi, les thermoplastiques sont mis en œuvre à des températures largement au dessus de 100°C. Dans ces deux cas, la présence de l'eau ou bien de sa vapeur favorise la formation de vides et de mauvaises propriétés interfaciales et macroscopiques.

Pour des composites époxy/jute, la contrainte limite en traction de composites réalisées avec des fibres séchées a augmenté d'environ 10% par rapport au composites n'ayant pas subi de traitement. Quant au module élastique, il était 20% plus élevé (Bledzi et Gassan, 1999). De Deus et al., (2005) ont étudié l'effet du séchage sur les propriétés des composites à fibres de piassava (lignocellulosiques) et à matrice polyester. Ils ont montré que l'élimination de l'eau dans les fibres affecte fortement le mouillage des fibres et améliore ainsi l'interaction entre fibre et matrice. Les composites produits avec les fibres pré-séchées montrent une meilleure résistance à la flexion.

Cependant, lorsqu'une fibre lignocellulosique est exposée à la chaleur, des phénomènes de dégradation peuvent apparaître sur les différents constituants de la fibre (cellulose, hémicellulose, lignine, pectine, graisses...etc.) et dépend de la température et de la durée du traitement.

V.2. Traitements chimiques

L'utilisation de produits chimiques pour traiter les fibres naturelles et/ou la matrice permettent d'améliorer les propriétés d'interface fibre/matrice. Deux voies peuvent être envisagées lors des traitements : traitement des fibres ou application d'agent de couplage.

V.2.a. Traitement des fibres

Le traitement des fibres le plus couramment utilisé est la mercerisation. Il s'agit d'une méthode ancienne largement adoptée dans le domaine du textile. Ce prétraitement permet d'éliminer les constituants indésirables de la fibre, telles que la lignine, l'hémicellulose et la pectine (Zafeiropoulos et al., 2001). Ce qui entraîne des changements dimensionnels, morphologiques et mécaniques des fibres (Qin et al., 2008). La texturation de surface par apparition des microfibrilles donne une rugosité de surface. Ceci peut faciliter l'adhérence mécanique en plus d'une meilleure imprégnation de la résine. Cependant, l'hydroxyde de sodium sous certaines proportions a tendance à faire diminuer la cristallinité des fibres. L'amélioration de

leurs propriétés mécaniques dépend étroitement de la conservation de leur cristallinité (Mwaikambo et al., 2000).

V.2.b. Agent de couplage

Les agents de couplage dans les composites à renfort naturel jouent un rôle très important dans l'amélioration de la compatibilité et l'adhésion entre les fibres naturelles polaires et des matrices polymères non-polaires. La surface de la fibre est traitée avec un composé, qui forme un pont de liaisons chimiques entre les fibres et la matrice (Bledzki and Gassan, 1999). Jusqu'à présent, plus de quarante agents de couplage ont été utilisés dans l'industrie et la recherche (Zl et al., 2000). Les agents de couplage sont classés en trois groupes ; organiques, inorganiques et organiques-inorganiques. Le Tab. II.4 liste les principales familles d'agents de couplage utilisées pour améliorer les interfaces entre les fibres naturelles et les matrices plastiques. Les plus populaires sont les isocyanates, les silanes, et les copolymères-anhydrides modifiés, tels que le MAPP et l'anhydride acétique.

Tab. II.4. Agents de couplages utilisés dans les composites à fibres naturelles (Zl et al., 2000)

Nature de l'agent de couplage	Famille	Exemples
Organique	Acrylates	Glycidyl méthacrylate (GMA)
		Hydroxyethyl méthacrylate (HEMA)
	Anhydrides	N,N1-m-Phénylène bismaléimide (BMI)
	Amides et imides	Acetic anhydride (AA)
		Alkyl succinic anhydride (ASA)
		Succinic anhydride (SA)
		Phthalic anhydride (PHA)
	Chlorotriazines	Maleic anhydride (MA)
		Epoxydes
	Propylene oxide (PO)	
Isocyanates	Ethyl isocyanate (EIC)	
	Hexaméthylène diisocyanate (HMDIC)	
Acides organiques	Toluène 2,4-diisocyanate (TDJC)	
	Abietic acid (ABAC)	
Monomères	Linoleic acid (LAC)	
	Acrylonitrile (AN)	

		Butyl acrylate (BA) Epoxypropyl methacrylate (EPMA) Methacrylic acid (MAA) Methyl methacrylate (MMA) Styrene Vinyl compounds
	Polymères et copolymères	Ethyl/lvinyl acetate (E/VAC) Maleated polyethylene (MAPE) Maleated polypropylene (MAPP)
Inorganique	Silicate de Sodium	
Organique-inorganique	Silanes	Vinyltri(2-methoxyethoxy) silane (A-172) γ -Methacryloxypropyltrimethoxy silane (A-174) γ -Glycidoxy propyltrimethoxy silane (A-187)
	Titanates	Titanium didiethylpyrophosphate) oxyacetate (KK 138S)

➤ Les Silanes

Les silanes sont couramment utilisés pour la compatibilisation des fibres de verre avec des polymères. Elles ont été aussi adoptées pour l'amélioration des interfaces fibre/matrice dans le cas des composites à renfort lignocellulosique (Pickering et al., 2003; Matias et al., 1999). Une revue a été récemment publiée sur l'utilisation des silanes dans les cas des fibres naturelles pour renforcement de résines polymères (Xie et al., 2010). Les principes d'action des silanes sont présentés en quatre étapes (Figure II.20):

- L'hydrolyse (Figure II.20.a): Les monomères silanes sont hydrolysés en présence de l'eau et de catalyseur (acide ou base) en libérant de l'alcool et donnant des groupes silanols réactifs.
- Auto-condensation (Figure II.20.b): La condensation devrait être minimisée à ce stade pour laisser les silanols libres pour être adsorbés sur les groupes hydroxyles dans les fibres naturelles. Une petite taille moléculaire des monomères ou oligomères conditionne leur diffusion dans les parois cellulaires. Un milieu acide est généralement préférable pour accélérer la vitesse d'hydrolyse des silanes, mais ralentit la condensation des silanols.

- Adsorption (Figure II.20.c): Les monomères ou oligomères silanols réactifs sont physiquement adsorbés par des groupes hydroxyle des fibres naturelles par des liaisons hydrogène sur les surfaces des fibres (revêtement de surface) et/ou dans les parois cellulaires (gonflement de la paroi cellulaire). Les silanols libres réagissent aussi les uns avec les autres, formant ainsi une structure rigide de polysiloxane avec une liaison stable -Si-O-Si-.
- Greffage (Figure II.20.d): a des températures élevées, les liaisons hydrogène entre les silanols et les groupements hydroxyles des fibres peuvent être converties en liaisons covalentes -Si-O-C- en libérant de l'eau (condensation). Les groupes silanols résiduels dans les fibres continuent à se condenser les uns avec les autres. Les liens -Si-O-C- ne peuvent pas résister à l'hydrolyse, mais cette liaison est réversible lorsque l'eau est évaporée à température élevée.

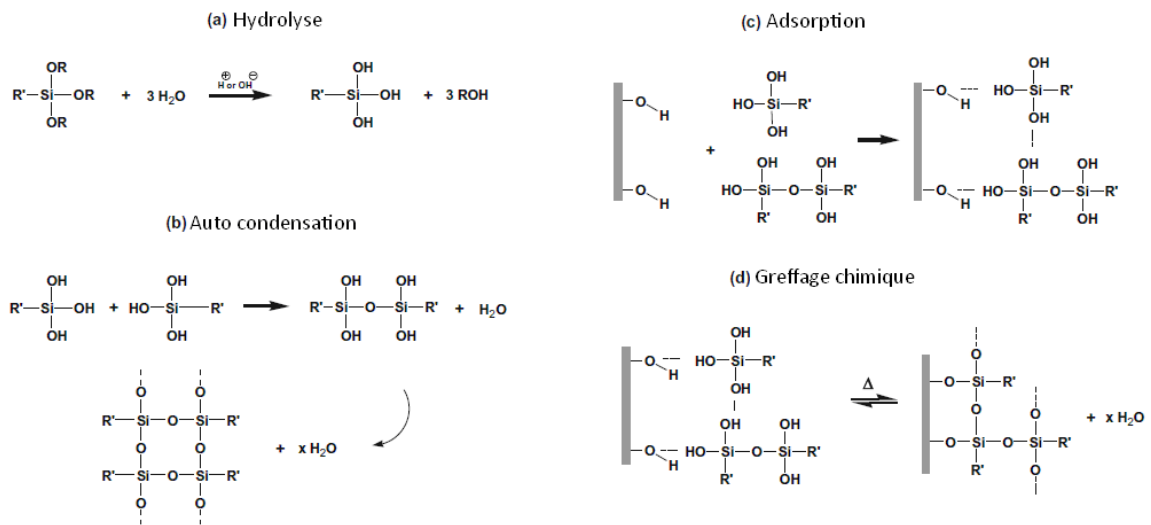


Figure II.20. Principe d'interaction fibre naturelle/silane (Xie at al., 2010)

➤ Le MAPP

Le polypropylène modifié par de l'anhydride maléique (MA) est un agent de couplage composé de longues chaînes de polymère avec un groupe fonctionnel MA greffé sur une extrémité (Figure II.21). Le MAPP agit comme un pont entre le polypropylène non polaire et les fibres de cellulose polaires. Le groupe MA se lie à la surface de la cellulose en formant des liaisons covalentes ou hydrogènes avec les

groupes OH réactifs à la surface de la cellulose et la lignine. Le reste de la chaîne reste libre et forme des enchevêtrements avec les chaînes du polymère PP (Figure II.22).

Plusieurs études ont montré l'apport de l'utilisation du MAPP sur les propriétés mécaniques et interfaciales dans les composites à fibres lignocellulosiques et à matrice polypropylène. Lopez-Manchado et al., (2003) ont observé que l'incorporation de petites quantités de polymère fonctionnalisé améliore considérablement l'adhésion fibre/matrice ainsi qu'une augmentation significative de la résistance du composite. La fonctionnalisation de la matrice réduit les concentrations de contraintes d'interface et peut prévenir les interactions fibre-fibre, qui sont responsables de la rupture prématurée du composite. Feng et al., (2001) ont étudié l'effet de l'incorporation du MAPP sur les propriétés des composites kénaf/polypropylène et ont constaté l'amélioration des propriétés viscoélastiques après utilisation du compatibilisant. Pour différents taux d'agent de couplage (MAPP), les composites chanvre/polypropylène ont été étudiés par Pickering et al. (2007). Ils ont montré que les propriétés mécaniques de ces composites ont été améliorées. Les meilleures caractéristiques ont été obtenues avec rajout de 3% en masse de MAPP pour un taux massique de fibre de 40%.

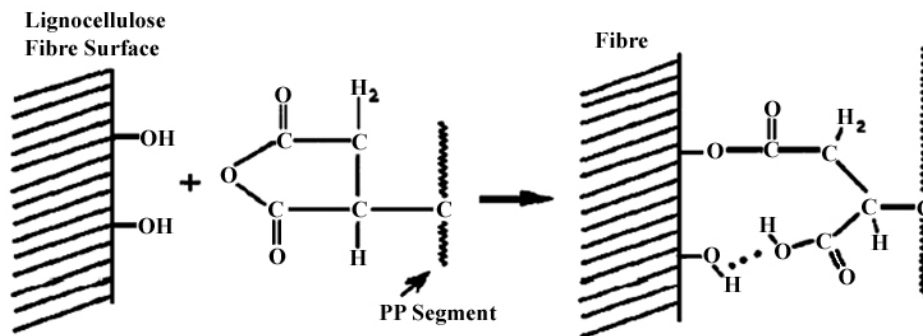


Figure II.21. Schéma de la réaction entre la surface lignocellulosique et le MAPP

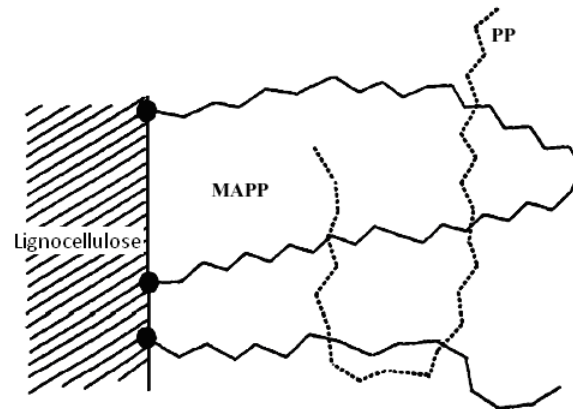


Figure II.22. Schéma d'enchèvement au niveau de l'interface entre chaînes de MAPP et les chaînes de polypropylène

➤ L'anhydride acétique

Le traitement des fibres avec l'anhydride acétique est une méthode efficace pour réduire le caractère hydrophile de fibres de cellulose (Hil et al., 1998) ainsi que l'amélioration de la dispersion des fibres dans un composite thermoplastique. L'anhydride acétique permet de réduire l'énergie de surface de la fibre pour la rendre non-polaires et plus semblable à la matrice thermoplastique (Zafeiropoulos et al., 2002a; Zafeiropoulos and Baillie, 2007). Des liaisons acétate sont formées par réaction de l'acétique anhydride. Les groupes OH de la surface des fibres ne sont donc plus libres pour réagir avec d'autres groupes, tels que les groupes hydroxyles de l'eau. Le traitement par de l'anhydride acétique permet d'améliorer la résistance des fibres à la décomposition.

➤ Les Isocyanates

Les isocyanates possèdent un mode d'action similaire à celui de l'anhydride acétique. Ils permettent la réduction du caractère hydrophile des fibres lignocellulosiques en réagissant avec les groupes hydroxyles grâce à leur groupe réactif ($-N=C=O$) (Chen et al., 2003b). Karmarkar et al. (2007) ont montré que l'ajout d'un isocyanate comme agent de couplage a permis l'amélioration des propriétés mécaniques des composites fibres de bois/polypropylène. Les résistances à la traction et à la flexion ont été augmentées respectivement de près de 45% et 85%. Gironès et al., 2007 ont étudiés des composites à base de fibres de lin et matrice polyester par

injection. Ils ont observé qu'en rajoutant un agent de couplage de type isocyanate au cours de la fabrication entraîne l'augmentation des limites de traction et de flexion des composites.

VI. Caractérisation des interfaces fibres/matrice

VI.1. Morphologies des interfaces de composites à matrice semicristalline

Les phénomènes de germination et de croissance dans les thermoplastiques semicristallins peuvent être hautement influencés par la présence d'une surface étrangère, telles que des fibres dans un composites. En effet, ces surfaces peuvent agir comme agents nucléants. L'apparition et la croissance de germes se fait de façon préférentielle à partir de ces surfaces. Dans ce cas, une zone hautement orientée se développe au niveau de l'interface, cette phase est généralement appelée la phase transcristalline (TCL) (Transcrystalline layer) (Quan et al., 2005) et elle se développe au niveau de l'interface perpendiculairement à la surface. La morphologie de la surface peut être considérée comme un des importants facteurs favorisant la formation d'une telle phase. Il est aussi possible d'aboutir à des résultats similaires par traitement des fibres ou par l'ajout d'agent de couplage. Dans le cas des fibres naturelles, les défauts au niveau de la surface sont abondants et peuvent agir comme sites de nucléation. La modification de la surface des fibres par l'application de traitements ou l'utilisation d'agents de couplage peut aussi modifier le comportement des constituants du composite et aussi l'adhésion fibre/matrice de façon morphologique et mécanique. La Figure II.23 montre un phénomène de transcristallisation d'un polypropylène isotactique au niveau de la surface d'une fibre de chanvre. La naissance des germes se fait au niveau de l'interface et le développement de la TCL est perpendiculaire à la surface.

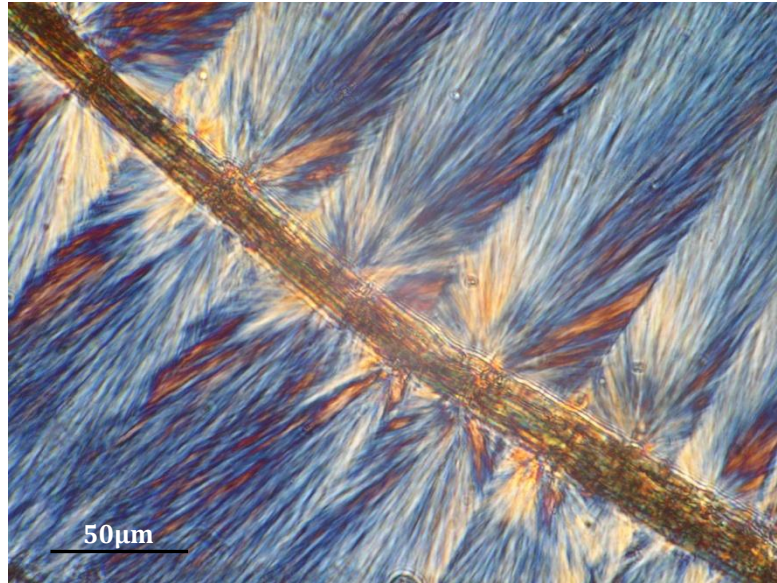


Figure II.23. Micrographie du phénomène de transcrystallisation d'un polypropylène isotactique en présence d'une fibre de chanvre prise sous microscope optique en lumière polarisée

Dans le cas des fibres naturelles, les défauts au niveau de la surface sont abondants et peuvent ainsi agir comme sites de nucléation. La modification de la surface des fibres par l'application de traitements ou l'utilisation d'agents de couplage peut aussi modifier le comportement des constituants du composite et aussi l'adhésion fibre/matrice de façon morphologique et mécanique. Yin et al. (1999) ont montré que l'ajout de polypropylène greffé anhydride maléique (MAPP) à polypropylène modifie considérablement la structure cristalline autour de la fibre, même pour de faibles taux (1 à 2 pour cent). Pour le polypropylène pur, la fibre de bois présente une faible capacité de nucléation, et peu de différences ont pu être constatées entre la cristallisation dans le volume et sur la surface des fibres. Cependant, lorsque le MAPP a été ajouté (1 à 10 pour cent), la densité de nucléation à surface de la fibre de bois est devenue tellement prononcée qu'une couche transcrystalline s'est formée autour de la fibre. Comme les fibres de bois n'avaient pas subi de modification chimique préalable, l'augmentation du pouvoir nucléant des fibres a été attribuée à des interactions spécifiques entre fibres de bois et l'anhydride maléique (MAPP).

L'influence de la présence de la phase transcristalline sur les propriétés mécaniques des composites a été largement discutée dans la littérature. Cependant, un désaccord sur l'apport de cette phase est notable.

Plusieurs auteurs ont montré que la présence de la phase transcristalline avait un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques. Felix and Gatenholm (1994) ont étudié la fibre de coton avec une matrice polypropylène. Ils ont observé la formation de zones transcristallines au niveau de l'interface. La présence de la phase transcristalline avait pour conséquence d'améliorer le transfert de charge de l'ordre de 100%. Le degré de transfert de charge a été quantifié en termes de la résistance interfaciale, en utilisant le test de fragmentation. Cette amélioration a été attribuée à la présence de la phase transcristalline. Ils ont démontré que plus la taille de cette phase est importante, plus les propriétés interfaciales sont meilleures. Zafeiropoulos et al. (2001) ont étudié quatre types de fibres de lin avec deux références de polypropylène isotactique. Ils ont constaté que le développement de la phase transcristalline dépend de la nature de la fibre et de la matrice utilisées, ainsi que des traitements chimiques appliqués au renfort (acide stéarique). De plus, la présence de micro-rugosités sur la surface des fibres affecte leur pouvoir nucléant et la morphologie des phases au niveau de l'interface. Ils ont démontré que la présence d'une couche transcristalline permet aussi une forte amélioration des propriétés interfaciales. La modification de la matrice (PP) l'anhydride maléique permet de promouvoir la formation de la TCL et un meilleur transfert de charge. Le Duigou et al. (2010) ont étudié des biocomposites lin/PLLA sous différentes conditions de cristallisation. Ils ont conclu que plus la couche TC est épaisse plus les propriétés interfaciales sont meilleures.

Cependant, pour un certain nombre d'auteurs, la présence de la phase transcristalline n'a pas d'influence ou peut être à l'origine de dégradation des propriétés des composites. Quillin et al. (1993) ont étudié des composites fibres de cellulose/polypropylène et ont affirmé que les performances d'un composite peuvent chuter en présence d'une phase transcristalline dans un composite. En effet, à haute fraction volumique de fibres, les TCL séparent les sphérolites aléatoirement répartis

dans le volume. Sa présence produit un réseau presque continu de défauts comparée à une dispersion plus aléatoire dans les matériaux composites sans phase transcristalline. Les défauts continus pourraient représenter un maillon faible et provoquer la rupture par cisaillement et par pull-out. Heppenstall-Butler et al. (1996) ont étudié des composites aramide/polypropylène et ont montré que la présence de la phase transcristalline n'as pas d'influence sur les propriétés interfaciales.

VI.2. Caractérisation micromécanique

Pour mieux analyser le comportement mécanique d'un matériau composite, il est nécessaire de comprendre ce qui se passe localement au niveau de l'interface et caractériser l'adhésion fibre/matrice. Le transfert de charge entre la fibre et la matrice peut être quantifié par résistance au cisaillement interfacial (IFSS). Cette caractéristique peut être déterminée en utilisant des essais micromécaniques tel que l'essai de fragmentation, le test de la goutte, le test de pull-out et la micro-indentation sur fibre unitaire.

VI.2.a. Le test de fragmentation

Le test de fragmentation est l'un des essais les plus couramment utilisés pour la détermination de la résistance interfaciale. Cet essai consiste en l'application de contrainte axiale croissante à un échantillon contenant une seule fibre noyée dans une matrice polymère (Drzal et al., 2000). La matrice doit être transparente et doit avoir une déformation à la rupture au moins trois fois plus importante que celle des fibres. La charge est transférée de la matrice vers la fibre par cisaillement au niveau de l'interface. Lorsque la contrainte atteint la contrainte limite de traction de la fibre, celle-ci se rompt. Ce processus continu jusqu'à saturation et obtention de fragments de fibres qui n'atteignent plus leur contraintes limites vu que la longueur de transfert de charge devient trop courte. La longueur de saturation, qui correspond à la plus grande longueur pouvant être sollicitée jusqu'à la rupture, est la longueur critique (L_c) (Figure II.24). La distribution des longueurs de fibres après la fragmentation de la fibre est donc entre $L_c/2$ et L_c , vu que chaque fragment de longueur supérieure à L_c sera divisé en deux.

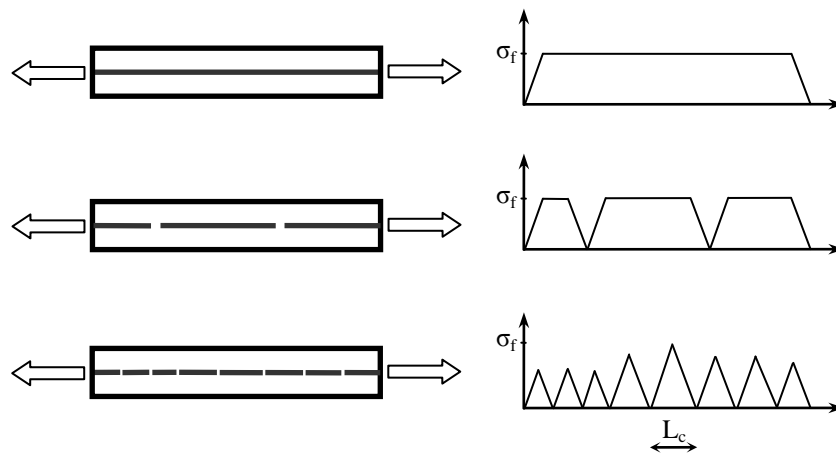


Figure II.24. Représentation schématique du principe de l'essai de fragmentation.

Le degré de transfert de charge pour chaque système fibre/matrice peut être évalué en termes de la résistance interfaciale (τ) :

$$\tau = \frac{\sigma_{fc} \cdot D}{2 \cdot L_c} \quad \text{(Eq. II.2)}$$

Où D est le diamètre de la fibre et σ_{fc} est la contrainte limite en traction pour une fibre de longueur L_c .

VI.2.b. Le test de la goutte

Cet essai est considéré comme une variante de l'essai de pull-out vu qu'il s'agit de solliciter une fibre unitaire entourée de résine polymère (Figure II.25). Une goutte ellipsoïde de résine est déposée de façon concentrique autour de la surface d'une fibre unitaire. L'essai de déchaussement de microgoutte consiste à appliquer un effort de traction sur une fibre en bloquant la résine dans une fente de faible dimension (Drzal et al., 2000). La contrainte de traction est transmise directement à l'interface qui devient une contrainte de cisaillement. Cette contrainte est supposée uniforme sur toute la longueur de la fibre en contact avec la résine. Lorsque la force de cisaillement atteint sa valeur limite, le déchaussement se produit et la goutte peut être déplacée sur la longueur de la fibre.

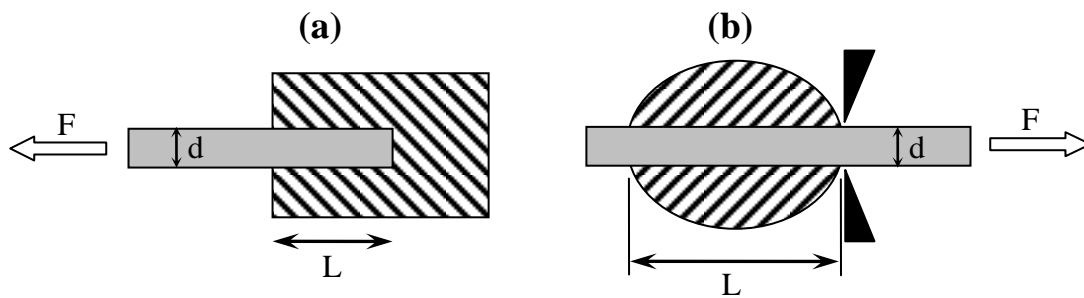


Figure II.25. Représentation schématique des principes des essais de pull-out (a) et de déchaussement de microgoutte (b)

La courbe de la force en fonction du déplacement (Figure II.26) contient généralement 3 zones types (Zhandarov and Mäder, 2005). La première partie ($0 \leq F \leq F_d$) est linéaire et correspond à une sollicitation élastique de l'ensemble : fibre, matrice et interface. La force atteint sa valeur critique au point F_d à partir duquel la pente de la courbe diminue et il y a amorçage de fissure. Pour la partie ($F_d \leq F \leq F_{max}$), la fibre commence à s'extraire de la matrice par propagation de la fissure, ce qui explique la diminution de la pente, jusqu'au point F_{max} . A partir de ce point, toute la partie entourée de matrice se trouve déchaussée et on assiste à une décohésion totale. Seuls des efforts de frottement entre fibre et matrice sont alors enregistrés à partir de ce moment.

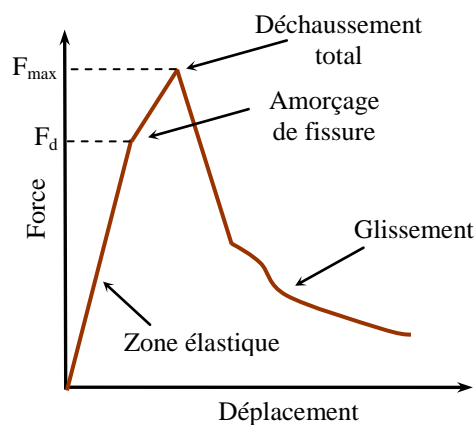


Figure II.26. Courbe typique de pull-out

La qualité de l'interface est évaluée en utilisant la résistance interfaciale (IFSS). Celle-ci est calculée à partir de la charge maximale de déchaussement (F_{max}) et de la géométrie de l'échantillon de microgoutte.

$$\tau = IFSS = \frac{F}{\pi dL}$$

(Eq. II.3)

Où d et L sont respectivement le diamètre de la fibre et la longueur de contact fibre/matrice.

Chapitre III : Matériaux et méthodes

Ce chapitre a été divisé en deux parties. La première concerne les techniques de traitement et de mise en œuvre des matériaux. La deuxième partie est consacrée à la description des techniques expérimentales pour la caractérisation morphologique, chimique, micromécanique et mécanique utilisées pour évaluer les propriétés des composites PP/chanvre.

I. Composites : mise en œuvre et traitement

Les composites ont été réalisées à base de polypropylène et de fibres de chanvre. La matrice utilisée, Moplen HP500V, est un polypropylène isotactique (iPP), une référence commerciale produite par LyondellBasell ayant un grade de 120 g/10min. La densité du polypropylène est de 0,91g/cm³. Ce polymère a été micronisé par broyage cryogénique pour obtenir des grains dans la gamme 50-200µm. Les fibres de chanvre sont sous forme de mat, un non tissé, avec une dispersion aléatoire dans le plan. L'institut français de l'habillement et du textile (IFTH) nous a fournis les mats de chanvre sous forme de rouleau de densité surfacique de 400g/m².

Les fibres de chanvre ont été utilisées à l'état brut de réception ou après un traitement de séchage. Avant la mise en œuvre finale du composite, la poudre a été imprégnée dans le support fibreux en utilisant deux méthodes, une mécanique par vibration et une en utilisant une nouvelle technique appelée Fibroline. Cette dernière permet un double effet, une association entre un traitement physique et l'imprégnation de la poudre dans le support.

I.1. L'imprégnation par voie sèche 'Fibroline'

I.1.a. Principe :

L'entreprise Fibroline a développé une technique de pré-imprégnation par voie sèche de substrats poreux à l'aide de poudres (polymère ou autres). Cette technique utilise des hautes tensions qui créent un champ électrique intense entre deux électrodes (Figure III.1). Les hautes tensions alternatives permettent de charger les grains de poudre de même polarité et les forcent ainsi à se repousser entre eux. Le gaz localisé entre les électrodes (généralement de l'air) est ionisé au cours du processus. Ces ions peuvent réagir avec les matériaux mis en jeu, à savoir les grains de poudre et le support poreux. Généralement quelques secondes suffisent pour permettre une distribution uniforme de la poudre dans le support. Il s'agit d'un double effet, l'imprégnation d'une part et le traitement physique d'autre part.

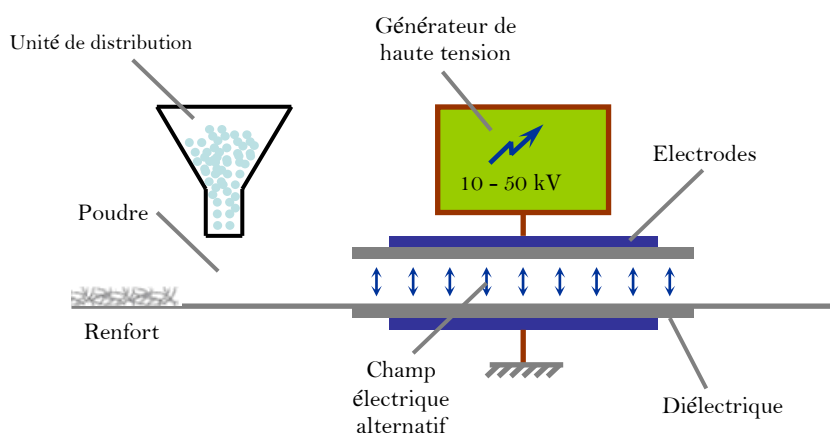


Figure III.1. Principe du procédé Fibroline

Le système est composé d'un générateur de hautes tensions pouvant aller jusqu'à 50kV, de deux électrodes parallèles en aluminium montées face à face et séparées par des diélectriques, d'un système de saupoudrage et d'un tapis roulant qui permet de faire avancer le support à imprégner. La ligne de production réelle (Figure III.2) permet une grande flexibilité pour imprégner sur un seul coté (dessus ou dessous) ou bien les deux à la fois. Les paramètres généralement réglables sont la tension, l'épaisseur entre cales et le temps d'imprégnation. Ce dernier est géré par la vitesse de défilement du tapis.



Figure III.2. Machine de pré-imprégnation à sec "Fibroline"

I.1.b. Mode opératoire :

Une unité à l'échelle du laboratoire est généralement utilisée pour l'imprégnation de support avant les essais à plus grande échelle (Figure III.3) (sur la ligne de production). Cette unité a le même principe que la machine réelle à l'exception du système de saupoudrage et du tapis roulant. Le temps d'imprégnation est compté directement dès la mise sous tension. Pour cette étude, la machine à l'échelle laboratoire a été utilisée. La distribution (saupoudrage) de la poudre au dessus des supports de chanvre se fait manuellement à l'aide d'un tamis. L'ouverture de la maille de ce dernier dépend de la taille des grains de poudre.



Figure III.3. Machine Fibroline à l'échelle laboratoire pour imprégnation à sec

Les étapes d'imprégnation des mats de chanvre par de la poudre polypropylène peuvent être présentées comme suit :

- Découpe des supports de dimensions 15x15 (Figure III.4.a)
- Pesée du support
- Saupoudrage avec une quantité de poudre pour avoir le pourcentage visé (Figure III.4.b)
- Placement de l'ensemble poudre et support dans la machine entre les électrodes.
- Application la haute tension pendant une certaine durée.
- Et enfin, l'ensemble est retiré et repesé (Figure III.4.c)

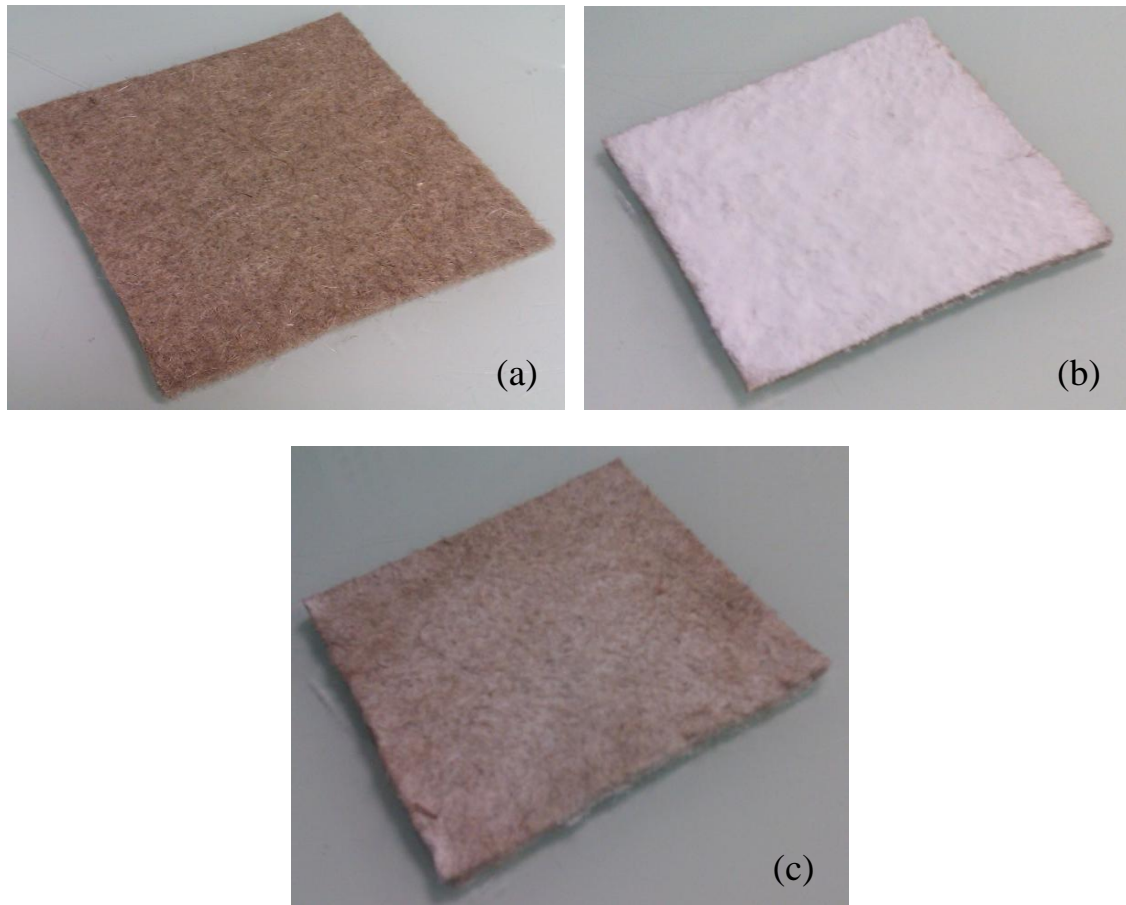


Figure III.4. Aspect des mat de chanvre avant et après imprégnation Fibroline (a) Mat de chanvre découpé 15x15, (b) Mat de chanvre saupoudré de poudre PP, (c) Mat de chanvre imprégnée de poudre PP en utilisant la technique Fibroline.

I.2. L'imprégnation par voie sèche par vibration

I.2.a. Principe

Une méthode simple permettant de distribuer des grains de poudre dans un support fibreux consiste à utiliser des vibrations mécaniques. Un support fibreux préalablement saupoudré de grains de poudre est étalé sur une table vibrante. Les vibrations sont transmises aux grains de poudres qui se mettent en mouvement et s'intercalent entre les fibres de bas en haut sous l'effet de la pesanteur. Cette méthode permet une bonne distribution de la matrice dans le support.

I.2.b. Mode opératoire

Les différentes étapes dans l'imprégnation par vibration sont les suivantes :

- Découpe des supports en mat de chanvre de dimensions 15x15
- Pesée du support
- Saupoudrage avec une quantité de poudre pour avoir le pourcentage visé
- Placement sur la table vibrante
- Lancement des vibrations pendant une certaine durée
- Enfin, l'ensemble est retiré et repesé

I.3. Le traitement thermique de séchage

Le séchage des fibres naturelles avant leur incorporation dans un matériau composite permet d'éliminer l'humidité absorbée par les fibres de caractère hydrophile qui contiennent généralement de 4 à 10% d'humidité. Les supports en mat de chanvre sont découpés et séchés dans une étuve à 120°C pendant 4 heures. Cette étape précède la phase d'imprégnation.

I.4. Mise en œuvre des composites (La thermo-compression)

I.4.a. Principe

Le principe de la thermo-compression a été déjà présenté dans le chapitre II. Cette méthode a été utilisée pour produire des plaques de composites polypropylène chanvre à l'issue de l'étape d'imprégnation (Fibroline ou par vibration). Une presse de thermo-compression de capacité maximale 400 Bars a été utilisée. Elle est composée de deux plateaux chauffants parallèles (Figure III.5). La pression ainsi que la distance entre les plateaux sont assurées par un vérin hydraulique placé sous le plateau inférieur. Un moule en acier d'empreinte carrée 15cm X 15cm (Figure III.6) est placé sur le plateau inférieur et chauffé par conduction. Le mouvement du vérin fait rentrer en contact la partie supérieure du moule et le plateau supérieur et ainsi comprimer la matière. Les cycles de moulage (pression, température et temps) peuvent être réglés par une partie commande reliée à la presse.



Figure III.5. Presse de thermo-compression



Figure III.6. Moule 15x15 utilisé par la fabrication de plaques PP/chanvre, partie inférieure (gauche), partie supérieure (droite)

I.4.b. Mode opératoire

Les supports pré-imprégnés par Fibroline ou par vibration mécanique sont placés dans le moule chaud par empilement de 6 plis pour obtenir la plaque finale. Le moule est ensuite fermé en positionnant sa partie supérieure.

