



Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique polyamide-11 et renforcés par des fibres de lin

Clément Gourier

► To cite this version:

Clément Gourier. Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique polyamide-11 et renforcés par des fibres de lin. Matériaux. Université de Bretagne Sud, 2016. Français. NNT : 2016LORIS415 . tel-01445578

HAL Id: tel-01445578

<https://theses.hal.science/tel-01445578>

Submitted on 25 Jan 2017

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 DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE SUD
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE SUD

Mention : Sciences pour l'Ingénieur
École doctorale : SICMA

Présentée par

Clément GOURIER

Préparée à l'unité mixte de recherche FRE CNRS 3744
Université de Bretagne Sud

Institut de Recherche Dupuy de Lôme

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE MATÉRIAUX BIOCOMPOSITES À MATRICE THERMOPLASTIQUE POLYAMIDE-11 ET RENFORCÉS PAR DES FIBRES DE LIN

Thèse soutenue le 13 octobre 2016

devant le jury composé de :

Johnny Beaugrand

Chargé de Recherche, HDR, INRA de Reims / *Rapporteur*

Éric Lafranche

Enseignant Chercheur, HDR, École des Mines de Douai / *Rapporteur*

Rezak Ayad

Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne / *Examineur*

Laurent Guillaumat

Professeur, ENSAM d'Angers / *Examineur*

Sandrine Thuillier

Professeur, Université de Bretagne Sud / *Examineur*

Marc Audenaert

Responsable des projets collaboratifs, Arkema, Serquigny / *Invité*

Alain Bourmaud

Ingénieur de Recherche, Université de Bretagne Sud / *Co-directeur de thèse*

Antoine Le Duigou

Maître de Conférence, Université de Bretagne Sud / *Co-directeur de thèse*

Christophe Baley

Professeur, Université de Bretagne Sud / *Directeur de thèse*

« Notre monde se définit tout autant par une profonde révolte contre la
raison que par notre foi en la science et en la technologie »

Christopher Lasch (1979)

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche de cette thèse ont été effectués au sein de l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL) de l'Université de Bretagne Sud (UBS) dans le cadre du projet FIABILIN.

Je remercie sincèrement Monsieur Johnny BEAUGRAND, Chargé de recherche à l'INRA de Reims, ainsi que Monsieur Éric LAFRANCHE, Enseignant chercheur à l'École des Mines de Douai, d'avoir accepté la lourde tâche de rapporteur. Merci également à Monsieur Rezak AYAD, Professeur à l'Université de Reims, Monsieur Laurent GUILLAUMAT, Professeur à l'ENSAM d'Angers et Sandrine THUILLIER, Professeur à l'Université de Bretagne Sud de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail. Enfin, merci à Monsieur Marc AUDENAERT, Responsable des projets collaboratifs chez Arkema, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

La qualité de cette thèse doit beaucoup à mes encadrants, directeur et co-directeurs, Christophe BALEY, Alain BOURMAUD et Antoine LE DUIGOU qui m'ont guidé durant cette thèse et même plus si l'on compte les trois années dans les salles de l'université. Une thèse est un travail de recherche, mais également une aventure humaine particulière, c'est pourquoi je vous remercie très chaleureusement pour votre confiance, votre disponibilité et pour nos nombreux échanges, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Les résultats présentés dans ce manuscrit doivent également à tous les conseils qui m'ont été donnés par les « experts techniques » que j'ai côtoyés. Je remercie tout d'abord Antoine K., le champion de l'extraction de fibre unitaire et de la dépose de microgoutte. Je remercie également Hervé « Jamy » pour son aide au sujet des différents outils de caractérisation mécanique, ainsi que Françoise et Isabelle pour les nombreux conseils, tant sur la microscopie optique que les mesures DSC et ATG. Comme de nombreux doctorants, je me dois de remercier Anthony pour m'avoir aidé et formé à l'utilisation du MEB, outil indispensable à mes travaux. Merci également à Mickaël C, Benjamin, J2F, Bastien, Stéphane... avec qui j'ai pu échanger tout au long de ces trois années. Et la bonne réalisation d'une thèse ne serait rien sans le personnel administratif : je remercie notamment Anita, Noluenn et Axelle.

Cette thèse n'aurait pas été une expérience aussi agréable sans les nombreuses interactions avec mes « compagnons de fortune », stagiaires, doctorants et post-docs, que ce soit au laboratoire ou en dehors. Merci tout spécialement à Morgan avec qui j'ai partagé le « bocal à stagiaires », et qui m'a permis de m'intégrer aisément au milieu des plus anciens que sont

Guillaume, Laetitia, Anaële, Nico, Marie-Aline, Fred et Marine. Parmi ma génération de thésards, je remercie tout particulièrement Aparna, Alexandre, Pierre-Yves, Clara et Morgane T. (6 ans que l'on se suit avec même le partage d'un catamaran!). Une pensée également aux anciens « nouveaux » qui abordent la redoutée (et attendue ?) troisième année : Justin le papa, Antoine Le Smartinel et Mikaël K. Un grand merci et bon courage aux derniers arrivants de l'équipe : Camille Good&Ouf et Samuel « Cerise ». Merci également aux post-docs et aux ingés : David V, Marianne, Nounouv, Antoine J, Pierre, Kévin, YMC, Anaëlle T, Raj, David S... Merci pour tous les bons moments passés à vos côtés, l'ambiance au sein de l'équipe a toujours été formidable (ainsi qu'en dehors). Je n'oublie pas les doctorants des autres équipes avec qui nous avons passés d'excellentes soirées !

Et puis il y a les « vieux » amis, présents depuis un paquet d'années, que je tiens à remercier chaleureusement : Estelle, Alan, Ronan, Marion, Flo, Vico, Simon, Quentin, Marie-So, Yohann, Julien... Nous avons du temps à rattraper après ces longs mois de rédaction ! « Tu cherches, mais est-ce que tu trouves ? », quelle question !

Enfin, je remercie toute ma famille, mes deux petites sœurs (pas si petites), mes parents et mes grands-parents de m'avoir toujours soutenu durant mes études et ces trois dernières années si particulières. Merci également pour la relecture au cours de ma rédaction !

Merci pour tout.

CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES

Ce travail fait l'objet des publications et communications suivantes :

Publications – Journaux internationaux :

- ✓ Gourier C., Le Duigou A., Bourmaud A., Baley C. "Mechanical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 64, pp. 159-166, 2014.
- ✓ Bourmaud A., Le Duigou A., Gourier C., Baley C. "Influence of processing temperature on mechanical performance of unidirectional polyamide 11–flax fibre composites". *Industrial Crops and Products*, Vol. 84, pp. 151-165, 2016.
- ✓ Le Duigou A., Bourmaud A., Gourier C., Baley C. "Multi-scale shear properties of flax fibre reinforced polyamide 11 biocomposites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol., pp., 2016.

Conférence nationale avec comité de lecture :

- ✓ "Analyse des propriétés mécaniques en traction de fibres de lin après différents cycles thermiques". 19èmes Journées Nationales sur les Composites, 29 juin - 1 juillet 2015, Villeurbanne

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	15
CHAPITRE I: ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	23
1. LE LIN : FIBRE VÉGÉTALE DE RENFORT.....	27
2. FIBRES DE LIN : ORIGINE, CULTURE ET EXTRACTION.....	29
2.1.1. <i>Origine du lin.....</i>	29
2.1.2. <i>Culture et rouissage.....</i>	30
2.1.3. <i>Extraction de la fibre : teillage et peignage.....</i>	31
2.2. <i>Structure de la tige, des faisceaux et de la fibre de lin.....</i>	33
2.2.1. <i>Organisation de la tige de lin et répartition des fibres en faisceaux</i>	33
2.2.2. <i>Structure de la fibre unitaire de lin</i>	34
2.3. <i>Biochimie de la fibre de lin</i>	35
2.3.1. <i>Cellulose.....</i>	36
2.3.2. <i>Hémicelluloses</i>	37
2.3.3. <i>Pectines.....</i>	38
2.3.4. <i>Lignines.....</i>	39
2.3.5. <i>Eau</i>	39
3. COMPORTEMENT ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES EN TRACTION DES FIBRES UNITAIRES DE LIN.....	40
3.1. <i>Comportement en traction des fibres unitaires.....</i>	40
3.2. <i>Paramètres influençant les propriétés mécaniques en traction des fibres</i>	43
3.2.1. <i>Composition biochimique</i>	43
3.2.2. <i>Angle microfibrillaire (AMF).....</i>	43
3.2.3. <i>Influence des défauts.....</i>	44
3.2.4. <i>Influence des conditions de croissance et de maturité.....</i>	46
3.2.5. <i>Influence du diamètre et de la zone de prélèvement.....</i>	47
3.1. <i>Conditionnement et paramètres de mise en œuvre influençant les propriétés longitudinales des fibres unitaires.....</i>	49
3.1.1. <i>Influence de l'humidité</i>	49
3.1.2. <i>Influence de la température et du temps de cycle.....</i>	50
4. BIOPOLYMÈRE PA11	51
4.1. <i>Historique et utilisations actuelles</i>	51
4.2. <i>Élaboration et synthèse des polyamides et du PA11</i>	53
4.3. <i>Morphologie du PA11.....</i>	54
4.4. <i>Propriétés thermiques du PA11 et influence de l'humidité</i>	56
4.5. <i>Résistance chimique du PA11.....</i>	57
4.6. <i>Propriétés mécaniques</i>	58

4.7. Propriétés rhéologiques.....	58
5. INTERFACE FIBRE VÉGÉTALE/POLYMÈRE	59
5.1. Modèles d'adhésion.....	59
5.2. Création d'une interface fibre/matrice : le mouillage	60
5.3. Caractérisation des propriétés de l'interface fibre/matrice	62
5.3.1. <i>Caractérisation de l'adhérence à l'échelle microscopique</i>	62
5.3.2. <i>Caractérisation de l'adhérence à l'échelle macroscopique</i>	65
5.4. Transition d'échelles : relation micro/macro.....	66
5.5. Compatibilisation – Amélioration de l'interface	67
6. MISES EN ŒUVRE DES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES À FIBRES LONGUES ET À FIBRES COURTES	69
6.1. Mise en œuvre et propriétés de composites thermoplastiques à fibres longues	69
6.1.1. <i>Pultrusion de fibres longues</i>	69
6.1.2. <i>Thermocompression</i>	70
6.2. Mise en œuvre de composites thermoplastiques à fibres courtes.....	70
6.2.1. <i>Compoundage</i>	71
6.2.2. <i>Injection</i>	72
7. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET COMPORTEMENT EN TRACTION DES BIOCOMPOSITES	
THERMOPLASTIQUES	73
7.1. Cas des composites à fibres longues.....	73
7.1.1. <i>Influence du format de renfort</i>	73
7.1.2. <i>Influence de l'orientation des mèches de fibres dans un unidirectionnel</i>	75
7.1.3. <i>Influence de la torsion des fils</i>	76
7.1.4. <i>Comportement en traction des biocomposites UD</i>	77
7.1.5. <i>Propriétés mécaniques en traction des biocomposites UD</i>	78
7.2. Cas des composites à fibres courtes	80
7.2.1. <i>Transfert de charge entre fibre et matrice</i>	80
7.2.2. <i>Concept de longueur critique</i>	82
7.2.3. <i>Influence de la morphologie du renfort sur les propriétés mécaniques</i>	84
7.2.4. <i>Effet « cœur-peau »</i>	85
8. ÉCOCONCEPTION DES BIOCOMPOSITES.....	86
8.1. L'analyse de cycle de vie	87
8.2. Avantages et désavantages des biocomposites du point de vue environnemental.....	89
8.3. Le recyclage des biocomposites thermoplastiques	91
8.3.1. <i>Composites à fibres courtes recyclables</i>	91
8.3.2. <i>Quelle forme de recyclage pour un biocomposite à fibres longues?</i>	93
9. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	94
 CHAPITRE II: MÉTHODES DE MISE EN ŒUVRE ET DE CARACTÉRISATION	 111
1. CARACTÉRISATION DES FIBRES DE LIN	113

1.1.	Traction des fibres unitaires de lin	113
1.1.1.	Éprouvettes, norme et appareillage de mesure.....	113
1.1.2.	Analyse des comportements en traction et du réalignement microfibrillaire.....	114
1.1.3.	Cycles thermiques appliquées aux fibres unitaires	116
1.2.	Analyses thermogravimétriques des fibres de lin	116
1.3.	Nanoindentation de fibres de lin	116
1.4.	Caractérisation de la composition biochimique	119
1.4.1.	Extractions successives des composants de la fibre	119
1.4.2.	Dosages des polysaccharides extraits.....	121
2.	MISE EN ŒUVRE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX POLYMÈRES ET COMPOSITES.....	122
2.1.	Mise en œuvre des matériaux polymères et composites	122
2.1.1.	Composites unidirectionnels.....	122
2.1.2.	Composites à $[\pm 45^\circ]$	123
2.1.3.	Composites et polymères injectés.....	123
2.2.	Propriétés mécaniques en traction des matériaux composites	124
2.2.1.	Composites à renfort unidirectionnel en traction monotone	124
2.2.2.	Composites orientés à $[\pm 45^\circ]$	124
2.2.3.	Éprouvettes injectées et recyclées	126
2.3.	Choc Charpy sur les composites injectés.....	126
2.4.	Rhéologie capillaire des composites et polymères injectés	127
2.5.	Rhéologie plan-plan du PA11.....	127
3.	DÉCHAUSSEMENT DE MICROGOUTTES ET ANGLE DE CONTACT DU POLYMÈRE SUR LA FIBRE DE LIN	127
3.1.	Préparation des éprouvettes fibres unitaires de lin/microgouttes de PA11.....	127
3.2.	Déchaussement de microgoutte	129
3.3.	Caractérisation de l'angle de contact à chaud et à froid du PA11 sur la fibre de lin ..	131
4.	OUTILS ET MÉTHODES D'OBSERVATION MICROSTRUCTURALE	131
4.1.	Observation par microscopie électronique à balayage	131
4.2.	Analyses d'images MEB : taux de fibres et taux de porosités	132
4.3.	Analyse de la morphologie des fibres de lin après mise en œuvre par injection et recyclage	133
5.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	134