Les étapes de mise en œuvre peuvent être décrites comme suit :

- Cycle de chauffage à 195°C

- 5 bars pendant 2 minutes
 - Montée jusqu'à 55 bars pendant 15 secondes
 - Maintien de la pression à 55 bars pendant 4 minutes
 - Retour à la pression normale au bout de 15 secondes
- Cycle de refroidissement
- Refroidissement sur une presse froide (circulation d'eau) pendant 6 minutes à 55 bars.

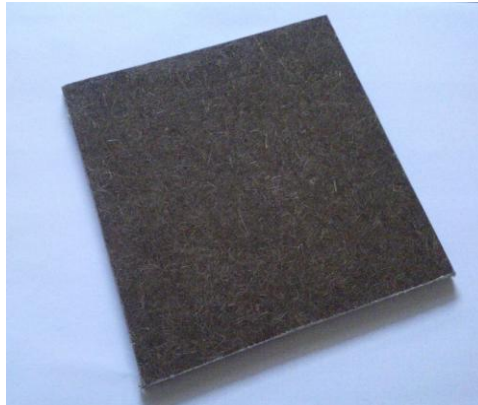


Figure III.7. Plaque en composite polypropylène chanvre fabriquée par thermo-compression

Quatre composites polypropylène/chanvre ont pu ainsi être produits par thermo-compression (Figure III.7). Deux ont été imprégnés de façon mécanique (vibration), avec des fibres brutes et puis des fibres séchées. Deux autres composites ont été imprégnés par la technique Fibroline, aussi à l'aide de fibres brutes et puis des fibres séchées.

Le tableau suivant résume les différents composites obtenus :

		Etat des fibres	
		Brutes	Séchées
Méthode d'imprégnation	Vibration	x	x
	Fibroline	x	x

II. Techniques expérimentales de caractérisation

Cette partie décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation micromécanique, mécanique, morphologique et physicochimique des matériaux.

II.1. Caractérisation micromécanique

II.1.a. Traction sur fibre mono-filamentaire

Les propriétés mécaniques des fibres sont des facteurs importants dans les propriétés finales d'un matériau composite. Généralement, elles sont déterminées à partir de l'essai de traction sur fibres mono filamentaires. La courbe force-déplacement permet de fournir les propriétés mécaniques des fibres telles que la limite à la rupture (résistance de la fibre), le module d'Young et l'allongement maximal à la rupture.

La caractérisation des fibres de chanvre avant et après l'application de différents traitements a été menée en utilisant l'essai de traction sur fibre mono filamentaire selon la norme ASTM D3379-75. Les essais ont été menés sur un dispositif spécial mis au point au laboratoire et équipé d'une cellule de force de capacité $\pm 5\text{N}$ et d'un capteur de déplacement de type LVDT (Figure III.8). Les essais ont été effectués à la vitesse de 1 mm/min à la température ambiante pour des longueurs jauges de 2, 5, 10 et 15 mm. Une attention particulière a été accordée à la préparation des échantillons pour éviter la contamination des fibres. Les échantillons ont été préparés en prélevant des fibres unitaires dans des mats de chanvre. Des cadres en papier cartonné ont été préalablement coupés pour servir comme support sur lesquels les fibres ont été ensuite collées tendues. Un microscope optique a été utilisé par la suite pour mesurer les diamètres des fibres.

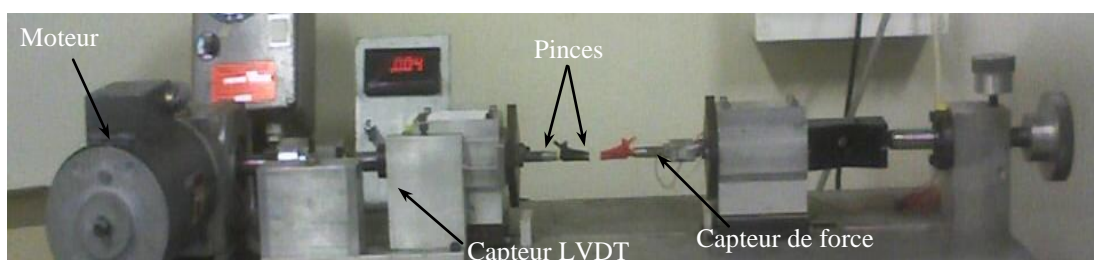


Figure III.8. Montage utilisé pour les essais de traction sur fibre mono-filamentaire

II.1.b. Test de fragmentation

Les échantillons pour le test de fragmentation ont été réalisés en utilisant un moule spécialement conçu pour cet effet. Plusieurs échantillons peuvent être moulés

simultanément. Le moulage est effectué sous une presse chauffée à 200°C et une pression de 10 bars. Les essais de traction sur les échantillons coupés en formes d'altères, ont été réalisés à l'aide d'une machine de type Instron-4204 à 1mm/mn. Un microscope optique à lumière polarisée transmise, permet l'observation des fragments de fibres et la mesure de leurs dimensions.

II.1.c. Test de la goutte

Les échantillons ont été préparés en formant des microgouttes de matrice PP sur des fibres unitaires de chanvre extraites d'un mat (Figure III.9). Les fibres sont manipulées avec de grandes précautions pour éviter la contamination des leurs surfaces. la contamination des surfaces des fibres. Les échantillons ont été préparés en passant une fibre unitaire de chanvre dans un film de polypropylène très mince perforé avec une fine aiguille. Les fibres ont été ensuite collées sur un support en carton. L'ensemble est mis dans un four à 200°C pendant 5 minutes afin de permettre la fusion du film et la formation de microgouttes de polymère. Un microscope optique a été utilisé pour mesurer la géométrie des échantillons. Les diamètres des fibres varient entre 15 et 25 μ m et la longueur de contact entre fibres de chanvre varient de 200 à 500 μ m. Les tests de la goutte ont été effectués à température ambiante à la vitesse de 1 mm/min en utilisant un dispositif spécial mis au point au laboratoire et équipé d'une cellule de charge de capacité ± 5 N et d'un capteur de déplacement de type LVDT (Figure III.10). Les échantillons ont été placés dans les mors de la machine en coupant la moitié du support. La microgoutte a été ensuite soigneusement positionnée entre les arêtes d'une fente de largeur 50 μ m. Cela permet l'application de la force directement sur l'interface et la mesure de la contrainte de cisaillement lors de l'extraction de la fibre.

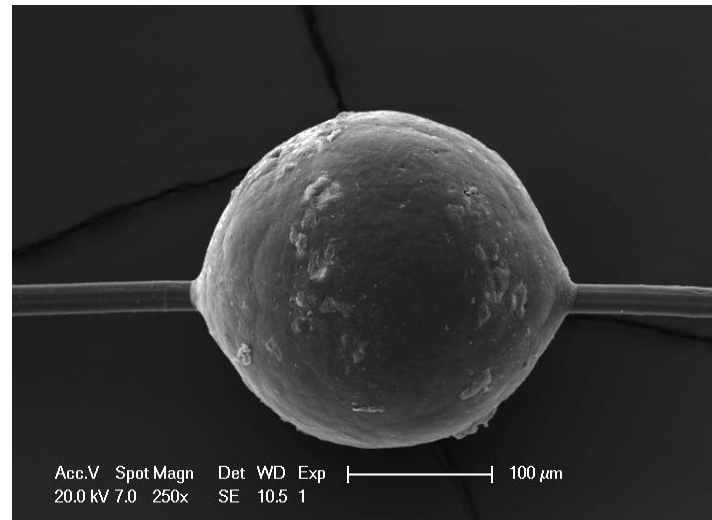


Figure III.9. Observation MEB de microgoutte de polypropylène formée au niveau de la surface d'une fibre unitaire de chanvre



Figure III.10. Montage utilisé pour réaliser le test de la goutte

II.2. Caractérisation macroscopique des matériaux

II.2.a. Flexion 3 points avec émission Acoustique

La caractérisation mécanique globale des composites et la matrice seule a été effectuée par flexion trois points à la température ambiante et à environ 50%HR. Des échantillons parallélépipédiques ont été coupés dans des plaques moulées par thermo-compression. Les dimensions de l'échantillon sont 80 x 10 x 4 (mm³) et la longueur entre appuis est de 60mm. Une machine de type INSTRON-5582 a été utilisée pour réaliser les essais de flexion (Figure III.11).

Cet essai permet d'évaluer les propriétés mécaniques en flexion des matériaux étudiés à savoir : la contrainte à rupture (σ_F), le module de flexion (E_F) et la déformation à rupture (ε_F).

La contrainte de flexion peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$\sigma_F = \frac{3FL}{2bh^2} \quad \text{(Eq. III.1)}$$

F : effort de flexion

L : longueur entre appuis

b : largeur de l'éprouvette

h : épaisseur de l'éprouvette

La déformation de flexion est calculée à partir de la formule suivante :

$$\varepsilon_F = \frac{6yh}{L^2} \quad \text{(Eq. III.2)}$$

Le module de flexion est donnée par la pente de la partie linéaire de la courbe contrainte déformation.

y : est le déplacement en mm.

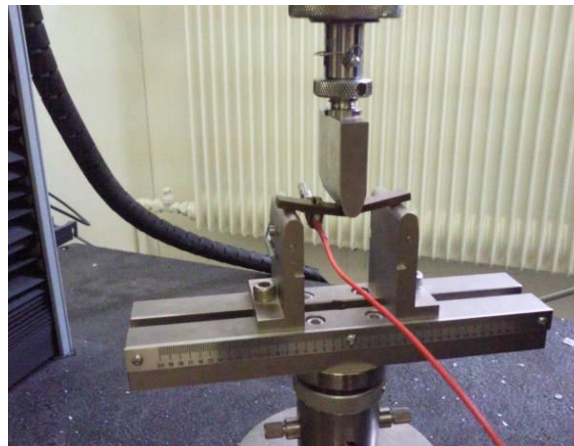


Figure III.11. Montage de flexion sur Instron-5582

II.2.b. Vieillissement hygrothermique

Les matériaux composites PP/chanvre (PP/ND, PP/D, PP/NDF et PP/DF) ainsi que la matrice seule ont été soumis à des vieillissements accélérés sous différentes conditions hygrothermiques. Ces essais permettent de suivre l'évolution de la prise de

masse en fonction du temps. Trois conditions en immersion et trois autres en humidités relatives (80% HR) ont été choisies dans le but de mettre en évidence l'influence de ces deux types de conditions sur le comportement des matériaux. Pour chacune, trois températures ont été choisies : 23, 70 et 90°C (Tab. III.1).

Tab. III.1. Conditions de vieillissement accélérées choisies

	23°C	70°C	90°C
Immersion (eau distillée)	X	X	X
Atmosphère humide (80% HR)	X	X	X

Les échantillons ont été préalablement coupés dans des plaques d'épaisseur 4mm. Chaque échantillon a une largeur de 10 mm et une longueur de 75mm. Un polissage des surfaces des échantillons a été aussi effectué pour éliminer les rugosités de surface induites lors de la découpe et avoir des états de surfaces similaires. Les échantillons ont été étuvés par la suite à une température de 60°C pendant trois jours jusqu'à stabilisation de leurs masses. Celle-ci a été relevée et considérée comme masse de référence et notée M_0 . Pour la température de 23° l'enceinte a été placée dans une salle climatisée, pour les deux autres ; 70 et 90°C elles ont été placées dans des étuves.

Dans les conditions en immersion dans l'eau distillée, les échantillons sont placés dans des enceintes fermées. Pour les conditions en atmosphère humide, l'humidité relative a été régulée en utilisant des solutions salines sursaturées (Figure III.12). Celles-ci permettent d'avoir des degrés d'humidités constantes. Une humidité relative de 80% a pu être obtenue par dissolution de KCl et de NaCl, respectivement à 70°C et 90°C.



Figure III.12. Disposition des échantillons pour vieillissement en humidité relative

Les échantillons ont été pesés au cours du temps à l'aide d'une balance de précision 0.01 mg. Les différentes mesures ont permis de construire la courbe de gain de masse en pourcent en fonction de la racine carrée du temps (\sqrt{t}).

$$M(t) = 100 \cdot \left(\frac{M_t - M_0}{M_0} \right) \quad \text{(Eq. III.3)}$$

M_0 : masse initiale de l'échantillon ou masse de référence (après séchage)

M_t : masse de l'échantillon après une durée de vieillissement t

$M(t)$: teneur en eau (en %) à l'instant t

II.2.c. Spectrométrie mécanique (DMTA)

La technique d'analyse DMTA (Dynamic Mechanical thermal analysis) est largement utilisée pour l'étude des structures et du comportement viscoélastique des matériaux. Elle consiste à appliquer à un matériau des sollicitations sinusoïdales (hors résonance) de faible amplitude et mesurer la réponse. Cette technique permet d'étudier les phénomènes de relaxation primaire, associés à la transition vitreuse, ainsi que les relaxations secondaires associées aux mouvements locaux. L'analyse peut être effectuée en continu sur des gammes de températures et de fréquences variables et permet de fournir les modules de stockage (M') et de perte (M''). La tangente de l'angle de perte est déterminée par le rapport entre le module de perte et celui de stockage.

Lorsqu'une contrainte sinusoïdale est appliquée à un matériau $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$, la réponse d'un matériau viscoélastique présente un déphasage par rapport à l'excitation d'un angle δ (Figure III.13). La déformation du matériau peut donc s'écrire comme suit :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) = \varepsilon_0 \sin \omega t \cdot \cos \delta + \varepsilon_0 \sin \omega t \cdot \sin \delta \quad \text{(Eq. III.4)}$$

En considérant une sollicitation en traction et en utilisant la loi de Hooke ($\sigma = E \cdot \varepsilon$), on peut déterminer les expressions du module de perte et de stockage (Equation III.5), ainsi que la tangente de l'angle de perte (Equation III.6) :

$$M' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad M'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad \text{(Eq. III.5)}$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{M''}{M'} \quad (\text{Eq. III.6})$$

On utilise aussi l'écriture complexe du module d'Young :

$$M^* = M' + iM'' \quad (\text{Eq. III.7})$$

Le module d'Young du matériau est donné par la formule :

$$M = \sqrt{M'^2 + M''^2} \quad (\text{Eq. III.8})$$

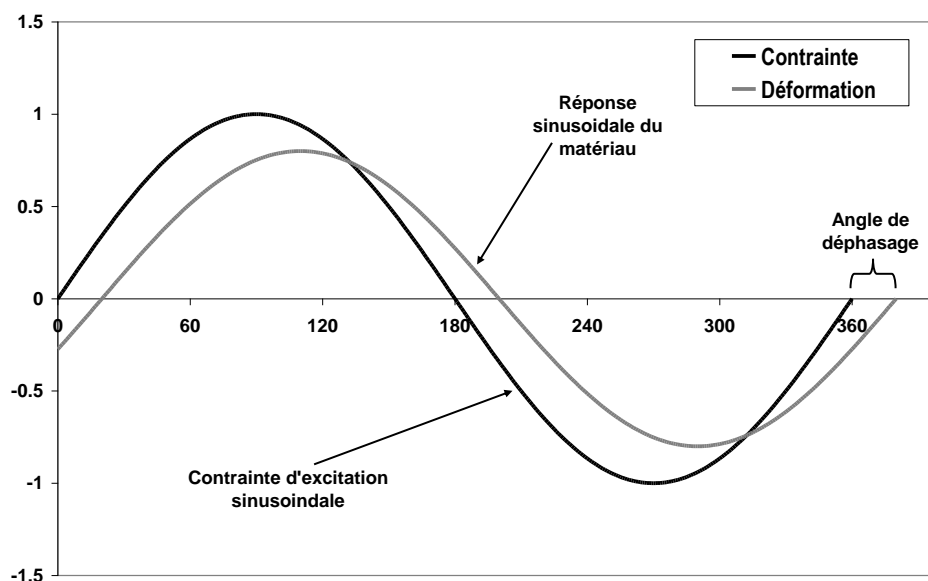


Figure III.13. Profils d'excitation et de réponse pour un test de DMTA

Dans ce travail, les analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées en utilisant la machine DN50 de MetraviB-01dB (Figure III.14). Cette machine permet différentes configurations de tests monotones et dynamiques (traction, flexion trois points, flexion trois points bi-encastree, cisaillement...etc.). Les plages de températures possibles varient de -150 à 600°C, et les plages de fréquences entre 10⁻⁵ à 200Hz. Les tests en traction-compression en déplacement imposé ont été adoptés dans notre cas pour caractériser le comportement mécanique dynamique des matériaux et a permis de relever les variations en fonction de la température des modules réels (de stockage) (E'), imaginaire (de perte) (E'') et l'angle de perte (δ).

Les conditions d'essai suivantes ont été adoptées :

- Gamme de température : -120°C—140°C
- Dimension des échantillons : 40mm X 8 mm X 1mm
- Vitesse de chauffage à 2°C/mn
- Le refroidissement avec l'azote liquide à -2°C/mn
- Fréquences de sollicitation : 0.1, 1 et 10 Hz
- Déplacement imposé : statique : $2 \cdot 10^{-5}$ m et dynamique : $6 \cdot 10^{-6}$ m



Figure III.14. Machine DMA-MetaviB-01db -DN50

II.3. Caractérisation morphologique

II.3.a. Cristallisation isotherme

Dans ce travail, la cristallisation isotherme du polypropylène en présence de fibres de chanvre dans différents états a été étudiée. Quelques milligrammes ont été placés sur une lame de microscope dans une platine chauffante de type Linkam LTS-350 chauffée à 200°C et maintenue à cette température pendant 10 minutes pour effacer l'histoire thermique (Figure III.15). Une fibre unitaire de chanvre a ensuite été étendue dans le polymère fondu et couverte par une lamelle en verre pour obtenir une épaisseur de film d'environ 50 μm . Les échantillons sont ensuite maintenus à cette température pendant environ 5 min pour éliminer les contraintes induites lors de la préparation des échantillons, puis refroidis à une vitesse de 8°C/min. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont contrôlées à l'aide d'un contrôleur de température, Linkam TP 94 (Figure III.15). Les observations ont été réalisées en utilisant un

microscope optique, Olympus Vanox, en lumière polarisée transmise. Les photos ont été prises avec un appareil photo Olympus CAMEDIA C4000.



Figure III.15. Contrôleur de température et platine chauffante utilisées pour le suivi de cristallisation du polypropylène en présence de fibres de chanvre

II.3.b. Microscopie électronique à balayage

Les micrographies par microscopie électronique à balayage (MEB), dans différentes parties de ce travail, ont été effectuées en utilisant un microscope électronique à balayage modèle Philips XL25. Les échantillons, isolants, ont été préalablement métallisés par dépôt d'une fine couche d'or-palladium (~25nm) au moyen d'un appareil de pulvérisation plasma à une pression de 1 mbar pendant 120 secondes.

II.4. Caractérisation physico-chimique

II.4.a. Spectroscopie photoélectrique aux rayons X (XPS)

Cette technique permet l'analyse de la composition chimique de surface des matériaux. La surface est irradiée par un faisceau de photons X, et émet ainsi des électrons avec une certaine énergie cinétique (E_c). Cette dernière est mesurée et permet d'évaluer l'énergie de liaison en utilisant la relation d'Einstein :

$$E_L = h\nu - E_c \quad \text{(Eq. III.9)}$$

E_L = Énergie de liaison

E_c = Énergie cinétique électronique
 $h\nu$ = Énergie du photon d'excitation.

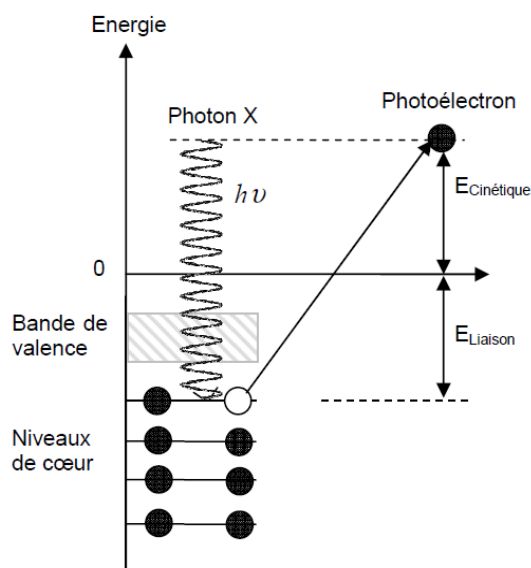


Figure III.16. Schéma décrivant le principe de l'XPS

Les électrons ayant des niveaux d'énergie inférieurs à celle envoyée sur la surface ($h\nu$) peuvent être extraits (Figure III.16) ce qui permet de construire le digramme des énergies électroniques. La profondeur scannée est de l'ordre de 10nm.

Dans ce travail, la caractérisation de la chimie de surface des fibres de chanvre traitées et non traitées a été effectuée à l'aide du spectromètre VG ESCALAB 220i équipée d'une source de rayons X monochromatique $AlK\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV) de 300W fonctionnant à 20 kVolts (Figure III.17). Les énergies cinétiques des photoélectrons ont été déterminées à l'aide d'un analyseur hémisphérique configuré à l'énergie passante à 100eV pour l'analyse de contrôle et à 20eV pour l'analyse haute résolution. Pendant les mesures, la pression de base dans la chambre de l'échantillon a été maintenue inférieure à 10^{-8} mbar.

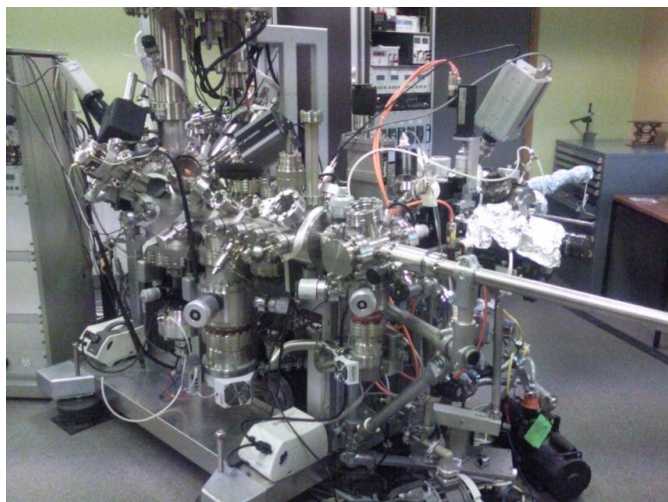


Figure III.17. Spectromètre VG ESCALAB 220i utilisé pour l'analyse XPS des surfaces des fibres de chanvres.

II.4.b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Cette technique permet de relever et de suivre les propriétés thermiques et physiques des matériaux. Elle est largement utilisée dans la caractérisation des polymères par le suivi de la cristallisation, la fusion, la réticulation, ainsi que pour déterminer la transition vitreuse. La technique de DSC consiste à analyser les différences de flux de chaleurs entre un échantillon de référence, généralement vide, et un échantillon à analyser. Les différents phénomènes intervenants au cours du chauffage ou du refroidissement se traduisent par des variations endothermiques ou exothermiques sur une courbe de DSC (Figure III.18).

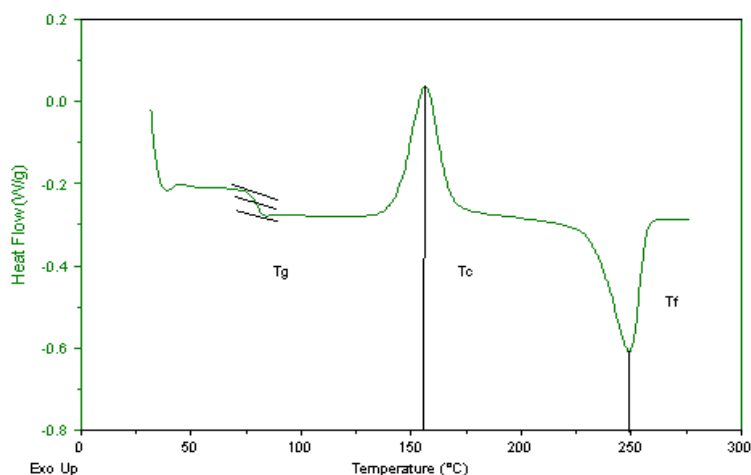


Figure III.18. Exemple de courbe DSC d'un thermoplastique semi-cristallin mettant en évidence la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion

Les analyses calorimétriques différentielles (DSC) ont été effectuées sur une machine de type Mettler Toledo DSC1 STARE system sous atmosphère azote. Le calibrage en température et en énergie est effectué en utilisant l'indium comme référence pour la gamme de température de travail. Des creusets en aluminium sellés sont utilisés comme support des échantillons. Les rampes de température en refroidissement et en chauffage sont choisies à 10°C/mn. La masse des échantillons est d'environ 10 mg. Celle-ci a été déterminée en utilisant une balance de précision 0.01mg.

La technique de DSC est utilisée dans ce travail pour déterminer le taux de cristal (X_c) dans les composites PP/chanvre et la matrice seule. X_c correspond au rapport entre l'enthalpie de fusion de la fraction de matrice et l'enthalpie de fusion d'un monocristal de polypropylène.

Chapitre IV: Effect of fiber treatment on fiber strength and fiber/matrix interface of hemp reinforced polypropylene composites

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première concerne la caractérisation morphologique et mécanique de la fibre de chanvre dans différents états en vue d'évaluer l'influence des traitements et des méthodes de mise en œuvre sur le renfort. La deuxième partie est consacrée à la caractérisation micromécanique des interfaces fibre de chanvre/polypropylène à l'aide du test de fragmentation.

Effect of fiber treatment on fiber strength and fiber/matrix interface of hemp reinforced polypropylene composites

S. Bouzouita^{1,2}, M. Salvia¹, H. Ben Daly², A. Dogui², E. Forest³

¹Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes, Ecole centrale de Lyon, France

²Laboratoire de Génie Mécanique, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, Tunisia

³Fibroline-France, IFTH, Avenue Guy de Collongue, 69134, France

Keywords: Natural fibers composites, mechanical/micromechanical tests, interface.

Abstract

The use of natural fibers as reinforcement in composites is emerging. Several studies are underway to improve the mechanical characteristics of these fibers and its matrix interface properties for better load transfer. However, the treatments generally used are relatively expensive and complicated to apply. This work deals with the effect of new Fibroline process on tensile and interfacial properties of hemp fiber reinforced in polypropylene. Fibroline is a dry powder impregnation method which consists of submitting fibers and polymer powder under strong alternating electric field. Morphology and tensile properties of hemp fibers after different surface treatments (raw, dried, raw and Fibroline-treated, dried and Fibroline-treated) are evaluated. Interface properties of treated hemp fibers on polypropylene matrix are then characterized by fragmentation test of monofilament composites. Results showed the Fibroline treatment reduces the fiber mechanical properties but improves the load transfer efficiency due to random generation of surface cracks and better fiber/matrix adherence, respectively. For the case of dried and Fibroline-treated hemp fibers, large decrease in mechanical and interfacial properties was observed.

I. Introduction

Natural fibers can be a good alternative to traditional reinforcements like glass fibers for thermoplastic composite production (Baley, 2005; Bledzki and Gassan, 1999; Beckermann and Pickering, 2008; Eichhorn and al., 2001). Using the same

manufacturing techniques (Eichhorn and al., 2001), this type of composites can be utilized for many applications such as in the automotive industry which is currently dominated by economic and environmental constraints. The potential of cellulose fibers is under exploited and they are generally extracted to be used in paper production. However, some car manufacturers begin to use lignocellulosic natural fibers as reinforcement in plastic parts. It is a valorization of renewable agricultural products or by-products which tends to take better account of the environment (Mohanty et al., 2005). However, these fibers must be made compatible with the matrix to ensure good adhesion between fiber and matrix. Indeed, the mechanical properties of natural fiber reinforced composites are not only dependent on the individual properties of fiber and matrix but also on the efficiency of load transfer between the two constituents. Improvement of fiber/matrix interface is therefore essential.

Hemp fibers and polypropylene used in this work are supplied by Fibroline-France which has patented Fibroline, a dry impregnation process. As illustrated in Figure IV.1, Fibroline consists of submitting a polymeric powder ($\varnothing 50\text{-}300\mu\text{m}$) and a fibrous substrate under high tension electric field. It causes the acceleration of powder grains and creates a perfect distribution of polymer matrix on fiber substrate. It is assumed that Fibroline modifies the fiber surface which may lead to improved fiber/matrix adhesion. Production costs are reduced by the use of economic materials and very low energy consumption. No temperature increase and static electricity are ensured at the end of treatment.

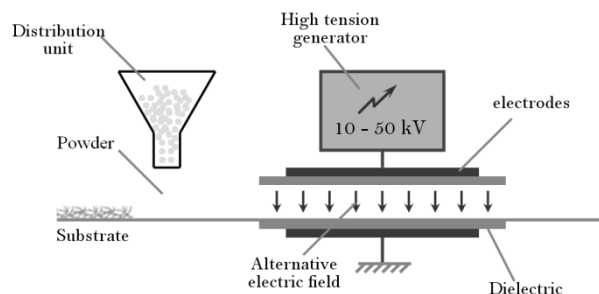


Figure IV.1. Fibroline process

The study evaluated hemp fibers at four different surface conditions: raw (ND), dried (D), raw and Fibroline-treated (NDF), dried and Fibroline-treated (DF).

II. Materials and experimental procedures

The matrix used in this study is an isotactic polypropylene in powder form obtained by cryogenic grinding. Wet hemp fiber mats are received containing 4 – 5 wt. % water determined by drying.

Hemp fiber (*Cannabis sativa*) is mainly composed of cellulose, hemicelluloses and lignin (Tab. IV.1). The rest are generally minerals, pectin, waxes and fats. This chemical composition is not stable and fiber has a tendency to be deteriorated during heating.

Tab. IV.1. Chemical composition of hemp fibers (Mohanty et al., 2005)

	Cellulose (wt %)	Hemicelluloses (wt %)	Lignin (wt %)
Hemp	70-74	17.9-22.4	3.7-5.7

II.1. Fiber surface treatments

Hemp fibers used for testing in this study were classified as raw (ND), dried (D), raw and Fibroline-treated (NDF), or dried and Fibroline-treated (DF). For hemp fibers under D and DF, fiber mats were oven-dried for 4 hours at 120°C.

II.2. Fiber mechanical properties

Fibers were carefully extracted from hemp mats, and then pasted on cardboard supports (Figure IV.2). They were observed under optical microscope to ensure that they are unitary and to determine their dimensions. Horizontal tensile tests were then performed on a special laboratory-developed device equipped with high precision load cell ($\pm 5\text{N}$) and LVDT sensor at 1.5 mm/min. Before testing, cardboard supports were cut as shown in Figure IV.2 to ensure sole contribution of fiber on tensile response.

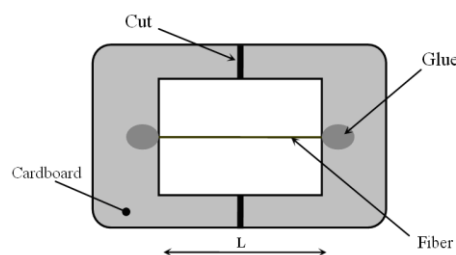


Figure IV.2. Sample preparation for hemp fiber tensile test

Fiber gage lengths L of 2 mm, 5 mm, 10 mm, and 15 mm were prepared. At least 10 valid tests were performed per gage length for Weibull analysis. Samples showing anomalies in handling or during the test were rejected.

The computation of Young's modulus requires the accurate measurement of single fiber displacement during tensile loading. Unfortunately, the use of standard extensometer during testing is not possible due to small diameters of hemp fibers. A correction factor was utilized to determine the true displacement of hemp fiber which requires the calculation of system compliance. Testing system compliance was determined by ASTM 3379-75 using E-glass fibers (ASTM, 1989). The apparent compliance was calculated for each E-glass fiber length and the testing system compliance was determined by extrapolation to zero fiber length. Using this value, the true compliance and Young's modulus of hemp fibers were calculated (Pardini et al., 2001).

II.3. Weibull distribution of tensile strength

The tensile strength depends on the probability to meet a critical defect and hence on the volume stressed for the same surface state. The role played by defects in fibers is the basis of random fracture behavior. Mechanical characterization of brittle material requires a statistical approach. The most classic is the Weibull analysis which consists of representing the probability of failure (P_r) according to level of stress (σ_r) at which the fiber breaks.

The probability of fiber fracture at a given stress level $P_r(\sigma_r)$ is then expressed as:

$$P_r(\sigma_r) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_r}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{(Eq. IV.1)}$$

Where σ_0 is the scale parameter and m is the Weibull module. The shape parameter m is obtained by plotting $\log(-\ln(1-P_r))$ as a function of $\log(\sigma)$ according to the equation:

$$\log(-\ln(1-P_r)) = m \log(\sigma) - m \log(\sigma_0) \quad \text{(Eq. IV.2)}$$

P_r is estimated from observed values of tensile strength: arrange n observations from smallest to largest and let x_i denote the i^{th} smallest observation (i is counted from 1 to n). The probability P_r from mean position at i^{th} observation is given by (Eq. IV.3) (Pardini et al., 2001). The parameter estimate for m is acquired by linear regression.

$$P_r(x_i) = \frac{i}{n+1} \quad \text{(Eq. IV.4)}$$

The parameter estimate for m is acquired by linear regression.

II.4. Single fiber fragmentation test

The fragmentation test is an efficient method to characterize the adhesion between the fiber and the matrix and to evaluate the interfacial shear strength (IFSS). Each dogbone-shaped specimen for the fragmentation test consists of one hemp fiber reinforced in polypropylene (Figure IV.3). The specimens are elongated in a tensile tester which results to fiber breakage. The fiber continues to break into smaller fragments as the load increases until fiber fragment is too short to transfer enough stresses into hemp fiber to cause further breakage. A saturation stage is reached as the number of fiber fragments becomes constant during elongation. Let L_c denote the fragment length at which the transferred stress reaches the ultimate strength of the fiber and results to fracture.

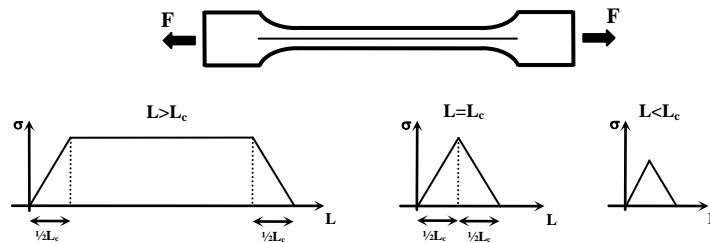


Figure IV.3. Single fiber fragmentation test

During elongation, fiber fragments exceeding L_c in length will result to breakage. Once all the fiber fragments are reduced to less than $L_c/2$, any further elongation of specimen will not result to fragmentation. The length of fragmented fiber pieces should

be distributed between L_c and $L_c/2$. The critical aspect ratio L_c/D is related to the average fiber fragment length by (Drzal et al., 2000):

$$\frac{L_c}{D} = \frac{4}{3} \left(\frac{L_{Moy}}{D} \right) \quad \text{(Eq. IV.5)}$$

Where D is the average diameter and L_{Moy} is the average fragment length.

The interfacial shear strength τ is determined using Kelly-Tyson equation:

$$\tau = \frac{\sigma_c(L_c) D}{2 L_c} \quad \text{(Eq. IV.6)}$$

Where, σ_c is the fiber tensile strength at length L_c .

A special aluminum mold was constructed to allow preparation of multiple monofilament composite samples for the fragmentation test as shown in Figure IV.4. Fibers were observed under optical microscope to ensure that each fiber is unitary and to determine their average diameter.

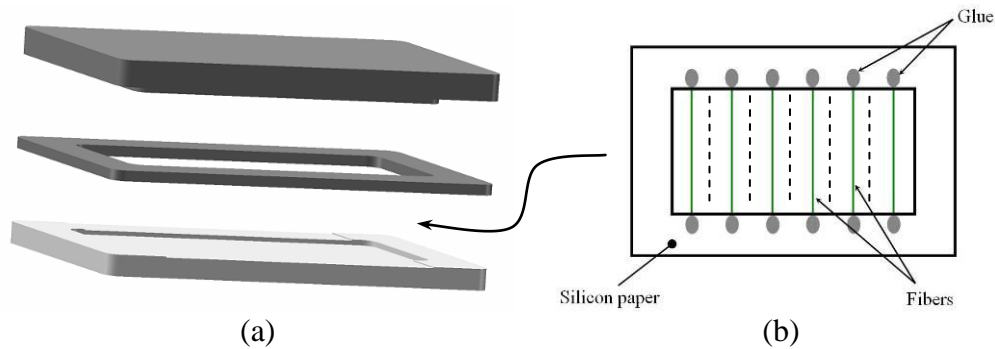


Figure IV.4. Preparation of monofilament composite samples for fragmentation test:
(a) Special aluminum mould, (b) Fibers mounted on paper support

Composite samples were molded in a press at 200°C and 10 bars using water for cooling. After removal, monofilament specimens were carefully cut (Figure IV.4b). Tensile testing was performed on an Instron-4204 machine at 1mm/min crosshead speed. Fiber fragment lengths were measured using an optical microscope under

polarized light. Only fragments ranging in the controlled length of each specimen were considered for analysis.

III. Results and Discussions

III.1. Morphological characterization of hemp fiber

Figure IV.5 shows the fiber surface after different treatments. SEM observations (Figure IV.5a) show a rather smooth surface with few defects randomly distributed. Drying changes the fiber surface (Figure IV.5b) as cracks were generated after the treatment. The same observations are also valid for raw and Fibroline-treated fibers (Figure IV.5c). In the case of dried and Fibroline processed fibers (DF) (Figure IV.5d), defects are more pronounced than previously observed cases. Fiber surface quality is more affected by successive drying and application of electric field compared to single surface treatments.

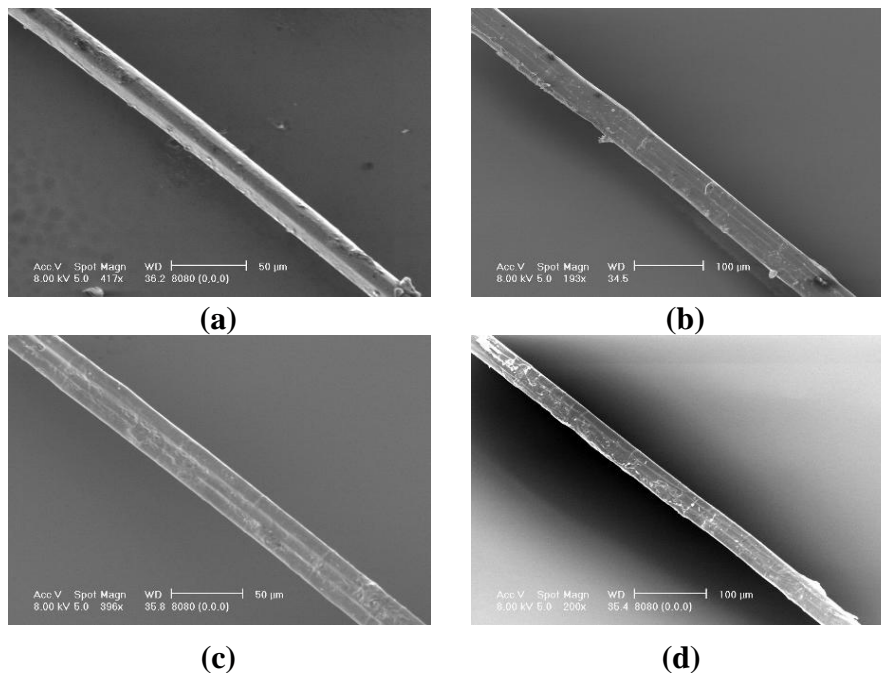


Figure IV.5. SEM observations of hemp fibers at different surface conditions. (a) raw (ND), (b) dried (D), (c) raw and Fibroline-treated (NDF), (d) dried and Fibroline-treated (DF)

III.2. Fiber Tensile properties

Figure IV.6 shows a typical Weibull plot of tensile strength response for hemp fibers used in the present study. From the graphical plot, Weibull's modulus m is obtained by measuring the slope of regressed line. High values of m indicate uniform distribution of defects throughout the fiber surface while low values represent less homogeneous distribution of fewer defects. Values of m obtained in the present study fall in the following ranges: ND (2.6-4.5), D (2.1-4), NDF (2-3.1), and DF (2-3.2). These values are relative low which means the defects are few and not evenly distributed (Pardini et al., 2001).

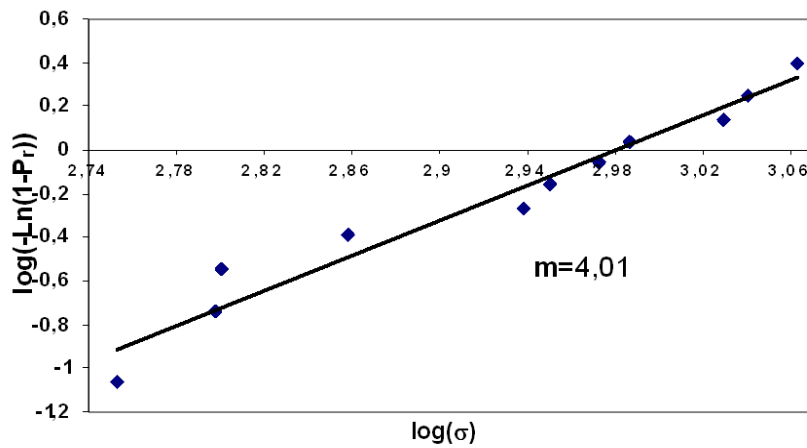


Figure IV.6. Sample Weibull plot for tensile strength of hemp fibers

Figure IV.7 illustrates the tensile strength response as a function of fiber gage length at different surface conditions. Hemp fiber tensile strength is shown to be decreasing as the gage length is increased. This can be attributed to elevation of defect population found at the fiber surface (Pardini et al., 2001). Compared to raw fibers (ND), degradation of fiber tensile properties are recognized after drying (D) and Fibroline surface treatment (NDF). Greatest reduction in tensile strength is observed for dried and Fibroline-treated hemp fibers (DF). Effect of surface treatment on fiber

tensile strength is found to be consistent with SEM crack observations.

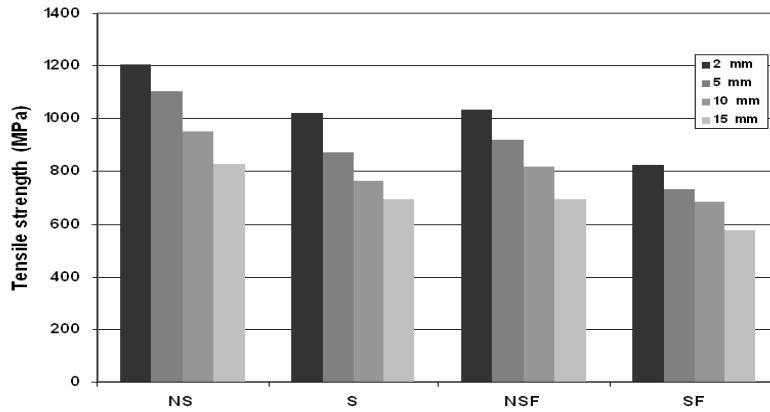


Figure IV.7. Tensile strength as a function of gage length for hemp fibers at different surface conditions

Tab. IV.2 shows the tensile properties of hemp fibers at different surface conditions obtained by ASTM 3379-75. Raw fibers (ND) are found to be the least brittle among the tested fibers. They have the highest elongation at break (2.07%) which is in the same range of values cited in literature (Korte, 2006). Application of drying or Fibroline surface treatment makes the fiber more brittle. DF fibers are observed to be the most brittle since these fibers break at the least deformation (1.68%). The Young's modulus is also found to be sensitive to the application of fiber surface treatment.

Tab. IV.2. Young's moduli and elongation at break of hemp fibers at different surface conditions

Surface condition	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)
ND Fibers	51.8±15.3	2.07±0.76
D Fibers	49.7±15.2	1.71±0.61
NDF Fibers	46.8±6.3	1.78±0.53
DF Fibers	45.3±8.7	1.68±0.49

III.3. Fiber/polypropylene interface properties

Figure IV.8 shows a sample fiber fragment with a certain length L after the fragmentation test. The L_c values for the different fibers states used in this study are derived from the characteristics of the Figure IV.9 and then substituted in the Equation IV.4. All fiber fragments are analyzed to determine the cumulative distribution of fragment aspect ratio L/D . Measured fragment lengths L_i are ranked in ascending order

from shortest ($i = 1$) to longest ($i = n$, where n is the total number of fragments). Fragment aspect ratio L_i/D is then plotted versus i/n as shown in Figure IV.9 (Beckermann and Pickering, 2009). The average fragment aspect ratio L_{moy}/D is determined from the plot at $i/n = 0.5$. Using the value of L_{moy}/D , the critical aspect ratio L_c/D is obtained by Equation. IV.4. The fiber tensile strength is found to be linear with gage length, and $\sigma_c(L_c)$ is determined by linear extrapolation to L_c . Tab. IV.3 lists the parameters necessary for calculation of interfacial shear strength using Equation IV.5.

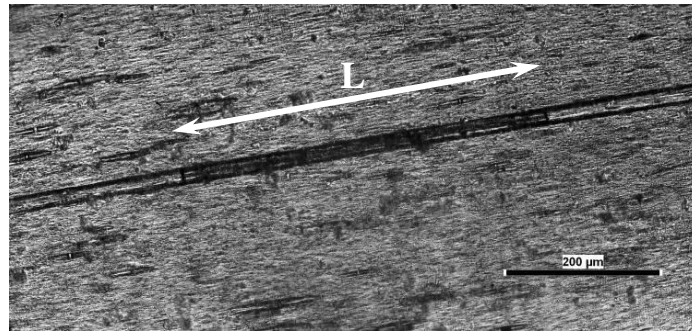


Figure IV.8. Hemp fiber fragment micrograph

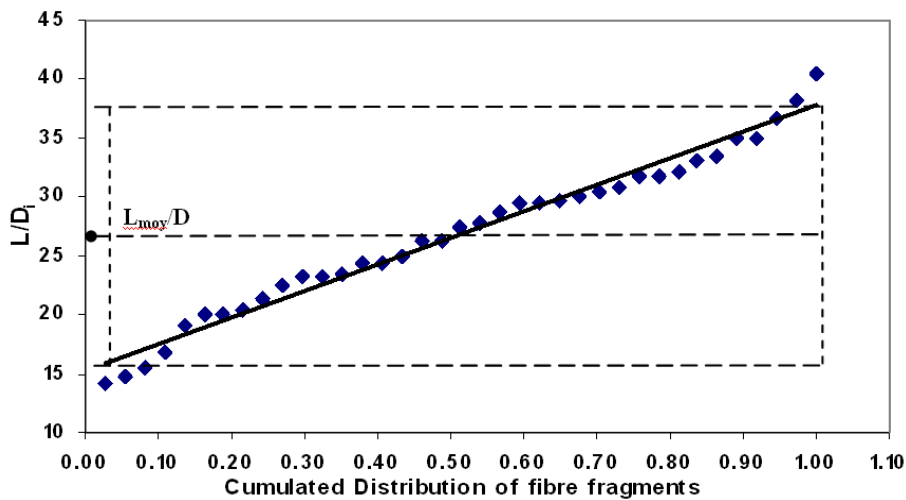


Figure IV.9. Cumulative distribution of fiber fragment aspect ratio L/D

Tab. IV.3. Parameters for calculating interfacial shear strength.

	L_c (μm)	D (μm)	L_c/D	$\sigma_c(L_c)$ (MPa)
ND Fibers	957	19.7	48.7	1226
D Fibers	839	21.7	38.7	1045
NDF Fibers	822	23.0	35.8	1013
DF Fibers	957	22.7	42.3	830

Figure IV.10 shows the interfacial shear strength observed on hemp/polypropylene composites. Raw and Fibroline-treated (NDF) fibers were found to exhibit improved interfacial characteristics compared to raw (ND) fibers. This can be attributed to better adherence between fiber and matrix induced by the Fibroline surface treatment. Load transfer is more efficient and fiber slippage is difficult on NDF compared to ND composites. Composites made of dried fibers (D) also have better interfacial properties compared to those made of raw fibers (ND). Though raw fibers have high tensile strength, their surfaces are smoother compared to those with surface treatments as depicted from SEM observations. Hence, fiber slippage is more probable on ND composites. For the case of DF composites, fibers are severely damaged after drying and application of electric field. Tensile strength of DF fibers is greatly reduced (as shown in Figure IV.7 and Tab. IV.3) which resulted to poor IFSS response. IFSS results obtained in the present study are comparable to other natural fiber-reinforced thermoplastic composites (Herrera-Franco and Valadez-Gonzalez, 2005; Valadez-Gonzalez et al., 1999; Beckermann and Pickering, 2008).

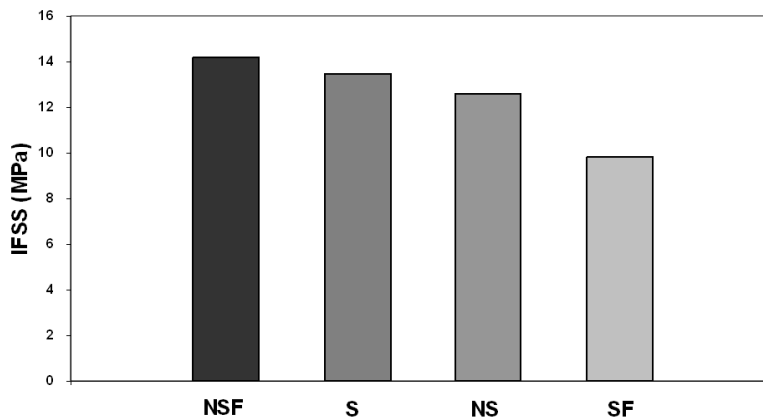


Figure IV.10. Interfacial shear strength of hemp/polypropylene composites

IV. Conclusions

The new Fibroline process was found to be deteriorative on the tensile properties of raw and pre-dried hemp fibers due to random generation of surface cracks during fiber treatment. However, such reduction in fiber tensile performance is accompanied by improvement in load transfer efficiency between fiber and

polypropylene matrix due to better adherence. Dried fibers treated with Fibroline were observed to exhibit large decrease in tensile and interfacial properties due to treatment-incurred surface cracks.

Chapitre V: Effect of fiber treatment on the transcrystallization and the interfacial properties of hemp reinforced polypropylene composites

Ce chapitre est divisé en quatre parties. Dans un premier lieu, les surfaces des fibres de chanvre brutes et après application des traitements sont analysées chimiquement par la technique XPS. Ensuite, les interfaces fibre/matrice sont étudiées à l'aide de deux techniques. La première est optique par suivi de cristallisation sur des échantillons modèles monofilamentaires. Ceci permet de détecter les modifications de la cristallisation du polypropylène en présence des fibres de chanvre. La deuxième technique est micromécanique en utilisant le test de la goutte. Cette dernière permet d'évaluer la résistance interfaciale de chaque couple fibre/matrice étudié. Dans la troisième partie, les composites chanvre/PP sont analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour déterminer l'influence de l'incorporation des fibres dans la matrice et l'apport des différents traitements sur la cristallinité du polypropylène. La dernière partie est consacrée à la caractérisation globale des composites PP/chanvre par flexion trois-points. Les faciès de rupture sont analysés par la suite par microscopie optique à balayage.

**EFFECT OF FIBER TREATMENT ON THE TRANSCRYSTALLIZATION AND THE
INTERFACIAL PROPERTIES OF HEMP REINFORCED POLYPROPYLENE
COMPOSITES**

S. Bouzouita^{1,2}, M. Salvia¹, H. Ben Daly², C. Minfray¹, A. Dogui², E. Forest³

¹Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes, Ecole centrale de Lyon, Ecully

²Laboratoire de Génie Mécanique, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, Tunisie

³Fibroline, Ecully

Abstract

Natural fibers have interesting characteristics for the automotive industry: they are light, recyclable and produced from renewable resources. However, when incorporated into a composite material with a thermoplastic matrix, fiber/matrix compatibility is often problematic. This work analyses of the effect of thermal pre-treatment of hemp fibers and simple powder impregnation techniques on the interfacial and global behavior of hemp/polypropylene composites. Mechanical vibrations and Fibroline were used to distribute powder in the substrate volume. Fibroline is a new dry powder impregnation process that consists of submitting fibers and polymer powder to a strong alternating electric field. The vibration method was applied using a vibrating table. Four fiber states were considered: raw (ND), dried (D), raw and Fibroline-treated (NDF), dried and Fibroline-treated (DF).

First, fiber surfaces were chemically investigated by XPS to show the influence of substrate pre-drying and/or Fibroline processing. Crystallization/transcrystallization morphologies and kinetics after different fiber surface treatments were studied using a hot stage under polarized light microscopy (POM). The interfacial free energy difference $\Delta\sigma$ was estimated using the nucleation theory. This quantity characterizes the nucleation ability of fibers. Interfacial mechanical properties were then characterized by microbond testing. Moreover, three point bending tests, coupled with SEM observations, were conducted to evaluate the global behavior of studied the composites.

XPS analysis revealed chemical modifications of the fiber surface as the O/C ratio and the oxygen content increased due to thermal treatment (drying) and Fibroline processing. The highest level was observed for double treated fibers. The crystallization study demonstrated the appearance of homogeneous transcrystalline layers only on Fibroline treated fibers and higher nucleation ability in this case. However, $\Delta\sigma$ values were similar for all studied cases. This can be explained by the limitation of the nucleation theory. The IFSS was determined by microbond tests and showed considerable improvement in the case of Fibroline-treated fibers without pre-drying, (NDF/PP) 12.8 MPa, compared to 9 MPa for the ND/PP case. The pre-dried and Fibroline processed case (DF/PP) showed low IFSS probably due to fiber degradation. The global mechanical behavior was also improved for Fibroline treated raw fibers. Both the flexural modulus and the stress limit increased to 5.4 GPa and 68.7 MPa, respectively. However, in the case of dried and Fibroline-treated hemp fibers, a large decrease in the flexural stress limit was observed. However, in this case, composites have higher modulus than untreated fibers due to the presence of the transcrystalline layer.

Keywords: Natural fiber composites, mechanical/micromechanical tests, interface, transcrystallization, XPS

I. Introduction

Thanks to their interesting properties, natural fibers such as hemp, flax, sisal and jute are attracting considerable attention from several industries such as the automotive one. Their main advantages are lightness, strength, recyclability and they are relatively cheap and abundant (Mohanty et al., 2005). However, when incorporated into a thermoplastic, poor fiber/matrix adhesion is generally observed caused by incompatibility between the polar cellulose components of the fiber and the non-polar thermoplastic matrix. It is well known (Agarwal et al., 2006) that the fiber/matrix interface plays a leading role in the macro-mechanical properties of composites. It is possible to improve fiber/matrix adhesion and therefore the mechanical properties of a composite material using, for example, treatments or additives: Chemical treatments

are widely used like alkali (De Albuquerque et al., 2000; Ray et al., 2001; Gassan and Bledzki, 1999; Eichhorn et al., 2001), maleic-anhydride (Lopez Manchado et al., 2003; Eichhorn et al., 2001; Pickering and Ji, 2004; Pickering et al., 2003), acetic anhydride (Eichhorn et al., 2001; Zafeiropoulos et al., 2002a), silanes (Pickering et al., 2003; Matias et al., 1999; Xie et al., 2010) or isocyanate (Joseph et al., 2002; Lu et al., 2000; Girones et al., 2007). Some physical treatments such as Plasma (Yuan et al., 2004; Baltazar-y-Jimenez et al., 2008; Cheng et al., 2010; Seki et al., 2009; Marais et al., 2005) and corona (Dong et al., 1992; Gassan and Gutowski, 2000; Ragoubi et al., 2010) can also be used to improve NFC performance.

Moreover, some thermoplastic resins have special morphological properties. They can be arranged in spherulite-form composed of an amorphous and a crystalline part. During cooling the process of nucleation and growth of spherulites can be influenced by the presence of fibers when incorporated into a composite material (Ishida and Bussi, 1991). The fiber can offer favorable sites for the appearance and the growth of nuclei and an oriented zone may be formed at the fiber surface. This zone is generally called the transcrystalline layer (TCL), which is a highly oriented semi-crystalline region. It generally grows particularly perpendicular to the fiber surface (Wang and Liu, 1999). This type of morphology has been observed in several semicrystalline thermoplastics such as PP, HDPE, LDPE, PET, PEEK ..., etc reinforced with various fibers like sisal, carbon, PTFE, PE, Kevlar, glass, etc (Wang et al., 2011, Wang and Liu, 1999; Wang and Hwanc 1996a; Wang and Hwanc, 1996b). The evolution of this crystallization process is controlled by several factors, especially the nucleating ability of fibers. Several authors (Wang and Hwanc, 1999; Quan et al., 2005; Zafeiropoulos et al., 2001; Fellix et al., 1994; Lopez Manchado et al., 2003; Le Duigou et al., 2010) have tried to establish the relationship between the presence of the transcrystalline layer and the improvement of the interfacial properties. This subject is still quite controversial as several authors have demonstrated the degradation of properties with the appearance of the TC layer while others have concluded that such a layer does not affect interfacial properties. Zafeiropoulos et al. (2001) studied four different types of flax fibers with two different isotactic polypropylenes. They found

that the development of the TC layer depends on the fiber and thermoplastic matrix types. The presence of any micro-roughness on the fiber surface also affected the morphology and the nucleation ability of fibers. They demonstrated that the presence of a transcrystalline layer strongly enhanced the interfacial properties. Le Duigou et al. (2010) studied flax/PLLA biocomposites. They concluded that the thicker the TC layer the more the interfacial properties were enhanced. Indeed, Parlevliet et al. (2006) showed that the presence of a TCL enhances stress transfer efficiency due to increased radial stress associated to fiber/matrix mechanical interlocking and especially when the crystalline layer is thick. Nevertheless other authors think that a transcrystalline interface leads to a lowering of thermal residual stresses and to the degradation of the performance of fiber-reinforced composites (Klein et al., 1995).

A new dry impregnation process, Fibroline, (Bouzouita et al., 2010) has recently been developed based on the application of a high voltage alternating electric field to a fiber substrate and a polymeric powder. The powder is accelerated under the electric field which leads to its homogenous distribution in the porous substrate. During processing, ionization of the air occurs and ions may react with both fiber and powder surfaces.

In the present work the behavior of hemp/polypropylene composites according to processing method and fiber surface state were studied (raw, dried, raw Fibroline-treated, dried and Fibroline-treated). The hemp fiber surface was analyzed chemically using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Crystallization /transcrystallization morphologies and nucleation and growth kinetics according to fiber surface state were examined using a hot stage under polarized light microscopy (POM). Interfacial mechanical properties were then characterized by the microbond test. Coupled with SEM observations, three point bending tests were performed to evaluate the global behavior of the studied composites.

II. *Materials and experimental methods*

II.1. **Materials**

The matrix used in this study, Moplen HP500V, a commercial reference produced by LYONDELLBASELL, is an isotactic polypropylene (iPP) in powder form obtained by cryogenic grinding. The average diameter of the micronized grains is in the 50–200 μm range. The hemp fibers used in this work are in the form of a randomly dispersed (non-woven, mat) in the plane with no preferential orientation. The average diameter and length of the fibers are 20 μm and 35 mm, respectively. Hemp fiber mats were received containing 4-5 %wt. of water determined by drying. Hemp fiber (*Cannabis sativa*) is mainly composed of cellulose ($\approx 72\%$), hemicelluloses ($\approx 10\%$), lignin ($\approx 3\%$) (Tserki et al., 2006). The remaining parts are generally pectin, minerals, waxes and fats. The mats were supplied by Fibroline-France which has patented 'Fibroline', a dry impregnation process (Figure V.1). This process consists in subjecting a polymeric powder and a fibrous substrate to a high voltage electric field. This accelerates the powder grains and creates a perfect distribution of the polymeric matrix in the fiber substrate. It is assumed that Fibroline modifies the fiber surface, which may lead to improved fiber/matrix adhesion. Production costs are reduced by the use of economic materials and very low energy consumption. There is no temperature increase or static electricity during processing.

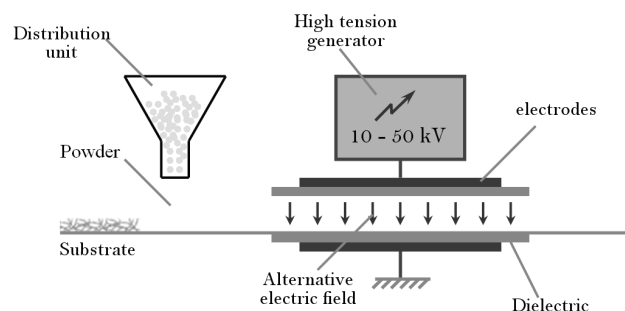


Figure V.1. The Fibroline process

The first step of the composite manufacturing process consists in scattering polypropylene powder on the top of hemp fiber mats. In this study, hemp fibers were considered at four different surface states: raw (ND), dried (D), raw and Fibroline-

treated (NDF), dried and Fibroline-treated (DF). Two methods were then used to impregnate fibers with powder:

- A mechanical method using vibrations generated by a vibrating table allowing the powder to be distributed in the substrate volume after a few seconds. This method was applied in the case of raw fibers and dried ones.
- The Fibroline method was applied by scattering raw or dried mat fibers were subjected to a high voltage electric field for a short time (a few seconds). The powder was uniformly distributed in the substrate volume.

Compression molding was then used to form composite sheets: impregnated fiber mats were put in a pre-heated mold at 200°C and pressed under 40 bars. The cooling was done between the two plates of the molding press cooled with circulating water.

The volume fraction of fiber in the composites is about 30 %.

II.2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The surface chemistry of treated and untreated hemp fibers was characterized using a VG ESCALAB 220i spectrometer equipped with a monochromatic Al K α ($h\nu=1486.6$ eV) X-ray source operating at 20 kVolts and 300W. Photoelectron kinetic energies were determined with a hemispheric analyzer configured to 100 eV pass energy for the survey scanning and 20 eV for high-resolution scanning, respectively. During all the measurements the base pressure in the sample chamber was less than 10^{-8} mbars.

II.3. Sample preparation for crystallization study

A small piece of iPP was put on a microscope slide in a Linkam LTS-350 hot stage heated to 200°C and kept at this temperature for 10 min to erase any thermal history. A single hemp fiber was then stretched in the PP melt and a cover slip was put on to obtain a film thickness of about 50 μm (Figure V.2). Samples were maintained at the

melting temperature for about 5 min to erase stress induced during sample preparation and then cooled at a rate of 8°C/min. The heating and cooling rates were controlled using a Linkam TP 94 temperature controller. Observations were carried out using an Olympus Vanox optical microscope under transmitted polarized light. Photos were taken with an Olympus Camedia C4000 camera.

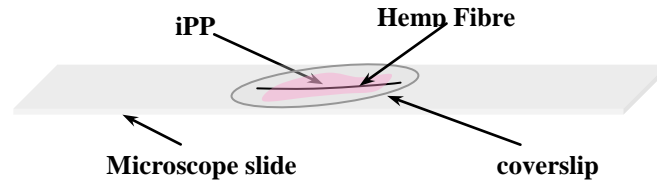


Figure V.2. Sample preparation for the crystallization study

II.4. Differential scanning calorimetry:

Differential scanning calorimetry (DSC) tests were performed on a Mettler Toledo differential scanning calorimeter DSC1 STARE system. This technique was used to determine the crystallinity degree X_c of the neat matrix and the hemp/PP composites from the ratio between melting enthalpy values of the matrix ΔH_s and the melting enthalpy of a single monoclinic crystal of isotactic polypropylene (Equation V.1). This value was taken from the literature to be $\Delta H_0=209$ J/g (Brandrup and Immergut, 1989). The heating rate was 10°C/min under nitrogen flow and sample weights were about 10 mg.

$$X_c = \frac{\Delta H_s}{\Delta H_0} \quad \text{(Eq. V.1)}$$

II.5. Microbond test

The main objective of using this test technique is to evaluate fiber/matrix adhesion. The microbond test has the advantage of measuring interfacial characteristics directly. It consists of performing a tensile test on a fiber fractionally embedded in a matrix droplet (Herrera-Franco and Dzral, 1992; Large-Toumi et al., 1996). This test requires very special care in sample preparation. Microbond samples were prepared by passing a single hemp fiber through a very thin polypropylene film

perforated with a needle. Fibers were then glued onto cardboard supports and set in a hot stage at 200°C for 5 minutes to allow the film to melt and small polymer droplet to form on the fiber (Figure V.3.a). An optical microscope was used to measure the geometries of the samples. Fibers diameters were in the 15 to 25µm range and the contact zone microdroplet/hemp fiber was in the 200 to 500µm range. Microbond tests were carried out at room temperature at 1 mm/min crosshead speed using a special laboratory-developed device equipped with a high precision load cell (±5N) and an LVDT sensor. Samples were maintained in the test machine jaws by cutting half of the cardboard off. The microdroplet was then carefully positioned between the knife edges of the testing device to allow the application of force directly on the interface (Figure V.3.b). The test provides the force, F_d , at which iPP microdroplet/fiber debonding occurs. The interfacial shear strength (IFSS), τ , which is used to characterize the load transfer between fiber and matrix, can be then calculated using Kelly and Tyson's equation:

$$\tau = IFSS = \frac{F_d}{\pi dL} \quad \text{(Eq. V.2)}$$

where d is the fiber diameter and L is the fiber/matrix contact length. At least 12 valid tests were retained to perform a statistical analysis of the IFSS.

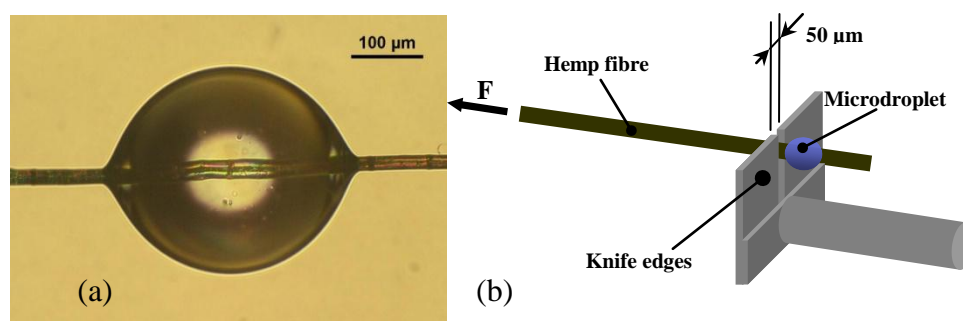


Figure V.3. (a) Optical micrograph of a microdrop formed on a single hemp fiber, (b) Microbond test principle

A 'two parameter' Weibull's law was used to calculate the probability of fiber/matrix debonding at a given stress level $P_r(\sigma_r)$ and expressed as:

$$P_r(\tau) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^\alpha\right] \quad \text{(Eq. V.3)}$$

Where τ_0 is the scale parameter and α is the shape parameter also called Weibull's modulus. α was obtained by plotting $\log(-\ln(1-P_r))$ as a function of $\log(\tau)$ according to Equation V.4:

$$\log(-\ln(1-P_r)) = m \log(\tau) - m \log(\tau_0) \quad \text{(Eq. V.4)}$$

II.6. Three point bending test

The apparent flexural elastic modulus (E_f), the maximum stress (σ_{max}) and strain ε_{max} [%] were the main mechanical properties evaluated using the three-point bending test. The tests were carried out using an INSTRON-5582 test machine at 2mm/min crosshead speed in a conditioned room ($T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{RH} = 50 \pm 5\%$). The samples were about 100 mm long, 10 mm wide and 4 mm thick. The span to depth ratio (L/h) was chosen to be 15, to minimize shear stress.

III. Results and discussions

III.1. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

Figure V.4 presents survey spectra of untreated and treated hemp fibers. Chemical analysis of the hemp fiber surface by XPS identified mainly oxygen and carbon. Binding energies of C1s and O1s were 285 eV and 533 eV, respectively. This is consistent with several studies on lignocellulosic fibers (Johansson et al., 1999; Tserki et al., 2006; Stevensa and Schroeder, 2009; Stark and Matuana, 2004). Peaks of lower intensity can also be distinguished on the graphs. These are of lesser importance and their presence is usually due to surface contamination during sample preparation (Bouafif et al., 2008) or residual proteins.

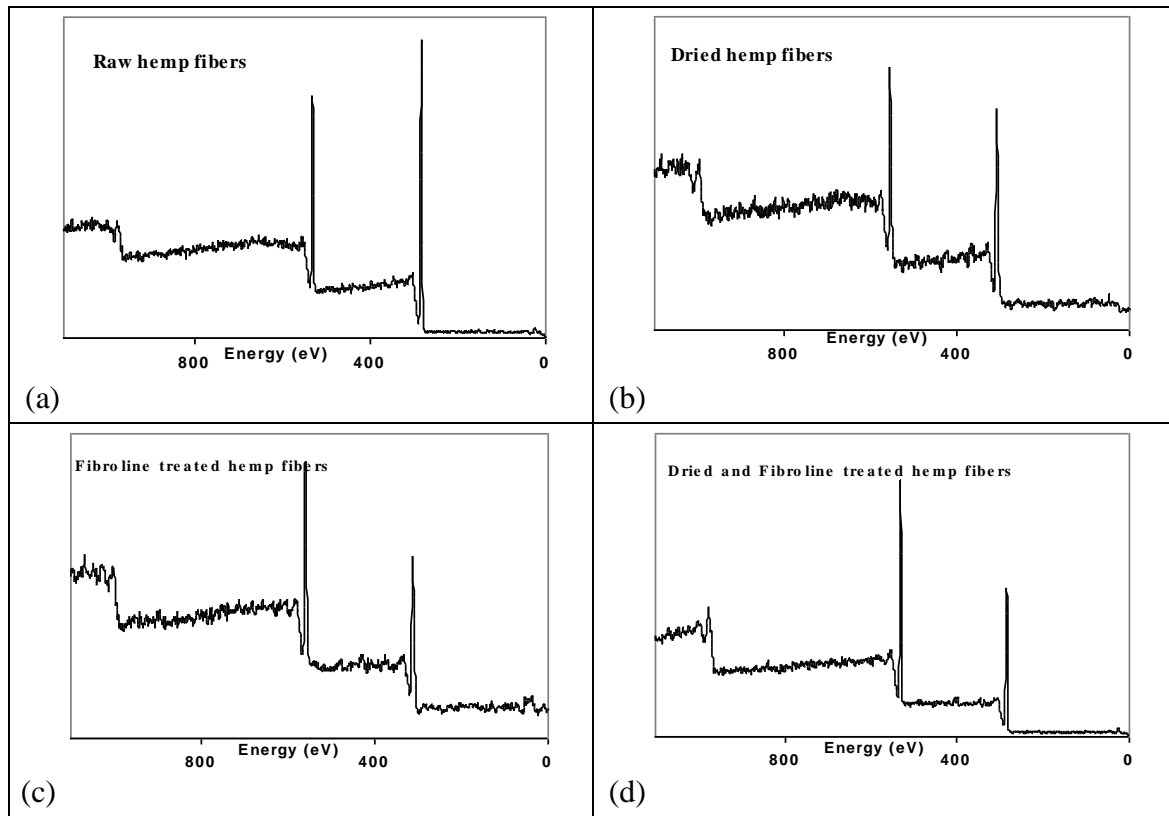


Figure V.4. The XPS survey spectra for (a) untreated, (b) dried, (c) Fibroline treated, (d) dried and Fibroline treated hemp fibers.

Tab. V.1 summarizes the chemical properties evaluated by XPS analysis on treated and untreated hems fibers. The O/C ratio was 0.273, 0.343, 0.520 and 0.605 for as received hemp fibers, dried hemp fibers, Fibroline treated fibers and dried and Fibroline treated fibers, respectively. The value of the O/C ratio for as-received fibers is in agreement with results found by different authors for hemp fibers (Tserki et al., 2006; Sgriccia et al., 2008). The relatively high proportion of carbon may be attributed to a higher content of aliphatic and aromatic hydrocarbons like lignin and hydrophobic extractives like waxes or fats closer to the surface than in the bulk (Sain and Panthapulakkal, 2006). Pure Carbohydrates (cellulose, hemicelluloses or pectins) have an O/C ratio around 0.83 while lignin and extractives have a low oxygen to carbon ratio (about 0.35, and 0.1 respectively) (Johansson and Campbell, 2004). This causes the untreated fiber-free surface to have relatively low O/C ratio and enough hydrophobicity. For all the treated fibers, an increase in the oxygen content at the expense of the carbon is observed indicating surface modification of the hemp fiber.

This increase is of about 19% after drying, 59% after Fibroline treatment and about 75% after double treatment (drying and Fibroline). These results suggest that oxygen containing groups (carbonyl and hydroxyl) are formed on the surface due to an oxidation phenomenon and/or C-C or C-H group content decreases. Zavarin (1984) has shown that surface changes in wood subjected to moderate temperatures (below 180°C) were associated primarily with oxidation and extractives were found to catalyze the rate of oxidation. The removal of the binding mixture, in particular waxy parts, from the surface thus leaving higher cellulose and hemicelluloses concentrations may be also considered in the case of dried fibers. In the case of Fibroline treatment, the excitation of the oxygen contained in the air by the high voltage alternating electric field probably causes fiber surface oxidation and therefore increases the O/C ratio. Yuan et al. (2004), for example, found an increase of oxygen content of about 25% to 38% on a wood fiber surface after argon and air plasma treatments. Different authors observed the same trend on hardwood (Belgacem et al., 1995), hemp and flax fibers (Ragoubi et al., 2010) subjected to Corona treatment. Plasma, corona and Fibroline techniques are quite similar as they are based on the application of a high electric field to a material surface (Sakata et al., 1993).

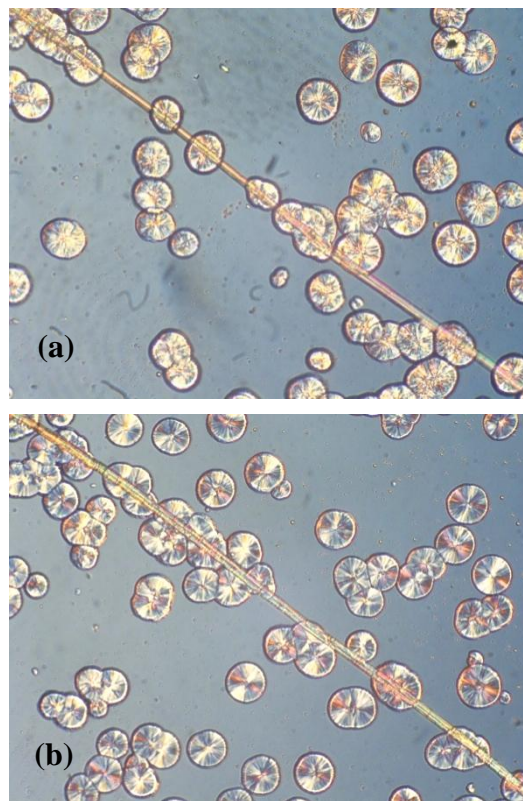
Tab. V.1. Summary of surface elemental compositions of hemp fibers in different states obtained by XPS

	% Mass Conc Carbone	% Mass Conc Oxygen	Ratio O/C
ND (raw)	78.53	21.47	0.273
D (dried)	74.45	25.55	0.343
NDF (Fibroline treated)	65.81	34.19	0.520
DF (Fibroline + drying)	62.32	37.68	0.605

III.2. Crystallization study

The crystallization phenomena of the PP matrix in the bulk and near fiber surface were monitored using a Linkam hot-stage under polarized light microscopy. Three isothermal crystallization temperatures were considered: 130°C, 135°C and 140°C. After a certain induction time, nuclei start to appear randomly in the bulk and on the fiber surface. Nuclei growth is made radially until impingement of neighboring

spherulites. When a large number of nuclei are growing close one to another, a transcrystalline layer is formed and grows perpendicular to the fiber surface until its front impinges on bulk spherulites. Figure V.5.a to Figure V.5.c show a comparison of nucleation processes for single hemp fiber composites with different fiber surface treatments at 135°C after 20 min of crystallization. The nucleation process was more efficient for both Fibroline treated fibers. The nucleation rate and the number of nuclei at saturation are higher in these two cases. This allowed the appearance and the development of homogeneous TC layers on fibers perpendicular to the surface. On raw fibers (ND) and dried fibers (D), few nuclei were formed and a non homogeneous TC layer was observed. This result is consistent with Lee et al.'s (2010) analysis that showed that the crystallization process is enhanced by the degree of fiber oxidation.



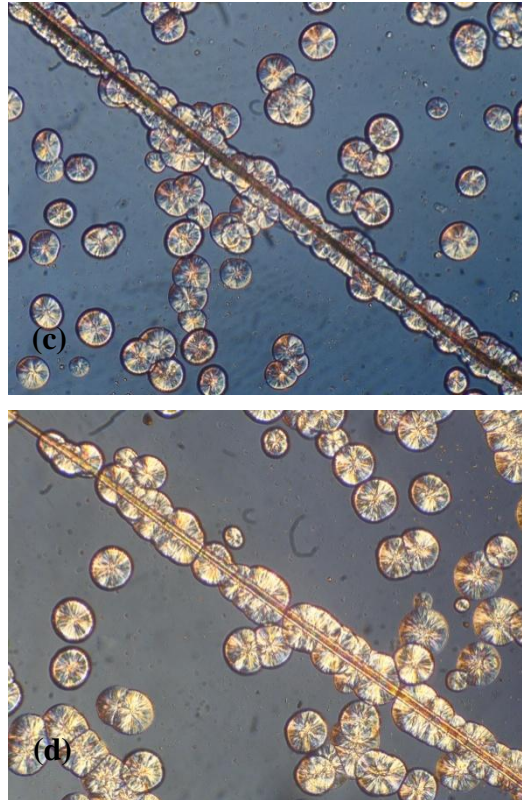


Figure V.5. Optical micrographs of PP morphologies obtained in the presence of hemp fiber with different surface treatments after 20 minutes of crystallization at 135°C; (a): ND, (b): D, (c): NDF, (d): DF

The nuclei can be counted on selected photos after different crystallization times. It is then relatively easy to determine the nucleation density at fiber surface, expressed by the increase in the number of nuclei per unit of length of fiber with time and the limit value N_{∞} . The nucleation densities as a function of time at different crystallization temperatures for non treated and treated hemp fibers are shown in Figure V.6 and Figure V.7, respectively. Induction times t_i were estimated by extrapolating these curves to intercept time considering the linear part of the curves. Besides, the nucleation rates can be calculated using the first linear part of the curves. In the considered temperature range, the number of nuclei at saturation N_{∞} and the nucleation rate decreased as a function of crystallization temperature, whereas the induction time increased whatever the considered fiber. However, these values depend greatly on fiber type. At a given crystallization temperature, the number of nuclei at saturation was about five times higher in the case of the NDF and DF fibers compared with the ND and D ones. The same trend is also valid for the nucleation rates. The

induction times were lower for the NDF and DF fibers than for the ND and D fibers and the difference became greater with the degree of supercooling (Figure V.8). This last result is probably linked to rapid restriction of the TCL growth by the impinging spherulites at lower T_c in the cases of NDF and DF fibers (Assouline et al., 2000).