CHAPITRE III: INFLUENCE DU CYCLE THERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DES FIBRES DE LIN .139

1.	INTRODUCTION.....	141
2.	MATÉRIAUX ET MÉTHODES	142
3.	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	142
3.1.	Comportements en traction des fibres unitaires	142

3.2.	Évolution des propriétés en traction des lots en fonction de la température	144
3.3.	Analyse statistique des propriétés à rupture des fibres unitaires	147
3.4.	Évolution des propriétés en fonction des comportements et des cycles thermiques.....	151
3.4.1.	<i>Comparaison des comportements TII et TIII pour les fibres non dégradées</i>	151
3.4.2.	<i>Effets du cycle thermique à 250°C sur les propriétés selon le comportement.....</i>	152
3.5.	Analyse du réalignement microfibrillaire des fibres TIII	153
3.6.	Propriétés thermiques des fibres relevées par analyses thermo-gravimétriques (ATG).....	156
3.7.	Analyse de la biochimie des fibres brutes et des fibres chauffées à 250°C	159
3.8.	Propriétés longitudinales des parois des fibres mesurées par nanoindentation	164
4.	BILAN.....	167
5.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	169

CHAPITRE IV: INFLUENCE DU CYCLE THERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS D'UN UD

PA11/LIN 177

1.	INTRODUCTION.....	179
2.	MATÉRIAUX ET MÉTHODES	180
3.	RÉSULTATS	181
3.1.	Choix des conditions de process pour le film stacking.....	181
3.1.1.	<i>Propriétés thermiques du PA11 par DSC</i>	182
3.1.2.	<i>Propriétés rhéologiques du PA11</i>	184
3.2.	Propriétés mécaniques du PA11	185
3.3.	Effets du cycle thermique à 210°C sur les propriétés des fibres Flaxtape	187
3.3.1.	<i>Propriétés mécaniques en traction des fibres unitaires</i>	187
3.3.2.	<i>Analyses thermogravimétriques du lin Flaxtape en fonction du cycle</i>	190
3.4.	Influence de la présentation du renfort.....	191
3.4.1.	<i>Propriétés longitudinales en traction des fibres unitaires.....</i>	191
3.4.2.	<i>Propriétés des interfaces lin/PA11</i>	191
3.4.3.	<i>Propriétés mécaniques en traction longitudinale des UD PA11/Nattex et PA11/Flaxtape.....</i>	192
3.5.	Évolution des propriétés longitudinales des UD PA11/Flaxtape en fonction du taux de fibres.....	196
3.6.	Détermination des propriétés mécaniques des UD PA11/lin	201
3.6.1.	<i>Détermination avec les propriétés des fibres unitaires brutes, non traitées en température</i>	202
3.6.1.	<i>Détermination avec les propriétés des fibres unitaires traitées à 210°C</i>	204
3.6.2.	<i>Détermination avec différents modules de la fibre.....</i>	205

3.6.3. Détermination de la rigidité des stratifiés UD PA11/lin.....	208
4. BILAN.....	210
5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	212

CHAPITRE V: CARACTÉRISATION DE L'ADHÉRENCE FIBRE DE LIN/MATRICE PA11 :

ANALYSE MULTI-ÉCHELLE.....	219
1. INTRODUCTION.....	221
2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES	222
3. RÉSULTATS	223
3.1. Évolution de l'angle de contact de la microgoutte de PA11 en fonction de la température.....	223
3.2. Caractérisation de l'adhérence fibre/matrice par déchaussement de microgouttes.....	225
3.3. Contribution des contraintes résiduelles radiales à l'IFSS du PA11/lin	230
3.4. Caractérisation de l'adhérence fibre/matrice : échelle macroscopique	232
3.5. Relation micro-macro du système PA11/lin	235
4. BILAN.....	237
5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	239

CHAPITRE VI: RECYCLAGE DE COMPOSITES À FIBRES LONGUES PA11/LIN ET

PPGMA/LIN	245
1. INTRODUCTION.....	247
2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES	249
2.1. Choix des matrices et renforts.....	249
2.2. Élaboration des composites UD à fibres longues	249
2.3. Protocole de recyclage des différents matériaux.....	250
3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	250
3.1. Propriétés mécaniques des fibres de lin, des matrices et des composites unidirectionnels	250
3.1.1. Propriétés mécaniques en traction des fibres et des matrices	250
3.1.2. Propriétés mécaniques en traction des composites unidirectionnels.....	251
3.2. Influence du recyclage sur les propriétés rhéologiques et thermiques	252
3.2.1. Évolution des propriétés viscoélastiques du PA11/Lin en comparaison du PPGMA/lin.....	252
3.2.2. Propriétés rhéologiques du PA11 recyclé.....	255
3.2.3. Propriétés thermiques des composites PA11/Lin et du PA11 seul.....	256

3.3.	Évolution de la morphologie des fibres dans les composites recyclés	257
3.3.1.	<i>Comparaison entre viscosité et longueur des fibres</i>	<i>257</i>
3.3.2.	<i>Morphologie des fibres et longueur critique pour le PA11/Lin</i>	<i>260</i>
3.3.3.	<i>Observation des écarts entre défauts de la fibre unitaire avant recyclage</i>	<i>262</i>
3.4.	Propriétés mécaniques longitudinales des fibres mesurées par nanoindentation	264
3.5.	Propriétés mécaniques en traction des composites recyclés	266
3.5.1.	<i>Évolution du module d'Young des composites</i>	<i>266</i>
3.5.2.	<i>Comparaison des modules du PA11/Lin avec un modèle micromécanique</i>	<i>267</i>
3.5.3.	<i>Évolution de la contrainte et de la déformation à rupture en traction des composites</i>	<i>269</i>
3.5.4.	<i>Tests de Choc Charpy sur les éprouvettes de PA11/Lin recyclées</i>	<i>271</i>
3.6.	Propriétés mécaniques en traction du PA11 recyclé	272
4.	BILAN.....	275
5.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	277

CHAPITRE VII: ANALYSE DE CYCLE DE VIE DE COMPOSITES PA11/LIN285

1.	INTRODUCTION.....	287
2.	CHAMP DE L'ÉTUDE.....	288
2.1.	Composites étudiés.....	288
2.2.	Unité fonctionnelle	288
2.3.	Critère de sélection : indice de performance.....	289
2.4.	Hypothèses.....	289
2.4.1.	<i>Système d'allocation</i>	<i>289</i>
2.4.2.	<i>Séquestration du carbone</i>	<i>290</i>
2.5.	Méthodes et indicateurs	291
3.	INVENTAIRES DE CYCLE DE VIE.....	292
3.1.	Fibres de renfort.....	292
3.2.	Matrices.....	294
3.3.	Composites.....	294
3.3.1.	<i>PA11/Flaxtape.....</i>	<i>294</i>
3.3.2.	<i>PA11/Nattex.....</i>	<i>295</i>
3.3.3.	<i>PP/Verre</i>	<i>297</i>
3.3.4.	<i>Époxy/Verre et Polyester/Verre.....</i>	<i>298</i>
4.	BIOCOMPOSITES EN COMPARAISON DE STRATIFIÉS USUELS	300
4.1.	Propriétés mécaniques des composites : évaluation de la variation de masse pour un critère de rigidité (E/ρ)	300
4.2.	Propriétés mécaniques des composites : évaluation de la variation de masse pour un critère de résistance spécifique (σ/ρ).....	301
4.1.	Analyse des contributions : influence de la mise en œuvre pour les biocomposites..	303

5. INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE FIBRES.....	305
5.1. Analyse pour une rigidité spécifique (E/ρ).....	305
5.2. Analyse pour une résistance spécifique (σ/ρ).....	307
6. BILAN.....	309
7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	311
 CONCLUSION GÉNÉRALE	 313

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis une, voire deux décennies, le développement de nombreux pays à forte densité de population, tels que la Chine, l'Inde ou le Brésil, a pris le chemin de ceux jusqu'alors les plus industrialisés (en Europe et Amérique du Nord notamment). Ainsi, la consommation mondiale toujours plus importante entraîne une raréfaction des ressources (énergies fossiles, eau, minerais et terres rares...) [1]. De fait, la sécurisation des sources d'approvisionnement devient un enjeu stratégique majeur dans toutes les régions du monde [2]. Développer des alternatives, limiter la dépendance de certains secteurs industriels envers ces ressources est devenu nécessaire, sur le plan économique mais également environnemental, afin d'assurer la préservation de notre planète [3]. Il convient donc de réduire l'utilisation de matières non renouvelables au devenir incertain (pétrole, minerais...), mais également de les substituer par des matières biosourcées et, dans la mesure du possible, produites localement vis-à-vis du secteur applicatif visé [4].

Une très forte majorité des matériaux utilisés dans l'élaboration de composites sont issus de l'industrie pétrochimique, que ce soit pour les renforts (fibres synthétiques de verre ou de carbone) ou les matrices (thermodurcissables et thermoplastiques). La volonté de ne plus dépendre d'une ressource dont les réserves s'épuisent et dont le prix peut rapidement fluctuer, généralement selon le cours du pétrole, motive le développement et l'usage de biomatériaux biosourcés [1, 2]. Les fibres végétales comme le lin sont donc des remplaçants de choix de la fibre de verre, non seulement en raison de leur faible coût énergétique de production, mais aussi pour leur capacité d'allègement qui constitue un critère prépondérant pour des applications transportées.

Pour les composites renforcés par des fibres longues, une grande part des matrices sont des thermodurcissables issus de la pétrochimie. Les résines thermodurcissables dites « biosourcées » récemment développées ne le sont que partiellement [3, 4], tandis que d'autres résines 100% biosourcées sont encore au stade du développement. Ces résines ne disposent aujourd'hui d'un degré de maturation suffisant, ni de performances de mise en œuvre ou mécaniques avantageuses pour assurer leur développement industriel [5]. C'est pourquoi les matrices thermoplastiques à hautes performances et biosourcées, telles que le poly(amide)-11 (PA11), revêtent un intérêt majeur. En outre, l'usage de thermoplastiques peut permettre d'envisager

une fin de vie des produits par recyclage ce qui, d'un point de vue environnemental, appuie leur utilisation.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet Fiabilin qui s'échelonne sur une durée de 4 ans (2013-2017) et qui est porté par la société Arkema. Ce projet vise à développer l'industrialisation de composites biosourcés PA11/lin à hautes performances mécaniques. Plusieurs domaines d'applications sont envisagés, pour des utilisations structurales ou semi-structurales:

- Automobile : éléments tels que les planchers de coffre
- Aéronautique : les sièges passagers et différents équipements intérieurs
- Nautisme : éléments d'aménagements intégrés sur des bateaux de plaisance
- Bâtiment : renforcement de poutres et de piliers en béton

Le programme regroupe des partenaires industriels de différents secteurs : Arkema, CETIM, Dehondt, Dedienne Multiplasturgy Group, Schappe Techniques, Fibroline France, Terre de Lin, Magna Steyr France, Saertex, SPBI Bénéteau, C&D Adder - Zodiac Aerospace, Coriolis Composites Technologies.

Les partenaires académiques sont : ARMINES - Centre de Douai, ARMINES - Centre des Matériaux, Université de Bretagne Sud - Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL), Université de Lyon 1 - Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE).

Le programme Fiabilin cherche tout d'abord à permettre l'émergence d'une filière du lin technique dédiée en France. Cela se fait au travers du contrôle des cultures, des techniques d'extraction des fibres (Terre de Lin) ainsi que du développement de tissus (Dehondt) ou de semi-produits (Schappe ou Saertex) adaptés au renforcement de matériaux composites Le PA11, polymère thermoplastique 100% biosourcé, trouve son origine dans les graines d'une plante, le ricin. Il est produit par Arkema et différents grades sont étudiés afin de répondre aux spécificités des techniques de mise en œuvre et de l'usage de fibres végétales comme renfort de matériaux composites.

Un des enjeux du projet est la préparation d'un semi-produit PA11/lin par des outils développés par Fibroline. Cette entreprise a mis au point une technologie d'imprégnation par voie sèche appelée DPreg, qui permet de déposer de manière homogène du PA11 poudré sur les renforts de lin. Ainsi, le semi-produit peut ensuite être mis en œuvre par thermocompression ou calandrage à l'aide d'outils industriels conventionnels (Dedienne) ; le développement de biocomposites réalisés par placement de fibres (Coriolis) sera aussi envisagé dans le projet. Ainsi,

les utilisateurs finaux (Magna-Steyr, Bénéteau ou encore Zodiac) pourront disposer d'une gamme de procédés et de semi-produits adaptés à la fabrication de leurs pièces finales.

Les missions de notre laboratoire dans ce projet d'envergure sont multiples, et touchent à de nombreux points clés du développement des biocomposites lin/PA11. Les travaux de cette thèse ont pour objectifs d'approfondir les connaissances concernant les propriétés des fibres de lin soumises à un cycle thermique, l'interface fibre/matrice du système PA11/lin, et enfin les propriétés mécaniques des biocomposites mis en œuvre. Le potentiel de recyclage de ces biocomposites sera également évalué, ainsi que les impacts du système PA11/lin sur plusieurs indicateurs clés, afin de vérifier l'intérêt environnemental du développement de biocomposites à hautes performances.

Le **premier chapitre** consiste en l'étude bibliographique des différents aspects des problématiques abordées par l'IRDL dans le cadre du projet Fiabilin. Il décrit les étapes de croissance du lin et de production des fibres ainsi que leur structure et leur comportement mécanique particulier. Ensuite, des éléments sont apportés sur les spécificités du PA11, en particulier en ce qui concerne sa synthèse à partir d'huile de ricin, ses propriétés mécaniques et rhéologiques. Puis, la notion d'interface appliquée aux composites à fibres végétales est abordée, les techniques de mise en œuvre des composites à fibres longues et courtes sont décrites, ainsi que les caractéristiques mécaniques inhérentes à ces deux formes de matériaux. Enfin, la dernière sous-partie traite de l'écoconception des biocomposites, de la méthodologie des analyses de cycle de vie et du cas particulier de la fin de vie par recyclage.