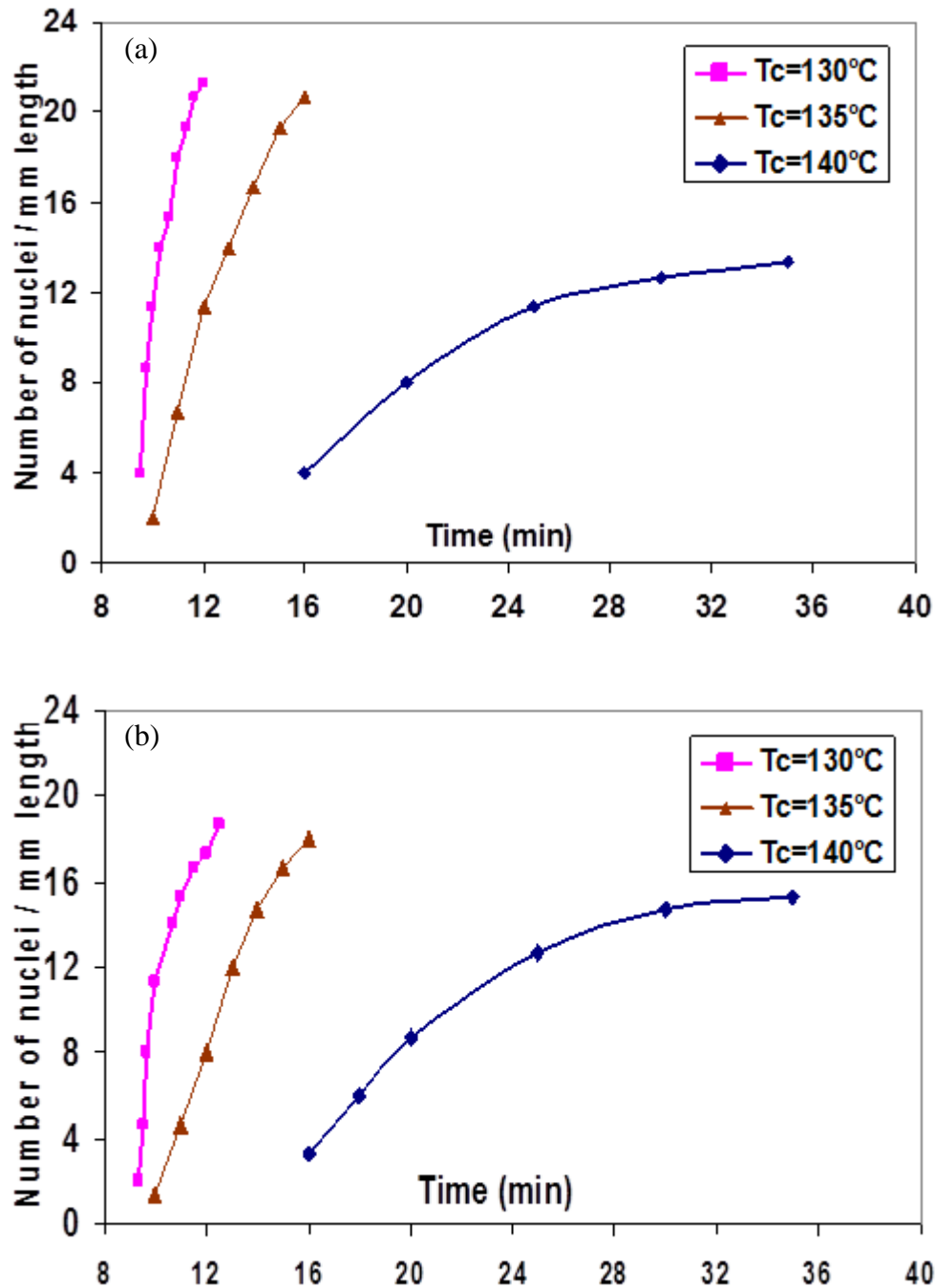


Figure V.6. Nucleation density on raw hemp fibers (ND) (a) and on dried hemp fibers (D) (b) as a function of time at different crystallization temperatures

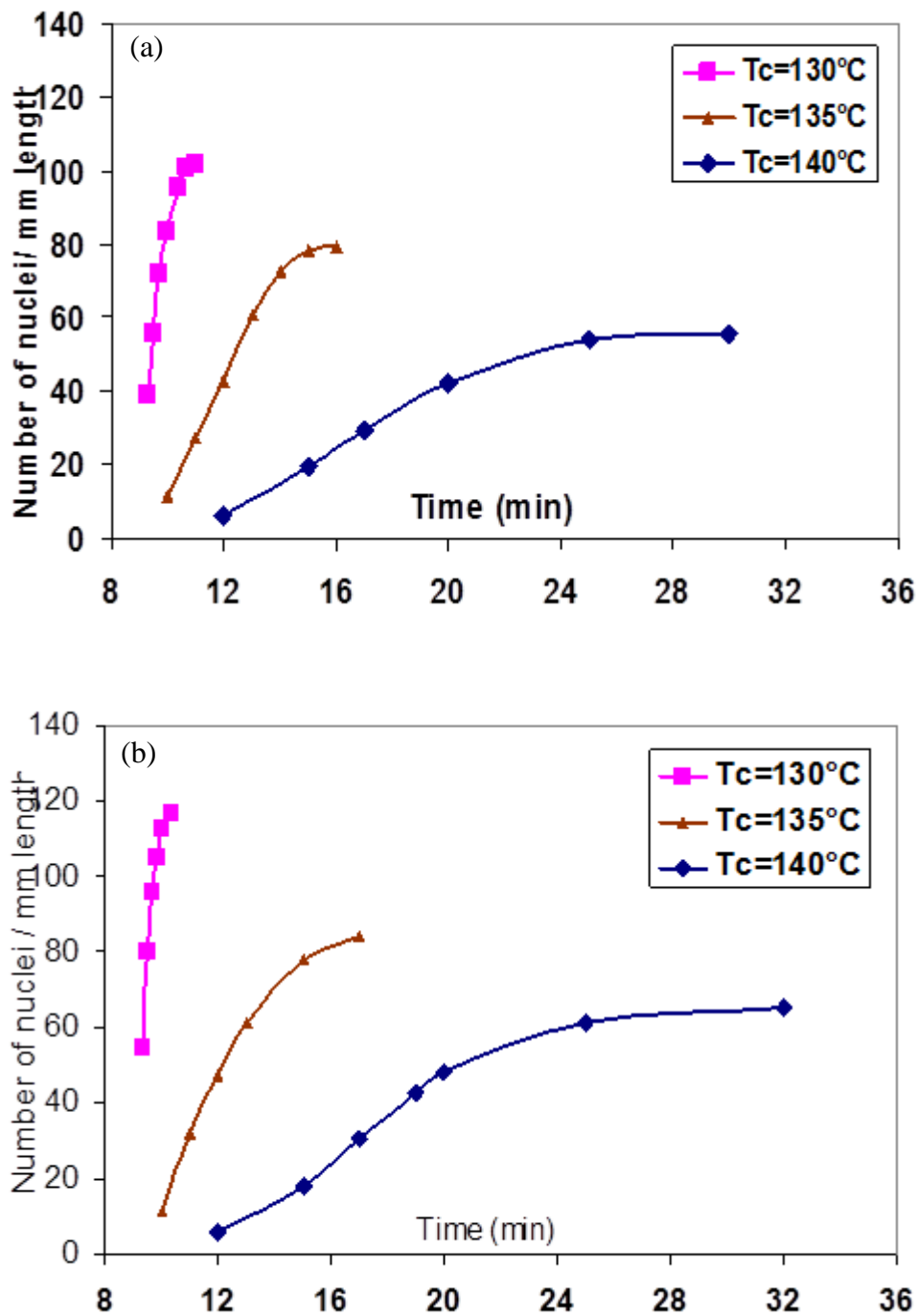


Figure V.7. Nucleation density on NDF (a) and on DF fibers (b) as a function of time at different crystallization temperatures

The influence of the incorporation of different fibers (PTFE, carbon, Kevlar and PET) in iPP-based monofilament composites on the transcrystallization process has been studied by Wang and Liu (1999). These authors have observed that for a given fiber, the surface roughness state plays a leading role in TCL development. It was

shown in an earlier study (Bouzouita et al., 2010) performed on the same fibers that a rough surface morphology and surface defects are produced after heat and above all after fibroline treatment. Thus, the enhancement of the nucleation ability of Fibroline treated fibers compared with ND and D ones may be associated to the fiber surface morphology.

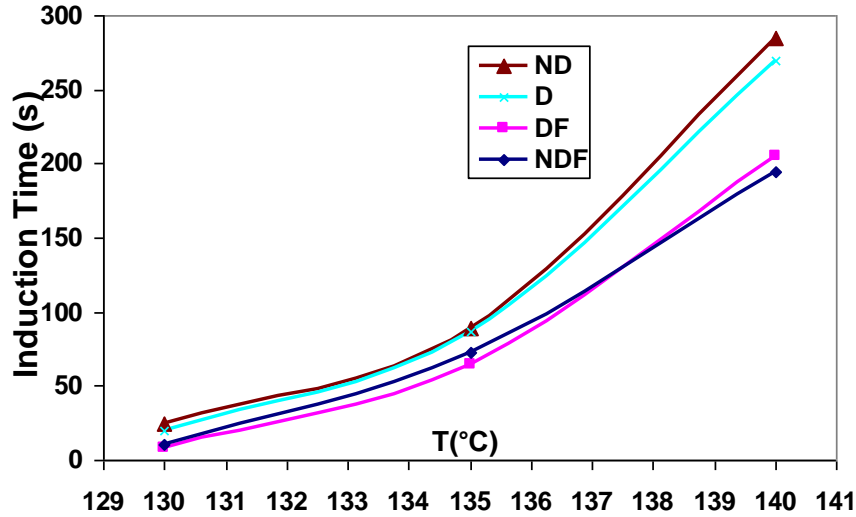


Figure V.8. Plot of induction times vs crystallization temperatures for studied hemp/PP systems

The nucleation and growth of crystals in the bulk and on a foreign surface can be analyzed using classical modeling. According to the nucleation theory the rate of heterogeneous nucleation can be calculated as (Wunderlich, 1976):

$$\log I = \log I_0 - \frac{U^*}{2.303R(T_c - T_\infty)} - \frac{16\sigma\sigma_e\Delta\sigma T_m^0}{2.303kT_c(\Delta T\Delta h_f f)^2} \quad (\text{Eq. V.5})$$

where I_0 is a constant nucleation rate, U^* is the activation energy related to molecule motion across the liquid/solid boundary, R is the gas constant, k the Boltzmann constant, T_c is the crystallization temperature, T_∞ is the theoretical temperature below which crystallization ceases, T_m^0 is the equilibrium melting temperature of the polymer, $\Delta T = T_m^0 - T_c$ is the degree of supercooling, Δh_f is the

heat fusion per unit volume of the polymer with 100 % crystallinity, $f = 2T_c / (T_c + T_m^0)$ is a correction factor, σ and σ_e are the lateral and fold surface energies respectively, which measure the energy necessary to create a new surface, and $\Delta\sigma$ is the interfacial free energy difference taking account of the energy change caused by the creation of a new surface on the top of foreign substrates. This parameter can be expressed as $\Delta\sigma = \sigma + \sigma_{cs} - \sigma_{ms}$ where σ_{ms} is the interfacial free energy between the foreign surface and the polymer melt and σ_{cs} is the interfacial free energy between the foreign surface and the polymer crystal (Ishida and Bussi, 1991). $\Delta\sigma$ describes the nucleation ability of fibers as it measures the amount of energy necessary to create a new foreign surface-crystallite interface (Assouline et al., 2000). For our calculations, thermal and energy characteristics of polypropylene U^* , T_∞ , T_m^0 and Δh_f were taken from the literature (Clark and Hoffman, 1984; Cheng et al., 1990) to be 6.28 kJ mol⁻¹, 232 K, 458 K and 196 Jcm⁻³ respectively.

Tab. V.2. Comparison of $\sigma\sigma_e\Delta\sigma$ and $\Delta\sigma$ values determined from transcrystallinity study for PP on different fibers

	$\sigma\sigma_e\Delta\sigma((10^{-7} \text{ J})^3 \text{ cm}^{-6})$	$\Delta\sigma(10^{-7} \text{ J cm}^{-2})$
Hemp (ND)/iPP	1120	1.53
Hemp (D)/iPP	1175.6	1.61
Hemp (NDF)/iPP	1300.6	1.78
Hemp (DF)/iPP	1376.8	1.88
Carbon/iPP [3]	835	1.14
Kevlar49/iPP [3]	2450	3.35
PTFE/iPP [3]	549	0.75

A linear regression analysis of $\log(1/I) + U^* / 2.303R(T_c - T_\infty)$ as a function of $1/T_c(\Delta T)^2$ (Equation V.4) allows the quantity $\sigma\sigma_e\Delta\sigma$ to be determined from the slope of the straight line (Figure V.9 and Figure V.10 for the NDF/PP and DF/PP, respectively). In order to find out the interfacial free surface energy, the surface energy parameter $\sigma\sigma_e$ was obtained by applying the nucleation theory in the case of homogeneous nucleation (Hermida and Mega, 2007). This quantity was 645 J² 10⁻¹⁴ cm⁻⁴, which is

similar to values presented in other studies in the case of polypropylene (Wang and Liu, 1999; Hermida and Mega, 2007). Tab. V.2 compares the energy difference $\Delta\sigma$ for the nucleation of iPP on studied systems and results from the literature for different iPP/fiber systems. $\Delta\sigma$ for hemp fibers is in the $1.5 - 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ J cm}^{-2}$ range for the different treatments. These fall within the same range as those from the literature with iPP reinforced with synthetic fibers C, K, and PTFE (Wang and Liu, 1999; Wang and Hwanc, 1996a; wang and Hwanc, 1996b; Assouline et al., 2000). The energy difference is slightly lower for non-treated fibers than for treated ones which would mean that crystallization is more likely to occur on these fibers than on Fibroline treated fibers. Indeed, it is generally assumed that the nucleation ability of fibers is better as $\Delta\sigma$ is lower. This result contradicts previous observations (Figure V.5) that point out that the nucleation ability of hemp fibers after Fibroline treatment was better. Similar observations were made by Wang and Liu (1999) in the case of Kevlar/iPP and carbon/iPP systems. They suggested that a low energy difference $\Delta\sigma$ is not a sufficient condition to determine the nucleating ability of fibers. Kinetic factors like induction time and nucleation rate should be taken into account to predict the nucleation ability of fibers.

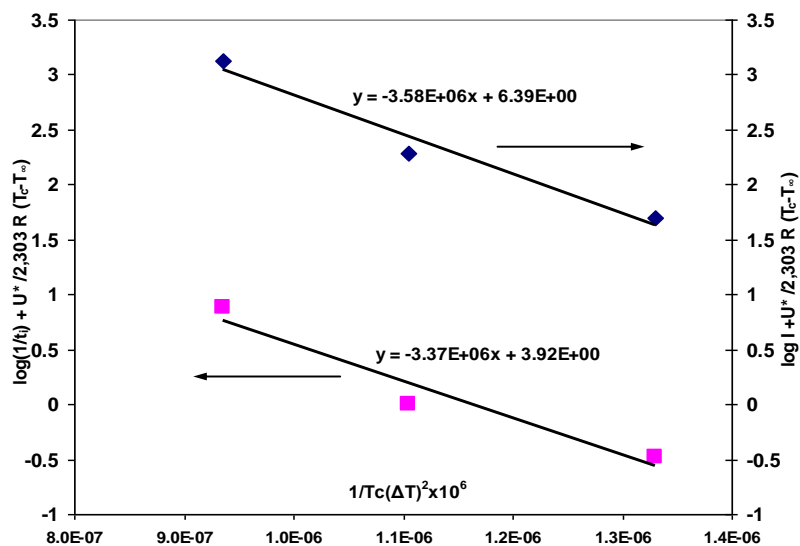


Figure V.9. Comparison of the induction time and the nucleation rate methods of the PP melt in TCL with NDF fibers (The induction time is determined from the intercept of nucleation density curves)

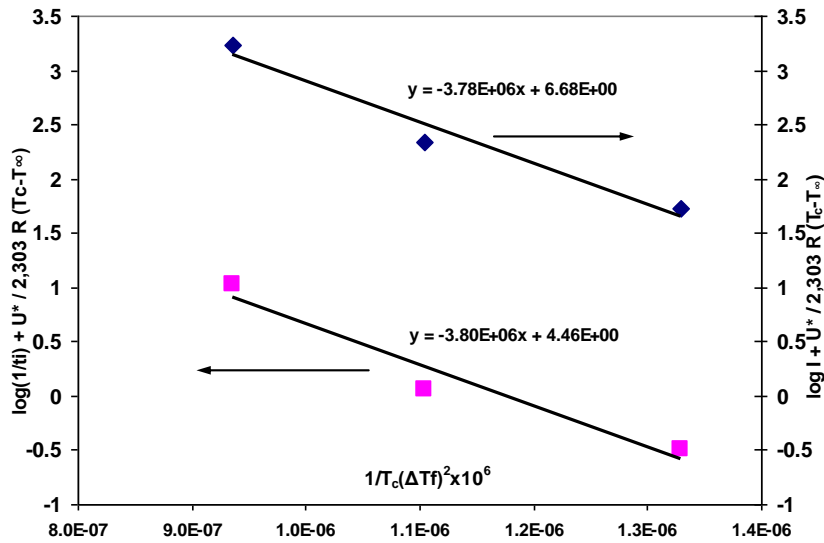


Figure V.10. Comparison of the induction time and the nucleation rate methods of PP melt in TCL with NDF fibers (The induction time is determined from the intercept of nucleation density curves)

In order to determine $\Delta\sigma$, some authors (Wang and Liu. 1999, Wang and Hwanc, 1996a; wang and Hwanc, 1996b; Assouline et al., 2000) also used Ishida et al's assumption, in which the number of nuclei per length at a given crystallization temperature T_c is a constant:

$$I(T_c) \times t_i(T_c) = k \quad \text{(Eq. V.6)}$$

From equations V.5 and V.6 one can plot $\log(1/t_i) + U^*/2.303R(T_c - T_\infty)$ versus $1/T_c(\Delta T)^2$ and obtain the same slope as that using the nucleation rate, if Ishida's hypothesis is fulfilled. Figure V.9 and Figure V.10 showed that the slopes calculated from nucleation rate and induction time results are similar for both the NDF/PP and DF/PP materials, and therefore the applicability of the relationship (6). Similar results were also found for the ND/PP and D/PP systems. This result suggests that there is only one type on nucleation type for the tested fibers (Wang and Liu, 1999). This result was unexpected at first because the surface morphology difference between the studied fibers as mentioned above (Bouzouita et al., 2010). However, the critical nucleus size is about several nanometers which is very low in comparison with the fiber defect dimension (several micrometers).

III.3. Differential scanning calorimetry

The crystallinity rates of the four studied composites and the neat matrix were determined using DSC. Figure V.11 shows the melting curves for the different materials. The fiber weight content in composites was considered as constant (40%).

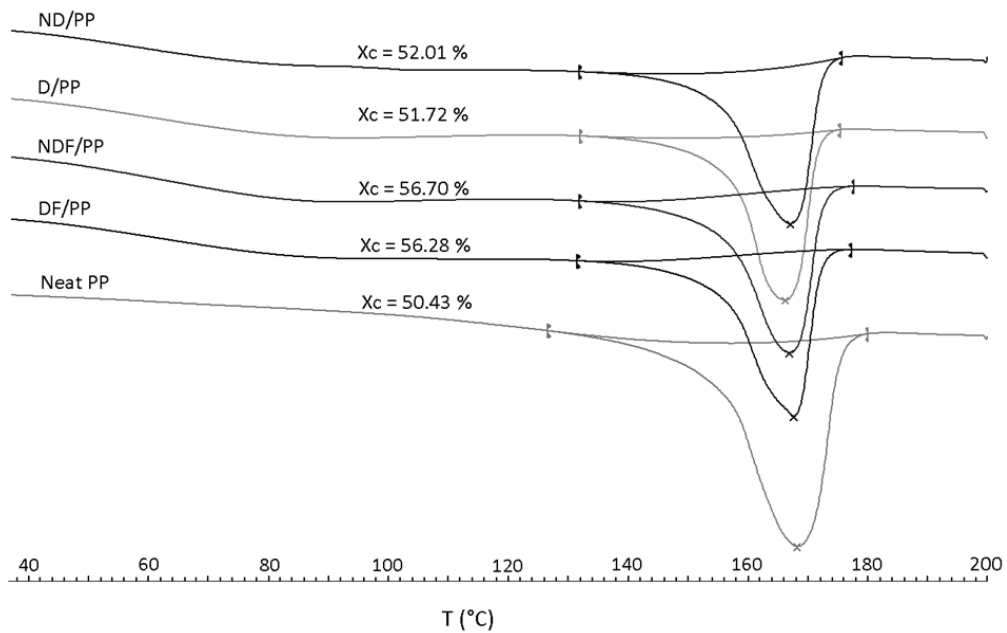


Figure V.11. DSC thermograms of the neat matrix and hemp/PP composites, heating rate=10°C/min

Tab. V.3 summarizes the average values of crystallinity rate X_c on at least five samples for each studied material. Compared to the neat matrix, the ND/PP and D/PP composites have similar degrees of crystallinity. For the two composites reinforced with Fibroline treated fibers, the degree of crystallinity has increased by about 11% compared to that of the neat matrix. In these two cases, the presence of fibers offered the melt more opportunity to crystallize, probably at the fiber/matrix interface. These observations are consistent with the in-situ crystallization study of the monofilament model composites. Indeed, the presence of a homogeneous transcrystalline zone was observed only in the case of composites containing Fibroline treated hemp fibers (NDF and DF).

Tab. V.3. Crystallinity values from DSC analysis of the neat matrix and hemp/PP composites

	PP	ND/PP	D/PP	NDF/PP	DF/PP
$X_c(\%)$	51.7 ± 1.4	51.5 ± 3.7	52.5 ± 2.4	58.2 ± 4.8	57.6 ± 3

III.4. Microbond test

Fiber/matrix interfaces were characterized by the microbond test. All samples showed similar behavior during fiber pull-out. A typical load-displacement curve is given in Figure V.12. This curve presents four typical zones: The first zone [OO'] corresponds to an elastic linear behavior linked to fiber extension where the fiber/matrix interface remains intact. At point O', the fiber/matrix debonding initiates and a non-linear behavior is observed [O'A]. At point A, corresponding to the maximum shear force, F_{max} , total debonding occurs followed by a sudden drop of the force to point B (force required to extract the debonded fiber from the matrix) [AB]. The last part [BC] is associated to the frictional sliding at the debonded fiber/matrix.

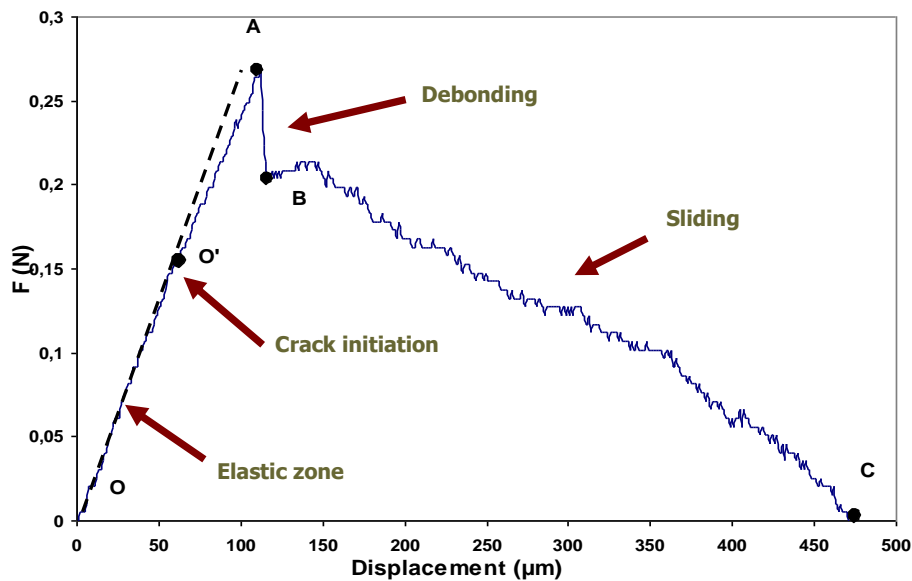


Figure V.12. Typical plot of pull-out force versus displacement

Tab. V.4 summarizes the apparent interfacial shear strengths (IFSS) evaluated from relation (2) for as-received and treated hemp fibers. Mono-filament composites made with dried fibers (D) and Fibroline-treated fibers (NDF) exhibited higher interfacial properties compared to those made with raw fibers (ND) (9 % and 42%

greater, respectively). Besides, the interfacial shear strength is considerably lower in the case of DF/PP systems (about 12 % lower than for ND/PP). These results are in agreement with fragmentation tests performed on monofilament composites with the same constituents (Bouzouita et al., 2010).

Tab. V.4. Hemp/polypropylene interfacial shear strength properties from microbond test

Fiber surface state	IFSS (Mpa)	Weibull's Module (α)
ND	9.0	7.35
D	9.8	5.21
NDF	12.8	4.22
DF	7.9	5.38

The interfacial shear strength is associated mainly to chemical or physical adhesion and mechanical interlocking (Kim and Mal, 1998). The experimental results showed that surface treatments increased the O/C ratio on the surface and thus the incompatibility between non polar PP resin and polar fiber. Therefore, chemical or physical bonding is considered to be rather unlikely. Figure V.13 shows a SEM micrograph of a microdrop after debonding observed on the NDF fiber/PP system. The interface surface fracture after the fiber was pulled out of the matrix is, indeed, characteristic of an adhesive failure and was observed in all studied cases. In fact, Tu et al. (1994) has shown that the modification of the cellulose surface to one of hydrophobic nature did not improve adhesion to polypropylene.

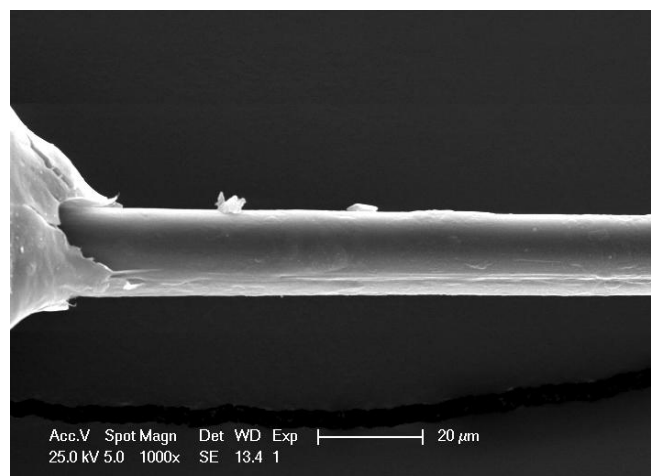


Figure V.13. SEM micrograph of a microdrop after 150 μm displacement on ND fiber

The enhanced adhesion between fiber and matrix in the cases of treated fibers compared with the untreated one is probably partly due to better wetting associated to the removal of waxes covering the external surface of the fiber cell wall, leading to a slightly better transfer of stress from matrix to fiber. However, the major reason for the increase in IFSS values may be explained by surface morphology. As mentioned before, the treatments led to the random generation of surface cracks, more pronounced with Fibroline treatment (Bouzouita et al., 2010). Thus the mechanical interaction associated to surface irregularity may be taken to be the main reason for the improvement of the IFSS (Liu and Dai, 2007). This phenomenon increased due to residual compressive stress in the fiber in the radial direction associated to the shrinkage of the matrix around the fibers during cooling. This shrinkage is about ten times higher for semi-crystalline thermoplastic polymers like polypropylene than for amorphous TP (Parlevliet et al., 2006). The great improvement of the IFSS observed on NDF composites compared to the dry fiber (D) composites can be attributed to the presence of a transcrystalline layer (Zafeiropoulos et al., 2001) that causes additional radial residual stresses and therefore better stress transfer efficiency (Parlevliet et al., 2006). Moreover, Fibroline treatment may have an effect on the PP matrix. Indeed it is known that electrical discharge methods such as Corona (Dong et al., 1992) introduce chain scissions of polyolefin (PE). As the PP used for manufacturing PP/Hemp microcomposite was previously Fibroline-treated, it may possible that the viscosity of the PP melt was slightly reduced due to oxidation processes, leading to a better flowing of the PP melt onto the micro-roughness of the fiber. However, a decrease in load transfer was observed in the case of DF fibers compared to raw fibers in spite of the existence of a TC layer and PP treatment. This result suggests that the fiber treatment leads to great fiber degradation and the formation of a weak and loose surface layer and therefore to a decrease of the IFSS. The same results were again observed by other authors on natural fiber treated by air plasma (Yuan et al., 2004; Baltazar-y-Jimenez et al., 2008). This decrease may also be due to the high level of surface roughness. The PP melt flow cannot fill the micro-roughness of the fiber surface after the double treatment, leading to the formation of the voids trapped at the interface that can act as

micro-crack initiation when the stress is transferred from the matrix to the fiber surface.

III.5. Three-point bending test

It has been shown that the composites are quasi-isotropic. Figure V.14 shows typical three-point bending curves of the neat matrix and the hemp/PP composites. The linear part corresponds to the elastic behavior. The deviation from linearity coincides with the occurrence of the plastic deformation and initial damage. Then the damage increases to macroscopic failure on the tensile side. Tab. V.5 provides the mean flexural properties determined on at least ten samples.

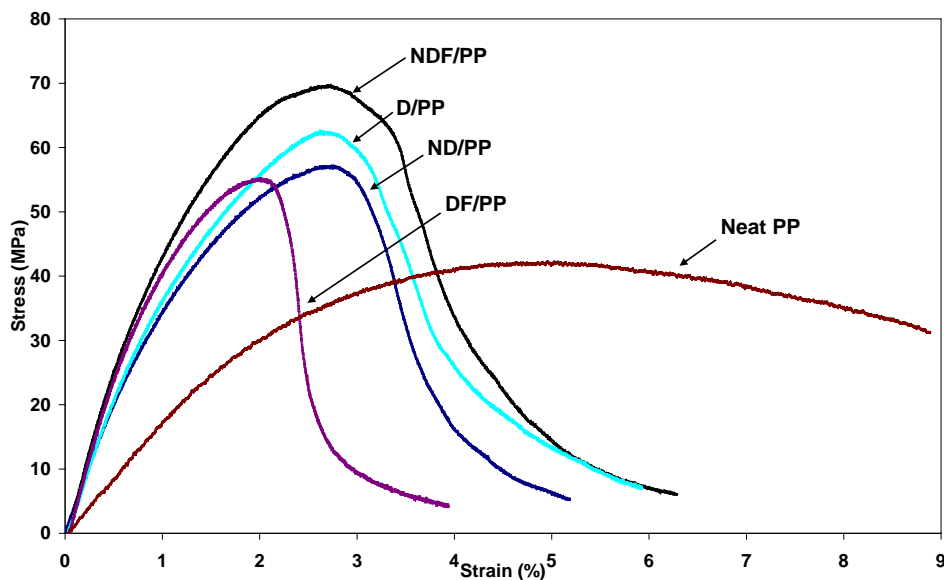


Figure V.14. Stress vs strain curves for three-point bending tests; typical curve for the neat matrix and hemp/PP composites

The apparent flexural moduli of the composites were about three times higher than that of the neat matrix. This result is in agreement with the so-called rule of mixtures for a randomly oriented fiber reinforced composite. For such a composite, the rule of mixture can be established using the analysis of a quasi-isotropic laminate made from an infinite number of unidirectional laminae in different direction (Piggott, 1980). Considering that certain terms are negligible and that in the case of flexible fibers like hemp fibers for which bending is likely to occur, the fibers may be randomly

distributed in three dimensions (Garkhail et al., 2000). This analysis leads to the following relationship (Fornes and Paul, 2003):

$$E = 0.184 \cdot E_L + 0.816 \cdot E_T \quad \text{(Eq. V.7)}$$

Where, E_L and E_T are respectively the longitudinal and transverse modulus of an aligned short-fiber composite made of the same constituents with the same volume fraction and the same fiber aspect ratio as the random fiber composite. In the case of the studied materials, the critical fiber length L_c , which is the minimum fiber length required for the stress to induce fiber breakage is found to be small ($\approx 1\text{mm}$) (Bouzouita et al., 2010) compared with the mat average fiber length (25 mm). Therefore the moduli E_L and E_T can be assimilated at a first approximation to those of the unidirectional laminae. The tensile characteristics (modulus and strength and strain at break) of the fibers with the different treatments determined in a previous study are summarized in Tab. IV.2.

Tab. V.5. A summary of three-point bending properties of the neat matrix and hemp/PP studied composites

	Young's Modulus (GPa)	Stress limit (MPa)	Elongation at Break (%)	Predicted moduli (MPa)
PP (neat)	1.77 ± 0.14	49.05 ± 4.19	4.85 ± 1.03	1.77
Raw (ND/PP)	4.62 ± 0.41	60.98 ± 3.76	2.47 ± 0.29	5.12
NDF/PP	5.40 ± 0.32	68.70 ± 2.96	2.46 ± 0.25	4.84
DF/PP	4.96 ± 0.56	58.40 ± 4.67	2.26 ± 0.21	4.76
D/PP	4.71 ± 0.76	63.84 ± 4.43	2.57 ± 0.25	5.00

According to the law of mixtures (Equation V.7) and the equal strain and equal stress predictions (Hull and Clyne, 1996) for E_L and E_T , respectively and using the data given in Tab. V.5, the predicted Young's moduli are found to be around 5 GPa, which are in the range of the experimental values but the estimated modulus ranking is not in agreement with the test results. As all the treatment deteriorate the mechanical properties of the fibers especially after double treatment, the estimated moduli are therefore smaller for all treated composites and particularly for DF/PP composite, while the improvement in the apparent experimental modulus was especially significant in the

case of both treated Fibroline composites and the modulus of the composite made with dried fibers (D) is slightly higher than that of the ND/PP system.

Different assumptions can be made. The fiber-matrix/adhesion is not taken into account in the modelling for which a perfect interface is considered. The effect of fiber-matrix adhesion on tensile modulus of such random composites has already been experimentally shown in different studies (Di Liello et al., 1991; Gassan and Bledzki, 1999). The slightly higher increase of modulus for composites with dried fibers compared to as-received fiber/PP is probably linked to better fiber-matrix-adhesion, as shown with IFSS measurements. In fact the major difference is observed between the treated and untreated Fibroline samples. It has been shown that a transcrystalline phase is observed for composite made with the Fibroline method as in the case of isothermal monofilament composites. For example, Figure V.15 shows a SEM micrograph of the polished surface of composite NDF subjected to electron injection at 20 kV for a few seconds. Because amorphous parts are sensitive to creep, the transcrystalline structure is revealed at the fiber surface. It is likely that the presence of the transcrystalline phase partly explains the difference in modulus. Indeed, TCL phase has a higher modulus than that of the bulk (Ishida and Bussi, 1991) due to higher crystal rate. Moreover, the Fibroline technique allows a better dispersion distribution of the matrix. It is assumed that the application of the electric field and the acceleration of powder polymer particles allow powder to be distributed in the substrate volume and have the capacity to open fiber bundles (technical fibers) that were unaffected by the retting process. This phenomenon leads to an increase of the specific surface and to a better distribution of stresses in the composite material. Finally, the difference between the modulus of composites made with only Fibroline-treated fibers and the dried and Fibroline treated hemp fibers is due to the severe reduction of the fiber modulus in this last case (Tab. IV.2).

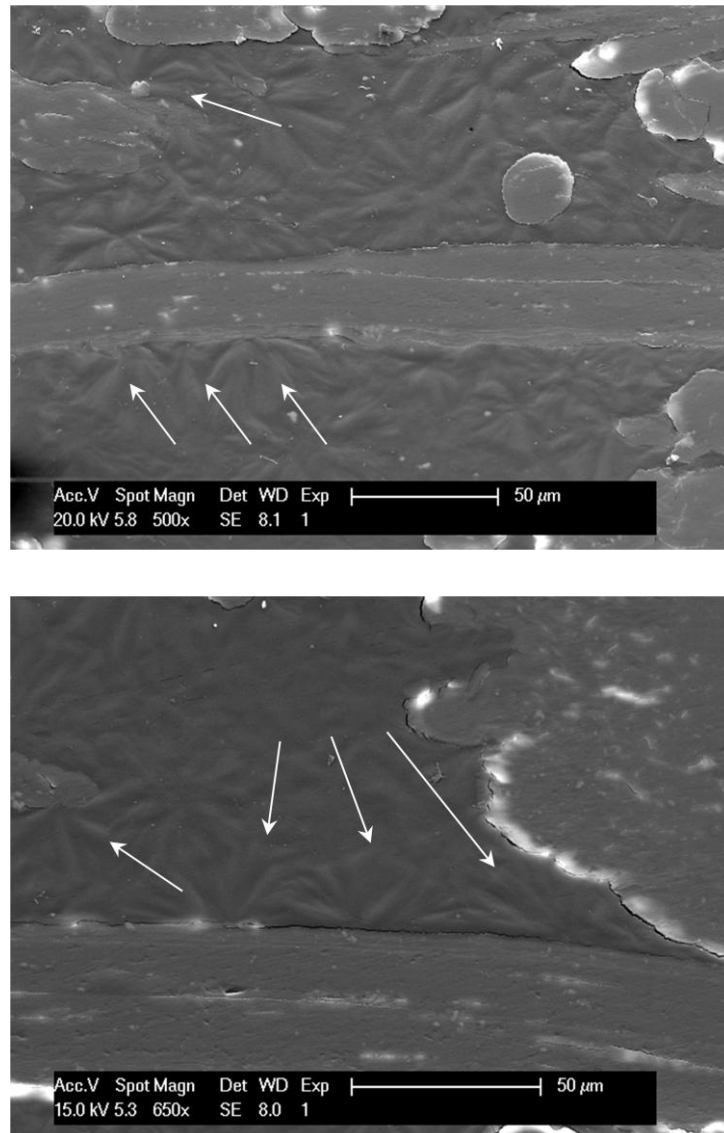


Figure V.15. SEM images of transcrystalline zone of polypropylene surrounding hemp fibers in the case of Fibroline processed composites. The arrows point on transcrystallization zones.