Le **deuxième chapitre** décrit les différentes méthodes d'essais et de mises en œuvre utilisées dans ces travaux. Tout d'abord, sont présentées les techniques de caractérisation mécanique, physico-chimique et biochimique des fibres de lin. Ensuite, les mises en œuvre des matériaux sont décrites, ainsi que les différents essais mécaniques et rhéologiques réalisés. Le protocole de caractérisation de l'adhérence fibre/matrice par déchaussement de microgoutte est également détaillé. Enfin, les différentes techniques d'observation microscopique telles que la microscopie optique ou électronique à balayage sont définies, ainsi que les traitements d'images effectués.

Le **troisième chapitre** concerne les impacts de cycles thermiques sur différentes propriétés de la fibre unitaire de lin. Il a pour objectif de comprendre les conséquences d'une exposition thermique sur les performances et propriétés d'une fibre de lin après un cycle de transformation. Dans un premier temps, l'évolution des comportements en traction est investiguée. Ensuite, des analyses statistiques, thermogravimétriques, biochimiques et

mécaniques sont réalisées pour expliquer les variations observées des comportements selon les traitements thermiques appliqués aux fibres.

Le **quatrième chapitre** aborde l'influence d'un cycle thermique sur les performances de composites unidirectionnels PA11/lin. Dans un premier temps, des conditions de mise en œuvre optimales sont définies à partir d'une étude rhéologique du PA11. Ensuite, l'impact du procédé sur la fibre unitaire de lin est déterminé, et les performances en traction de composites aux architectures de renfort différentes sont comparées. Après le choix du format de renfort le plus performant, l'évolution des propriétés mécaniques en traction des UD en fonction du taux de fibres est déterminée. Une comparaison détaillée des comportements mécaniques à l'échelle de la fibre unitaire et des stratifiés est faite ; les critères à prendre en compte pour une modélisation optimale des performances mécaniques du matériau sont définis.

Le **cinquième chapitre** traite de l'adhérence fibre/matrice dans le cas du système PA11/lin, à l'échelle de la fibre unitaire et du composite [± 45]. Il s'agit de déterminer si l'usage du PA11 avec des fibres végétales est justifié du point de vue des propriétés de l'interface. Dans un premier temps, l'évolution de l'angle formé par une microgoutte de PA11, fondue et solide, sur une fibre de lin est étudiée. Ensuite, les performances au cisaillement par déchaussement de microgoutte sont comparées à celles mesurées à l'échelle macroscopique sur des composites. Enfin, nous étudions les contributions des contraintes résiduelles à l'adhérence du PA11 sur la fibre de lin.

Le **sixième chapitre** présente les capacités d'un composite PA11/lin à fibres longues à être recyclé par broyage et injection. Les propriétés de ce composite recyclé à plusieurs reprises sont comparées à celles d'un PPgMA/lin. Pour comprendre l'évolution des propriétés mécaniques des composites avec le nombre d'injections, des analyses rhéologiques, thermogravimétriques et morphologiques sont menées. Une étude des défauts de la fibre unitaire avant mise en œuvre est faite en parallèle, afin de corrélérer les longueurs de fibres recyclées avec les distances entre défauts des fibres originelles. La matrice PA11 est également recyclée seule, pour contrôler la stabilité de ses propriétés et évaluer son impact sur le biocomposite au cours du recyclage.

Le **septième chapitre** consiste en l'analyse des impacts environnementaux de la production de biocomposites PA11/lin, vis-à-vis d'autres composites de synthèse. L'analyse de son cycle de vie est tout d'abord réalisée en iso masse par rapport à trois autres composites d'usage courant. Une analyse des contributions permet ensuite d'identifier les étapes les plus impactantes lors de la production des semi-produits ou bien la fabrication des composites. Enfin, par le biais d'une analyse prenant en compte les performances mécaniques des composites, les impacts

environnementaux d'un PA11/lin en fonction de son taux de fibres sont présentés afin d'optimiser les performances et les impacts par rapport à des composites conventionnels.

- [1] Philp J. C., Bartsev A., Ritchie R. J., Baucher M.-A., Guy K. "Bioplastics science from a policy vantage point". *New Biotechnology*, Vol. 30, pp. 635-646, 2013.
- [2] Biron M. "Material Selection for Thermoplastic Parts: Practical and Advanced Information": William Andrew; 2015.
- [3] Raquez J. M., Deléglise M., Lacrampe M. F., Krawczak P. "Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review". *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, pp. 487-509, 2010.
- [4] Marrot L., Bourmaud A., Bono P., Baley C. "Multi-scale study of the adhesion between flax fibers and biobased thermoset matrices". *Materials & Design*, Vol. 62, pp. 47-56, 2014.
- [5] Marrot L. "Contribution au développement de matériaux composites à matrices thermodurcissables biosourcées et renforcées par des fibres végétales". Lorient. 2014.

CHAPITRE I :

ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I: ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

1. LE LIN : FIBRE VÉGÉTALE DE RENFORT.....	27
2. FIBRES DE LIN : ORIGINE, CULTURE ET EXTRACTION.....	29
2.1.1. <i>Origine du lin.....</i>	29
2.1.2. <i>Culture et rouissage.....</i>	30
2.1.3. <i>Extraction de la fibre : teillage et peignage.....</i>	31
2.2. <i>Structure de la tige, des faisceaux et de la fibre de lin.....</i>	33
2.2.1. <i>Organisation de la tige de lin et répartition des fibres en faisceaux</i>	33
2.2.2. <i>Structure de la fibre unitaire de lin</i>	34
2.3. <i>Biochimie de la fibre de lin</i>	35
2.3.1. <i>Cellulose.....</i>	36
2.3.2. <i>Hémicelluloses</i>	37
2.3.3. <i>Pectines.....</i>	38
2.3.4. <i>Lignines.....</i>	39
2.3.5. <i>Eau</i>	39
3. COMPORTEMENT ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES EN TRACTION DES FIBRES UNITAIRES DE LIN.....	40
3.1. <i>Comportement en traction des fibres unitaires</i>	40
3.2. <i>Paramètres influençant les propriétés mécaniques en traction des fibres</i>	43
3.2.1. <i>Composition biochimique</i>	43
3.2.2. <i>Angle microfibrillaire (AMF).....</i>	43
3.2.3. <i>Influence des défauts.....</i>	44
3.2.4. <i>Influence des conditions de croissance et de maturité.....</i>	46
3.2.5. <i>Influence du diamètre et de la zone de prélèvement.....</i>	47
3.1. <i>Conditionnement et paramètres de mise en œuvre influençant les propriétés longitudinales des fibres unitaires.....</i>	49
3.1.1. <i>Influence de l'humidité</i>	49
3.1.2. <i>Influence de la température et du temps de cycle.....</i>	50
4. BIOPOLYMÈRE PA11	51
4.1. <i>Historique et utilisations actuelles</i>	51
4.2. <i>Élaboration et synthèse des polyamides et du PA11</i>	53
4.3. <i>Morphologie du PA11.....</i>	54
4.4. <i>Propriétés thermiques du PA11 et influence de l'humidité</i>	56
4.5. <i>Résistance chimique du PA11.....</i>	57
4.6. <i>Propriétés mécaniques</i>	58
4.7. <i>Propriétés rhéologiques</i>	58
5. INTERFACE FIBRE VÉGÉTALE/POLYMÈRE	59
5.1. <i>Modèles d'adhésion</i>	59

5.2.	Création d'une interface fibre/matrice : le mouillage	60
5.3.	Caractérisation des propriétés de l'interface fibre/matrice	62
5.3.1.	<i>Caractérisation de l'adhérence à l'échelle microscopique</i>	62
5.3.2.	<i>Caractérisation de l'adhérence à l'échelle macroscopique</i>	65
5.4.	Transition d'échelles : relation micro/macro	66
5.5.	Compatibilisation – Amélioration de l'interface	67
6.	MISES EN ŒUVRE DES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES À FIBRES LONGUES ET À FIBRES COURTES	69
6.1.	Mise en œuvre et propriétés de composites thermoplastiques à fibres longues	69
6.1.1.	<i>Pultrusion de fibres longues</i>	69
6.1.2.	<i>Thermocompression</i>	70
6.2.	Mise en œuvre de composites thermoplastiques à fibres courtes.....	70
6.2.1.	<i>Compoundage</i>	71
6.2.2.	<i>Injection</i>	72
7.	PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET COMPORTEMENT EN TRACTION DES BIOCOMPOSITES	
	THERMOPLASTIQUES	73
7.1.	Cas des composites à fibres longues.....	73
7.1.1.	<i>Influence du format de renfort</i>	73
7.1.2.	<i>Influence de l'orientation des mèches de fibres dans un unidirectionnel</i>	75
7.1.3.	<i>Influence de la torsion des fils</i>	76
7.1.4.	<i>Comportement en traction des biocomposites UD</i>	77
7.1.5.	<i>Propriétés mécaniques en traction des biocomposites UD</i>	78
7.2.	Cas des composites à fibres courtes	80
7.2.1.	<i>Transfert de charge entre fibre et matrice</i>	80
7.2.2.	<i>Concept de longueur critique</i>	82
7.2.3.	<i>Influence de la morphologie du renfort sur les propriétés mécaniques</i>	84
7.2.4.	<i>Effet « cœur-peau »</i>	85
8.	ÉCOCONCEPTION DES BIOCOMPOSITES.....	86
8.1.	L'analyse de cycle de vie	87
8.2.	Avantages et désavantages des biocomposites du point de vue environnemental.....	89
8.3.	Le recyclage des biocomposites thermoplastiques	91
8.3.1.	<i>Composites à fibres courtes recyclables</i>	91
8.3.2.	<i>Quelle forme de recyclage pour un biocomposite à fibres longues?</i>	93
9.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	94

1. Le lin : fibre végétale de renfort

Le terme « fibres naturelles » englobe les fibres d'origine végétale, animale et minérale (Figure I.1). Les fibres d'origine minérale, à l'exemple de l'amiante, sont utilisées pour leurs propriétés électriques et thermiques. Mais l'exposition à ces matières peut provoquer l'apparition de maladies graves du système respiratoire, restreignant désormais leur usage. Les fibres animales comme les soies de vers ou d'araignées possèdent d'excellentes propriétés de déformation et de contrainte à rupture, tout en étant légères et biodégradables [1-4]. Cependant, il est difficile d'en garantir une production suffisante pour une utilisation à l'échelle industrielle. À contrario, les fibres végétales sont plus largement utilisées dans l'industrie, notamment textile. Ainsi, les productions de fibres déjà présentes pour l'industrie textile assurent la disponibilité de la ressource pour le domaine des matériaux composites.

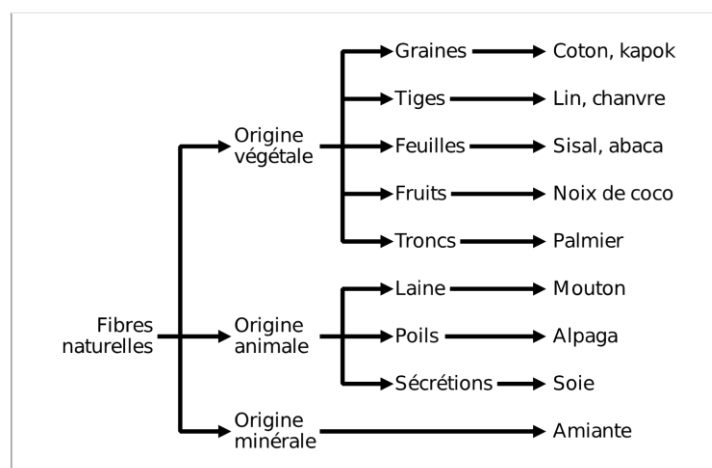


Figure I.1 - Classification des fibres naturelles en fonction de leur origine [5]

Ces fibres végétales proviennent des poils séminaux de graines (coton), des feuilles (sisal), des fruits (noix de coco) ou des tiges (chanvre, lin, jute). Les fibres situées dans les tiges sont les plus intéressantes du point de vue des propriétés mécaniques. En effet, ces fibres ont un rôle de renfort au sein de la plante et ont donc développé, durant la croissance de la plante, des rigidités et des résistances élevées propices au renforcement de polymères.

On peut constater dans le Tableau I.1 les disparités des propriétés mécaniques des fibres végétales selon leur origine. Le lin, le chanvre et l'ortie présentent les meilleures propriétés. Ces trois fibres sont d'autant plus intéressantes qu'elles sont potentiellement cultivées en France et en Europe, ce qui limite notamment les impacts économiques et environnementaux du transport dans le cas d'une production du composite en France.

Fibre	Diamètre (μm)	Module d'Young (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)	Référence
Lin textile	15.9-19.6	47.5-68.2	751-1454	1.7-3.3	[6-9]
Lin oléagineux	12-24	23-56	593-900	1.6-3.6	[10, 11]
Chanvre	16.1-31.2	19.1-44.5	270-788	0.8-2.5	[12-15]
Coton	16-21	5.5-12.6	287-597	2-10	[16]
Sisal	100-300	9.4-25.01	391-635	2.0-9.0	[13, 16-18]
Jute	160-185	14.54-30	418-800	1.8-5.0	[19, 20]
Ortie	19.9-26.6	25.5-87	368-1594	0.92-2.11	[21, 22]
Verre E	16	74	2500	3.5	[23]
Carbone	6-7	230-390	20000-50000	0.6-1.3	[23]

Tableau I.1 - Propriétés mécaniques de fibres végétales, comparées à celles des fibres de verre et de carbone

En comparaison des fibres synthétiques, les propriétés mécaniques des fibres végétales sont moindres (Tableau I.1). Cependant, ces propriétés ne tiennent pas compte de la densité de chacune. Calculer les propriétés mécaniques en fonction des densités permet d'intégrer la composante de masse, ce qui permet donc de comparer les matériaux pour un poids équivalent. Ce faisant, les fibres de lin et de chanvre ont des performances proches de la fibre de verre et de l'acier (Figure I.2), mais elles restent en deçà de celles du Kevlar et du carbone.

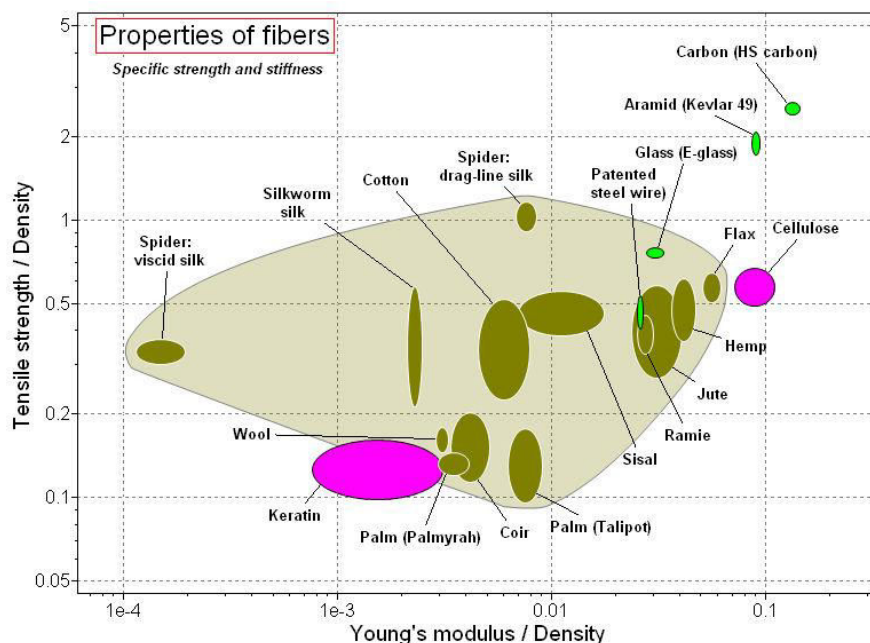


Figure 1.2 – Contraintes à ruptures et modules spécifiques des fibres naturelles comparés à ceux des fibres synthétiques [24]

2. Fibres de lin : origine, culture et extraction

2.1.1. Origine du lin

Le lin (*Linum usitatissimum* L.), la plus ancienne fibre textile au monde, a été cultivé depuis l'Antiquité dans le but de confectionner des tissus et des cordages [25-27], jusqu'à son apogée au 17^e siècle [28, 29]. Bien qu'ayant subi la concurrence du coton au 19^e siècle, le lin reste cultivé dans de nombreuses régions du monde. Avec le chanvre, le lin est la plante à fibres la plus cultivée en Europe. 80% de la production mondiale de lin est européenne, la France en produit 50% et concentre la majeure partie des surfaces agraires dédiées au lin textile (Figure 1.3). La disponibilité de la ressource, ainsi que son caractère locale, s'inscrivent parfaitement dans une logique de réduction des impacts environnementaux en réduisant en particulier l'importance du transport.

Le lin est une plante annuelle comprenant de multiples variétés issues d'une sélection permanente. En France, il est cultivé sur une zone côtière allant de la Normandie au Nord et comprenant le bassin Parisien. Un climat tempéré et humide est nécessaire à une culture optimale ainsi que des terres riches et meubles. De plus, les terres se doivent de recevoir une certaine quantité de précipitations et posséder de bonnes réserves hydriques.

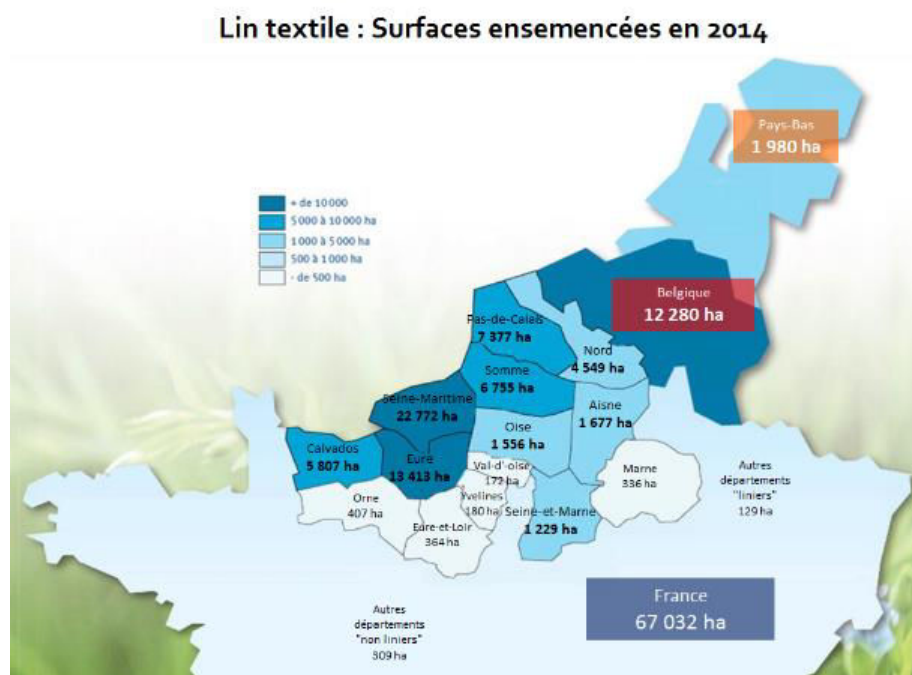


Figure I.3 - Surfaces agricoles dédiées à la culture du lin textile en 2014 (données AGPL [30])

2.1.2. Culture et rouissage

Le lin est semé au printemps (« lin de printemps »), entre mars et avril selon les conditions météorologiques du moment. La densité de semis est généralement de 1800 graines/m², pour ensuite obtenir un nombre optimal de plantes levées entre 1500 et 1600 [31]. La croissance de la tige de lin s'étend sur environ 100-120 jours après le semis. Une première période de germination et de levée dure environ 1 mois (Figure I.4). Ensuite vient une phase de croissance très rapide d'environ 2 semaines durant lesquelles le lin grandit jusqu'à atteindre 80 cm, valeur proche de sa hauteur finale (100cm). Après vient la floraison au mois de juin, environ 7 à 8 semaines après la germination, qui ne dure qu'un seul jour pour chaque tige. Un mois après, en juillet, la plante est arrivée à maturité et peut donc être arrachée. Les principales étapes sont gouvernées par la somme des températures cumulées. La levée, la floraison ou encore la maturité des fibres interviennent respectivement pour des cumuls de température de 50, 550 et environ 100 degrés [32].

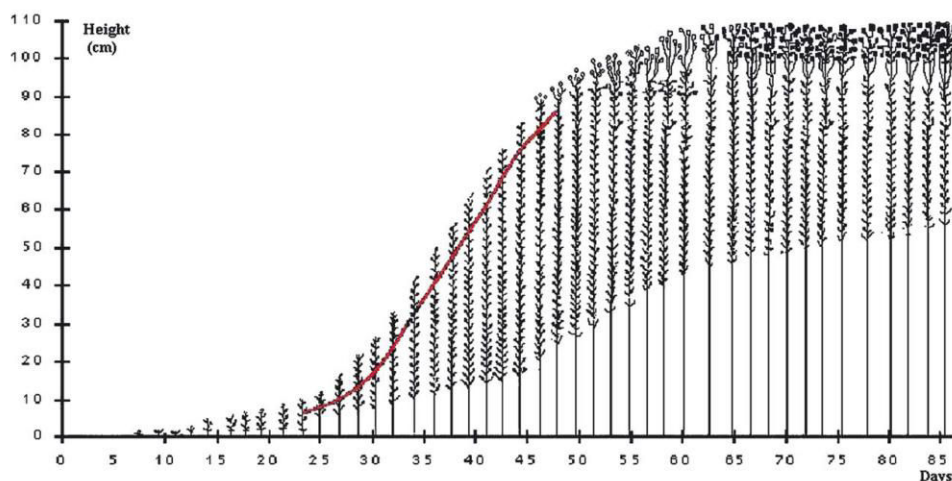


Figure 1.4 - Croissance d'une tige de lin à partir de la date de semis [33]

La tige de lin est arrachée au lieu d'être coupée afin de récupérer une quantité maximale de fibres, puis couchée à même le sol afin de former des andains. Exposés aux conditions climatiques pendant plusieurs semaines, ces andains vont subir l'étape de rouissage.

Sous l'action du soleil et de l'humidité, cette étape de rouissage consiste à laisser des micro-organismes et des bactéries présentes dans le sol venir dégrader les lamelles mitoyennes qui assurent la cohésion des fibres entre elles [8]. La séparation des fibres au sein d'un même faisceau en est ainsi facilitée, tout comme la séparation du faisceau de l'écorce [34, 35]. Le rouissage est une étape délicate puisqu'un lin sous-roui sera plus difficile à teiller et peigner, et donc les fibres techniques seront plus grossières et contiendront des résidus de bois. À l'inverse, un lin sur-roui pourra présenter des fibres altérées.

2.1.3. *Extraction de la fibre : teillage et peignage*

Une fois les tiges rouies, elles sont ramassées sous forme de balles puis stockées avant d'être teillées et éventuellement peignées. Le teillage permet l'extraction des fibres par des actions mécaniques représentées dans la Figure 1.5. Les pailles (tiges rouies) vont d'abord subir le broyage qui décortique les tiges pour détacher les fibres du bois (anas). Ensuite l'étape de battage vient retirer les anas de la ligne. À partir de la paille, le teillage permet d'obtenir plusieurs coproduits (Figure 1.5) :

- le lin teillé ou filasse (22%) : c'est la partie « noble » du lin, c'est-à-dire les fibres dites longues qui sont en réalité des assemblages de faisceaux. Ce sont ces fibres qui sont favorisées pour le renforcement de composites.

- les étoupes (15%) : fibres plus courtes que la filasse. Elles sont valorisées dans les domaines de l'isolation thermique, l'industrie papetière et la corderie. Elles peuvent être utilisées pour faire des préformes non-tissées pour le renforcement de matériaux composites.
- Les anas (50%) : elles servent à la fabrication de panneaux agglomérés mais également de combustible.
- Les graines (5%) : elles servent à faire de l'huile mais dans le cas du lin textile elles sont essentiellement réutilisées comme semences.
- Les poussières (8%) : elles peuvent servir à l'amendement des cultures.

Dans le but de réaliser des préformes tissées ou unidirectionnelles pour le renfort de matériaux composites, il est nécessaire de modifier le format discontinu de la filasse. Pour cela on procède à un autre traitement mécanique sur le lin teillé, le peignage. Le processus de peignage consiste à passer la filasse à travers une série de peignes, du plus grossier au plus fin [36]. Les derniers résidus sont écartés, tandis que les faisceaux de fibres sont démêlés, alignés et plus ou moins divisés. À la fin du processus, les fibres se présentent sous la forme d'un ruban continu et calibré, utilisé pour la filature et la réalisation de préformes.

Ces étapes mécaniques sont importantes puisqu'elles conditionnent la présentation des renforts pour les composites. Un bon contrôle des étapes de teillage/peignage permet d'affiner la filasse produite en écartant les restes d'éléments corticaux, non renforçant. De plus, un procédé très sévère mécaniquement améliore la division des faisceaux, gage d'un bon renforcement [37], mais peut également réduire les propriétés des fibres techniques (faisceaux) [38].

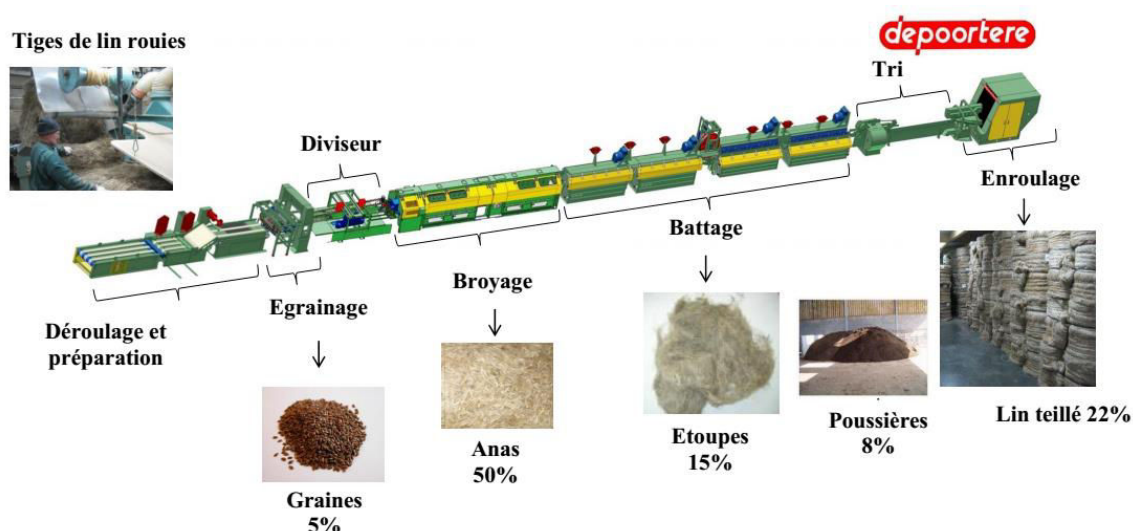


Figure I.5 - Schéma d'une ligne de teillage. Produits et coproduits issus du teillage des tiges de lin rouies [31]

2.2. Structure de la tige, des faisceaux et de la fibre de lin

2.2.1. Organisation de la tige de lin et répartition des fibres en faisceaux

La tige de lin possède une structure concentrique avec une succession de couches détaillée dans la Figure I.6. Les fibres de lin se trouvent dans le phloème, en périphérie de la tige. Cette spécificité est liée au rôle de soutien de la tige, un volume tubulaire renforcé par des fibres favorisant le maintien de la plante, en particulier face au vent, à la pluie et à la gravité [39]. Les fibres sont regroupées en faisceaux, chacun regroupant entre 10 et 40 fibres [7]. Le nombre de faisceaux dans une section de tige varie de 20 à 50 selon la variété et le stade de développement de la plante au moment de la récolte [40].