Like the flexural moduli, the stress limits were increased by the reinforcement of polypropylene with hemp fibers. The increase is about 20 % for the composites made with double-treated fibers (DF/PP), 25 % for as-received fiber (ND/PP) reinforced polymer, 30 % for the D/PP composite and about 40% for NDF/PP composites. The stress results are consistent with IFSS measurements. Indeed, it is known that the interfacial shear strength between the fiber and the matrix plays a major role in composites' flexural stress at break and the fibers are mainly effective when they are oriented along the loading direction and not in transverse directions. The damage

appears gradually in the central zone of the tensile side of the sample and can be divided into three stages: first the initial damage, which is rather localized on isolated sites (Figure V.16.a), then a superficial crack in the central zone due to local damage percolation and finally, the damage propagates through the depth of the sample (Figure V.16.b).

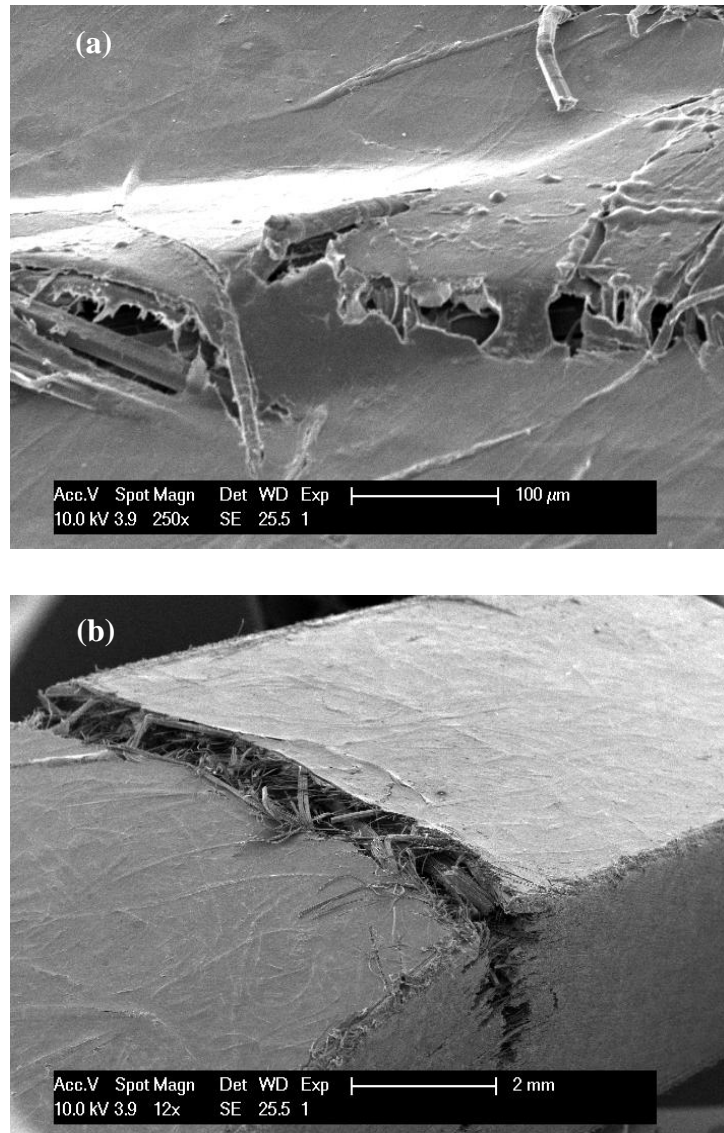
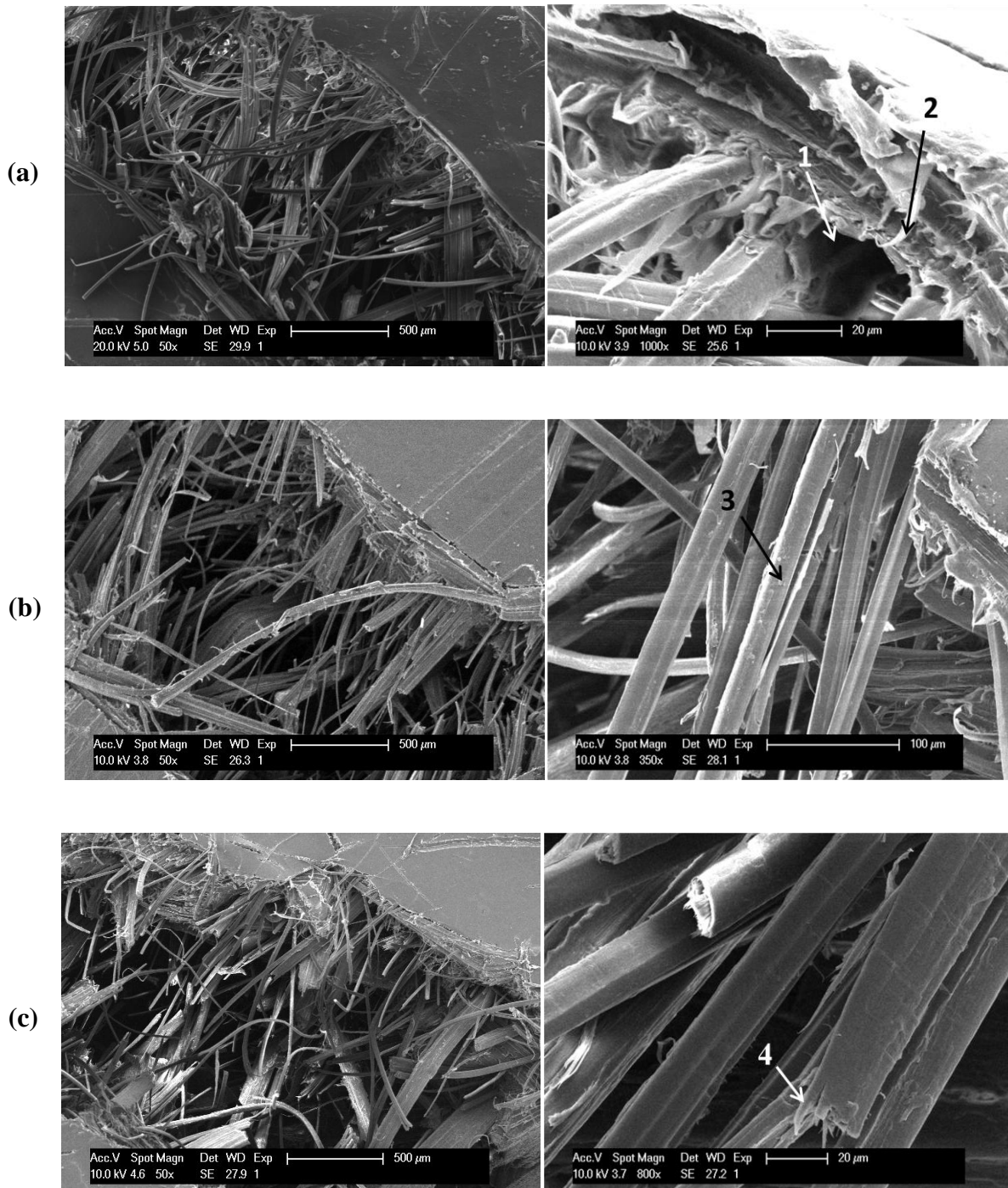


Figure V.16. Three-point bending failure features (material ND/PP) (a) initial damages; (b) general aspect of the fracture surface

Figure V.17 shows typical failure features observed on hemp/PP composites on the tensile side in the damaged region using scanning electron microscopy (SEM). In all the cases, the micrographs exhibit both longitudinal type and transverse type failure features which can occur in the case of long discontinuous fiber-reinforced composites:

fiber breakages as the fiber length is greater than the critical length, fiber pull-out, fiber/matrix debondings, and ductile matrix failure with stretched dimples resulting from crazing processes during slow crack opening on the tensile side of the bend samples. However, the general appearance of the fracture surface is different depending on whether the materials are Fibroline manufactured or not.



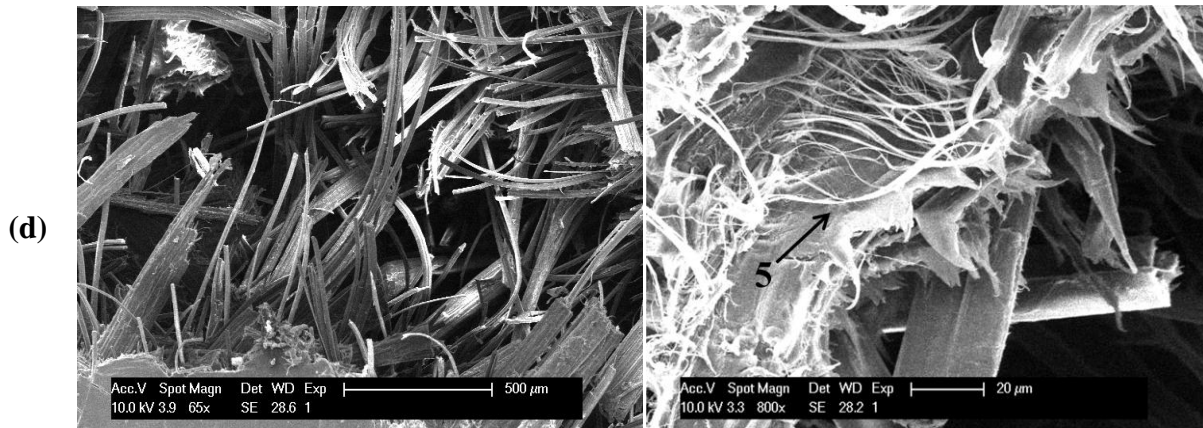


Figure V.17. Typical fracture surface micrographs after three point bending test of hemp/PP composites

(1: hole after fiber pull-out, 2 matrix tearing, 3 debris, 4 fiber breakage, 5 fibrils)

(a): ND/PP, (b): D/PP, (c): NDF/PP, (d): DF/PP

For both ND/PP (Figure V.17.a) and D/PP (Figure V.17.b) composites, failure is widely controlled by interface debonding. The fracture surfaces reveal considerable elementary and technical (set of pectin or lignin-bonded fibers) fiber pull-out. The fibers are almost clean with only slight matrix debris at the fiber surface, thus indicating that the stress transfer is well governed by mechanical interlocking and friction in the case of hemp fiber/hydrophobe PP composites. In addition to pull-out, the failure surfaces display fiber failures and some holes after the fibers were pulled out of the matrix.

The failure features of the NDF/PP composite (Figure V.17.c) and DF/PP composite (Figure V.17.d) show very different appearances to the previous ones. The fiber pull-out lengths are smaller than those observed on non-manufactured Fibroline composites. The difference in fiber pull-out length is associated to variations in either interfacial adhesion or fiber stress at break (Fernberg and Berglund, 2001). As it has been shown that a transcrystalline phase is observed for composites made with Fibroline method (Figure V.15), the difference in stress at break values and the failure feature aspect between the NDF /PP system and the composites made with non Fibroline treated fibers is mainly linked to stronger interfacial bonding associated to the presence of a transcrystalline phase as previously discussed in the case of IFSS analysis. Fiber characteristics data reported in Tab. IV.2 and IFSS results (Tab. V.4)

suggest that a possible reason for the failure feature (small extent of pull-out) and low stress at break for the DF/PP composite is due to high degradation of the fiber associated to the treatment. This assumption is supported by the observation of the presence of a higher amount of fibrillation from the inner cell layers, in the case of composite DF/PP material.

IV. Conclusions

This study analyzed the effect of the processing method and fiber substrate pre-drying on the interface and the global behavior of Hemp/polypropylene composites. The matrix in powder form was impregnated using two techniques. The first one is based on mechanical vibration. The second one is Fibroline, a new dry processing method based on the application of a high voltage electric field. This method associates two effects, the impregnation of powder in the substrate's volume and a physical treatment. The following conclusions can be derived from this work:

- XPS analysis of the fiber surfaces in raw state and after pre-drying and/or Fibroline processing showed mainly oxidation and total or partial elimination of waxy substances from fiber surface, as the O/C ratio and the oxygen content were increased by thermal treatment (drying) and Fibroline processing. The highest values were observed in the case of double treated hemp fibers.
- The crystallization study performed on monofilament samples revealed the appearance of homogeneous transcrystalline layers on Fibroline treated fibers. This was attributed to the modification of fiber surface morphology and chemistry.
- The interfacial shear strength of hemp/PP model composites was evaluated using the microbond test. This technique showed that the degree of load transfer was increased after a single pre-drying (D case) and especially after processing with the Fibroline technique (NDF case). However, DF/PP model composites exhibited lower interfacial properties. This was attributed to high fiber degradation.

- Differential scanning calorimetric analysis of composite samples revealed higher crystallinity levels in the two cases processed by the Fibroline technique. This can be explained by the presence of the transcrystalline layer previously revealed by the crystallization study. The TCL layer is known to have higher crystallinity levels than bulk crystals.
- The global mechanical behavior of hemp/PP composites were investigated using the three-point bending test. The processed Fibroline composites without previous pre-drying (NDF/PP) exhibited the highest flexural modulus and stress limit, 5.4 GPa and 68.7 MPa, respectively. The improvement of interfaces as observed by microbond tests was synonymous of improvement of the global mechanical behavior. The pre-dried and processed Fibroline composites exhibited the lowest stress limits, probably due to fiber degradation. However, these composites showed a higher flexural modulus than the as-received case (ND/PP), which is consistent with previous observations as a TCL was observed on the DF fibers. Fracture surfaces were observed by SEM and revealed several differences between the studied composites. Long fiber pull-out was observed in the case of ND/PP and D/PP fibers due to poor interfacial bonding. However, in the case of NDF/PP and DF/PP processed with the Fibroline technique, short fibers were pulled out, due to improved interfacial adhesion in the case NDF/PP and to high fiber degradation in the DF/PP case.

Chapitre VI: Effect of fiber surface treatments on the hygrothermal behavior of hemp reinforced polypropylene composites

Ce chapitre est dédié à l'étude de la durabilité des composites chanvre/polypropylène par vieillissement dans différentes conditions hygrothermiques. Dans un premier lieu, les courbes des cinétiques d'absorption d'eau et d'humidité sont enregistrées et comparées aux courbes prévues par le modèle de Fick. Les vieillissements de la matrice et des composites étudiés sont effectués par immersion dans de l'eau distillée et par exposition à une humidité relative de 80%, dans trois températures pour chaque environnement. Ensuite, les propriétés mécaniques et thermodynamiques des composites sont évaluées dans l'état brut de réception et après vieillissement pendant trois mois. D'une part, le test de flexion trois points a été utilisé avec suivi d'endommagement par Emissions Acoustiques. Et d'autre part, des essais de DMA ont permis d'évaluer les propriétés viscoélastiques des différents composites étudiés.

**Effect of fiber surface treatments on the hygrothermal behavior of hemp reinforced
Polypropylene Composites**

S. Bouzouita^{1,2}, M. Salvia¹, H. Ben Daly², A. Dogui²

¹Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes, Ecole centrale de Lyon, Ecully

²Laboratoire de Génie Mécanique, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, Tunisie

Abstract

Hemp/polypropylene composites were studied focusing on the effect of the processing and the substrate preparation methods, in particular a new dry pre-impregnation technique (Fibroline) and a thermal treatment (drying). The aging behavior of the matrix and the composites was examined by monitoring weight gain kinetics during the immersion in distilled water and the exposure to a humid atmosphere (80% relative humidity) in 23-90°C temperature range. Flexural properties were evaluated before and after aging. The viscoelastic behavior of studied materials was also investigated using dynamic mechanical analysis (DMA). Results showed that the incorporation of hemp fibers increased the water gain compared to the neat matrix. In humid atmosphere weight gains were lower than by immersion in distilled water condition for the same exposure temperatures. Hygroscopic behavior could be considered as Fickian over the duration of the exposure at 23°C. However, for high temperatures only the initial aging times fit with the Fick's curves. The second part corresponds to the initiation of material degradation. The Fibroline processed composites without pre-drying showed the best hygroscopic and mechanical properties. Good correlation between flexural and hygrothermal properties was demonstrated. Mechanical properties decreased mainly after aging at high temperatures, especially for immersed samples in distilled water. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) showed that ageing modifies the visco-elastic behavior of materials over the whole range of studied temperatures and was dependent on ageing condition.

I. Introduction

In recent years high interests of scientific and industrial worlds were concentrated on natural fibers composites (NFC). Natural fibers as hemp, flax and sisal have become suitable alternatives to glass fibers and have the potential to be used as environmentally friendly materials. Compared to the traditional synthetic fibers, NF present several advantages as lightness, strength, recyclability and they are relatively cheap and abundant (Mohanty et al., 2005).

Unlike traditional synthetic fibers (carbon, glass, Kevlar,...etc.), the behavior of NF depends strongly on temperature and humidity (Davies and Bruce, 1998). Exposure to certain levels of temperature can lead to a loss of integrity and in particular to thermal and oxidative degradation of fibers (Gassan and Bledzki, 2001; Xuea et al., 2009). Thus, the use conditions and manufacturing technique of NFC must take account of the sensitivity of natural fibers to temperature. This can be a limiting characteristic when these fibers are used as reinforcement in composite material. Also, their high hygroscopic nature must be taken into account. Indeed, water and humidity can act as a plasticizer and a degradation agent.

In the case of composite materials, the existence of more than one constituent leads to more complexity in the analysis of aging kinetics and involved phenomena. The interface plays usually a leading role and it is generally difficult to control and optimize. The difference in diffusion coefficients of the materials constituting the composite material are also at the origin of such problems. For inorganic fiber reinforced composites, diffusion mechanisms are generally divided to three processes (Espert et al., 2004). First, water molecules can diffuse between matrix chains. Secondly, water can be transported at the interfaces as perfect adhesion is not possible to obtain. Finally, water can penetrate in the matrix voids and cracks formed during processing or use. The analysis of the literature on aging of composites reinforced with natural fibers shows that the incorporation of natural fibers makes the composite much more exposed to external agents (Cui et al., 2008; Retegi et al., 2006; Beg and Pickering, 2008b; Ray et al., 2001). The hydrophilic nature of natural fibers is in the origin of such

vulnerability. The constituents of these fibers as hemicelluloses and the amorphous cellulose are the most water sensitive (Rowell, 1997). The fiber/matrix interface can offer preferred areas to moisture diffusion in the case of low fiber/matrix linking. In fact, compatibility between lignocellulosic fibers and thermoplastic resins is an important factor that widely affects composite material properties. When a thermoplastic as polypropylene is used as a matrix, the interfacial bonding between the lignocellulosic reinforcement and the polymer is relatively poor. However, it is possible to improve the adhesion and the mechanical properties of a composite material using fiber treatments as alkalization, corona or plasma (Lopez-Manchado et al., 2003; Yuan et al., 2004; Gassan and Gutowski, 2000) or by using coupling agents as maleic-anhydride, Silanes, isocyanates or acetic anhydride (Bledzki et al., 1999; Pickering and Ji, 2004; Zafeiropoulos et al., 2002a; Pickering et al., 2003; Gironès et al., 2007).

Several studies investigated the aging phenomena in NFC, in particular with polypropylene as a matrix. Cui et al. (2008) used three methods to modify wood fibers consisting of an alkaline method, a silane method and a combination of the alkaline and silane methods. The results showed that wood fiber treatments had significant improvement in the moisture content, the swelling, and the flexural strength of composites after a long immersion period in hot water (60°C). Najafi et al. (2008) studied the effects of wood bark content on the water absorption. Results showed that the composites with high bark flour content exhibited lower water absorption and lower thickness swelling. Maleic anhydride polypropylene (MAPP) reduced water absorption and thickness swelling in wood/PP composites containing wood flour and low bark flour content but had no influence on the hygroscopic properties of composites made with higher bark contents. Beg and Pickering (2008b) used MAPP as compatibilizing agent in wood/PP composites. They found that the diffusion coefficient increased with increasing ageing temperature. The Composites elaborated without coupling agent showed higher water uptake and diffusion coefficient than those with coupling agent. Moreover, tensile strength and Young's Modulus decreased with moisture content increase. This was attributed to fiber damage and fiber/matrix interface degradation. Whilst, failure strain and impact strain increased due to the

plasticizing effect of water on composites constituents especially on wood fibers. Retegi et al. (2006) studied flax pulps and their composites with maleic anhydride polypropylene (MAPP) matrix by immersion in distilled water in 30°C-100°C temperature range. The diffusion coefficient decreased when MAPP rate increased and reached saturation at 7% MAPP content. Both flexural limit stress and flexural modulus of composites decreased as a result of the combined effect of thermal ageing and moisture absorption.

In earlier studies, the authors (Bouzouita et al., 2010; Chapter IV) studied the effect of Fibroline, a new composite processing technique and the substrate pre-drying on hemp/polypropylene composites. Fibroline is a dry impregnating process based on the use of a high-voltage generator. This technique allows the distribution of powder throughout a porous structure. The effect of Fibroline manufacturing and the fiber pre-drying, on the mechanical properties of hemp fiber and on the interfacial shear strength was investigated. Results have shown that interface efficiency was improved probably owing to both mechanical interlocking, as the roughness increases with the application of treatments, and radial stress enhancement by the presence of an homogeneous transcrystalline layer when the composite is processed using Fibroline method. However, the processed Fibroline composites made with pre-dried fibers showed a degradation of their interfacial properties due to a high level of fiber degradation. In the present work, the effect of the Fibroline manufacturing technique and fiber pre-drying on the hygrothermal behavior of hemp/polypropylene composites was investigated. Humidity and water absorption kinetics were evaluated under different ageing conditions. In order to analyze the consequence of ageing on the mechanical behavior of studied materials, three-point bending tests and dynamic mechanical analysis tests (DMA) were performed on as received and aged samples.

II. Materials and methods

II.1. Materials

The constituent materials of composites used in this investigation are non woven hemp fiber mat (400g/m²) randomly oriented in the plane and isotactic polypropylene (iPP) (Moplen HP500V) in powder form. Two impregnation techniques were employed to distribute polypropylene powder in the substrate volume; on one hand, the Fibroline method which is based on the use the high voltage electric field and on the other hand a vibrating table. For both cases powder was first scattered on the top of the substrates using manual sieve and then impregnated by these techniques. Fibers were used for each case in as received and in dried state. Drying was performed in an oven for four hours at 120°C. Each impregnation technique allowed the processing of two composites (dried (D) and as received (ND) hemp fibers) with 40%wt fiber content. Hemp/polypropylene sheets with 4mm thickness were manufactured by thermo-compression technique in a steel mold at 200°C and 55 bars pressure.

Composites are noted as ND/PP and D/PP for mechanically impregnated fibers, with raw and dried fibers, respectively, and as NDF/PP and DF/PP for Fibroline impregnated fibers, with raw and dried fibers, respectively.

II.2. Hygrothermal ageing and Water Absorption kinetics

Hygrothermal behavior of hemp/PP composites was achieved by immersion in distilled water (PH = 7) and by exposure to 80% relative humidity at three temperatures for each case. The relative humidity was controlled using supersaturated salt solutions (NaCl and KCl). The maximum considered ageing time in this study was equal to 90 days. Hemp/PP samples were cut in 4 mm thick composite sheets and then polished to eliminate surface irregularities. Sample dimensions were about 75 mm long, 10 mm wide and 4 mm thick.

For water absorption measurements, the specimens were withdrawn from the water, wiped dry to remove the surface moisture and then weighed using an electronic

balance accurate to 10^{-5} g to monitor the mass change during the water absorption process. The moisture content $M(t)$ absorbed by each specimen was calculated from its initial weight (w_0) and its weight after absorption (w_t) as follows:

$$M(t) = 100 \cdot \left(\frac{w_t - w_0}{w_0} \right) \quad \text{(Eq. VI.1)}$$

In many cases, the kinetics of water diffusion in a sheet of polymer is found to follow the one-dimensional Fick's second law. The moisture content as a function of time $M(t)$ can be expressed according to the following equation (Jost, 1960):

$$\frac{M(t) - M_i}{M_m - M_i} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2}\right) \quad \text{(Eq. VI.2)}$$

Where M_i is the initial moisture weight in material, M_m is the moisture weight at saturation, D is the diffusion coefficient, t is the aging time and h is the sample thickness.

Shen and Springer (1976) developed a technique for calculating the diffusion coefficient D from experimental moisture uptake data. From the slope of moisture content versus the square root of time plot, D can be evaluated as follows:

$$D = \pi \left(\frac{h}{4M_m} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad \text{(Eq. VI.3)}$$

Where, M_1 and M_2 are the moisture contents at t_1 and t_2 times. These times are chosen at an early stage of the moisture absorption process, where the weight change can still be taken to vary linearly with the square root of time. By considering the coefficients D and M_m , theoretical water gain at different times of the aged specimen can be predicted using equation VI.2.

II.3. Three point bending test

The apparent flexural elastic modulus (E_f), the maximum stress (σ_{\max}) and strain ϵ_{\max} [%] were the main mechanical properties evaluated using the three-point bending

test. Three point bending tests were carried out using an INSTRON-5582 test machine at 2mm/min crosshead speed in a conditioned room ($T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{RH} = 50 \pm 5 \%$). The sample dimensions were about 80 mm long, 10 mm wide and 4 mm thick. The span to depth ratio (L/h) is chosen to be 15, to minimize shear stress.

Acoustic emissions (AE) signals during bending tests were acquired and processed with the AE acquisition and analysing system Mistras 2001 from Physical Acoustics Corporation (PAC). The AE signals were detected by a piezoelectric sensor (nano 30) attached to the sample by a silicon grease and a mechanical specific device on the tensile side. The signals were amplified by a pre and a post-amplifier with a total gain of 70dB. The detection threshold of AE was fixed at 35dB.

II.4. Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

Viscoelastic behavior of materials was studied by dynamic mechanical analysis. Tests were carried out using a viscoanalyser type DN50 from MetraviB-01dB in tension-compression mode. Sample dimensions were about $40 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$. Measurements were performed for three frequencies 0.1, 1 and 10 Hz, at $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ heating rate at -120°C to 140°C temperature range. The amplitudes were $2 \cdot 10^{-5}\text{m}$ and $6 \cdot 10^{-6}\text{m}$ for static and dynamic displacements, respectively. DMA technique allowed the measurement of the storage moduli (E'), loss moduli (E'') as well as their ratio (E''/E'), $\tan\delta$.

III. Results and discussions

III.1. Hygrothermal ageing

III.1.a. Immersion in distilled water

Figure VI.1 shows the weight gain $M(t)$ as a function of the square root of time ($t^{1/2}$) during ageing in distilled water at different immersion temperatures (23°C , 70° and 90°C) for the neat matrix (PP) and for the studied composites reinforced with raw and pre-dried hemp fibers, impregnated with vibration and Fibroline techniques. Three

specimens were studied for each case and the presented water uptakes correspond to average values.

The neat PP matrix is almost inert to moisture. Indeed it showed very little moisture uptake after aging in water after three months whatever the temperature (0.1% at 23°C and 0.22% at 90°C) while moisture absorption levels for composites are in the range 6-12 %, depending on materials and temperatures.

All composite curves showed similar profiles and one can distinguish the presence of three zones. The first one is linear corresponding to a rapid increase of moisture content. The second region corresponds to a plateau at which the aged material reaches saturation. For the highest temperatures, (70°C and 90°C), this region is partly overlapped by the third zone. In this last region a large decrease in moisture uptake is observed.

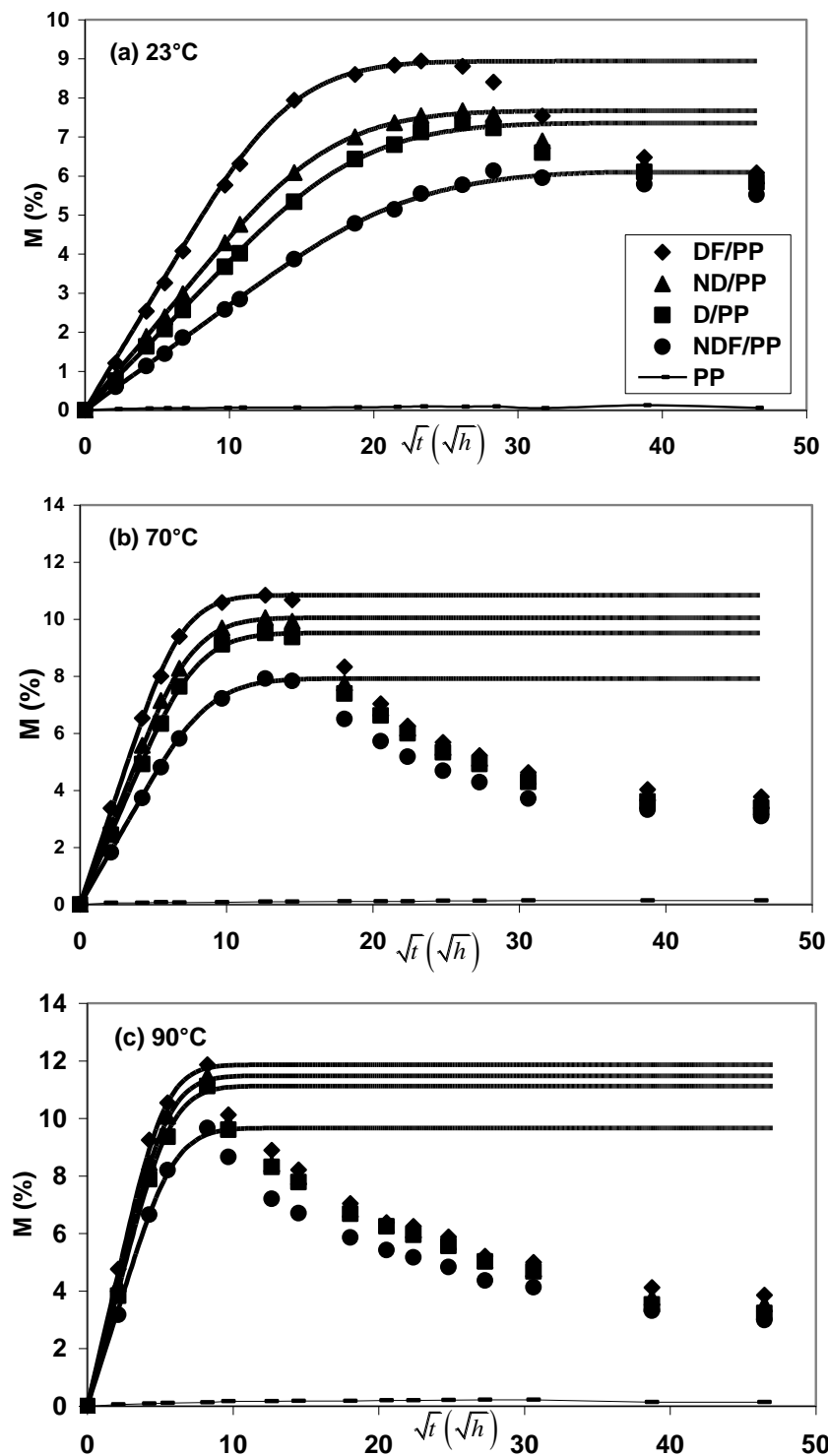


Figure VI.1. Water uptake variations function of the square root of time of the neat matrix and the hemp/PP composites immersed in distilled water at various temperatures (a) 23°C, (b) 70°C, (c) 90°C. Solid lines are fits based on Fick's law

The two first parts of water absorption process of all the studied composites could be roughly approximated by the Fick's model (Equation VI.2) since saturation is

observed (Figure VI.1). The hygroscopic properties are summarized in Tab. VI.1: maximum moisture gain (Mm) and apparent diffusion coefficient (D), characterize the ability of water molecules to move among the materials. These hygrothermal properties were highly influenced by immersion temperatures as the water absorption/diffusion process is thermally activated. As the ageing temperature increases both the apparent diffusion coefficient, D and the maximum moisture content in materials, Mm increase for all studied cases, while the time to reach the concentration equilibrium level decreases.

The apparent diffusion coefficient and the maximum moisture content vary with the nature of composite (Tab. VI.1). Compared to materials made with raw fibers (ND/PP), the NDF/PP and D/PP composites showed an enhancement of their hygrothermal properties since the water diffusivity and the moisture content at saturation were lower than for the untreated case. The NDF/PP composites exhibited the best properties. Conversely, materials made with double treated fibers (DF/PP) have lower properties than the ND/PP composites.

Tab. VI.1. Maximum moisture content M_m (%), diffusion coefficient D ($\times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$) and theoretical absorbed moisture in fibers M_f (%) evaluated for the studied hemp/PP composites aged in distilled water at 24°C, 70°C and 90°C

	24°C			70°C			90°C		
	Mm	D	Mf	Mm	D	Mf	Mm	D	Mf
ND/PP	7,67	2.92E-06	19,2	10,1	9.16E-06	25,1	11,48	2.71E-05	28,7
D/PP	7,36	2.67E-06	18,4	9,5	8.86E-06	23,8	11,12	2.56E-05	27,8
NDF/PP	6,13	2.31E-06	15,3	7,9	7.94E-06	19,8	9,66	2.37E-05	24,2
DF/PP	8,94	3.78E-06	22,4	10,8	1.08E-05	27,1	11,86	2.95E-05	29,7

The decrease in the sample weight was observed in all immersion conditions after a variable ageing periods. For a given material, the time required to reach the drop in weight is considerably smaller as temperature increases. When the composites were immersed at 23°C, the weight decrease is dependent on materials. It occurred after 41 days, 29 days, 29 days and 23 days for the NDF/PP, D/PP, ND/PP and DF/PP composites, respectively. For the highest immersion temperatures, the difference between the experimental results and Fick's profile takes place at about the same time

for all the composites: 7 days and 3 days for 70°C and 90°C, respectively. The sample weight decrease is associated to the particle detachment.

In the cases of inorganic fiber (glass or carbon) reinforced polymer composites the weight gain depends mainly on matrix properties and volume content, at least in the early stages (Bergeret et al., 2001; Chen-Chi et al., 1992). For natural fiber reinforced polymers the fibers must be taken into account. Indeed, the natural fibers are hydrophilic in nature. The hemp fiber cell wall is mainly composed of cellulose ($\approx 72\%$), hemicelluloses ($\approx 10\%$) and lignin ($\approx 3\%$) (Tserki et al., 2006). The high hydrophilic property of natural fibers is associated to the presence of hydroxyl groups in the carbohydrate fraction of the cell wall which have a strong possibility to interact with water molecules, forming hydrogen bonding to the detriment of those between the macromolecules. If the fiber is exposed to humid environmental conditions, water penetrates through the cell walls of the fiber and the fiber swells until the cell walls are fully saturated with water (bound water). The moisture content at which this occurs is called the fiber saturation point (FSP) (Skaar, 1988) and is about 35% for free Hemp fiber (Stromdahl, 2000). Beyond this FSP, the water is present in the cell lumen and voids as free water.

The maximum moisture absorption levels as a result of exposure to the different hygrothermal environments for all the studied composite samples are about 7 % at room temperature and 11 % at 90°C. These values are substantially higher than those of most glass fiber reinforced hydrophilic polymer as polyamides (Valentin et al., 1987), but are in accordance with literature on NFR isotactic polypropylene (Ladhari et al., 2010; Thwe and Liao, 2003; Mohd Ishak et al., 2001; Stark, 2001).

As the moisture absorption for iPP is negligible, it can be assumed that the most of the water moisture is absorbed by the hemp fiber component in the composite (Stark, 2001). The maximum moisture levels absorbed by the hemp fibers in the composites can be then approximated considering the average fiber weight fraction (40 w%) and the maximum water content in the composites. The results are given in Tab. VI.2. The NDF and DF fibers show minimum ($\approx 15, 20$ and 24% at $23, 70$ and 90°C ,

respectively) and maximum ($\approx 22, 27$ and 30% at $23, 70$ and 90°C , respectively) water absorptions, respectively. The as-received (ND) and pre-dried fibers (D) absorb intermediate moisture uptakes with a slight lower value for the last case. For all the studied composites, the hemp fiber maximum uptake is still below the fiber saturation point even if the values for the highest immersion temperature are very close to the hemp fiber saturation point.