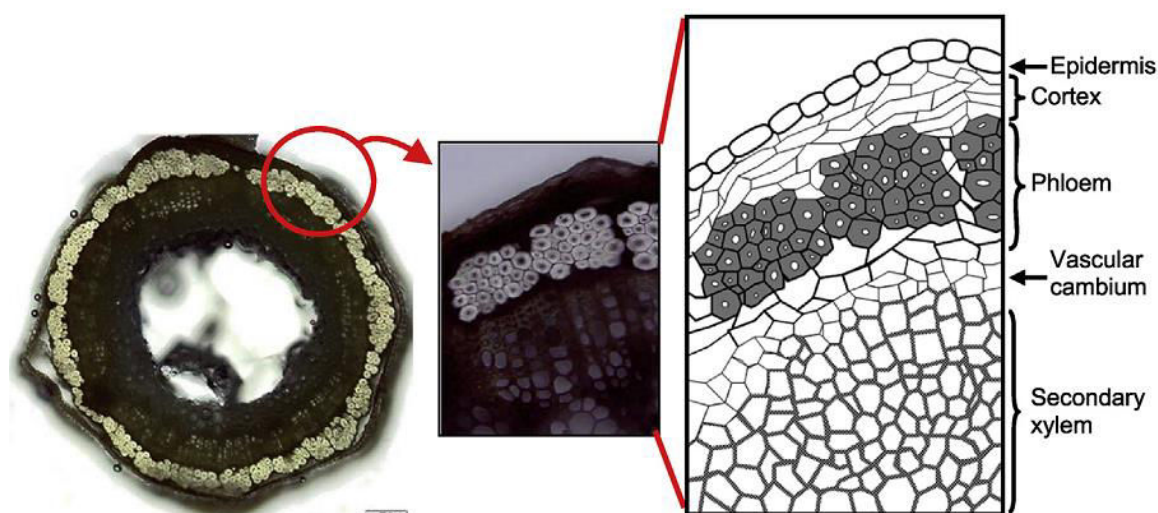


Figure I.6 - Image au microscope et schéma d'une section de tige de lin [41]

Au sein du faisceau, les fibres sont liées entre elles par une lamelle mitoyenne. Elle est essentiellement composée de pectines et d'hémicelluloses [32]. On observe sur les Figures I.6 et I.7 que les fibres de lin ont une section polygonale, entre 5 et 8 côtés, afin d'avoir un maximum de fibres dans un volume donné [42].

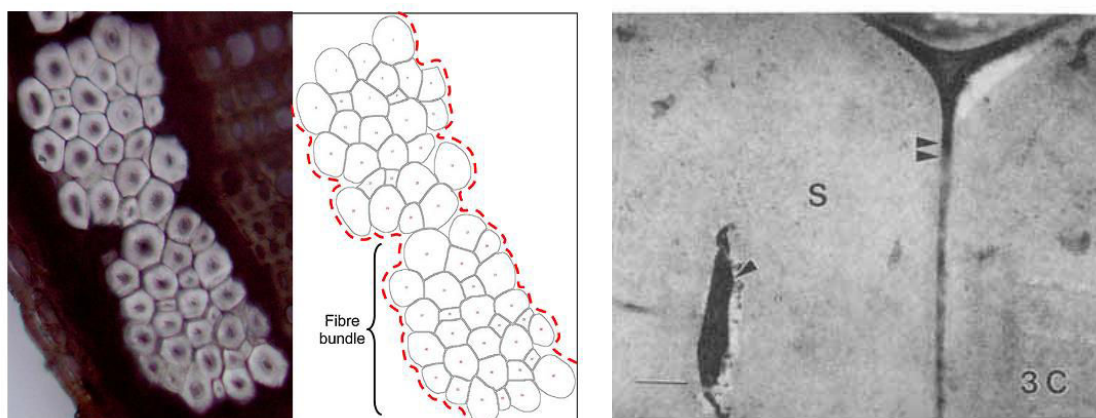


Figure I.7 - Analyse des faisceaux et des fibres d'une tige de lin à partir d'image microscope [39]. Observation au microscope électronique à transmission de la lamelle mitoyenne (indiquée par une double flèche) entre deux fibres [43]

2.2.2. Structure de la fibre unitaire de lin

La microstructure de la fibre de lin s'apparente à un matériau composite dont les microfibrilles de cellulose seraient le renfort et les polysaccharides la matrice. Mais elle est, tout comme la tige, sujette à une structuration multi-échelles. En effet, plusieurs couches concentriques composent la fibre, renfermant en son centre un vide appelé lumen. La présence de ce dernier dépend notamment des conditions de croissance et du degré de maturité de la tige au moment de la récolte. Le diamètre du lumen varie entre 1 et 10 μm , mais les plus gros lumens restent rares (accidents de croissance, verse...). Le diamètre des fibres varie de 7 à 35 μm [44].

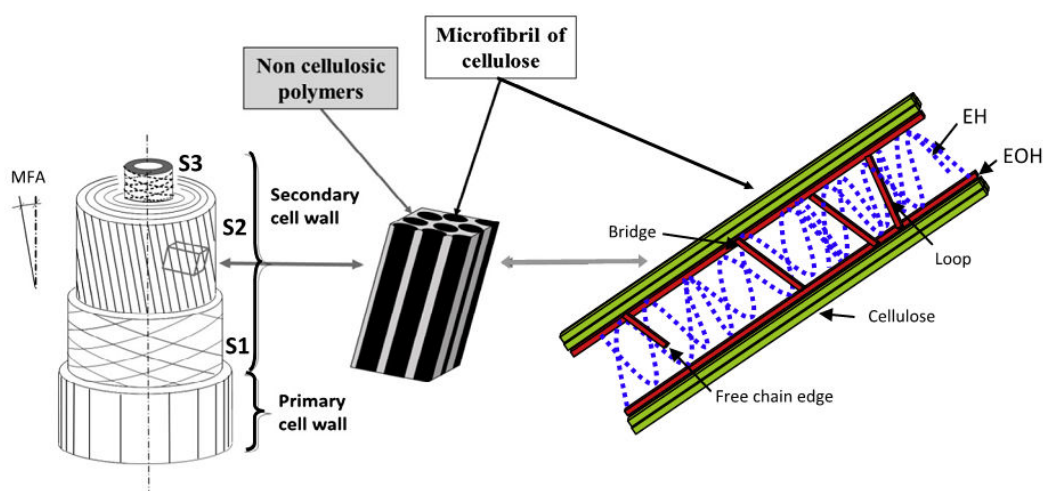


Figure I.8 - Représentation schématique de la structure d'une fibre de lin, montrant l'arrangement hélicoïdal des fibrilles de cellulose et les structures chimiques de la couche S2 (EH: polymères matriciels non cellulosiques, EOH: polymères structuraux non cellulosiques) [45]

La fibre est divisée en deux parois principales, la paroi primaire et la paroi secondaire (Figure I.8). La paroi externe de la fibre, ou paroi primaire, a une faible épaisseur de 0,2µm [42]. Son rôle est de fournir une base structurelle au développement de la fibre, tout en supportant les premières sollicitations de la croissance intrusive grâce à son élasticité [46]. Essentiellement constituée de pectines, son faible taux de cellulose variant entre 8 et 14%, ne lui permet pas d'avoir un rôle prépondérant dans la tenue mécanique d'une fibre mature [47]. La couche primaire contient aussi une faible quantité de cire et de lignine dont le caractère apolaire influence les propriétés de surface de la fibre [48].

La paroi secondaire, d'une épaisseur d'environ 8 µm, est divisée en trois couches S1, S2 et S3 selon leur ordre d'apparition durant la croissance de la fibre. Les couches S1 et S3 ont des épaisseurs comparables, entre 0,5µm et 1µm. La couche S2, beaucoup plus importante, a une épaisseur comprise entre 5 et 10µm [42, 49]. La paroi secondaire dans son ensemble conditionne très largement les propriétés mécaniques de la fibre grâce à un taux de cellulose élevé (de 64% à 75%). Outre les variations de composition, ce sont les structures formées par les polymères entre eux qui influencent les propriétés des couches. De manière générale, la matière cellulosique des couches est imbriquée dans une matrice polysaccharide amorphe. Cependant, la cellulose de la paroi primaire est alignée dans la direction longitudinale, tandis qu'elle forme des microfibrilles orientées à 10° dans la paroi secondaire (Figure I.8). Les hémicelluloses jouent le rôle d'agent de couplage et de transfert de charge entre les microfibrilles et la matrice pectique, par la présence de liaisons hydrogènes [50, 51]. Cet ensemble constitue le principal composant structural de la fibre unitaire. Elle peut donc être considérée comme un matériau composite dont l'orientation microfibrillaire lui confère un caractère quasi-unidirectionnel et anisotrope [6, 52].

2.3. Biochimie de la fibre de lin

La composition des fibres de lin dépend des variétés, de la maturité, du rouissage ainsi que des méthodes de détermination des composants [32]. Le tableau suivant présente les proportions des différents constituants de la fibre de lin :

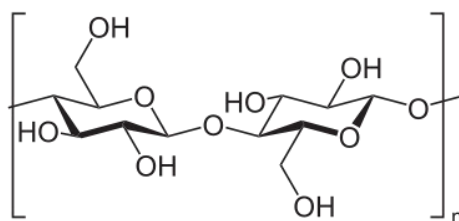
Composant	%	Références
Cellulose	65 - 78	[53-56]
Hémicelluloses	16 - 20,6	[53-56]
Pectine	1,8 - 15	[53-56]
Lignine	2,0 - 2,5	[53-56]
Cires	1,5 - 1,7	[53-56]
Eau	4,7 - 10	[53, 54, 56, 57]

Tableau I.2 - Proportions des composants de la fibre de lin

Par la suite, nous détaillons les caractéristiques de ces différents constituants, leur structure et leur rôle dans la fibre.

2.3.1. Cellulose

La cellulose est la matière organique la plus présente sur la planète avec plus de 50% de la biomasse. C'est une macromolécule dont le motif de répétition est le cellobiose, constitué de deux monomères D-glucoses liés par une liaison glycosidique β -(1-4) comme le montre la Figure I.9:

Figure I.9 - Représentation du dimère de cellulose en conformation chaise. Formule brute: $[C_6H_{10}O_5]_n$

La cellulose est un homopolymère linéaire qui peut atteindre un degré de polymérisation d'environ 5600 dans les fibres de lin [58]. Des interactions faibles de types liaisons hydrogènes sont présentes entre les atomes d'une même chaîne mais également entre les chaînes voisines, formant des microfibrilles de cellulose. Ces interactions faibles vont aussi pouvoir former des structures cristallines (deux types de structures : monoclinique et triclinique) jusqu'à un taux compris entre 65 et 70% pour le lin [59].

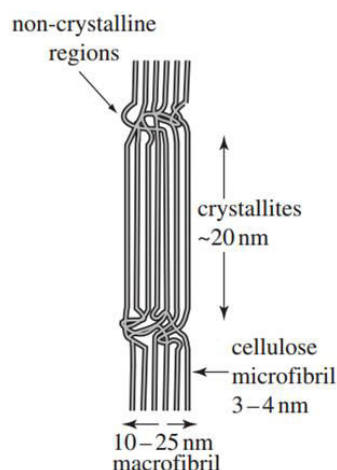


Figure I.10 - Représentation de microfibrilles agglomérées en macrofibrilles, avec les zones cristallines et amorphes [60]

Les microfibrilles ont un diamètre entre 3 et 4nm et sont constituées de 30 à 100 chaînes de cellulose [60]. Ces microfibrilles vont s'agglomérer pour former des macrofibrilles. La Figure I.10 schématise l'alternance des zones cristallines et amorphes le long des microfibrilles et macrofibrilles.

Les fibrilles de cellulose sont orientées d'un angle d'environ 10° par rapport à l'axe longitudinal de la fibre de lin [6]. Elles confèrent à la fibre ses propriétés mécaniques dans sa longueur, la cellulose ayant un module d'Young entre 134 et 138 GPa (mesures expérimentales) [50, 61].

2.3.2. Hémicelluloses

Les hémicelluloses regroupent des polymères hétérogènes d'oses le plus souvent amorphes, avec de faibles propriétés mécaniques. Tandis que la cellulose ne contient que des D-glucose, les hémicelluloses sont constituées de glucose, de xylose, de galactose, arabinose, mannose, etc. Ce sont ces oses qui donnent le nom aux différentes hémicelluloses comme par exemple les xylanes, les glucomannanes et les xyloglucanes. Ces trois hémicelluloses sont les plus nombreuses dans la fibre de lin, les glucomannanes plus spécifiquement dans la paroi secondaire [62, 63]. Les oses forment une chaîne principale par liaisons glycosidiques β -(1-4) mais également de faibles ramifications. Leur masse molaire plus faible que la cellulose (chaînes courtes entre 500-3000 oses) [60] ainsi que leur structure amorphe expliquent leur faible résistance chimique et peuvent donc être aisément hydrolysées. Les hémicelluloses ne peuvent former de fibrilles à cause de leurs chaînes latérales mais contractent des liaisons hydrogènes avec la cellulose [64]. Elles jouent un rôle structural très important puisqu'elles assurent le transfert de charge entre les microfibrilles de cellulose et la matrice pectique.

2.3.3. Pectines

Les pectines sont des polysaccharides amorphes situés à la fois en surface de fibre (lamelle mitoyenne) où elles assurent la cohésion avec les fibres voisines, mais également dans les parois primaire et secondaire de la fibre [62]. Les trois principales pectines sont les homogalacturonanes (HG), les rhamnogalacturonanes-I (RG-I) et les rhamnogalacturonanes-II (RG-II).