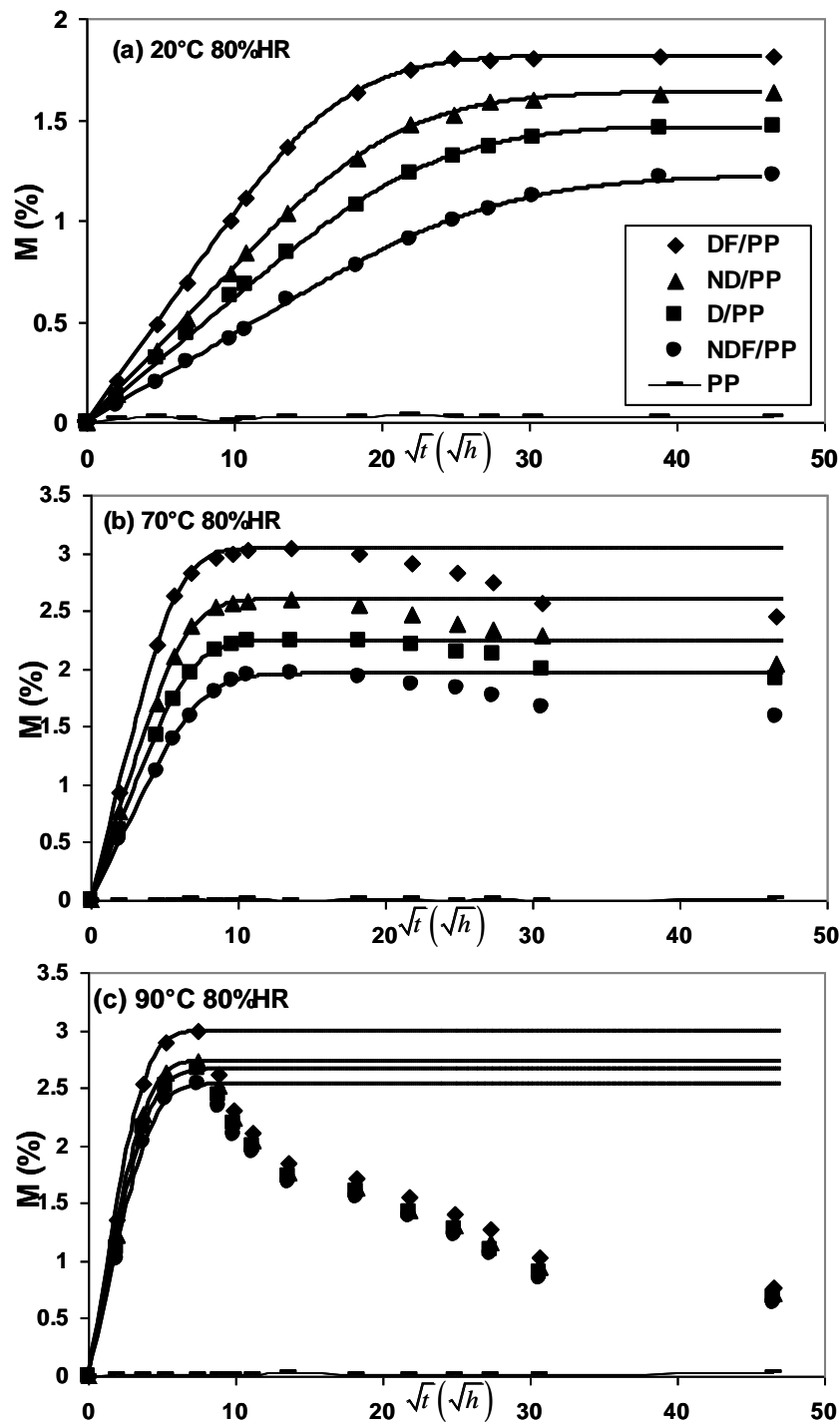


Figure VI.2. Water uptake variations function of the square root of time of the neat matrix and the hemp/PP composites exposed to humid atmosphere (80% RH) at various temperatures (a) 23°C, (b) 70°C, (c) 90°C. Solid lines are fits based on Fick's law

Tab. VI.2. Maximum moisture content M_m (%), diffusion coefficient D ($\times 10^{-6}$ mm²/s) and theoretical absorbed moisture in fibers M_f (%) evaluated for the studied hemp/PP composites exposed to humid atmospheres (80%HR) at 24°C, 70°C and 90°C

	24°C 80HR			70°C 80HR			90°C 80HR		
	Mm	D	Mf	Mm	D	Mf	Mm	D	Mf
ND/PP	1.63	1.60E-06	4,1	2.60	2.51E-05	6,5	2.74	4.30E-05	6,8
D/PP	1.47	1.53E-06	3,7	2.25	1.95E-05	5,6	2.66	4.18E-05	6,7
NDF/PP	1.22	1.52E-06	3,1	1.96	1.98E-05	4,9	2.53	4.12E-05	6,3
DF/PP	1.82	1.77E-06	4,5	3.04	2.47E-05	7,6	3.00	4.47E-05	7,5

As the fiber architecture is similar for all the studied materials and that XPS analysis have shown that the hydrophilic nature of treated fibers is higher than those of as received fibers (chapter IV), the origin of water sorption behavior differences of studied composites may be explained by a difference in the interface quality. Indeed, the moisture absorption of such composite can be reduced by limiting the contact between water and fiber. This can be achieved by improving the hemp/PP interface which can act as a barrier to water. The interfacial shear strength of the considered composites has been previously determined by the authors using micromechanical test methods (fragmentation (Bouzouita et al., 2010) and microbond test (Chapter IV)). It has been shown that fiber–matrix bonding was slightly enhanced after a single pre-drying of the fiber (D case) and especially after processing with Fibroline method using as received hemp fiber mats (NDF). The mechanical interaction associated to surface irregularities occurring during the treatments (drying and Fibroline) may be assumed to be the main reason for the improvement of the quality of the fiber-matrix interface compared to ND composites. Indeed, Figure VI.3 shows the hemp fiber surfaces before and after different treatments. As received fiber surface appear smooth with few defects (Figure VI.3.a). Compared to the raw fibers, cracks on fiber surface appeared after the application of treatments, drying, Fibroline or double treatment (drying and Fibroline) and are randomly distributed on fiber surface. Moreover, treated Fibroline fibers, NDF (Figure VI.3.c) and DF (Figure VI.3.d) show texturized surfaces due to the application of the electric field. The most pronounced effect can be observed in the case of double treated fibers (Figure VI.3.d) as these were subjected to successive drying and Fibroline treatments. The mechanical interlocking effect increases due to compressive stress in the fiber in the radial direction linked to the high shrinkage of the

semi-crystalline matrix during cooling and in the case of composites made with Fibroline process to the presence of a transcrystalline layer (TCL) (chapter IV) that causes additional radial shear stress (Zafeiropulos et al., 2001). Nevertheless, in spite of the existence of both a great fiber roughness and a TCL, the composite made by fibroline process with pre-dried fiber mats (DF) exhibited the weakest interfacial properties. This result has been attributed to fiber degradation during treatments resulting in poor interfacial bonding. Therefore the NDF/PP and to a lesser extent the D/PP composite hygrothermal behavior compared to that of the ND/PP can be attributed to the improved interfacial adhesion that prevents water from entering the hemp fibers. The time required to reach the weight loss and the interface shear strength show the same ranking at room temperature. This result confirms again that the enhanced interface behaviour for NDF and D composites partly protected from absorbing moisture and that moisture sorption analysis is a measure the fiber/matrix interfacial efficiency in the case of NFC.

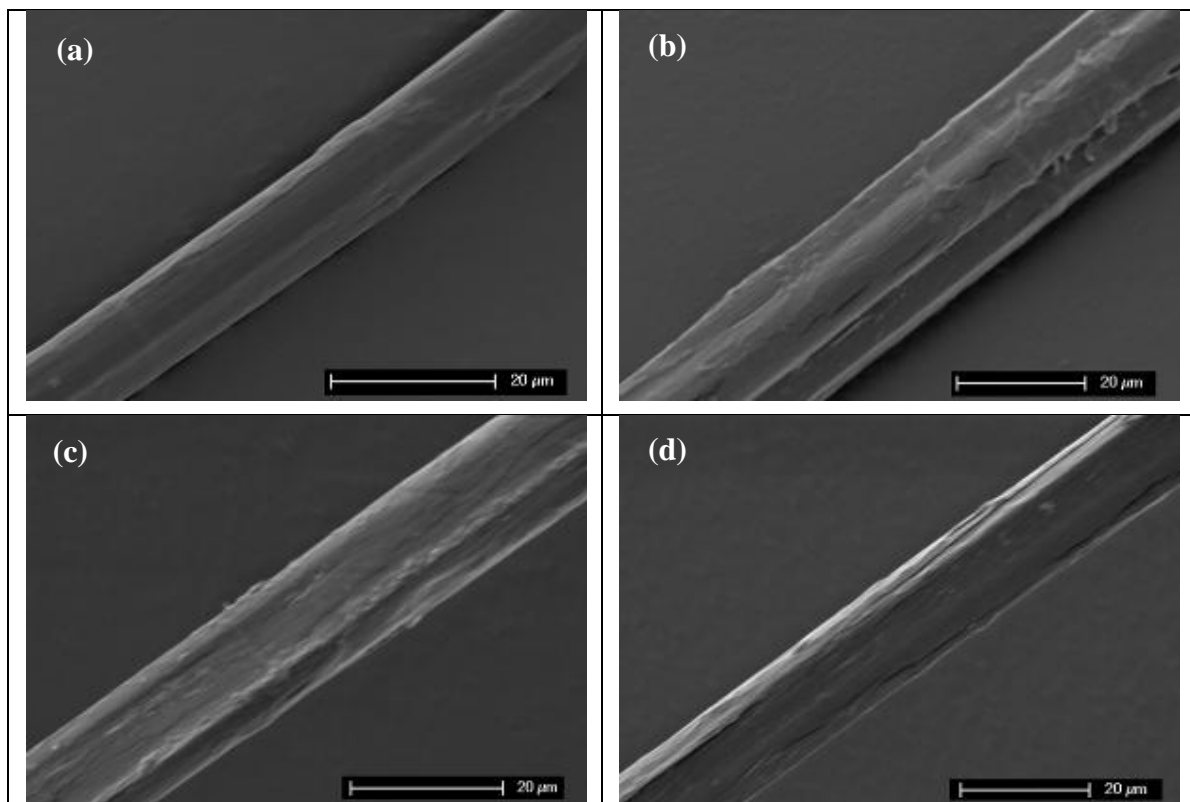


Figure VI.3. SEM observations of as received and treated hemp fibers; (a) raw (ND), (b) dried (D), (c) Fibroline-treated (NDF), (d) dried and Fibroline-treated (DF)

As the moisture absorption for PP is negligible whatever the aging temperature and that the occurrence of the weight loss depends on the fiber treatment at least for ambient temperature, the hemp fibers are also mainly responsible of the $M(t)$ decrease for long exposure time. Indeed, the natural lignocellulosic fibers can degrade by a hydrolysis mechanism (Espert et al., 2004), leading to a decrease of hydrogen bonding rate and a detachment of fiber cell wall layers (Thwe and Liao, 2003). The removal of water soluble substances results in color fading of the composites as shown by different authors on NFC (Beg and Pickering, 2008a) (Figure VI.4).



Figure VI.4. Optical micrographs of aged NDF/PP composite surfaces : (a) aged in distillate water (23°C), (b), (c), (d) aged at 23°C, 70°C and 90°C respectively and at 80% HR during three months

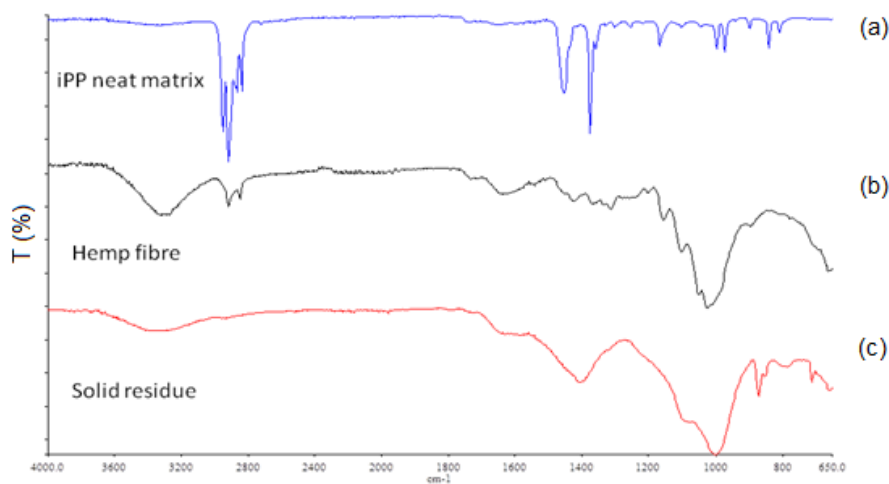


Figure VI.5. FTIR spectra of the neat PP matrix, the hemp fibers and the filtered solid residues from ageing solution.

Moreover, FT-IR analysis were performed on filtered solid residues using a Perkin-Elmer spectrometer working in Attenuated Total Reflectance mode (ATR) on a total of 8 scans with a resolution of 4 cm^{-1} and a scanning range from 4000 cm^{-1} to 650 cm^{-1} . These analyses showed that the solid residues in aging water came from hemp fibers (Figure VI.5.c). Indeed, the spectra Figure VI.5.a and Figure VI.5.b present the major bands observed in the neat polypropylene and as-received hemp fibers, respectively. The broad and strong peak at about 3300 cm^{-1} in hemp fiber spectrum is characteristic of O-H stretching for hydrogen-bonded hydroxyl group in polysaccharides (Subramanian et al, 2005). The weak broad peak that occurs at around 1640 cm^{-1} is associated with water adsorbed in cellulose (Subramanian et al., 2005). The large peak with a maximum at about $1000\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ is linked to C-O vibrations in cellulose molecule.

III.1.b. Exposure to humid atmosphere

Figure VI.2 shows the moisture absorption ($M(t)$) variations according to the square root of time ($t^{1/2}$) of the neat matrix (PP) and the hemp/PP composites exposed to 80% relative humidity at 23, 70 and 90°C. The profiles of these curves are similar to those observed when the materials are immersed in distilled water. The polypropylene neat matrix keeps almost its initial weight after aging during three months. For composites, the first linear part, the saturation plateau and the degradation phase are also present. This behavior can be considered as Fickian for all the ageing period for ambient temperature aging. At 70°C and 90°C exposition temperatures, the deviation from the Fickian profile which characterizes the start of material degradation of composites occurred after 8 days and 2.5 days respectively. Tab. VI.2 showed the water diffusivity determined using Equations V.2 and V.3 and the maximum moisture absorption for all the composites. As expected, the materials exhibited lower water absorption and water diffusion coefficient than when immersed in water. Moreover the moisture in hemp fiber is well below the fiber saturation point whatever the fiber state and aging temperature. The color of the aged samples at the highest temperatures changed from brown to dark brown while the exposure of the samples to hygrothermal

aging in distilled water results in a discoloration (Figure VI.4). This darkening of the samples due to hemp fiber color change is probably related to the well known Maillard's reaction (Sato et al., 2010) which is a reaction between an amino acid of the protein and a reducing sugar at elevated temperatures. However, the same trends are observed concerning the relation with the interface efficiency. The composites containing the NDF fibers showed the best resistance to external agents. The D/PP composites are ranked second and have slight improved hygrothermal behavior than composites made with raw fibers. The double treated material (DF/PP) was the most affected by aging as it has absorbed more moisture than the other cases and degradation started earlier.

III.1.c. Arrhenius analysis

Using the diffusion coefficients previously evaluated for the studied materials; the neat matrix and hemp/PP composites, it is possible to determine the apparent activation energy corresponding to the diffusion process when immersed in distilled water or exposed to humid atmosphere (80% RH). This can be done by means of the Arrhenius equation:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{(Eq. VI.4)}$$

Where E_a , D_0 , R and T are, respectively, the apparent activation energy for diffusion, a constant coefficient, the universal gas constant and the temperature in degrees Kelvin.

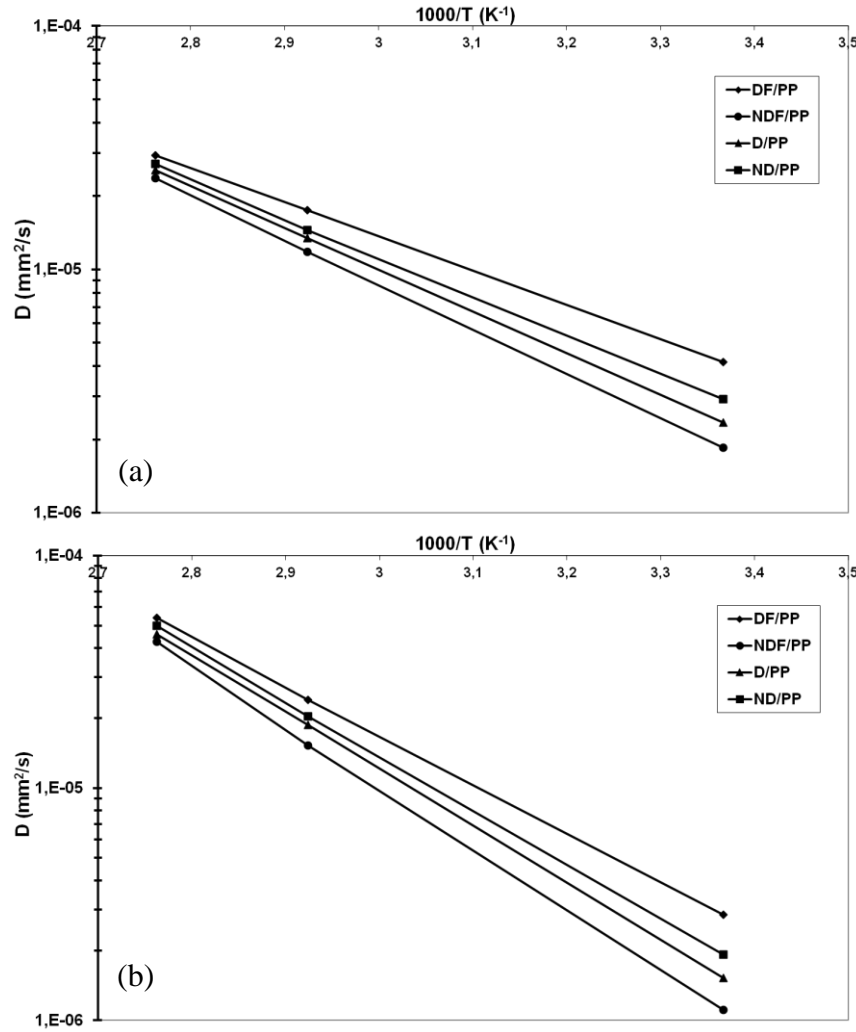


Figure VI.6. Arrhenius dependence of the diffusion coefficient with temperature for aged hemp/PP composites, (a) immersion in distilled water, (b) in humid atmosphere (80% RH)

Tab. VI.3. The Activation energy values calculated for hemp/PP composites after immersion in distilled water and exposure to humid atmosphere (80% RH)

Composites	Apparent Activation energies (kJ mol ⁻¹)	
	Immersed in Distilled Water	Exposed to 80% RH
ND/PP	30.5	44.7
D/PP	32.8	46.9
NDF/PP	35	49.9
DF/PP	26.9	40.3

Considering the linearized natural logarithm form, one can easily evaluate the activation energy E_a from the slope value $(-E_a/R)$ (Figure VI.6). Tab. VI.3 summarizes activation energies function of temperature for the studied materials. Activation energies after ageing in distilled water were 30.5, 32.8, 34.9 and 26.9 kJ mol⁻¹ for

ND/PP, D/PP, NDF/PP and DF/PP, respectively. In 80% humid atmosphere these values were 44.7, 46.8, 49.9 and 40.3 kJ mol⁻¹ for ND/PP, D/PP, NDF/PP and DF/PP, respectively. NDF/PP showed the highest activation energies upon water immersion and exposition to humid atmosphere, which means that the diffusion of water molecules in material is the most difficult. Thus is linked to the improvement of interfaces as previously discussed. Composites made with double treated fibers showed the lowest apparent E_a , due to poor interfacial properties and high fiber degradation level.

III.2. Mechanical properties of as received and aged hemp/PP composites

III.2.a. 3-point bending test

Figure VI.7 and Figure VI.8 compare the flexural properties of as received and aged materials (the neat matrix and the hemp/PP composites) by immersion in distilled water and exposure to humid atmosphere (80% RH) during three months, respectively. In all the cases the composite failure occurred at the tensile side. The flexural behavior of as received materials was already discussed in a previous work (Chapter IV). Results have shown that composites NDF/PP and DF/PP exhibited higher apparent flexural moduli than the ND/PP and D/PP materials. This was linked to the presence of a uniform transcrystalline layer on the fiber surface occurring in the case of Fibroline manufacturing. The stress limit was also improved in the case of the NDF/PP system as well as composite D/PP compared to the ND/PP composite made with as received fibers by vibration manufacturing technique. This result was associated to fiber/matrix bonding improvement due to better mechanical interlocking between the PP and the hemp fibers as mentioned previously. The low stress limit values observed in the case of DF/PP composites was explained by the high fiber degradation level.

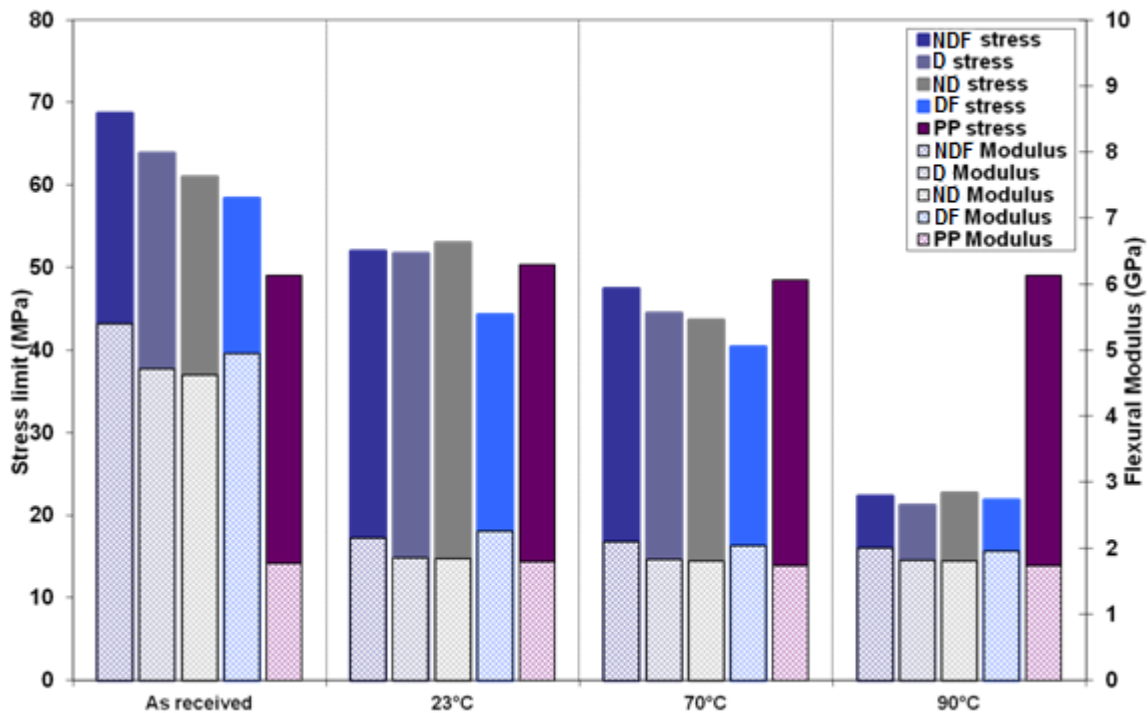


Figure VI.7. Three point bending properties of the neat matrix and hemp/PP composites as received and aged in distilled water at different temperatures.

Mechanical properties of the PP matrix were not sensitive to aging conditions. This is in agreement with hygrothermal aging results that showed that the mass gain was negligible in 80% relative humidity condition and very low when immersed in distilled water during three months. These results confirm the hydrophobic property of polypropylene as observed by several authors (Ladhari et al., 2010).

Composites ageing in distilled water lowered the flexural properties of composites whatever aging temperature (Figure VI.7). The flexural moduli were about two times and half lower after immersion in distilled water compared to as received state for all aging temperatures. The mean decrease of the stress limit was between 13 and 24% at 23°C, about 30% at 70°C and 65% at 90°C.

The same ranking than as received hemp/PP composites was maintained after aging by immersion in distilled water. The NDF/PP composites showed the highest stress limit and the DF/PP materials the lowest. Also for these two composites made with the Fibroline technique, the apparent flexural moduli are still higher than the other composites as observed for the unaged samples.

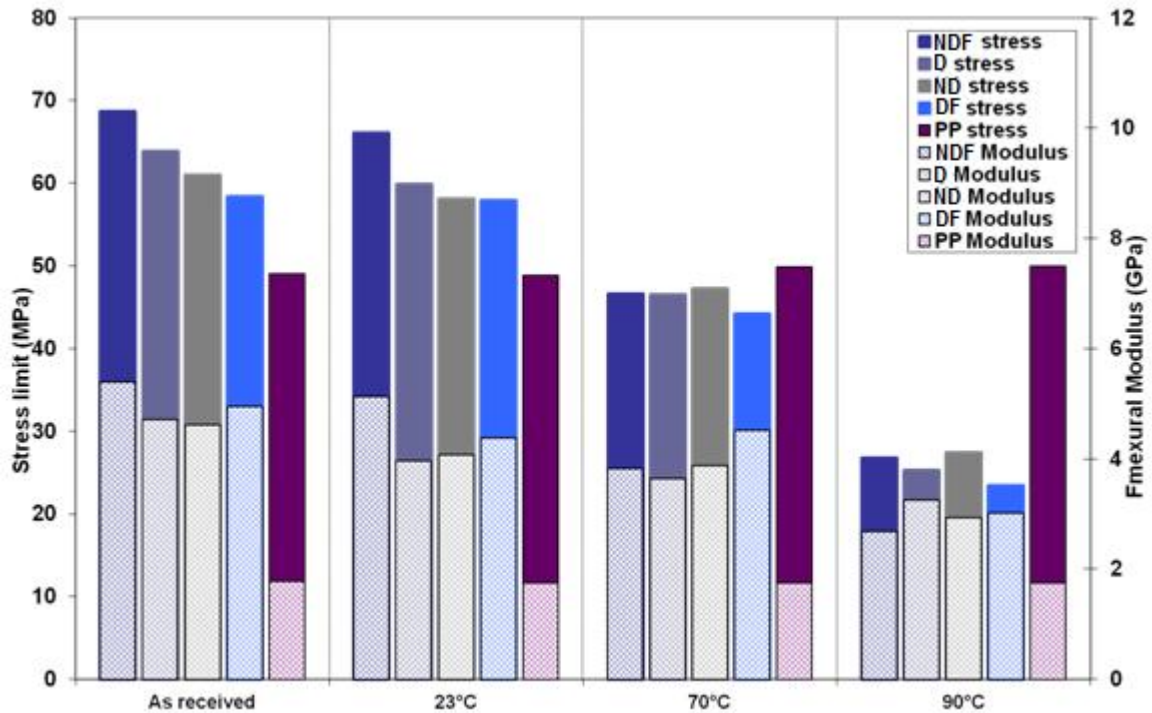
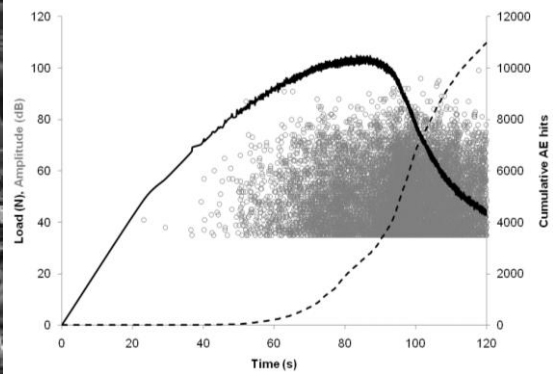


Figure VI.8. Three point bending properties of the neat matrix and hemp/PP composites as received and exposed to humid atmosphere (80%RH) at different temperatures.

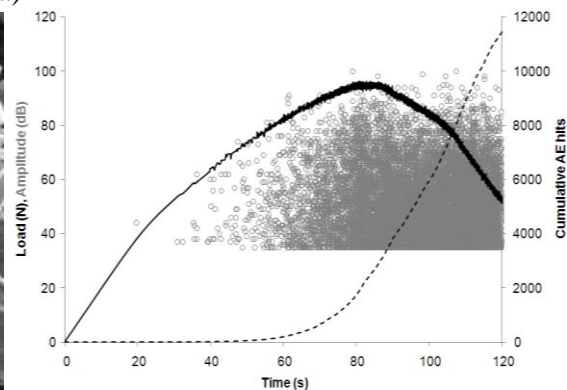
Flexural moduli decreased after exposure to humid atmospheres (80% RH) during three months as showed in Figure VI.8. The mean decrease of composite moduli was 5 to 16% at 23°C, 9% to 30% at 70°C and 30% to 50% at 90°C according to considered composites. As observed in the previous case, the drop in stress limit increased with temperature, but the amplitude of the phenomenon is much less for aging in humid environment than for aging in distilled water in particular for the lowest aging temperature. Indeed, the mean decrease of the stress limit was between 1% and 6% at 23°C, 20% and 30% at 70°C and about 60% at 90°C. These results are consistent with aging kinetics study as lower saturation levels and diffusion coefficients were recorded (Tab. VI.1 and Tab. VI.2).

As the neat polypropylene is not sensitive to water aging, the decrease in flexural properties can be therefore attributed to modifications of both fiber and interfaces properties. As earlier mentioned, when water came in contact with hemp fibers it penetrates into the cell wall acting thus as a plasticizer. The fiber cell wall has hence the tendency to undergo both reversible softening and swelling (Chevali et al., 2010) which

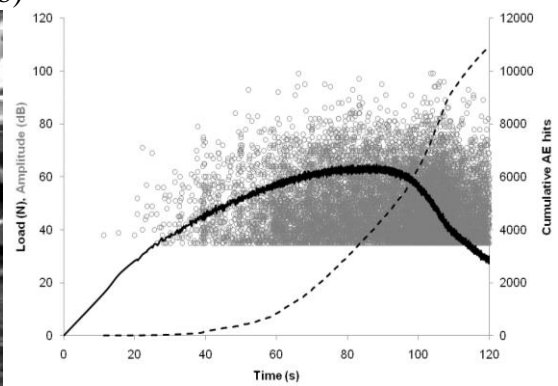
increase with immersion time until an equilibrium condition is attained. This swelling involves initiation of micro-cracks in the surrounding interfacial zones (Joseph et al., 2002) causing the weakening of fiber/matrix interfaces. This phenomenon-reduces the stress-transfer efficiency between fiber and matrix and facilitates further moisture penetration into the fibers and their degradation due to hydrolysis. This leads to deteriorated mechanical properties. The damage is more important as the interface is weaker allowing easier infiltration of water to the fiber cell wall.



(a)



(b)



(c)

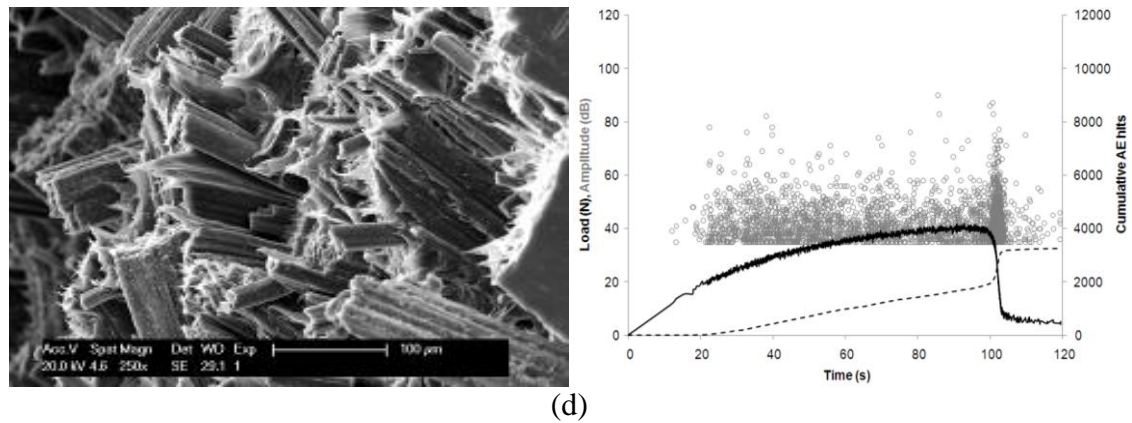


Figure VI.9. Example of fracture surface micrographs and EA analysis (Each individual event is indicated by a circle) during flexural test after three point bending test of NDF hemp/PP composites, (a): as received, (b): Aged at 23°C 80%RH, (c): Aged at 70°C 80%RH, (d): Aged at 90°C 80%RH

These trends are well highlighted in the case of the NDF composites subjected to 80%RH at different temperatures by both SEM analysis and acoustic emission (AE) analysis. AE is an efficient technique for in-situ health monitoring of composite materials. This is achieved by monitoring the cumulative number of events and the analysis of AE parameters of the signal emitted by a failure event signature waveform (hit) like the amplitude, the energy or the duration of the event. The amplitude of the signal is often used because it is independent on the detection threshold. Several authors (Ceysson et al., 1996; Barre and Benzeggagh, 1994) have shown on different inorganic (glass or carbon) fibers reinforced composites that events with low amplitude (between 35–50 dB) are correlated with matrix microcracking, intermediate amplitude with delamination and microcracking coalescence (50 db to 60dB) and matrix/fiber debonding (60 dB-70 dB), high amplitude with fiber/matrix friction associated to pull-out (70 dB-85 db) and fiber breakages (>85 dB). However, it is more critical to achieve a relationship between amplitude and fiber failure mechanisms in the case of natural fiber reinforced polymer due to their complex architecture (De Rosa et al., 2009). Different authors have shown that amplitude distributions of untreated hemp fiber failures (Park et al., 2006; Bonnafous et al., 2010) are about between 50 and 90 dB the amplitude of AE events due to high strength fiber breakages being significantly higher for than those of low strength fiber failures.

The SEM typical failure features observed on the tensile side of the NDF hemp/PP composites are presented in Figure VI.9 with the load and the cumulative total number of AE events, which are plotted according to time (deflection) and the amplitude of the AE signals for as received sample (a) and after aging in humid atmosphere (80%RH) at 23°C (b), 70°C (c) and 90°C (d). Figure VI.10 shows the acoustic emission event amplitude distribution for all the cases in order to discriminate fracture mechanisms. The pull-out phenomenon can be observed for as received samples (Figure VI.9.a). It consists of long extracted fiber almost clean with only slight matrix debris on the fiber surface, thus indicating that the stress transfer was well governed by mechanical interlocking and friction. The load-time curve shows a linear part corresponding to the elastic behavior. The maximum of the load corresponds to the occurrence of a macro-crack on the tensile side resulting of the coalescence of microcracks. Then the damage gradually progresses through the thickness. The deviation from linearity of the load-time (deflection) coincides with the onset of acoustic emission signals (>5 events) indicating that failures begin to occur (t = 40s). The plot of acoustic events cumulative according to time displays an exponential evolution indicating a strong acoustic emission. The amplitude of the acoustic emission events shows a quasi triangular-shaped appearance over a range between 35 dB (average amplitude of 400 events) and about 85 dB indicating different damage mechanisms as matrix cracking, fiber/matrix debondings and pull-out (delamination is unlikely to occur in the case of non woven mat composite) and probably some fiber breakages of low and intermediate strength fibers. Moreover, some AE events of high amplitude (85-90 dB) are also revealed from Figure VI.10 suggesting fiber breakages of high strength fibers. The interface fiber/matrix is strong enough to transfer stresses from matrix to fiber.

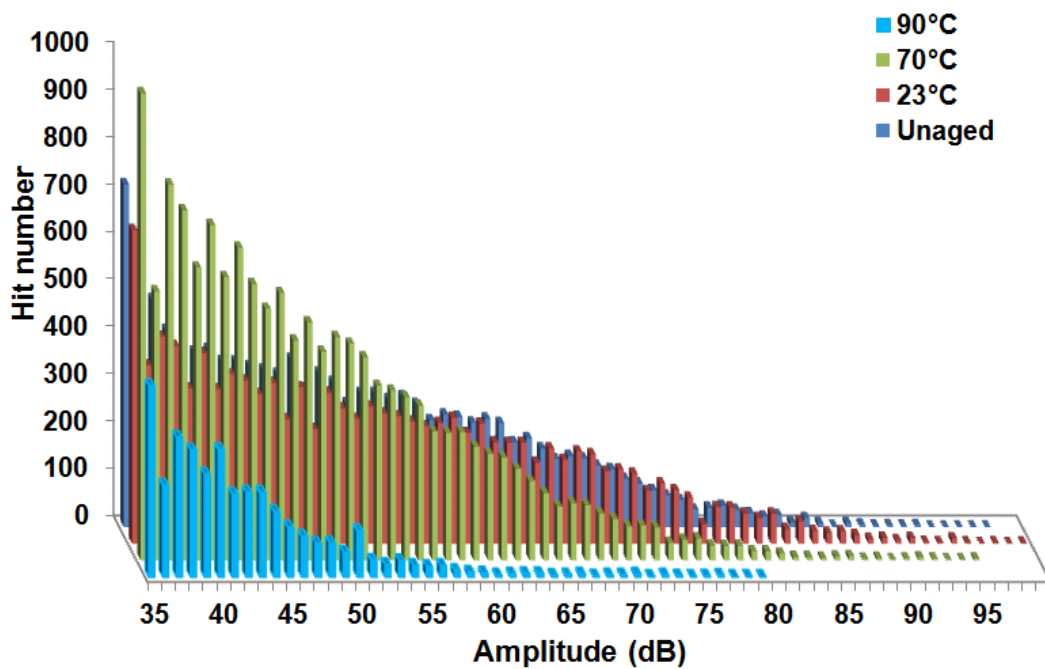


Figure VI.10. Acoustic emission amplitudes distributions for as received and aged NDF/PP composites in 80% RH at different temperatures

After exposure to 23°C and 80%RH, few changes (Figure VI.9.b) can be noticed concerning both SEM and AE analysis (cumulative and distribution), which are consistent with the analysis of moisture absorption kinetics for this condition and with the mechanical properties evaluated by three point bending test. Indeed, the amount of water absorbed is low and acts only as a fiber plasticizer. Indeed, the stress at maximum, the modulus and the time at which the first acoustic signals appears ($t=35s$) were only slightly reduced.

At 70°C and 80% RH (Figure VI.9.c), the aging conditions were more severe compared to that at 23°C. The acoustic signals occurred over 35 and 90 dB as in the previous cases. At a first approximation, it is possible to share the AE amplitudes into two distinct populations, the first one for the amplitudes ranging between 35 dB and 55 dB, and the second one for the amplitudes above 65 dB. The total number of events corresponding to the lower amplitudes is much greater than for the two previous cases while the number of acoustic signals having higher amplitude is smaller. Indeed, the amount of absorbed water is higher and fibers are then both plasticized and damaged and their strength greatly lowered. Premature fiber breakages are frequent increasing

therefore low amplitude events. The fibers were easily extracted as fiber/matrix interfaces are becoming weaker. The threshold time (deflection) at which the first acoustic signal appears considerably lowered (22 s) and a high decrease in stress at break is observed. The SEM failure surface micrographs displays pull-out lengths smaller (Figure VI.9.c) than those observed on non-aged composites.

The very severely aged composite shows a different behavior during flexural tests than the other composites: reaching the maximum load, an abrupt load drop is observed accompanied by a strong acoustic emission (Figure VI.9.d), while failure appears in a progressive way in the case of unaged and less severe aged composite damages. Moreover AE amplitudes are mainly distributed between 35 dB and 60 dB (Figure VI.10) and the number of events greatly decreases with ageing: This may suggest fiber/matrix interface weakening and serious degradation of the fibers by the water absorption finally causing the composite to fail catastrophically from the tensile side without any pull-out. The high level of fiber degradation is well highlighted by the presence of numerous debris on elementary and technical (set of pectin or lignin-bonded fibers) fibers (Figure VI.11).

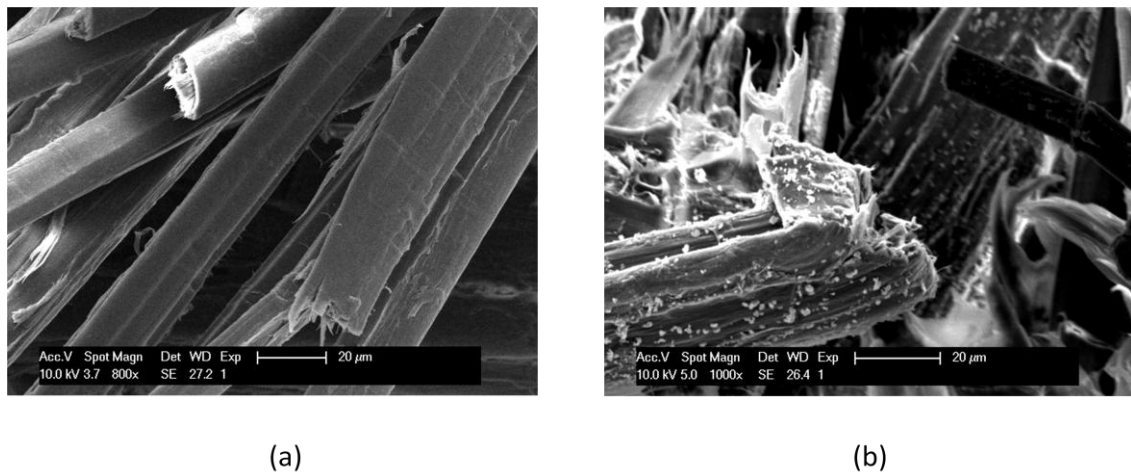


Figure VI.11. SEM micrograph of fracture surfaces of NDF/PP composites: (a) unaged; (b) aged at 90°C and 80% HR during three months

III.2.b. Visco-elastic behavior of PP and hemp/PP composites

The storage moduli (E') and the loss factor ($\tan \delta$) as a function of the temperature for the neat matrix and the hemp/PP composites at 1 Hz frequency are presented in Figure VI.12.a and Figure VI.12.b, respectively. In the analyzed temperature range (-120 to 140°C), decreasing trend in the storage modulus was observed. Three clear relaxation peaks can be distinguished in the loss factor spectra corresponding to the three classical relaxations of the polypropylene (Jourdan et al., 1989), named γ , β , and α in order of increasing temperature. The γ -relaxation peak is of weak amplitude. It occurs at -65°C for the neat matrix and can be attributed to local motions of short segments in the amorphous phase. The β -peak centered at 3°C (neat PP matrix) is associated to the glass transition of the PP. It is linked to long distance molecular motions. The α -transition at around 70°C occurs only in presence of a crystalline phase. In fact, this post-Tg relaxation is not found on the $\tan \delta$ curves of an atactic PP (amorphous). This transition it is known to be sensitive to the crystallites modifications by thermal or mechanical treatments (annealing, drawing). The mechanisms generally proposed for explaining this relaxation include conformational defect diffusion within the crystal, interaction between amorphous and crystalline phases and also the translation of chains in the crystal part involving modification of chain segments at the interface between the two phases (Jourdan et al., 1989; Davies et al., 1972). The incorporation of stiff hemp fibers increases the storage moduli over the entire range of temperatures from -120 to 140°C. This is due to the stiffness of hemp fibers and the efficient fiber/matrix stress transfer at low deformation level. Indeed the modulus of composite is determined by the moduli of the constituents (fiber and matrix) but also by the fiber/matrix interaction especially in the case of off-axis and randomly oriented fiber composite.