Les RG-I sont la répétition d'un disaccharide 4- α -acide galacturonique-(1,2)- α -rhamnose. À partir des chaînes de RG-I vont se former des ramifications de divers oses neutres (pectines neutres) de type galactose et arabinose essentiellement [65]. Les homogalacturonanes HG sont des chaînes linéaires uniquement composées d'acides galacturoniques β -(1-4) [66]. Les RG-II, moins présentes, ont une structure bien plus complexe que les autres pectines. Elle consiste en une chaîne principale d'homogalacturonane HG sur laquelle viennent se greffer des chaînes latérales ayant jusqu'à 11 oses différentes (Figure I.11) [67]. Toutes ces pectines forment un réseau par des liaisons covalentes et ioniques. Comme le schématise la Figure I.11, les chaînes principales des HG, RG-I et RG-II peuvent se lier.

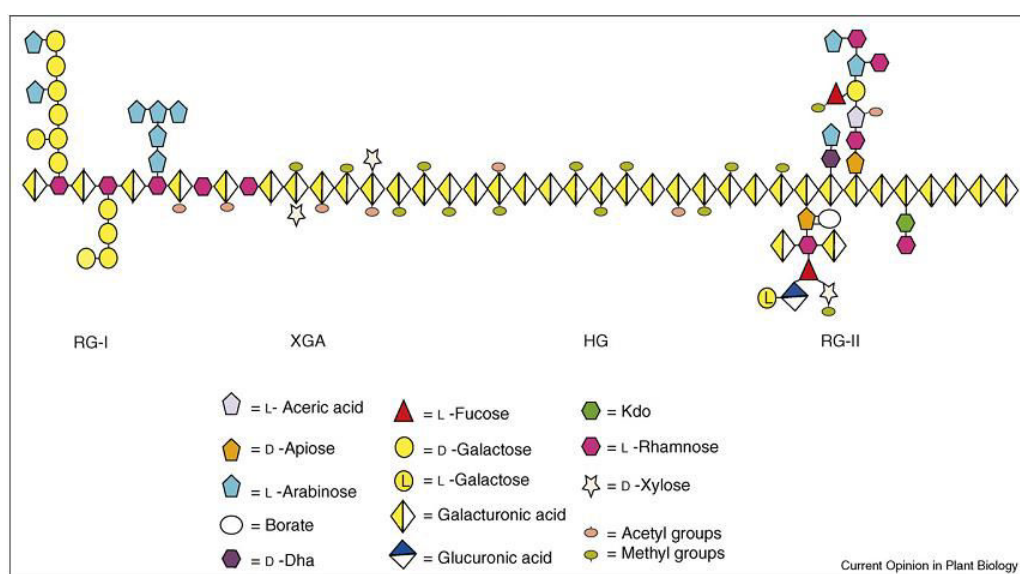


Figure I.11 - Schéma de la pectine montrant les 4 polysaccharides pectiques liés entre eux : homogalacturonane HG, xylogalacturonane XGA (un HG avec des xyloses), rhamnogalacturonane I (RG-I) et rhamnogalacturonane II (RG-II) [68]

De plus, les HG non méthylées de deux chaînes différentes ont la capacité de se lier en présence d'ion calcium selon le schéma dite « boîte à œufs » (cf Figure Ya suivant) [69, 70]. Toutes ces liaisons concourent à former une matrice pectique dans laquelle les microfibrilles de cellulose et

les hémicellulose sont intégrées. Cette matrice forme un hydrogel en favorisant le stockage de l'eau et ainsi apporter de la plasticité aux parois des fibres.

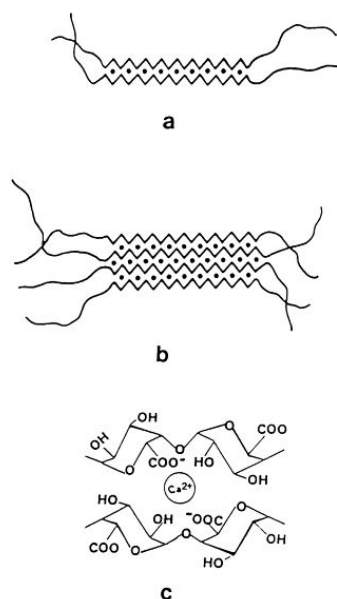


Figure I.12 - Schéma de la "boîte à œufs". (a) liaison de 2 pectines grâce aux ions calcium, (b) agglomérat de pectines, (c) liaison formée par d'un ion calcium [71]

2.3.4. Lignines

Les lignines sont des polymères hydrophobes présents dans les fibres scléreuses (sclérenchyme : tissu fibreux qui assure le soutien de la plante). Elles sont essentiellement situées entre les fibres dans la lamelle mitoyenne [72]. Contrairement à d'autres fibres comme les fibres de bois, la fibre de lin en elle-même contient très peu de lignines, moins de 3% [53-56]. Certains auteurs estiment que les taux de lignines sont potentiellement surestimés au vu de la méthode de mesure [62]. D'autre part, le degré de maturité de la plante avant arrachage détermine le taux de lignine, puisqu'en fin de croissance une lignification de la tige et des fibres apparaît [73-75]. Ce phénomène de lignification est à limiter autant que possible, car il diminue l'efficacité du rouissage et rend donc l'extraction et l'individualisation des fibres plus délicates.

2.3.5. Eau

L'eau contenue dans les fibres représente environ 8% de la masse à l'air ambiant, c'est à dire à 50% d'humidité relative (Tableau I.2), que ce soit dans les vides (eau libre) et dans les polysaccharides (eau liée) [53, 54, 56, 57]. Les pectines de la paroi secondaire sont principalement responsables de son absorption [49] mais l'eau s'insère également entre les chaînes d'hémicelluloses et de pectines. Cela entraîne un gonflement de l'espace interfibrillaire

et une potentielle variation du volume de la fibre comme le suggère des modélisations [76]. Dans ces structures amorphes, les molécules d'eau se fixent sur les groupements hydroxyles et forment des liaisons hydrogènes. L'eau joue un rôle important dans le comportement mécanique. En effet, des phénomènes de plastification liés à la présence d'eau sont observés [49] et vont transformer les polysaccharides en hydrogel quasi fluide, provoquant une diminution de la rigidité et une augmentation de la déformation à rupture [46].

3. Comportement et propriétés mécaniques en traction des fibres unitaires de lin

3.1. Comportement en traction des fibres unitaires

Les propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte et déformation à la rupture) du lin sont mesurées sur les fibres unitaires (norme NFT 25-501) [77]. En effet, les faisceaux de fibres, bien qu'étant plus facilement observables ou manipulables, ne permettent pas d'obtenir des valeurs représentatives des propriétés d'une fibre [78, 79]. La présence de fibres discontinues, ainsi que de la lamelle mitoyenne, implique des phénomènes de frottement et d'adhérence qu'il s'agit de ne pas confondre avec les mécanismes de déformation propres à la fibre unitaire. De plus, la mesure du diamètre de l'éprouvette se trouve faussée puisqu'un amoncèlement aléatoire de fibres de sections polygonales induit une section de faisceau irrégulière (Figure I.7). La Figure I.13 montre une courbe type en contrainte-déformation d'une fibre de lin. La composition et l'organisation complexe de la fibre précédemment décrite se répercutent dans son comportement mécanique en traction, différent de celui très linéaire de la fibre de verre.

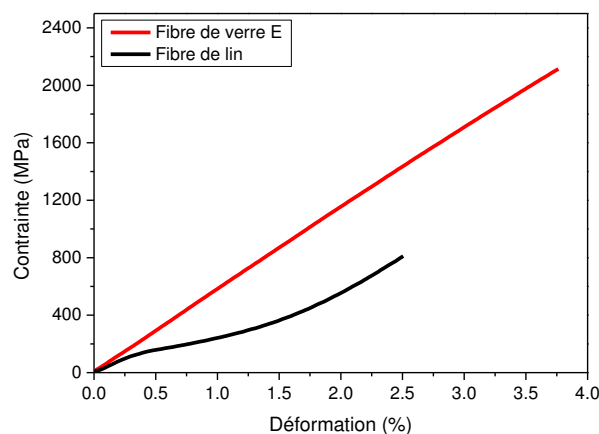


Figure I.13 - Courbes contrainte-déformation en traction d'une fibre unitaire de lin (Marylin) et d'une fibre de verre

Plusieurs comportements en traction ont été observés dans la littérature, aussi bien pour les fibres de lin [80, 81] que pour les fibres de chanvre [82, 83]. Trois comportements différents ressortent, comme illustré dans la Figure I.14.

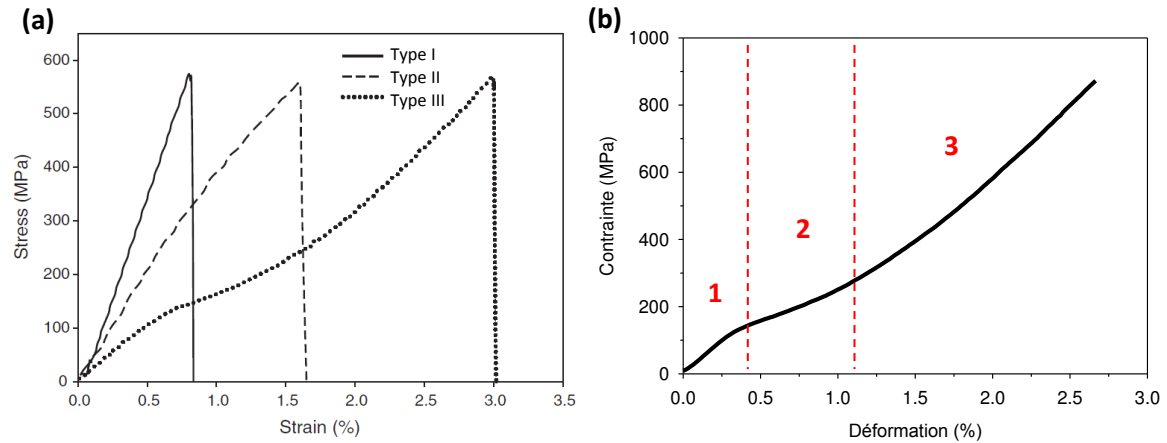


Figure I.14 – (a) Illustration des trois types de comportement en traction (TI, TII, TIII) [82]. En (b) la courbe typique T3 divisée en trois domaines distincts

Le premier type (TI) de comportement en traction longitudinale est élastique, car quasi-linéaire. Le second TII comprend une perte de linéarité, une baisse de pente de la courbe. Enfin, le troisième type de comportement TIII, plus complexe, est le plus communément observé pour les fibres ligno-cellulosiques [6, 81, 83, 84]. Il est caractérisé par trois zones distinctes, les zones 1 et 3 étant quasi-linéaires. La première zone correspond au chargement global de la fibre qui s'accompagne d'une simple elongation de la fibre dans le sens de la sollicitation. Elle est suivie d'une partie non linéaire (Zone 2) qui peut être expliquée par une déformation complexe de la fibre, et plus particulièrement de la paroi secondaire S2. En effet, au-delà d'une contrainte de cisaillement seuil, le réseau matriciel formé par les hémicelluloses et les pectines admet la rupture de liaisons hydrogènes et induit un glissement des microfibrilles dans la direction de sollicitation [84]. Les liaisons hydrogènes se reforment ensuite, jusqu'à ce que la contrainte augmente et que ce mécanisme se déroule à nouveau, tout en provoquant une réduction de l'angle microfibrillaire [6, 85]. Ce mécanisme de type velcro (ou 'stick-slip') a été décrit pour le bois [50], et Placet et al. [83] ont illustré ce scénario à travers la traction de fibres de chanvre, dont la structure est similaire à celle du lin (Figure I.15).

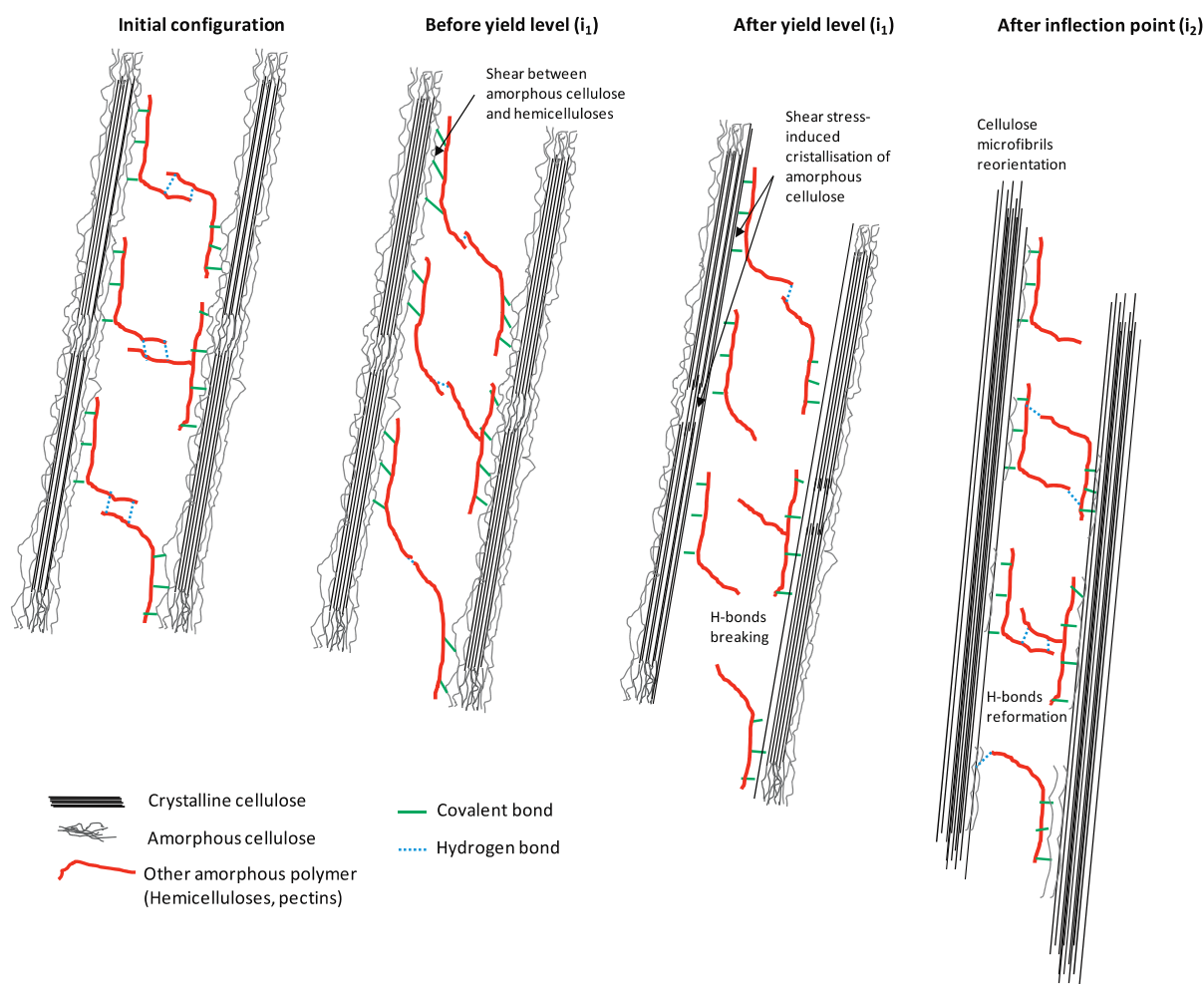


Figure I.15 - Représentation schématique proposée par Placet et al. [83] pour expliquer le comportement en traction complexe de la fibre de chanvre

Des mesures montrent que ce phénomène peut s'accompagner d'une cristallisation partielle de la partie amorphe des fibrilles de cellulose [86], à l'instar des effets de la traction en dynamique sur les fibres de chanvre [14].

Placet et al. [87] ont montré sur le chanvre qu'à un taux d'humidité élevé (80%), il y a plus de fibres au comportement TIII qu'à 50% d'humidité en raison du rôle de plastifiant de l'eau. Dans le cas du lin, Baley et al. [88] ont observé qu'un lin étuvé à 105°C pendant 14h présentait plus de TIII que le même lin non traité. Les auteurs expliquent ce phénomène par une diminution des propriétés mécaniques en cisaillement des pectines et des hémicelluloses induite par le traitement thermique, facilitant ainsi l'amorçage du réalignement microfibrillaire.

3.2. Paramètres influençant les propriétés mécaniques en traction des fibres

3.2.1. Composition biochimique

La composition biochimique, c'est-à-dire les taux des différents composants, est un premier facteur conditionnant les propriétés mécaniques des fibres végétales. Des taux de celluloses élevés impliquent généralement de meilleures propriétés mécaniques [89]. Ceci peut s'observer lorsque deux variétés de lin présentent des taux de cellulose différents [6, 63]. En effet, la cellulose présente un module d'Young (134 GPa [61]) plus élevé que les hémicelluloses (7 GPa [90]) et les pectines (2-4 GPa [89, 91]). De plus, grâce à des taux plus faibles de composés non cellulodiques, les distances entre microfibrilles sont plus faibles et l'on suppose que les pontages entre hémicelluloses sont ainsi plus nombreux et plus rigides [63].

Mais les polysaccharides « secondaires » (hémicelluloses et pectines) ont aussi leur rôle à jouer dans les variations de propriétés mécaniques entre deux variétés de lin. En effet, un taux d'hémicelluloses élevé, parmi la matrice polysaccharide, permet des pontages plus nombreux entre les microfibrilles [52, 92]. Globalement, un taux élevé de polysaccharides structurants (pectines structurantes et hémicelluloses) par rapport aux polysaccharides matriciels (pectines matricielles) est révélateur de meilleures propriétés mécaniques [52, 63, 92, 93]. Alix et al. [94] ont également émis l'hypothèse qu'un taux élevé de pectines structurantes renforce l'interface entre les hémicelluloses et les microfibrilles, au bénéfice du module d'Young des fibres [52].

Mais la simple composition de la fibre ne saurait suffire à expliquer les bonnes propriétés mécaniques des fibres de lin. Par exemple, le coton contient plus de 90% de cellulose [95] mais ses propriétés sont plus faibles que celles du lin avec $E=12$ GPa et $\sigma=400$ MPa [96]. C'est dans les différences de structures que l'on trouve d'autres paramètres à l'origine des variations de propriétés mécaniques, tout particulièrement l'angle microfibrillaire.

3.2.2. Angle microfibrillaire (AMF)

Bien qu'ayant un fort taux de cellulose, le coton n'a pas de propriétés équivalentes au lin. Ceci s'explique par une différence de l'angle microfibrillaire, c'est-à-dire l'orientation des microfibrilles par rapport à l'axe de la fibre, celui du coton étant plus élevé que celui du lin (entre 20 et 30°) [97-100]. Il a été montré que quelle que soit l'origine de la fibre végétale, son module d'Young diminue quand l'angle microfibrillaire augmente [89, 101]. Salmen et al. [61] ont comparé modèle théorique et résultats expérimentaux sur le bois pour montrer que le module d'Young diminue avec l'augmentation de l'angle microfibrillaire (Figure I.16 a), tout comme

Reiterer et al. [102]. Joffre et al. [103] ont également modélisé les propriétés de la fibre de bois en fonction de l'AMF (Figure I.16 b).

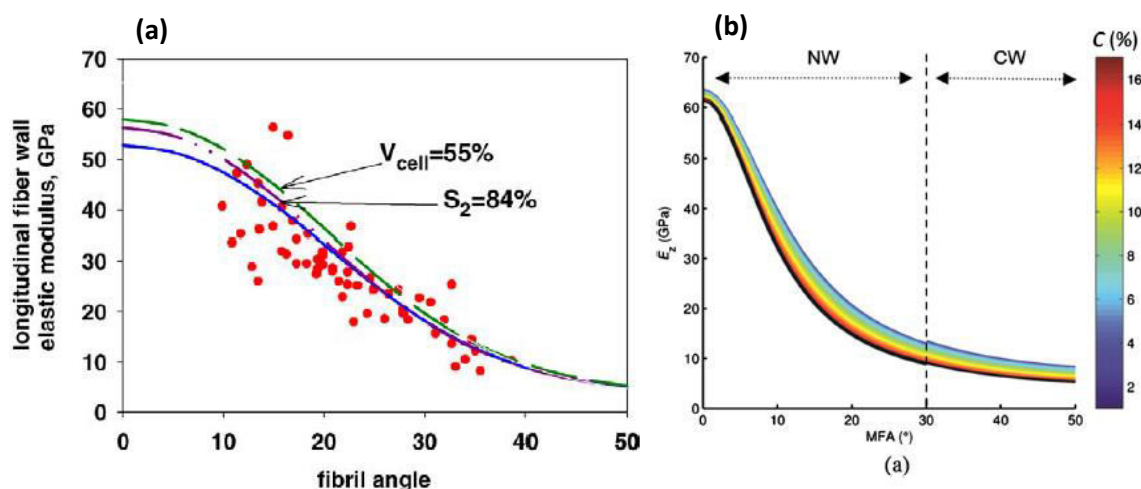


Figure I.16 - (a) Module longitudinal de la fibre de bois en fonction de l'angle microfibrillaire, modélisations et résultats expérimentaux de Salmen et al. [61]. (b) Module longitudinal de la fibre de bois modélisé par Joffre et al. [103]

L'augmentation de la contrainte en fonction de la déformation coïncide également avec un réalignement partiel des microfibrilles de cellulose de la fibre de bois [85]. À partir de données expérimentales, Trivaudey et al. [104] ont déterminé la réduction de l'angle microfibrillaire avec la déformation d'une fibre de chanvre, évoluant de 11° à 4° pour une déformation de la fibre de 3%. Bourmaud et al. [52] ont montré que pour les fibres de lin, un angle microfibrillaire faible est lié à un module d'Young plus élevé. Une grande quantité de cellulose (microfibrilles) est donc indispensable pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques, mais cela doit être couplé, entre autres, avec un angle microfibrillaire le plus faible possible [105].

3.2.3. Influence des défauts

Les fibres de lin présentent des défauts qui correspondent à une désorientation des microfibrilles par rapport à leur orientation principale (Figure I.17 A). Ils sont répartis de manière hétérogène et leur nombre varie d'une variété de fibre à une autre.

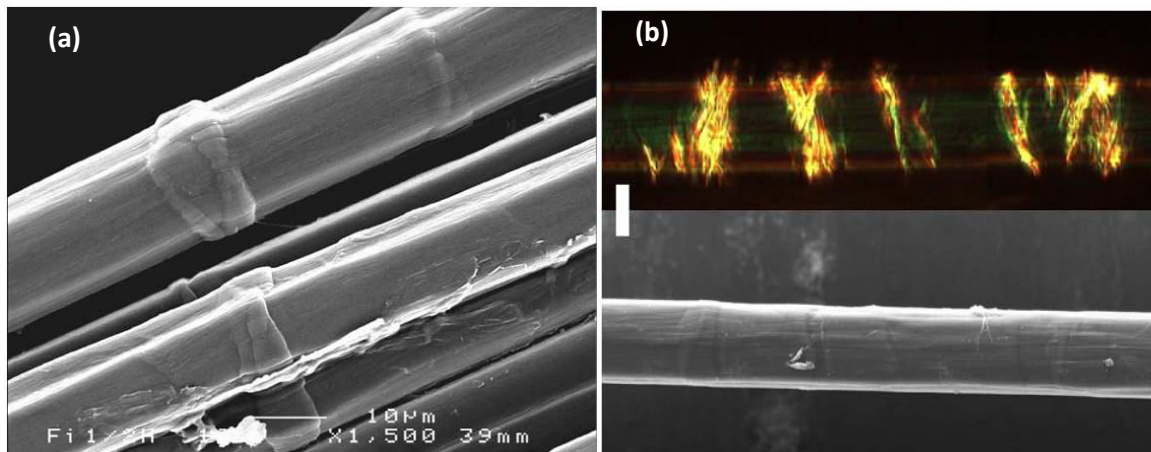


Figure I.17 - Défauts présents sur des fibres de lin observées au MEB [6]. Visualisation de défauts sur une fibre de chanvre, comparaison entre le MEB et le microscope à lumière polarisée. Il y a apparition de certains défauts au microscope à lumière polarisée qui ne sont pas présents au MEB [106]

Une partie de ces défauts, appelés « dislocations » ou « kink-bands », est due à un stress lors de la croissance [107] et de libération ou apparition de nouvelles contraintes lors du teillage des tiges [108]. La plupart des défauts sont visibles à la surface de la fibre car ils forment une « bosse » localisée. Cependant, les défauts ne sont pas toujours observables au microscope à lumière naturelle ni au MEB, un certain nombre (non déterminé) de défauts n'est visible qu'en lumière polarisée, à l'exemple du chanvre (Figure I.17 b) [106].

Les défauts ne doivent pas être négligés, leur présence réduit les propriétés mécaniques à rupture de la fibre car ils constituent des « points faibles » dans les fibres végétales [80, 108-111]. Cependant, il n'a pas été observé de corrélation directe entre le nombre de défauts observés et les propriétés mécaniques des fibres, que ce soit pour les fibres de lin [21, 111] ou les fibres de chanvre [112]. Le paramètre de la taille du défaut est plutôt celui qui va influencer les propriétés [113].

Ces observations correspondent à la théorie du « maillon le plus faible », c'est-à-dire que le défaut le plus fragile conditionne la rupture, et non pas le nombre de défauts. De plus, les propriétés mécaniques des fibres végétales ont des écart-types significatifs pour un même échantillon. Plusieurs auteurs ont donc utilisé le modèle statistique de Weibull pour déterminer la distribution des propriétés mécaniques des fibres [114, 115]. Il en ressort que plusieurs familles de défauts peuvent mener à la rupture, sans pour autant qu'il soit possible de relier de manière certaine ces populations à un défaut « physique » observable tel que les kink-bands [114, 116].

3.2.4. *Influence des conditions de croissance et de maturité*

Le développement des fibres de lin dans la tige se fait en deux principales étapes. Dans un premier temps, la phase de différenciation permet de distinguer, des cellules classiques, celles qui vont devenir des fibres, puis ces dernières vont s'allonger : c'est la phase intrusive. Cette phase est rapide et se déroule au-dessus du « snap-point » au sommet de la tige [33], où les cellules vont s'allonger pour s'intercaler entre les précédentes (fibres plus basses). Chemikosova et al. [117] ont montré qu'une diminution de l'apport en eau lors de la croissance ralentie fortement l'intrusion de nouvelles fibres au snap-point. La phase d'intrusion s'arrête une fois les fibres ayant atteint leur longueur finale, entre 5 et 76mm [118, 119] et une moyenne de 25-30 mm [120]. Ainsi, la plante s'allonge au fur et à mesure de l'élongation des cellules sous le snap-point, celui-ci restant en haut de la tige tout au long de la croissance intrusive.

Après la phase intrusive, les fibres encore fines (entre 1 et 2µm [120]) et constituées uniquement de la paroi primaire, commencent à se remplir de cellulose et de polysaccharides (« thickening ») de manière plus lente [62, 121]. Cette phase de synthèse de la paroi secondaire de la fibre se déroule couche par couche, à partir de la paroi primaire.

Comme le fait apparaître la Figure I.18, les cellules (fibres) qui sont le plus à l'extérieur de la tige vont se remplir en premier. Au fur et à mesure du temps, la taille du lumen va se réduire, traduisant une augmentation du volume de matière synthétisée dans la fibre [62, 120]. Chemikosova et al. [117] ont également observé que le remplissage des fibres peut être ralenti par une diminution de l'apport en eau. Un faible ensoleillement, ou un phénomène de verse, viennent également modifier la formation de la couche secondaire [62]. Par ailleurs, le moment d'arrachage par rapport au niveau de maturité de la plante influence le taux de remplissage final des fibres de lin, ainsi que l'ajout ou non d'un pesticide spécifique qui peut aussi modifier le remplissage, et donc les propriétés mécaniques des fibres [122].