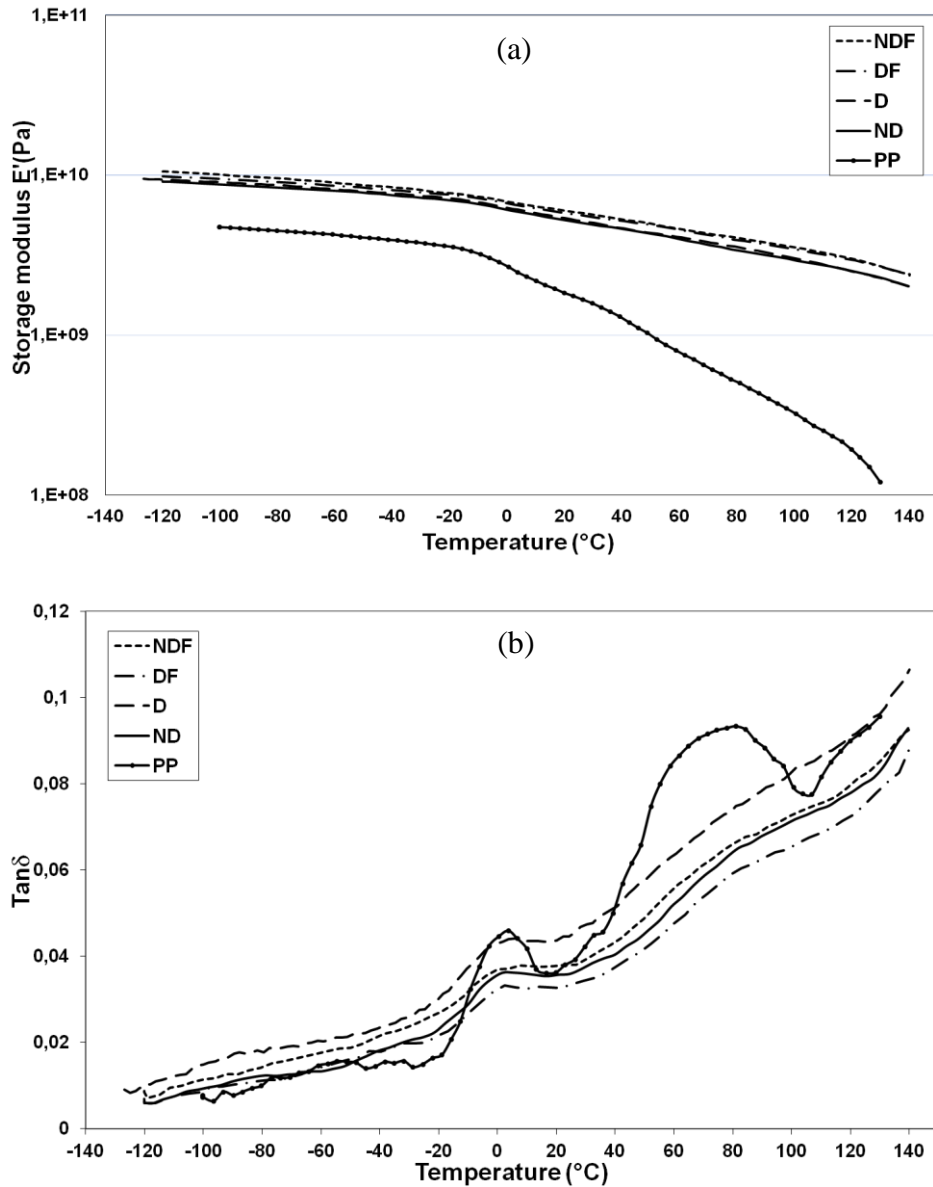


Figure VI.12. DMA analysis of as received neat matrix and hemp/PP composites at 1Hz frequency: (a) Storage moduli vs temperature; (b) loss factor ($\tan(\delta)$) vs temperature

The storage moduli of all Hemp/PP composites were relatively close. However, a difference between Fibroline and vibration processed composites can be distinguished. The NDF/PP and DF/PP composites showed similar moduli values slightly higher than those of ND/PP and D/PP composites, especially in the rubbery plateau temperature range. This is consistent with previous three-point bending results. It is likely that the presence of a homogeneous transcrystalline layer phase (TCL) observed in the case Fibroline manufactured materials, as mentioned above, partly explains the difference

between moduli. Indeed, TCL phase has a higher modulus than that of the bulk (Ishida and Bussi, 1991) due to higher crystal rate.

The storage modulus increase of fiber reinforced composites compared to the neat matrix is generally associated to a global decrease of the loss angle, which depends on fiber orientation and fiber/matrix interaction. The $\tan \delta$ decrease is caused by the addition of low damped component and the decrease of polymer chains mobility. The adding of rigid reinforcing phase causes especially the slight shifting of the main relaxation temperature toward higher temperatures compared to the matrix behavior.

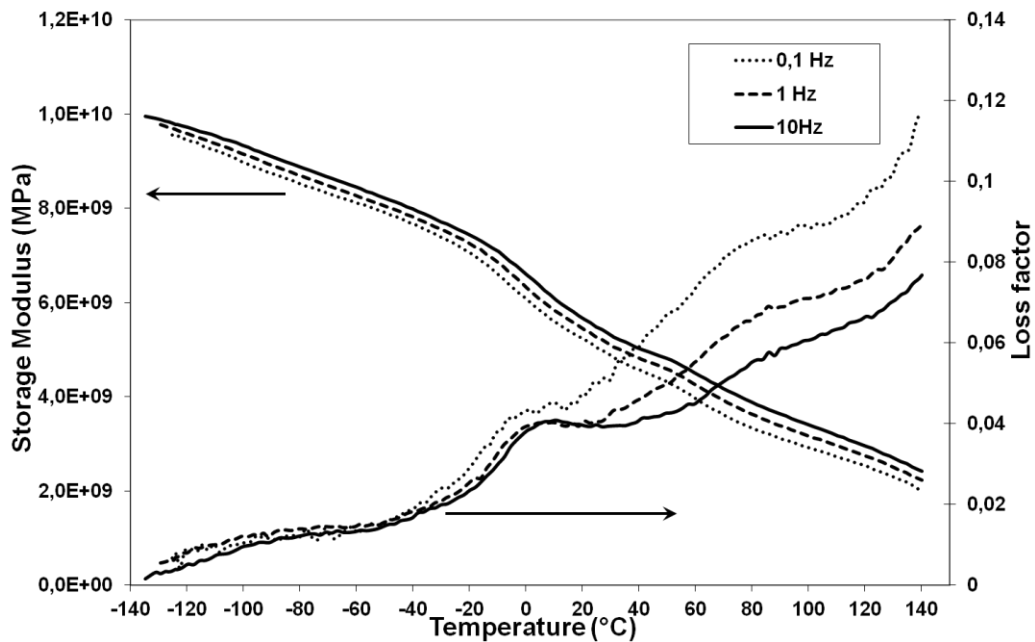


Figure VI.13. Example of $\tan(\delta)$ and E' plots function of temperature at three operating frequencies (0.1, 1 and 10 Hz)

The analysis of the $\tan \delta$ spectra of the studied hemp/PP composites is more complex. The position of the β -relaxation peak was not found to be significantly modified by the presence the fibers. However, the PP relaxation activation energy appears to be increased with the incorporation of hemp fibers. Figure VI.13 shows an example (ND/PP composite) of the storage modulus and the $\tan \delta$ variations as a function of temperature and frequency (0.1 Hz to 10 Hz). All studied materials showed similar classical viscoelastic behaviors. These results for each material are used to

determine the apparent activation energy E_a associated to the main relaxation (β). In this purpose, the Arrhenius model was applied as a first approximation:

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{(Eq. VI.5)}$$

Where f if the operating frequency, f_0 is a coefficient (frequency when temperature tends to infinity), T is the temperature when the relaxation occurs and R is the universal gas constant ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). The slope of $\ln(f)$ function of $1/T$ plot allows the calculation of the apparent activation energy. Tab. VI.4. presents the AAE values for the neat polypropylene and the hemp/PP composites calculated from the Arrhenius plots. The main relaxation corresponds to the state when the polymer chain segments gain mobility and thus are able to move and reorganize themselves. The energy necessary is then directly linked to segmental mobility of the polymer. Therefore, since E_a increases with the addition of fibers a decrease in the PP macromolecular mobility in the presence of hemp fibers is acknowledged (Roche et al., 2011). Moreover, The NDF/PP composites showed the slightly higher activation energy values compared to the other systems which suggests better interfacial interaction. This is consistent with interface characterization reported in a previous study (Chapter V). The α -relaxation was only slightly shifted towards higher temperature for all the composites compared with the neat matrix, regardless to the quality of the interface. The same results was obtained by John and Anandjiwala (2009). The composites showed lower loss factor amplitudes around α and β -relaxation regions in comparison with the neat polypropylene, but the incorporation of fibers does not reduce the loss factor level over the whole studied temperature range as glass fiber reinforced polypropylene for example. The D/PP composites displayed the highest damping amplitude and the DF/PP materials the lowest over the whole range of temperatures. This last result was unexpected at first, because generally it is well known, that for a given fiber content the composite with the lowest interfacial properties shows the highest damping value over the whole range of temperatures resulting from friction mechanisms at the interface (Nelson and Hancock, 1978; Cinquin et al., 1990; Kechaou et al., 2011).

Tab. VI.4. The apparent activation energies of the β -relaxation of as received and aged materials evaluated with the DMA study for as received and aged materials

	Activation energies (kJ/mol)			
	As received	Ageing conditions		
		23°C 80% RH	90°C 80% RH	23°C distilled water
Neat PP	388.9	383.4	373.0	385.8
ND/PP	400.0	346.5	254.2	340.9
D/PP	428.1	360.4	259.8	349.3
NDF/PP	441.0	375.4	265.0	356.6
DF/PP	417.5	347.1	264.3	341.7

However, in the case of natural fiber reinforced semi-crystalline polymers the problem is more complex. The magnitude of the internal frictions can be affected by the presence of the transcrystalline layer following the fiber treatment or the crystalline rate of the matrix due to the cooling kinetics (Klein et al., 1995). It might be the reason why the DF/PP composites showed the lowest loss factor values. Nevertheless, the NDF/PP composite behavior is not in agreement with this assumption as its damping spectrum is close to those of ND/PP material. Indeed, conversely to inorganic fibers, the lingo-cellulosic fibers behave as a multi-component matrix amorphous, (lignin, hemicellulose) and semi-crystalline (cellulose). The behavior of the reinforcing fibers is considered as viscoelastic. Several authors have studied the behavior of cellulose (Montès et al., 1997; Roig et al., 2011) and lignocellulosic materials according to temperature, in particular wood (Kelley et al., 1987; Placet et al., 2007; Jafarpour et al., 2008; Havimo, 2009) and more recently hemp (Placet, 2009). For low temperatures (T below 0 °C), two modes are generally observed named γ and β with the increasing temperature. These modes involve low-scale movements. The γ -relaxation mode is associated to methyl (CH₂OH) and hydroxyl (OH) groups motions of plant amorphous regions (cellulose, hemicelluloses,...). It occurs at very low temperature, around -100°C at 33 Hz (Spruce wood) (Obataya et al., 2001) for amorphous cellulose (Montès et al., 1997; Roig et al., 2011). The next peak labeled β occurs in a broad temperature range, between -50°C and -30°C at 33 Hz frequency (Obataya et al., 2001). The origin of this relaxation mode is the localized movements of the β 1-4 glycosidic bonds of cellulose (Roig et al., 2011).

For higher temperature range ($T > 0^{\circ}\text{C}$) two relaxations modes are observed. The first one named α_1 is centered around 80 to 100°C and the second one called α_2 occurs between 10 and 60°C at 1 Hz frequency. The α_1 and α_2 modes are attributed to the main transition involving polymer chain cooperative movements of lignin and amorphous carbohydrate components (hemicelluloses and cellulose), respectively (Kelley et al., 1987). These relaxations have been also revealed using dielectric analysis on poplar wood (Jafarpour et al., 2008).

Moisture affects all the relaxation modes. The peak labeled β depends strongly on water content in the plant (Obataya et al, 2001; Montes and Cavaillé., 1999). This relaxation is shifted to lower temperature and the amplitude of the peak increases when the humidity increases and disappears with complete vacuo drying (Obataya et al., 2001). However, the low-scale γ -relaxation amplitude increases with moisture content which means that the mobility of the methylol and hydroxyl groups increases when water is removed (Jafarpour et al., 2008). Both α_1 and α_2 peaks are shifted to lower temperatures with increasing humidity content due to the plasticizing effect of water (Kelley et al., 1987). Moreover, Placet (2009) has shown that the viscoelastic behavior of dry hemp fiber is similar to that of wood and that the internal friction ($\tan \delta$) is about 0.03 in the high temperature range (room Temperature- 150°C) which is not negligible compared to polypropylene neat matrix (Figure VI.12). Therefore, the ranking of the damping curves of composites could be explained by the fact that these curves are modulated by the hemp fiber behavior which depends on the state of the fiber (humidity, composition).

In order to support this assumption a simple inverse method was used to estimate the hemp fiber damping as a function of temperature. The composite is modelled as viscoelastic fibers randomly dispersed throughout a viscoelastic matrix. For a randomly oriented fiber reinforced composite the rule of mixture can be established using the analysis of a quasi-isotropic laminate made from an infinite number of unidirectional laminae in different directions (Piggott, 1980). Considering that certain terms are negligible and that in the case of flexible fibers as hemp fibers for

which bending action is likely to occur, the fibers may be randomly distributed in three dimensions (Garkhail et al., 2000), this analysis leads for the complex modulus of the composite to the following relationship (Fornes and Paul, 2003) :

$$E_c^* = \alpha_1 * E_T^* + \alpha_2 * E_L^* \quad \text{(Eq. VI.6)}$$

where $\alpha_1 = 0.816$, $\alpha_2 = 0.184$, E_L^* and E_T^* are respectively the complex longitudinal and transverse modulus of an aligned short-fiber composite made of the same constituents with the same volume fraction and the same fiber aspect ratio than the random fiber composite. In the case of the studied materials, the critical fiber length L_c , which is the minimum fiber length required for the stress to reach the fiber breakage, are found to be small ($\approx 1\text{mm}$) (Bouzouita et al., 2010) compared with the average fiber length (25 mm). Therefore, the moduli E_L^* and E_T^* can be assimilated at a first approximation to those of the unidirectional laminae. The complex modulus can be written as:

$$E^* = E' + jE'' = E'(1 + j \tan \delta) \quad \text{(Eq. VI.7)}$$

Where E' , E'' and $\tan \delta$ are respectively the storage modulus, the loss modulus and the loss factor.

Due to their morphology, the hemp fibers behave as anisotropic composite, but in this analysis the fiber was considered at a first approximation as isotropic and the adhesion between fiber and matrix as perfect. Using the parallel isostrain (Equation V.8) and the series isostress (Equation V.9) assumptions give the complex longitudinal E_L^* and transverse E_T^* modulus respectively:

$$E_L^* = E_m^* v_m + E_f^* v_f \quad \text{(Eq. VI.8)}$$

$$1/E_T^* = 1/E_m^* v_m + 1/E_f^* v_f \quad \text{(Eq. VI.9)}$$

where v_m and E_m^* are the volume fraction and the complex modulus of the matrix, respectively. v_f and E_f^* are respectively the volume fraction and the complex modulus of the hemp fiber.

In the following, E'_m , E'_f , $\tan\delta_m$, and $\tan\delta_f$ will be used to denote the storage moduli and the loss angles of the matrix and the fiber, respectively.

Combining Equations V.6 and V.9, and considering that $E'_f \gg E'_m$ and that the quantities $((1 + \tan\delta_m^2)/(1 + \tan\delta_f^2))$ and $(1 + \tan\delta_m \tan\delta_f)$ are close to 1, the loss factor $\tan\delta_c$ of the composite can be expressed by separating the real and imaginary parts of E_c^* :

$$\tan\delta_c \approx \frac{\left[\alpha_1 \frac{\tan\delta_m}{v_m} + \alpha_2 v_m \left(\tan\delta_m + \frac{v_f}{v_m} A \tan\delta_f \right) \right]}{\left[\frac{\alpha_1}{v_m} \left(1 + \frac{v_f}{A v_m} \right) + \alpha_2 v_m \left(1 + \frac{v_f}{v_m} A \right) \right]} \quad (\text{Eq. VI.10})$$

$A = E'_f/E'_m$ is determined by iteration using the equation V.11 which gives the storage modulus of the composite:

$$E'_c \approx E'_m \left[\frac{\alpha_1}{v_m} \left(1 + \frac{v_f}{A v_m} \right) + \alpha_2 v_m \left(1 + \frac{v_f}{v_m} A \right) \right] \quad (\text{Eq. VI.11})$$

Assuming at a first approximation that the fraction and the crystalline part repartition of the PP are the same in the neat polypropylene and in the composites, the experimentally obtained complex modulus of the matrix and of the composite were used as inputs into the relationships (10) and (11) in order to determine the $\tan\delta_f$ of the fiber as a function of temperature.

The analysis was applied to the ND/PP composite at 1 Hz frequency. Indeed, for such composite the comparison of the dynamic modulus with the neat matrix one showed that there is an efficient fiber/matrix interfacial link at low deformation level. Moreover the influence of transcrystalline zone which is not considered in the model is of less importance than in the case of Fibroline manufactured composites. The model results (Figure VI.14) showed two low temperature relaxations at $T = -90^\circ\text{C}$ and $T = -30^\circ\text{C}$, probably associated to small scale movements as mentioned earlier, followed at higher temperature by two transitions centred around 20°C and 90°C . The peak observable at room temperature is probably associated to hemicelluloses main transition (α_2) whereas the broad peak of small amplitude at 90°C might be linked to lignin. The hemp has low lignin content but the lignin exhibits much more viscoelastic

behaviour than do carbohydrates (Åkerholm and Salmén, 2003). This analysis confirms that the damping behaviour of the hemp fiber reinforced composites is strongly affected by the state of hemp fibers (humidity, composition). Another possible event can be taken into account for explaining the high level of D/PP composite damping. The drying process could modify the surface of the fiber by reducing or removing the waxes. This can increase dry friction at fiber-fiber contacts which remain after manufacturing and as consequence the global damping. This phenomenon does not participate in DF composite internal friction as the Fibroline technique allows a better dispersion distribution of the matrix.

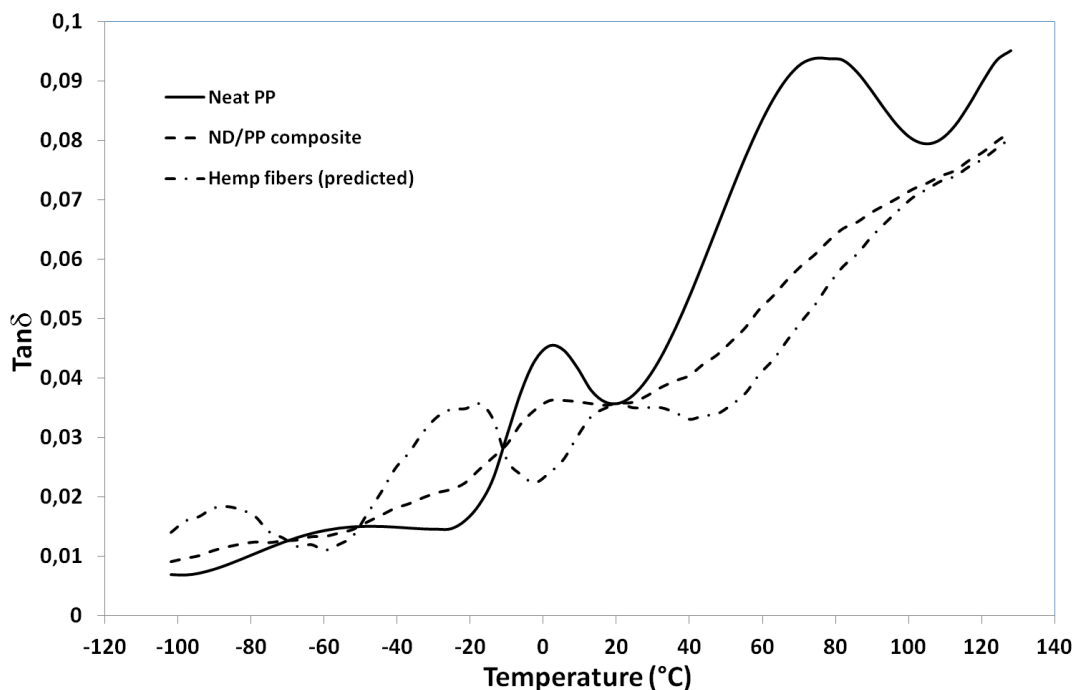


Figure VI.14. Loss factor plots of the neat matrix, the ND/PP composite and the hemp fibers (prediction)

III.2.c. Influence of aging on viscoelastic properties

All aged composites showed similar behaviors after exposition to different ageing conditions. The Figure VI.15 shows the storage moduli plots as a function of temperature of NDF/PP composite in four states. Compared to as received material, E' decreased over the whole range of temperatures (except at very low temperature as

discussed below) after exposure to 80%RH at 23°C, 80%RH at 90°C and after immersion in distilled water at 23°C. The modulus decrease is consistent with previous three-point bending results. As the dynamic behaviour of polypropylene is not influenced by water (Figure VI.16), the most part of water in the composite was absorbed by fibers. For the less severe aging conditions (80%RH at 23°C), the softening is mostly linked to fiber plasticization. For higher temperature (90°C) at the same humidity level, fiber damage and fiber/matrix debondings occurred as showed by SEM analysis. Therefore the modulus reduction is more pronounced. The rate of absorbed water was higher for immersed samples in distilled water at 23°C than exposed to humid atmospheres. The decrease in modulus in this case is drastic. Nevertheless, for low-temperatures, the absorbed moisture resulted in a beginning of an anti-plasticization phenomenon showing a rapid increase in the storage modulus. The water molecules in amorphous carbohydrate components of cell wall (hemicellulose, amorphous cellulose) and lignin may form H-bonds between two adjacent hydroxyl and methylol groups. This hydrogen bonded network decreases the molecular mobility of the side groups of glycosidic rings of cellulose (Roig et al., 2011), creating a local steric hindrance and thus acting as anti-plasticizer at low temperature. At temperature above the small-scale motions, water plays a role of softener for main relaxation regions. Indeed, main relaxations are characterized by the onset of motion of larger chain segments which implies breakage of intermolecular bonds. The replacement of intermolecular hydrogen bonds by H-bonds via a water molecule, increase the free volume promoting polymer chain long range motions. Such a phenomenon due to the presence of water molecules is well known in polyamide (Varlet et al., 1990; Ishisaka and Kawagoe, 2004).

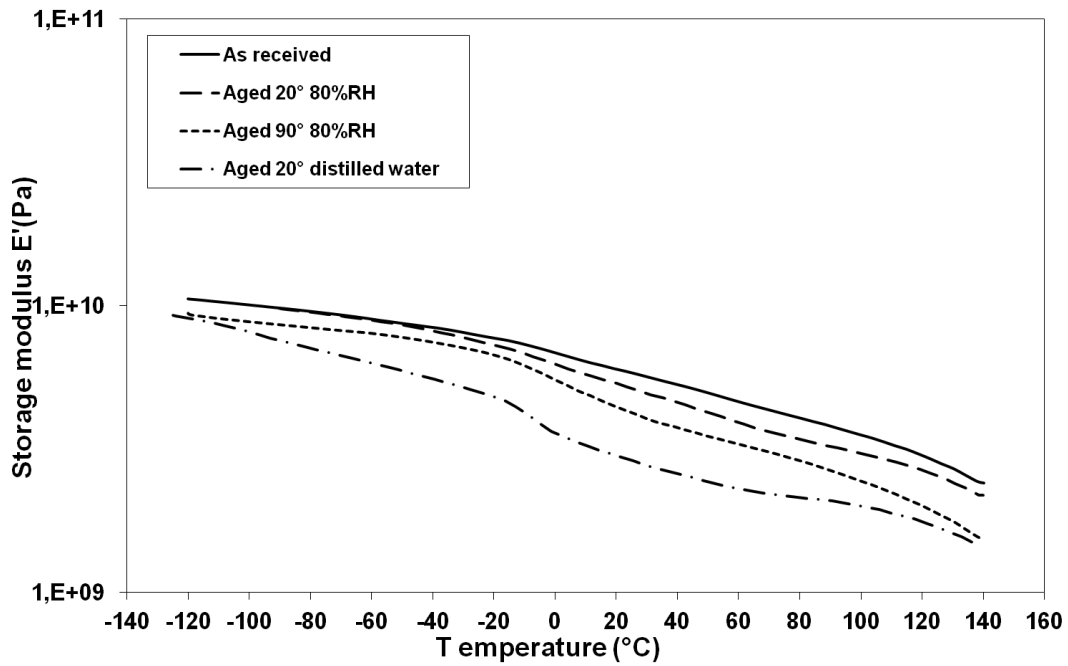


Figure VI.15. Storage moduli of aged and as received NDF/PP samples at 1 Hz frequency

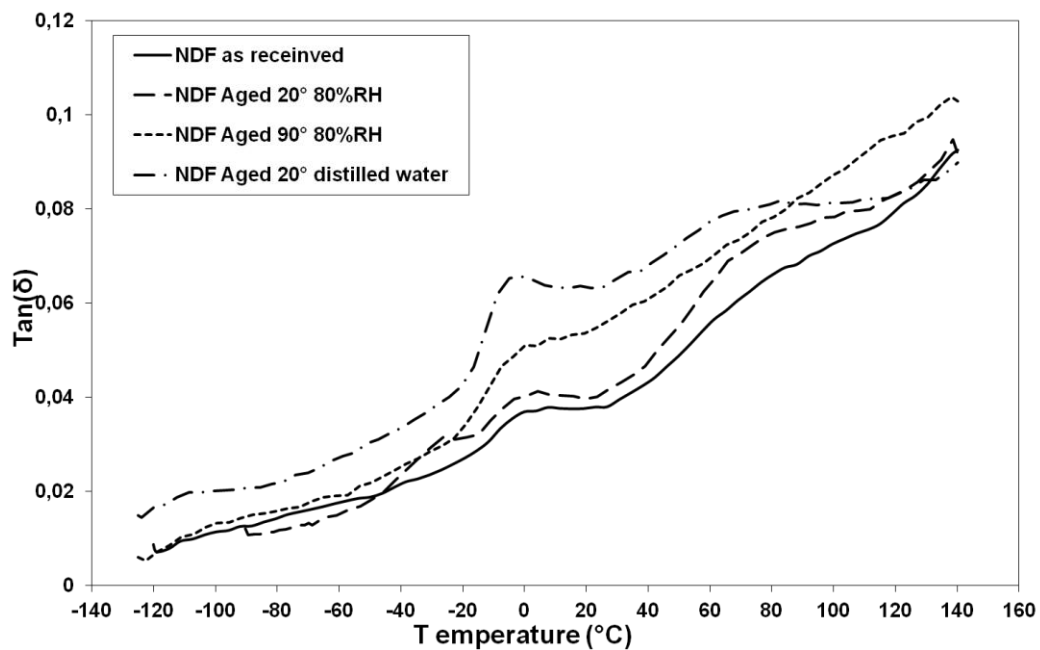


Figure VI.16. Loss factor ($\tan(\delta)$) of aged and as received NDF/PP samples at 1 Hz frequency

The $\tan \delta$ values of aged samples were higher over the whole range of tested temperatures compared to as received samples (Figure VI.16). As the amount of absorbed water is higher, the α -relaxation peak and to a lesser extent the β -relaxation

of the polypropylene are shifted to lower temperature. In particular, in the case of immersion in distilled water sample (23°C), the main transition (β -relaxation) and the α -relaxation appeared at -5°C and 65°C, respectively. For the less severe aging conditions (80%RH at 23°C), the modification of the $\tan \delta$ spectra is mainly linked to fiber plasticization, the damping of the composites being strongly modulated by the presence of the fibers as shown above. In particular, Kelley et al. (1987) found on wood that as the moisture content decreases, the damping value highly increase and relaxation peaks of the amorphous parts of wood (lignin (α_1), hemicelluloses (α_2)) were moved to lower temperatures. For example, the relaxations observed at very low moisture content at about 60°C for α_2 and 110°C for α_1 moved to -10°C and 65°C respectively for 30% moisture content. This shift to lower temperature is moreover associated to a high increase in damping amplitude (%). As these relaxations occurred in the same range than PP matrix, and that the matrix does not show any change in viscoelastic behavior after ageing (Figure VI.17), the increase of the damping properties and the shift of peak positions for aged composites can be explained by hemp damping behavior variation. For the highest aging conditions (80%RH 70°C, 90°C, immersion in distilled water sample (23°C)) the global increase in internal friction is moreover associated to the fiber damage and fiber/matrix debondings which lead to friction at interface.

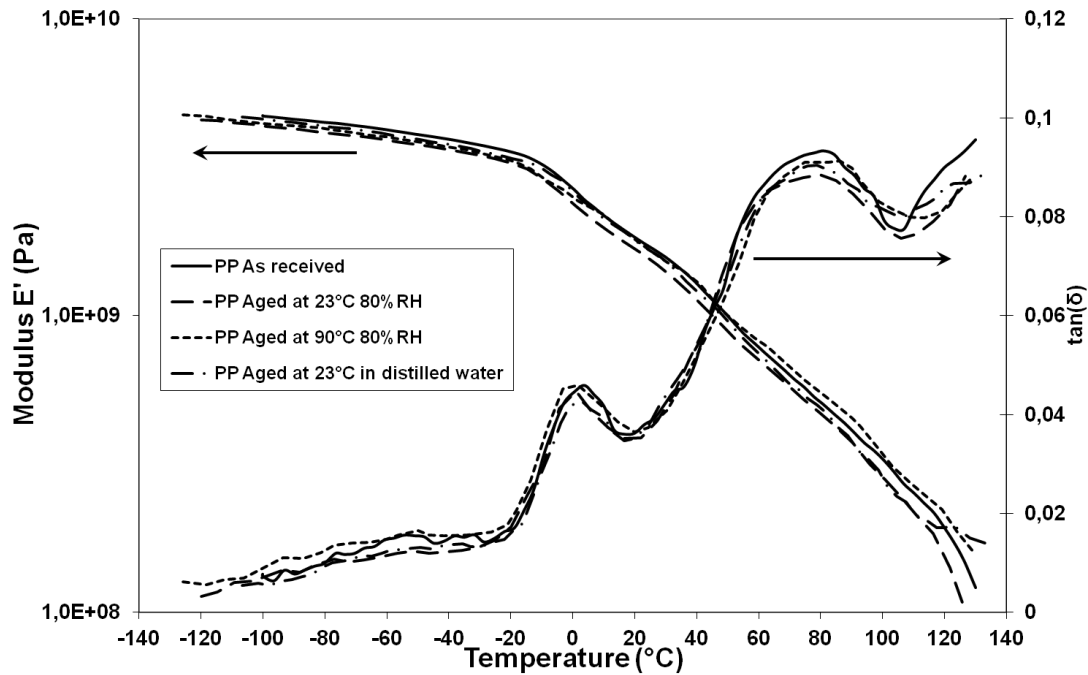


Figure VI.17. Storage modulus and Loss factor ($\tan \delta$) of aged and as received neat polypropylene at 1 Hz frequency

After ageing in different conditions, no significant decrease was observed in the apparent activation energy (AAE) of the main relaxation for the neat PP (Tab. VI.4.). This is consistent with previous moduli evaluations. The neat PP did not exhibit any decrease in the mechanical properties after ageing. The apparent activation energies associated to the polypropylene main relaxation of all aged composites are reduced compared to as received materials. For the less severe aged (23°C 80%RH) the decrease in AAE was about 15%. The composites exposed to 90°C 80%RH during three months showed the lowest AAE values. This condition was the most dramatic for the tested composites. The decrease was about 40% compared to as received materials. Immersion in distilled water at 23°C also decreased the AAE of about 18%. The decrease in AAE is generally associated to an improvement of segmental mobility of the polypropylene. Such an increase in mobility is consistent with ageing kinetics study and mechanical property evaluations (softening of the fiber, degradation of the fiber and interface). However, it can be noted that whatever the aging conditions the AAE values were lower than those obtained on neat matrix. As earlier mentioned the $\tan \delta$ spectra of the fiber is strongly modified by the humidity and the fiber relaxations tend to interfere with β -relaxation of the matrix. This phenomenon makes difficult the exact

determination of AAE in the case of aged composite samples. The obtained results give only a trend.

IV. Conclusions

This study analyzed the effect of the use of simple techniques for treating and / or processing (Fibroline and drying) on the durability of hemp/polypropylene composites. Aging was carried out under different conditions and its effect on flexural and viscoelastic properties was investigated. The following conclusions could be derived from this work.

- The monitoring of moisture kinetics absorption by immersion in distilled water and exposure of humid atmospheres were used to characterize the hygroscopic properties of composites and neat matrix. Hydrophobic Polypropylene absorbed only very low quantities of water and moisture even at high temperatures. The incorporation of hemp fibers, highly hydrophilic, greatly increased the water content that can be retained by the materials. In humid atmosphere mass gains were lower than by immersion in distilled water for the same exposure temperatures.
- Hygroscopic behavior could be considered as Fickian over the duration of the exposure at the temperature of 23°C. However, for high temperatures only the initial aging time could match with the Fick curves. The second part of curves corresponds to the start of degradation of materials by mass loss. This was attributed to physical and/or chemical degradation of the exposed material. This is valid for the conditions by immersion in distilled water or exposure to a humid atmosphere.
- Observations of surface morphologies by scanning electron microscopy (SEM) showed the appearance of defects randomly distributed in the form of cracks along fibers compared to raw material. DF fibers showed higher defects rates than the NDF and D fibers.

- The mechanical characterization by three-point bending test revealed improved properties after treatments. The best mechanical properties were observed for composites NDF/PP. Stress limits and flexural modules were improved. This could be explained by enhanced interfaces, the presence of the transcrystalline layer and the advantages offered by the technique Fibroline technique as the opening of the fibrous substrate and the ability to uniformly distribute the powder particles reaching regions that are not obvious to attain. The case subjected to a double treatment, drying and Fibroline showed an improved flexural module but lower stress limits. This is probably due to excessive degradation of the fiber surface confirmed by SEM.
- A good correlation between the mechanical and hygroscopic properties of as received composites could be highlighted. Indeed, composites have shown an improvement in their mechanical properties have also presented better hygroscopic properties. This remains valid after exposure to different aging conditions. The mechanical properties decreased especially at high temperatures. This effect is less dramatic by exposure to a humid atmosphere compared to immersion conditions. SEM observations of fracture surfaces revealed fibers degradation as less fiber/matrix pull-out was observed.
- The viscoelastic behavior of as received and aged materials was investigated using DMA technique. The absorbed water acts as a plasticizer in material mostly for the fibers and for highly severe environment played a main role in the degradation. Consequently, the loss factors increased and the storage moduli decreased over the whole range studied temperature. However at very low temperature anti plasticization takes place which is similar to well-known phenomenon observed for polyamides.

***Chapitre VII :
Conclusions et perspectives***

Conclusions

Les matériaux composites à matrice thermoplastique renforcée par des fibres naturelles sont de plus en plus utilisés grâce à leurs multiples avantages. Cependant, dans ce type de composites, les problèmes d'interface sont couramment rencontrés. Ceci est dû à l'incompatibilité entre la matrice apolaire et le renfort polaire. Ce dernier favorise aussi une sensibilité aux agents extérieurs, ce qui nuit à la durabilité de ces composites.

Ce travail a été consacré à l'étude de composites à matrice polypropylène renforcée par des fibres de chanvre. La matrice sous forme de poudre a été imprégnée dans le renfort en utilisant deux techniques : une vibratoire à l'aide d'une table vibrante et une électrostatique en utilisant des hautes tensions alternatives. Cette dernière, appelée Fibroline, associe à l'imprégnation un traitement physique de type plasma. L'intérêt d'un séchage préalable des fibres de chanvre, avant la phase d'imprégnation, a été examiné. L'influence des traitements appliqués et des techniques de mise en œuvre a été étudiée sur les trois niveaux du matériau composite ; la fibre, l'interface et le composite global.

Les conclusions suivantes ont pu être tirées de ce travail:

L'utilisation de la technique Fibroline et/ou du séchage préalable des fibres conduisent à l'apparition de craquelures et à l'augmentation de la rugosité des surfaces des fibres. Cet endommagement s'est traduit par des réductions des résistances des fibres à la traction plus ou moins importantes selon le traitement appliqué. Les fibres doublement traitées (séchage+Fibroline) sont les plus affectées.

Les analyses XPS des fibres de chanvre ont pu mettre en évidence les modifications des surfaces des fibres après séchage ou après simulation du processus Fibroline. Les concentrations en oxygène et en carbone ainsi que les rapports O/C ont été utilisés pour quantifier le degré de modification de la chimie des surfaces. Ces quantités prouvent l'oxydation des fibres et une probable élimination partielle de

composés aliphatiques présents au niveau de l'enveloppe extérieure des fibres. Ces effets sont plus marqués avec un double traitement (séchage+ Fibroline).

Les interfaces fibre/matrice ont été étudiées en utilisant plusieurs techniques ; micromécaniques (test de la goutte et test de fragmentation) et optique (suivi de cristallisation). Les fibres traitées avec la technique Fibroline sans séchage préalable ont montré les meilleures résistances interfaciales, 14.2 MPa et 12.8 MPa en utilisant la technique de fragmentation et le test de la goutte, respectivement. La technique de fragmentation ainsi que le test de la goutte ont permis de retrouver les mêmes tendances pour tous les matériaux étudiés.

L'étude de la cristallisation de la matrice au niveau des surfaces des fibres a révélé de grandes différences entre les cas traités par la technique Fibroline et celles sans ce traitement. Dans le premier cas, une zone transcristalline uniforme est apparue de façon indépendante de la température de cristallisation (dans la gamme étudiée). Les cinétiques de cristallisation et de croissance des entités semi-cristallines (sphérulites) sont nettement améliorées. Les analyses DSC des composites PP/chanvre ainsi que de la matrice seule ont montré des taux de cristal plus importants dans les composites réalisés à l'aide de la technique Fibroline. Les zones transcristallines homogènes formées autour des fibres sont à l'origine de telle augmentation. La présence d'une telle morphologie peut expliquer les améliorations des résistances interfaciales comme observées lors de l'étude micromécanique, essentiellement pour le couple NDF/PP. Les contraintes résiduelles induites par la phase transcristalline ainsi que l'augmentation de la rugosité des surfaces, favorisant l'accrochage mécanique, sont les principaux facteurs susceptibles de favoriser un meilleur transfert de charge. Cependant, pour le composite DF/PP, en dépit de la présence de la zone transcristalline, les propriétés interfaciales ont chuté. Ceci a été expliqué par la dégradation excessive des surfaces des fibres lors du séchage et l'application du champ électrique.

L'analyse des propriétés globales des composites PP/chanvre à l'aide de l'essai de flexion trois points a permis de retrouver les mêmes tendances que lors de l'étude

micromécanique des interfaces. Les composites NDF/PP présentent les meilleures propriétés, 68.7 MPa et 5.4 GPa, pour la contrainte limite et le module en flexion, respectivement. Les faciès de rupture des composites observés au MEB, après rupture par flexion 3 points, ont montré une meilleure adhésion pour les composites NDF/PP. En effet dans ce cas, on observe de faibles longueurs de fibres déchaussées (pull-out).

L'utilisation de modèle simple pour la prédiction du module en flexion des composites a montré un écart par rapport aux résultats expérimentaux. Ceci est dû au fait que ces modèles ne tiennent compte que des propriétés des constituants du composite, la fibre et la matrice et non de la qualité de l'interface et de sa capacité de transfert de charge. De plus, la présence de la phase transcristalline n'est pas prise en compte dans ce type de modèle.

L'étude du vieillissement hygrothermique des composites et de la matrice dans différentes conditions climatiques a permis de mettre en évidence la forte sensibilité des fibres naturelles ainsi que le rôle joué par les interfaces dans la durabilité des composites. L'immersion dans l'eau distillée et l'exposition à une humidité relative constante de 80%HR, pour trois températures chacune, sont les conditions choisies pour cette étude. Les composites NDF/PP ayant montré les meilleures propriétés interfaciales (IFSS, TCL), ont aussi montré la meilleure résistance aux agents extérieurs. En effet, les niveaux de saturation ainsi que les coefficients de diffusion sont les plus faibles comparés aux autres composites étudiés, indépendamment des conditions d'exposition. Le comportement des composites peut être considéré comme Fickien dans la première zone des courbes d'absorption d'humidité. Cependant, pour de longues durées d'exposition, ce comportement subit une déviation par rapport au profil de Fick. Ces déviations annoncent la phase d'endommagement des interfaces, des fibres et du composite.

Les propriétés mécaniques des composites après vieillissement ont été évaluées à l'aide de l'essai de flexion trois points et le test de DMA et comparées au comportement des états bruts. Les modules ainsi que les contraintes limites de flexion ont largement chuté, principalement dans les conditions de vieillissement aux plus

hautes températures (70°C et 90°C). Cependant, ces chutes de propriétés dans les composites NDF/PP sont moins importantes que dans les autres cas étudiés. Ceci est probablement dû à une meilleure qualité de l'interaction fibre/matrice. Le comportement dynamique est aussi hautement influencé par le vieillissement hygrothermique. Les fibres naturelles possèdent un comportement viscoélastique sensible à l'humidité. En effet, le phénomène de plastification sous l'effet des quantités d'eau absorbées, a été mis en évidence par augmentation du facteur de perte global des composites. La dégradation des interfaces et du renfort, sous l'effet des agents de vieillissement, a provoqué des chutes des modules dans les différents cas étudiés.

Perspectives

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'étude de matériaux composites à renfort naturel et à matrice thermoplastique à différentes échelles ; la fibre, l'interface et puis le composite global. L'intérêt de l'utilisation de la technique Fibroline et d'un séchage préalable des fibres ont été particulièrement analysés. Cependant, de nombreux travaux de recherche restent à accomplir autour de ce sujet pour une meilleure compréhension de ce type de composites et l'optimisation des techniques de traitement et/ou de mise en œuvre.

- Il a été démontré que la technique Fibroline est particulièrement bénéfique dans l'élaboration des composites au niveau du transfert de charge ainsi qu'au niveau du comportement global. Ce processus engendre au niveau de la surface des fibres une augmentation de la rugosité mais aussi l'apparition de micro-craquelures, ayant un effet négatif sur le comportement mécanique du renfort. Une première perspective consiste donc à minimiser la détérioration des fibres tout en gardant un effet favorable sur la jonction fibre-matrice par optimisation du processus Fibroline. En effet, l'interface a une incidence directe sur les différents paramètres mécaniques du composite à l'état initial, mais aussi sur sa durabilité, en particulier en milieu humide. Les paramètres suivants peuvent être examinés :
 - la durée du traitement (Imprégnation)
 - la distance entre les électrodes
 - la fréquence du signal
 - la nature de l'atmosphère entre les électrodes
 - ...etc.

- Les techniques employées dans le cadre de ce travail peuvent être comparées à celles classiquement utilisées pour le traitement et la compatibilisation des fibres naturelles avec les matrices thermoplastiques. Il est aussi possible de combiner des techniques de traitement préalable des fibres, telles que la mercerisation, avec la technique Fibroline.

- La prédiction finale du comportement du matériau composite est complexe. En effet, la prise en compte de la répartition des fibres et de leur géométrie très variable, nécessite des techniques telles que la tomographie. Cependant, l'utilisation de cette technique est rendue difficile dans le cas de ces matériaux, le renfort et la matrice étant de nature similaire. Néanmoins, des travaux sur les CFRP ont montré que des voies d'analyses étaient possibles.
- Les matrices telles que le polypropylène, certes recyclables sont issues de ressources non renouvelables d'origine fossile. Il serait donc intéressant du point de vue écologique de les associer avec une matrice issue de ressources végétales.

***Références
bibliographiques***

Références bibliographiques

Agarwal B.D., Broutman L.J., Chandrashekhara K., (2006), *Analysis and Performance of Fibre Composites*, John Wiley.

Åkerholm M., Salmén L., (2003), The Oriented Structure of Lignin and its Viscoelastic Properties Studied by Static and Dynamic FT-IR Spectroscopy, *Holzforschung*, Vol. 57, pp. 459–465.

Askargorta I.A., Lampke T., Bismarck A., (2003), Wetting behavior of flax fibres as reinforcement for polypropylene, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 263, pp. 580–589.

Assouline E., Pohl S., Fulchiron R., Gérard J.-F., Lustiger A., Wagner H.D., Marom G., (2000), The kinetics of alpha and beta transcrystallization in fibre-reinforced polypropylene, *Polymer*, Vol. 41, pp. 7843–7854.

ASTM D 3379-75, Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials, *Annual Book of ASTM Standards*, (May 1989), Vol. 08.01, pp. 128-131.

Baillie C., (2004), *Green composites, Polymer composites and the environment*, Woodhead Publishing Ltd & CRC Press LLC

Baley C., (2005), *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*, Techniques de l'Ingénieur, Ref AM5 130.

Baltazar-y-Jimenez A., Bistriz M., Schulz E., Bismarck A., (2008), Atmospheric air pressure plasma treatment of lignocellulosic fibres: Impact on mechanical properties and adhesion to cellulose acetate butyrate, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 215-227.

Barre S., Benzeggagh M.L., (1994), On the use of acoustic emission to investigate damage mechanisms in glass fibre-reinforced polypropylene, *Composites Science and Technology*, Vol. 52(3), pp.369–376.

Beckermann G., (2007), *Performance of Hemp-Fibre Reinforced Polypropylene Composite Materials*, PhD Thesis, University of Waikato, New Zealand.

Beckermann G.W., Pickering K.L., (2009), Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Micro-mechanics and strength prediction modelling, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 40, Issue 2, pp. 210-217.

Beckermann G.W., Pickering K.L., (2008), Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, pp. 979–988.

Beg M.D.H., Pickering K.L., (2008a), Accelerated weathering of unbleached and bleached kraft wood fibre reinforced polypropylene composites, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp. 1939–1946.

Beg M.D.H., Pickering K.L., (2008b), Mechanical performance of Kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing, *Composites Part A*, Vol. 39, pp.1748–1755.

Belgacem M.N., Bataille P., Sapiéha S., (1994), Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites, *Journal of applied polymer science*, Vol. 53, Issue 4, pp. 379-385.

Belgacem M.N., Czeremuskin G., Sapiéha S., Gandini A., (1995), Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography, *Cellulose*, Vol. 2, pp. 145-157.

- Bergeret A., Pires I., Foulc M. P., Abadie B., Ferry L., Crespy A., (2001), The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime, *Polymer Testing*, Vol. 20, Issue 7, pp. 753-763.
- Bismarck A., Mishra S., Lampke T., (2005), *Plant Fibres as Reinforcement for Green Composites, Natural fibres, Biopolymers and Biocomposites*, CRC Press, Boca Raton (FL).
- Bledzki AK, Reihmane S, Gassan J., (1996), Properties and modification methods for vegetable fibres for natural fibre composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, pp. 1329–1336.
- Bledzki A.K., Gassan J., (1999), Composites reinforced with cellulose based fibres, Review, *Progress in Polymer Science*, Vol. 24, Issue 2, pp. 221-274.
- Bonnafous C., Touchard F., Chocinski-Arnault L., (2010), Damage mechanisms of hemp-fibre woven fabric composites by acoustic emission, 17th International Conference on Composite Materials Proceedings, (ICCM. 17), Edinburgh, UK.
- Borysiak S., Paukszta D., Batkowska P., Mankowski J. , (2011), The Structure, Morphology, and Mechanical Properties of Thermoplastic Composites with Lignocellulosic Fibre, in *Cellulose Fibres: Bio- and Nano-Polymer Composites*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p 263-290
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P., Cloutier, A., Riedl, B., (2008), Analysis of among-species variability in wood fibre surface using DRIFTS and XPS: Effects on esterification efficiency, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, Vol. 28, Issue 4, pp. 296-315.
- Bourban P.E., Carlsson L., Mercier J.P., Manson J.A.E., (2004), *Matériaux composites à matrice organique*, Presses polytechniques et universitaire romandes.
- Bouzouita S., Salvia M., Ben Daly H., Dogui A., Forest E., (2010), Effect of Fibre Treatment on Fibre Strength and Fibre/Matrix Interface of Hemp Reinforced Polypropylene, *Advanced Materials Research*, Vol. 112, pp. 1-8.
- Brandrup J., Immergut E.H., 1989, *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience.
- Ceysson O., Salvia M., Vincent L., (1996), Damage mechanisms characterisation of carbon fibre/epoxy composite laminates by both Electrical resistance measurements and acoustic emission analysis, *Scripta Materialia*, Vol. 34, No. 8, pp. 1273-1280.
- Chen X., Farber M., Gao Y., Kulaots I, Suuberg E. M., Hurt R. H., (2003a), Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces Original Research Article *Carbon*, Vol. 41, Issue 8, pp. 1489-1500.
- Chen X., Liu Y., Qin F., Kong L., Zou H., (2003b), Synthesis of covalently bonded cellulose derivative chiral stationary phases with a bifunctional reagent of 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate, *Journal of Chromatography A*, Vol. 1010, Issue 2, pp. 185–194.
- Chen-chi M. M., Chang-lun L., Chang M. J., Nyan-hwa T., (1992), Hygrothennal Behavior of Carbon Fibre-Reinforced PEEK and PPS Composites, *Polymer composites*, Vol. 13, pp. 448-453.
- Cheng S.Y., Yuen C.W.M., Kan C.W., Cheuk K.K.L., Daoud W.A., Lam P.L., Tsoi W.Y.I., (2010), Influence of atmospheric pressure plasma treatment on various fibrous materials: Performance properties and surface adhesion analysis, Vol. 84, Issue 12, pp. 1466-1470.
- Cheng S.Z.D., Janimak J.J., Zhang A., (1990), Regime transitions in fractions of isotactic polypropylene, *Macromolecules*, Vol. 23, pp. 298.
- Chevali V.S., Dean D.R., Janowski G.M., (2010), Effect of environmental weathering on flexural creep behavior of long fibre-reinforced thermoplastic composites, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.95, pp. 2628-2640.
- Chevalier A., Berbain F., (1997), *Mise en œuvre des composites - Méthodes et matériels*, Techniques

de l'Ingénieur.

Cinquin J., Chabert B., Chauchard J., Morel E., Trotignon J.P., (1990), Characterization of a thermoplastic (polyamide 66) reinforced with unidirectional glass fibres. Matrix additives and fibres surface treatment influence on the mechanical and viscoelastic properties, *Composites*, Vol. 21, pp. 141-147.

Clark E.J., Hoffman J.D., (1984), Regime III crystallization in polypropylene, *Macromolecules*, Vol. 17, Issue 4, pp. 878-885.

Cui Y.H., Lee S., Tao J., (2008), Effects of Alkaline and Silane Treatments on the Water-Resistance Properties of Wood-Fibre-Reinforced Recycled Plastic Composites, *Journal of vinyl & additive technology*, Vol.14, pp. 211-220.

Davies G. R., Owen A. J., Ward I. M., Gupta V. B., (1972), Interlamellar shear in anisotropic polyethylene sheets, *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, Vol. 6, pp. 215–228.

Davies G.C., Bruce D.M., (1998), Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibres, *Textile Research Journal*, Vol. 68, Issue 9, pp. 623-629.

De Albuquerque A.C., Joseph K., De Carvalho L.H, D'Almeida J.R.M., (2000), Effect of wettability and ageing conditions on the physical and mechanical properties of uniaxially oriented jute-roving-reinforced polyester composites, *Composites Science and Technology*, Vol. 60, Issue 6, pp. 833-844.

De Deus J.F., Monteiro S.N., d'Almeida J.R.M., (2005), Effect of drying, molding pressure, and strain rate on the flexural mechanical behavior of piassava (*Attalea funifera* Mart) fibre–polyester composites, *Polymer Testing*, Vol. 24, pp. 750–755.

De Rosa I. M., Santulli C., Sarasini F., (2009), Acoustic emission for monitoring the mechanical behaviour of natural fibre composites: A literature review *Composites: Part A*, Vol. 40, pp. 1456–1469.

Di Liello V., Martuscelli E., Ragosta G., Zihlif A., (1991), Effect of fibre surface treatment on yielding and fracture behaviour of glass fibre-polypropylene composite, *Journal of Materials Science*, Vol. 26, pp. 2100–2106.

Dong S., Sapiha S., Schreiber H.P., (1992), Rheological properties of corona modified cellulose/polyethylene composites, *Polymer engineering and science*, Vol. 32, Issue 22, pp. 1734-1739.

Drzal L.T., Herrera-Franco P.J., Ho H., (2000), Fibre-Matrix Interface Tests, chapter 5 in A Kelly and C Zweben – editors, *Comprehensive Composite Materials*, Vol. 5, Pergamon, Oxford, pp. 71-111.

Eichhorn S.J., Baillie C.A., Zafeiropoulos N., Mwaikambo L.Y., Ansell M.P., Dufresne A., Entwistle K.M., Herrera-Franco P.J., Escamilla G.C., Groom L., Highes M., Hill C., Rials,T.G., Wild P.M., (2001), Current international research into cellulosic fibres and composites, *Journal of Materials Science*, Vol.36(9), pp. 2107-2131.

Espert A., Vilaplana F., Karlsson S., (2004), Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites: Part A*, Vol. 35, pp. 1267–1276.

Felix J. M., Gatenholm P., (1994), Effect of transcrystalline morphology on interfacial adhesion in cellulose/polypropylene composites, *Journal of materials science*, Vol. 29, pp. 3043-3049.

Feng D., Caulfield D.F., Sanadi A.R., (2001), Effect of Compatibilizer on the Structure-Property Relationships of Kenaf-Fibre/Polypropylene Composites, *Polymer Composites*, Vol. 22, No. 4.

Fernberg S. P., Berglund L.A., (2001), Bridging law and toughness characterisation of CSM and

- SMC composites, *Composites Science and Technology*, Vol. 61, Issue 16, pp. 2445-2454.
- Fornes T.D., Paul D.R., (2003), Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, Vol. 44, pp. 4993–5013.
- Fu S. Y., Lauke B., (1996), Effects of fibre length and fibre orientation distributions on the tensile strength of short-fibre-reinforced polymers, *Composites Science and Technology*, Vol. 56, Issue 10, pp. 1179-1190.
- Garkhail S.K., Heijenrath R.W.H., Peijs T., (2000), Mechanical Properties of Natural-Fibre-Mat-Reinforced Thermoplastics based on Flax Fibres and Polypropylene, *Applied Composite Materials*, Vol. 7, pp. 351–372.
- Gassan J., Bledzki A.K., (1999), Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres, *Composites Science and Technology*, Vol. 59(9), pp. 1303-1309.
- Gassan J., Bledzki A.K., (2001), Thermal degradation of flax and jute fibres, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82(6), pp. 1417-1422.
- Gassan J., Gutowski V.S., Bledzki A.K., (2000), About the surface characteristics of natural fibres, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 283, Issue 1, pp. 132–139.
- Gassan J., Gutowski V.S., (2000), Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites, *Composites Science and Technology*, Vol. 60, pp. 2857-2863.
- Gironès J., Pimenta M.T.B., Vilaseca F., De Carvalho A.J.F., Mutjé P., Curvelo A.A.S., (2007), Blocked isocyanates as coupling agents for cellulose-based composites, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 68, pp. 537-543.
- Havimo M., (2009), A literature-based study on the loss tangent of wood in connection with mechanical pulping, *Wood Science and Technology*, Vol. 43, pp. 627–642.
- Heppenstall-Butler M., Bannister D.J., Young R.J., (1996), A study of transcrystalline polypropylene/ single-aramid-fibre pull-out behaviour using Raman spectroscopy, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* Vol. 27, Issue 9, pp. 833-838.
- Hermida E.B., Mega V.I., (2007), Transcrystallization kinetics at the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/hemp fibre interface, *Composites Part A: Applied science and manufacturing* Vol. 38, pp. 1387-1394.
- Herrera-Franco P., Drzal L., (1992), Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites, *Composites*, Vol. 23, pp. 2-27.
- Herrera-Franco P.J., Valadez-Gonzalez A., (2005), A study of the mechanical properties of short natural-fibre reinforced composites, *Composites Part B*, Vol. 36, pp. 597–608.
- Hil C. A.S., Abdul Khalil H.P.S., Hale M.D., (1998), A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres, *Industrial Crops and Products* Vol. 8, pp. 53–63.
- Hull D., Clyne T.W., (1996), *An introduction to composite materials*, Cambridge University Press,.
- Ishida H., Bussi P., (1991), Surface induced crystallization in ultrahigh modulus polyethylene fibre reinforced polyethylene composites, *Macromolecules*, Vol. 24(12), pp. 3569-3577.
- Ishisaka A., Kawagoe M., (2004), Examination of the Time–Water Content Superposition on the Dynamic Viscoelasticity of Moistened Polyamide 6 and Epoxy, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, pp. 560–567.
- Jafarpour G., Dantras E., Boudet A. , Lacabanne C., (2008), Molecular mobility of poplar cell wall polymers studied by dielectric techniques, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 354, pp. 3207–3214.

- Jang J., Yang H., (2000), The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fibre/polybenzoxazine composites, *Journal of Materials Science*, Vol. 35, pp. 2297-2303.
- Johansson L.S., Campbell J.M., (2004), Reproducible XPS on biopolymers: cellulose studies, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 36, Issue 8, pp. 1018–1022.
- Johansson L.-S., Campbell J.M., Koljonen K., Stenius P., (1999), Evaluation of surface lignin on cellulose fibres with XPS, *Applied Surface Science*, Vol. 144–145, pp. 92–95.
- John J.M., Anandjiwala R.D., (2009), Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites, *Composites: Part A*, Vol. 40, pp. 442–448.
- Joseph P.V., Rabello M.S., Mattoso L.H.C., Joseph K., Thomas S., (2002), Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites, *Composites Science and Technology*, Vol. 62(10-11), pp. 1357-1372.
- Jost W., (1960), *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. New York: Academic Press.
- Jourdan C., Cavallé J.Y., Perez J., (1989), Mechanical relaxations in polypropylene: A new experimental and theoretical approach. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 27, pp. 2361–2384.
- Kacik F., Kacikova D., Bubenikova T., (2006), Spruce wood lignin alterations after infrared heating at different wood moistures, *Cellulose chemistry and technology*, Vol. 40, no8, pp. 643-648.
- Karmarkar A., Chauhan S.S., J.M. Modak J. M., Chanda M., (2007), Mechanical properties of wood–fibre reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group, *Composites: Part A*, Vol. 38, pp. 227–233.
- Kechaou B., Salvia M., Benzarti K., Turki C., Fakhfakh Z., Tréheux D., (2011), Role of fibre/matrix interphases on dielectric, friction and mechanical properties of glass fibre reinforced composites, *Journal of Composite Materials* to be published.
- Kelley S.S., Rials T.G., Glasser W.G., (1987), Relaxation behaviour of the amorphous components of wood, *Journal of materials science*, Vol. 22 pp. 617-624.
- Kessler R.W., Becker U., Kohler R., Goth B., (1998), Steam explosion of flax - a superior technique for upgrading fibre value, *Biomass and Bioenergy*, Vol.14(3), pp. 237–249.
- Kim J.K., Mal Y.W., (1998), *Engineered interfaces in fibre reinforced composites*, Elsevier Science.
- Klein N., Marom G., Pegoretti A., Migliaresi C., (1995), Determining the role of interfacial transcrystallinity in composite materials by dynamic mechanical thermal analysis, *Composites*, Vol. 26, pp. 707-12.
- Klyosov A.A., (2007), *Wood-plastic composites*, John Wiley & Sons, Inc.
- Korte S., (2006), *Processing-Property Relationships of Hemp Fibre*, PhD thesis, University of Canterbury.
- Ladhari A., Ben Daly H., Belhadjsalah H., Cole K.C., Denault J., (2010), Investigation of water absorption in clay-reinforced polypropylene nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, pp. 429-439.
- Large-Toumi B., Salvia M., Vincent L., (1996), Fibre/matrix interface effect on monotonic and fatigue behavior of unidirectional carbon/epoxy composites, *ASTM special technical publication*, no1290, pp. 182-200.
- Le Duigou A., Davies P., Baley C., (2010), Interfacial bonding of Flax fibre/Poly(L-lactide) biocomposites, *Composites Science and Technology*, Vol. 70, pp. 231-239.
- Lee B.G., Lee S., Via B.K., (2010), Influence of surface morphology of the kraft pulp fibres on the

growth of the transcrystalline layer of polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, pp. 1958–1966.

Lee K.Y., Delille A., Bismarck A., (2011), Greener Surface Treatments of Natural Fibres for the Production of Renewable Composite Materials, in *Cellulose Fibres in Cellulose Fibres: Bio- and Nano-Polymer Composites*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p 155-178.

Li R., Ye L., Mai Y.-W., (1997), Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 28, Issue 1, pp. 73-86.

Liu X.Y., Dai G.C., (2007), Surface modification and micromechanical properties of jute fibre mat reinforced polypropylene composites, *Express Polymer Letters*, Vol.1, No.5, pp. 299–307.

Lopez-Manchado M.A., Arroyo M., Biagiotti J., Kenny J.M., (2003), Enhancement of Mechanical Properties and Interfacial Adhesion of PP/EPDM/Flax Fibre Composites Using Maleic Anhydride as a Compatibilizer, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, pp. 2170-2178.

Lu J.Z., Wu Q., McNabb H.S., (2000), *Wood and Fibre Science*, Vol. 32(1), pp. 88-104.

Maier C., Calafut T., (1998), *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*, William Andrew.

Marais S., Gouanvé F., Bonnesoeur A., Grenet J., Poncin-Epaillard F., Morvan C., Métayer M., (2005), Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibres: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 36, Issue 7, pp. 975-986.

Matias M.C., De La Orden M.U., Gonzalez S.C., Martinez U.J., (1999), Comparative spectroscopic study of the modification of cellulosic materials with different coupling agents, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.75, pp. 256-266.

McLaughlin E.C., Tait R.A., (1980), Fracture mechanism of plant fibres, *Journal of Materials Science*, Vol. 15, pp. 89–95.

Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., Selke, Harte B.R., Hinrichsen G., (2005), *Natural Fibres, Biopolymers and Biocomposites: An Introduction*, In *biopolymers and biocomposites*, CRC Press LLC, Boca Raton (FL), pp. 1-36.

Mohd Ishak Z.A., Yow B.N., Ng B.L., Khalil H.P.S.A., Rozman H.D., (2001), Hygrothermal Aging and Tensile Behavior of Injection- Molded Rice Husk-Filled Polypropylene Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, pp.742–753.

Montès H., Mazeau K., Cavailé J. Y., (1997), *Macromolecules*, Vol. 30, pp. 6977-6984.

Montès H., Cavailé J. Y., (1999), Secondary dielectric relaxations in dried amorphous cellulose and dextran, *Polymer*, Volume 40, Issue 10, Pages 2649-2657

Munder F, Fürll C, Hempel H., (2005), Processing of Bast Fibre Plants for Industrial Application, in *Biopolymers, and Biocomposites*, CRC Press LLC, Boca Raton (FL).

Muzzy J.D., (2000), *Thermoplastics Properties in Comprehensive Composite Materials*, Kelly A. and Zweben C. Editors, Elsevier Science Ltd: Oxford.

Mwaikambo L.Y., Martuscelli E., Avella M., (2000), Kapok/cotton fabric–polypropylene composites, *Polymer Testing*, Vol. 19, Issue 8, pp. 905-918.

Najafi S.K., Kiaefar A., Tajvidi M., (2008), Effect of Bark Flour Content on the Hygroscopic Characteristics of Wood–Polypropylene Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, pp. 3116–3120.

Nelson D.J., Hancock J.W., (1978), Interfacial slip and damping in fibre reinforced composites,

Journal of Materials Science, Vol. 13, pp. 2429-2440.

Obataya E., Norimoto M., Tomita B., (2001), Mechanical Relaxation Processes of Wood in the Low-Temperature Range, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, pp. 3338–3347.

Ouajai S., Shanks R.A., (2005), Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 89, Issue 2, pp. 327-335.

Page D.H., El-Hosseiny F., (1983), The mechanical properties of single wood pulp fibres. Part VI: Fibril angle and the shape of the stress-strain curve, *Journal Pulp and Paper Science*, Vol. 9, pp. 99–100.

Pardini L.C., Guilherme L., Manhani B., (2002), Influence of the Testing Gage Length on the Strength, Young's Modulus and Weibull Modulus of Carbon Fibres and Glass Fibres, *Materials research*, Vol. 5, No 4, pp. 411-420.

Park J.M., Quang S.T., Hwang B.S., Lawrence K.D.V., (2006), Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibres/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission, *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 2686–2699.

Parlevliet P.P., Bersee H.E.N., Beukers A., (2006), Residual stresses in thermoplastic composites-A study of the literature-Part I: Formation of residual stresses, *Composites: Part A*, Vol. 37, pp. 1847-1857.

Perez S., Stinga N.C. Samain D., (2010), Structure et Ingénierie du Matériau Cellulose, in "Génie des procédés durables. Du concept à la concrétisation industrielle ", Poux, M., Gourdon, C., & Cognet, P., Eds., Dunod, France, pp. 413-442.

Pickering K.L., Abdalla A., Ji C., McDonald A.G., Franich R.A., (2003), The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 34(10), pp. 915-926.

Pickering K.L., Beckermann G.W., Alam S.N., Foreman N.J., (2007), Optimising industrial hemp fibre for composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, Issue 2, pp. 461-46.

Pickering K.L., Ji C., (2004), The effect of poly[methylene(polyphenyl isocyanate)] and maleated polypropylene coupling agents on New Zealand Radiata pine-polypropylene composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 23, pp. 2011-2024.

Piggott M.R., (1980), *Load-bearing fibre composites*, Pergamon Press.

Placet V., (2009), Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 40, Issue: 8, pp. 1111-1118.

Placet V., Passard J., Perré P., (2007), Viscoelastic properties of green wood across the grain measured by harmonic tests in the range of 0°C to 95°C. Hardwood vs. softwood and normal wood vs. reaction wood. *Holzforschung*, Vol. 61, pp. 548-557.

Qin C., Soykeabkaew N., Xiuyuan N., Peijs T., (2008), The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 71, pp. 458–467.

Quan H., Li Z., Yang M.B., Huang R., (2005), On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites, *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 999-1021.

Quillin D., Caulfield D.F., Koutsky J.A., (1993), Crystallinity in the polypropylene/cellulose system. I. Nucleation and crystalline morphology, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 50, Issue 7, pp. 1187–1194.

- Ragoubi M., Bienaimé D., Molina S., George B., Merlin A., (2010), Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof, *Industrial Crops and Products*, Vol. 31, Issue 2, pp. 344-349.
- Ray D., Sarkar B.K., Rana A.K., Bose N.R., (2001), The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* Vol. 32(1), pp. 119-127.
- Retegi A., Arbelaiz A., Alvarez P., Llano-Ponte R., Labidi J., Mondragon I., (2006), Effects of Hygrothermal Ageing on Mechanical Properties of Flax Pulps and their Polypropylene Matrix Composites, *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 102, pp. 3438–3445.
- Roche N., Ichchou M., Salvia M., Chettah A., (2011), Dynamic damping properties of thermoplastic elastomers based on EVA and recycled ground tire rubber, *Journal of Elastomers and Plastics*, Vol. 43, No. 4, pp. 317 – 340.
- Roig F., Dantras E., Dandurand J., Lacabanne C. (2011), Influence of hydrogen bonds on glass transition and dielectric relaxations of cellulose, *Journal of Physics D: Applied Physics* Vol. 44, pp. 045403.
- Rowell R.M., (1997), Chemical modification of agro-resources for property enhancement, in *Paper and Composites from Agro-based Resources*, CRC Press pp. 351-375.
- Rowell R.M., Han J.S., Rowell J.S., (2000), Characterization and factors effecting fibre properties, in *Natural Polymers and Agrofibres Composites*, E.L.A.L.a.M. Frolline, L.H.C., Editor. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria: Sao Carlos, Brazil. p. 115-134.
- Sain M, Panthapulakkal S., (2006), Bioprocess preparation of wheat straw fibres and their characterization, *Industrial Crops and Products*, Vol. 23, Issue 1, pp. 1-8.
- Sakakibara K., (1980), A structural model of softwood lignin, *Wood Science and Technology*, Vol. 14, pp. 89-100.
- Sakata I., Morita M., Tsuruta N., Morita K, (1993), Activation of wood surface by corona treatment to improve adhesive bonding, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 49, Issue 7, pp. 1251–1258.
- Sanadi A.R., Caulfield D.F., Jacobson R.E., (1997), Agro-fibre/thermoplastic composites, in *Paper and composites from agro-based resources*, CRC Lewis Publishers, pp. 377-401.
- Sato N., Shinji K., Mizuno M., Nozaki K., Suzuki M., Makishima S., Shiroishi M., Onoda T., Takahashi F., Kanda T., Amano Y., (2010), Improvement in the productivity of xylooligosaccharides from waste medium after mushroom cultivation by hydrothermal treatment with suitable pretreatment, *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp. 6006–6011.
- Sedan D., (2007), Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite, PhD thesis, Université de Limoges.
- Seki Y., Sever K., Sarikanat M., Güleç H.A., Tavman I.H., (2009), The influence of oxygen plasma treatment of jute fibres on mechanical properties of jute fibre reinforced thermoplastic composites, 5th International Advanced Technologies Symposium (IATS'09), Karabuk, Turkey.
- Sgriccia N., Hawley M.C., Misra M., (2008), Characterization of natural fibre surfaces and natural fibre composites, *Composites: Part A*, Vol. 39, pp. 1632–1637.
- C.H. SHEN, G.S. SPRINGER, (1976), Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials, *Journal of Composite Materials*, Vol. 10, pp. 2-20.
- Sherely A.P., Kuruvilla J., G.D. Gem M., Laly A. P., Sabu T., (2010), Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fibre and short banana fibre, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, Issue 10, pp. 1380-1387.

- Skaar C., (1988), *Wood-Water Relations*. Berlin, Germany: Springer-Verlag.
- Stark N., (2001), Influence of Moisture Absorption on Mechanical Properties of Wood/Flour-Polypropylene Composites, *Journal of thermoplastic composite materials*, Vol. 14, pp. 421-432.
- Stark N.M., Matuana L.M., (2004), Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 86 (1), pp. 1-9.
- Stevens J.S., Schroeder S.L.M., (2009), Quantitative analysis of saccharides by X-ray photoelectron spectroscopy, *Surf. Interface Anal.* Vol. 41, pp. 453-462.
- Stromdahl K., (2000), *Water sorption in wood and plant fibres*, PhD Thesis, Department of Structural Engineering and Materials, Technical University of Denmark, Copenhagen.
- Subramanian K., Senthil Kumar P., Jeyapal P., Venkatesh N., (2005), Characterization of ligno-cellulosic seed fibre from *Wrightia tinctoria* plant for textile applications- An exploratory investigation, *European Polymer Journal*, Vol. 41, pp. 853-861.
- Thomas S., Paul S.A., Pothan L.A., Deepa B., (2011), *Natural Fibres: Structure, Properties and Applications*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg.
- Thwe M.M., Liao K., (2003), Durability of bamboo-glass fibre reinforced polymer matrix hybrid composites, *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 375-387.
- Thygesen A., (2006), *Properties of hemp fibre polymer composites, An optimization of fibre properties using novel defibration methods and fibre characterization*, PhD thesis, The Royal Agricultural and Veterinary University of Denmark.
- Titow M.V., (1984), *PVC Technology*, London: Elsevier Applied Science Publishers.
- Tserki V., Zafeiropoulos N.E., Simon F., Panayiotou C., (2006), A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 65, pp. 179-184.
- Tu X., Young R.A., Denes F., (1994), Improvement of bonding between cellulose and polypropylene by plasma treatment, *Cellulose* Vol. 1, pp. 87-106.
- Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J.M., Olayo R., Herrera-Franco P.J., (1999), Effect of fibre surface treatment on the fibre-matrix bond strength of natural fibre reinforced composites, *Composites Part B*, Vol. 30, pp. 309-320.
- Valentin D., Paray F., Guetta B., (1987), The hygrothermal behaviour of glass fibre reinforced PA66 composites: a study of the effect of water absorption on their mechanical properties. *Journal of Materials Science*, Vol. 22, pp. 46-56.
- Van de Velde K., Kiekens P., (2001), Thermoplastic polymers: overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites, *Polymer Testing*, Vol. 20, pp. 885-893.
- Van Sumere C., Sharma H. (1991), Analysis of fine flax fibre produced by enzymatic retting. *Aspects Appl. Biol.* Vol. 28, pp. 15-20.
- Van Sumere C.F., (1992), Retting of flax with special reference to enzyme retting. In: Sharma H, Van Sumere C (Eds) *Biology and processing of flax*. M Publications, Belfast, UK, pp 157-198.
- Varlet J., Cavaillé J.Y., Perez J., Johari G.P., (1990), Dynamic mechanical spectrometry of nylon-12, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 28, pp. 2691-2705.
- Wakeman M.D., Rudd C.D., (2000), Compression moulding of thermoplastic composites, in *Comprehensive Composite Materials*, A. Kelly and C. Zweben, Editors, Elsevier Science Ltd: Oxford.

- Walker J.C.F., (1993), Wood chemistry and cell wall ultrastructure, in Primary Wood Processing, Chapman and Hall: London.
- Wang C., Hwang L.M., (1996a), Transcrystallization of PTFE Fibre/PP Composites (I) Crystallization Kinetics and Morphology, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 34, pp. 47-56.
- Wang C., Hwang L.M., (1996b), Transcrystallization of PTFE Fibre/PP Composites (II) Effect of Transcrystallinity on the Interfacial Strength, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 34, pp. 1435-1442.
- Wang C., Liu C.R., 1999, Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres, *Polymers*, Vol. 40, pp. 289-298.
- Wang C., (1997), Fracture mechanics of single fibre pull-out test, *Journal of materials science*, Vol. 32, pp. 483-490.
- Wang Y., Tong B., Hou S., Li M., Shen C., (2011), Transcrystallization behavior at the poly(lactic acid)/sisal fibre biocomposite interface, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, Issue 1, pp. 66-74.
- West D.P., (1998), Hemp and Marijuana: Myths & Realities, for the North American Industrial Hemp Council.
- Wunderlich B., (1976), Crystal Nucleation, Growth, Annealing, Academic Press: New York, Vol. 2, Chapter 5.
- Xie Y., Hill C.A.S., Xiao Z., Militz H., Mai C., (2010), Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, Issue 7, pp. 806-819.
- Xuea Y., Dub Y., Elderc S., Wangd K., Zhang J., (2009), Temperature and loading rate effects on tensile properties of kenaf bast fibre bundles and composites, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 40, Issue 3, pp. 189-196.
- Yin S., Rials T.G., Wolcott M.P., (1999), Crystallization behavior of polypropylene and its effect on woodfibre composite properties, Fifth international conference on woodfibre-plastic composites; May 26-27 1999; Madison, WI. Madison, WI: Forest Products Society: 139-146.
- Yuan X., Jayaraman K., Bhattacharyya D., (2004), Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre-polypropylene composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 35(12), pp. 1363-1374.
- Zafeiropoulos N.E., Baillie C.A., Matthews F.L., (2001), A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials, *Composites: Part A*, Vol. 32, pp. 525-543.
- Zafeiropoulos N.E., Baillie C.A., (2007), A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibres: Part II. Application of Weibull statistics, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, Issue 2, pp. 629-638.
- Zafeiropoulos N.E., Williams D.R., Baillie C.A., Matthews F.L., (2002a), Engineering and characterization of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials, Part I. Development and investigation of surface treatments, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 33, pp. 1083-1093.
- Zafeiropoulos N.E., Baillie C.A., Hodgkinson J.M., (2002b), Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials, Part II. The effect of surface treatments on the interface, *Composites: Part A*, Vol. 33, pp. 1185-1190.
- Zavarin, E., 1984. Activation of wood surface and nonconventional bonding. In: *The Chemistry of*

Solid Wood. Ed. R. Rowell. Advances in Chemistry Series No. 207, A.C.S, Washington. pp. 349–355.

Zhandarov S, Mäder E., (2005), Characterization of fibre/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters. Composites Science and Technology, Vol. 65, pp. 149-160.

Zimmermann T., Pohlerand E., Geiger T., (2004), Cellulose fibrils for polymer reinforcement, Advanced Material Engineering, Vol. 6, No. 9.

ZL J., Qinglin W., Harold S., (2000), Chemical coupling in wood fibre and polymer Composites: A review of coupling agents and treatments, Wood and fibre Science, Vol. 32, Issue 1, pp. 88-104.