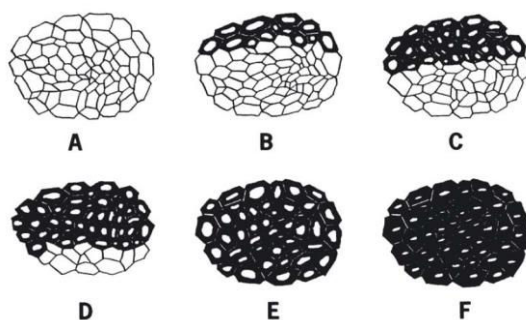


Figure I.18 - Évolution du remplissage de la paroi S2 des fibres en fonction de leur hauteur dans la tige (A=snap-point, F=bas de tige) et donc de leur maturité/temps de croissance [33]

Martin et al. [8] ont également montré que les propriétés mécaniques des fibres unitaires augmentent avec le degré de rouissage. Cependant, un lin sur-roui verra les propriétés mécaniques des fibres dégradées par l'action prolongée des micro-organismes [123]. Car dans ce cas, en plus des pectines des lamelles mitoyennes, les parois des fibres sont aussi dégradées [124, 125].

3.2.5. Influence du diamètre et de la zone de prélèvement

De nombreux auteurs ont observé une diminution du module et de la contrainte à rupture avec l'augmentation du diamètre moyen de la fibre [6, 7, 14, 126]. Ceci est expliqué par l'augmentation de la taille des défauts dans une fibre à gros diamètre, la rendant plus fragile sous effort de traction. Mais la mesure du diamètre des fibres est délicate puisqu'il varie tout au long de la fibre (Figure I.19), créant une incertitude sur les propriétés mécaniques mesurées. De plus, la mesure du diamètre par microscopie optique suppose une section parfaitement cylindrique, ce qui n'est pas le cas, et la présence du lumen n'est pas prise en compte. Charlet et al. [127] ont proposé de mesurer le diamètre de la zone de rupture post-traction. Il en résulte une faible évolution des propriétés avec la variation du diamètre « à rupture » en ce qui concerne les fibres de lin. Mais pour les fibres de chanvre, une nette diminution des propriétés avec l'augmentation du diamètre « à rupture » est toujours observé [82].

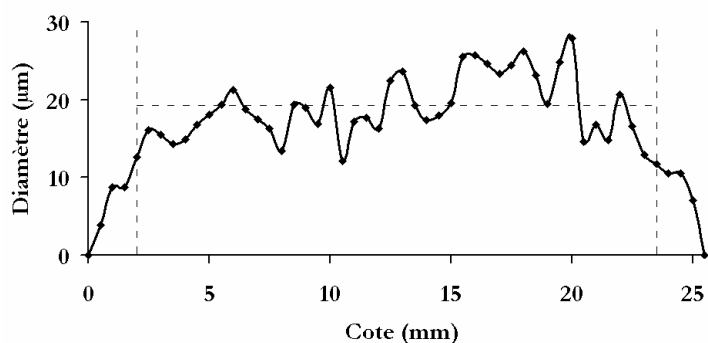


Figure I.19 - Évolution du diamètre sur toute la longueur d'une fibre de lin [11]

Les propriétés des fibres en fonction de leur position dans la tige ont également été mesurées sur les fibres de lin [39, 41, 126, 128, 129]. Il apparaît que les fibres du milieu de la tige ont de meilleures propriétés que celles situées en haut et en bas de la tige (Figure I.20 a), tandis que le diamètre des fibres diminue au fur et au mesure qu'elles sont hautes dans la tige [7, 41, 126, 129] (Figure I.20. b). La taille des lumens, plus importante sur les fibres du haut et du bas, représente également un paramètre prépondérant [39, 41].

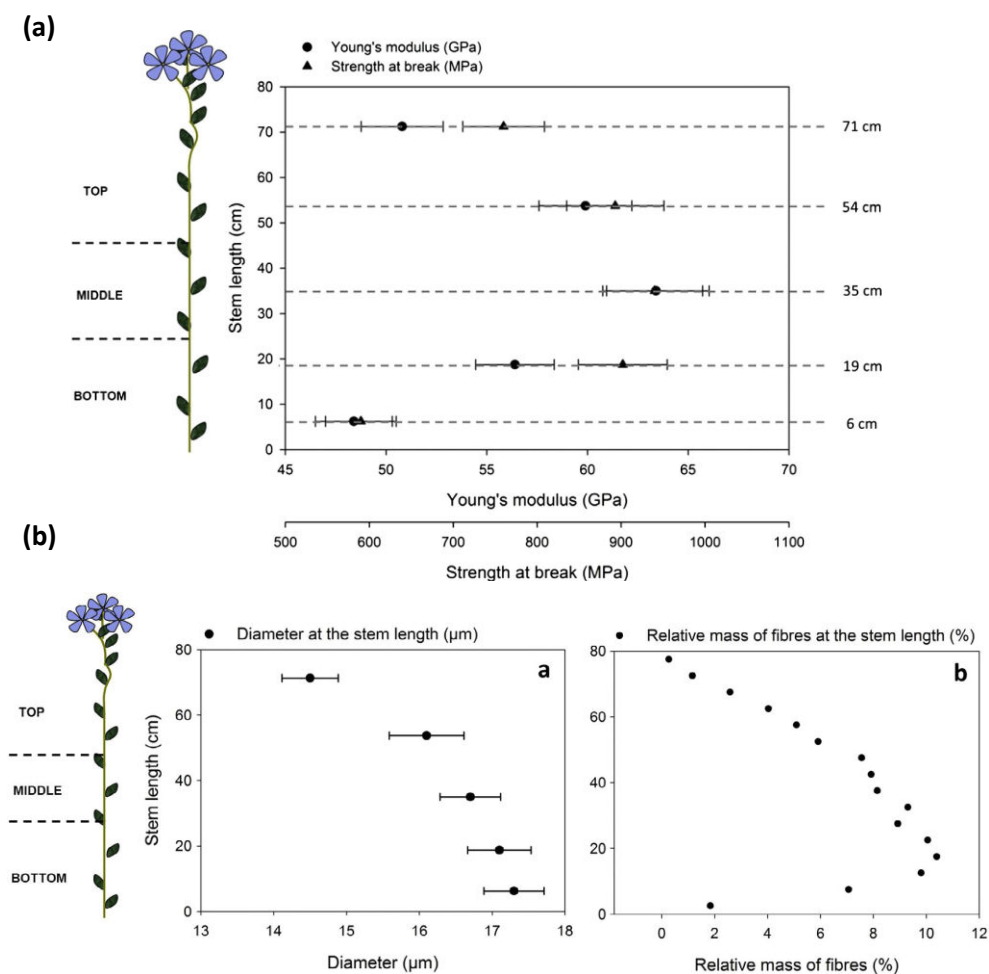


Figure I.20 - (a) propriétés en traction de fibres unitaires de lin en fonction de leur hauteur dans la tige. (b) évolution du diamètre des fibres et de la fraction massique de fibres en fonction de la hauteur de la tige [129]

Les différences de propriétés entre ces fibres peuvent s'expliquer par des différences de conditions climatiques au moment de leur remplissage [41]. Les fibres situées en haut de la tige n'ont pas le temps de se remplir, diminuant ainsi leurs propriétés. En bas de tige, les premières fibres formées ont certes le temps de se développer, mais souvent dans des conditions climatiques plus défavorables et présentent de plus gros lumens [41]. Charlet et al. [7] ont montré que les fibres du milieu de tige ont les remplissages les plus importants en comparaison des autres fibres.

Pour résumer ces observations, le Tableau I.3 présente de manière simple les variations des paramètres étudiés, en fonction de la hauteur de la tige de laquelle sont extraites les fibres.

Hauteur de tige	Diamètre de la fibre	Taille du lumen	Propriétés mécaniques
Haut	+	++	++
Milieu	++	+	+++
Bas	+++	++	+

Tableau I.3 - Propriétés relatives des fibres de lin en fonction de leur hauteur dans la tige

Ces différentes propriétés et de morphologies se répercutent sur les propriétés des composites. Charlet et al. [7] ont montré que les propriétés de micro-UD élaborés avec les différentes fibres suivent les tendances de fibres, c'est-à-dire que les micro-UD renforcés par les fibres du milieu ont les meilleures propriétés. Ces observations ont également été faites par Lefeuvre et al. [129]. Ces auteurs ont également introduit les paramètres d'individualisation et d'état de surface des fibres. Il apparaît, dans le lot étudié, que les fibres du bas de la tige sont moins bien individualisées et que des résidus corticaux, préjudiciables à de bonnes propriétés des composites, sont présents. Les auteurs concluent notamment qu'une sélection des fibres du milieu et du haut de la tige apporterait un bon compromis entre taux de fibres utilisées et propriétés mécaniques des composites.

3.1. Conditionnement et paramètres de mise en œuvre influençant les propriétés longitudinales des fibres unitaires

3.1.1. Influence de l'humidité

Dans des conditions de stockage normales (23°C, 50 RH), les fibres végétales contiennent entre 6 et 10% d'eau. Comme évoqué dans la section 2.3.5, l'eau joue le rôle de plastifiant de la fibre de lin. Cependant une variation du taux d'humidité relative peut venir perturber le comportement mécanique des fibres en modifiant le taux d'eau dans les fibres.

Barbulée [38] a étudié le taux d'eau contenue dans les fibres de lin en fonction de l'humidité relative. Il a observé une augmentation du taux d'eau dans les fibres (3,4% ; 6,3% ; 10,6%) en fonction du taux d'humidité relative (respectivement 25%, 50% et 75%). Thuault [130] a lui étudié les propriétés mécaniques de trois variétés de fibres de lin en fonction de l'humidité relative (de 21% à 85%). Le module d'Young est peu modifié par ces variations tandis que la contrainte à rupture augmente avec le taux d'humidité relative jusqu'à 70%RH, puis diminue. La déformation à rupture augmente continuellement avec le taux d'humidité. D'après l'auteur, au-

delà d'un certain taux d'humidité relative, l'eau n'apporte plus de plasticité à la fibre mais vient détériorer progressivement le réseau microfibrillaire en pénétrant entre les microfibrilles. Des modifications de l'angle microfibrillaire et de l'écartement des fibrilles de cellulose ont également été mises en évidence avec la hausse de la teneur en eau des parois, ce qui est favorable à une baisse des performances mécaniques des fibres [76].

Stamboulis et al. [131] observent également une augmentation de l'effet plastifiant de l'eau avec l'humidité relative, la contrainte augmentant entre 30% et 66%HR. À 90% cependant, la contrainte à rupture est stabilisée.

3.1.2. Influence de la température et du temps de cycle

La fibre de lin, en tant que matériau organique, est sensible à la dégradation induite par un apport de chaleur trop important. Les analyses thermogravimétriques sur les fibres de lin révèlent trois pertes de matières : une première perte par évaporation de l'eau contenue dans la fibre, une deuxième à plus de 300°C liée à la dégradation des composés cellulosiques (cellulose et hémicelluloses), et une dernière perte de masse par dégradation des composés non cellulosiques (pectines) à 400°C [132-134].

Thuaut [130] a étudié l'évolution des propriétés mécaniques de fibres en fonction de la température en atmosphère contrôlée. Il relève, sur trois variétés de lin, une diminution des propriétés mécaniques (module et propriétés à rupture) entre 20°C et 140°C. Rappelons qu'une libération de l'eau des fibres est observée à 60°C et que sa vaporisation est complète à 120°C [132]. Destaing, dans sa thèse [135], a exposé des fibres pendant 5 min à des températures allant jusqu'à 300°C, puis les a laissées reprendre l'humidité à l'ambient. Après traction, les fibres ne voient pas leurs propriétés influencées jusqu'à 160°C. Ces deux séries de résultats soulignent que même si la fibre est exposée à une température relativement élevée, préjudiciable à sa tenue mécanique, elle recouvre ses propriétés tant qu'elle peut retrouver un équilibre hygrométrique.

Le paramètre temporel a également son importance. En effet, Destaing [135] a exposé des fibres à différents paliers de température jusqu'à 300°C, pour des temps d'exposition de 5min et 30min. Après chaque traitement thermique, les fibres sont ramenées à température ambiante. Pour un temps de cycle de 30min, le module n'est pas affecté jusqu'à 200°C, tandis que la contrainte et la déformation à rupture diminuent dès 150°C. Pour le temps de cycle de 5min, le module d'Young ne varie pas, même pour une température de 300°C. Cependant, les propriétés à rupture diminuent dès 200°C.

Baley et al. [49] ont étudié l'effet d'un séchage de 14h à 105°C sur un lin. Ils ont comparé les propriétés mécaniques du lin brut, du lin traité et immédiatement testé, et du lin traité laissé 8 jours à l'ambient. Il s'avère que les lins traités ont des résistances à rupture plus faibles que le lin brut. Mais entre le lin traité « sec » et le lin traité à l'équilibre hygrométrique, c'est ce dernier qui a la contrainte à rupture la plus élevée, montrant également l'importance de l'eau. Néanmoins, le même séchage n'a pas d'influence sur le module d'Young [88] car il n'est pas sensible à l'eau, au contraire de la matrice polysaccharide qui influence plutôt les propriétés à rupture.

Pour conclure sur ce point, une température de transformation trop élevée peut endommager les fibres et réduire leurs propriétés mécaniques. En effet, pour Gassan et al. [136] le début de la dégradation des fibres débute à 170°C. Dans le cadre d'élaboration de composites, Joffe et al. [137] établissent la limite de 200°C pour préserver l'intégrité de la fibre, et Baley [6] préconise une température maximum de 160°C. Mais il faut éviter des temps de cycle supérieurs aux temps de mise en œuvre usuels, un simple étuvage à 100°C pouvant modifier les propriétés des fibres.

4. Biopolymère PA11

4.1. Historique et utilisations actuelles

Le PA11 est synthétisé pour la première fois en France pendant la 2^{nde} guerre mondiale [138] et sa production à l'échelle industrielle débute en 1947 à Serquigny (Normandie). Ce polymère est élaboré à partir d'huile extraite des graines du ricin (*Ricinus communis* L.) (Figure I.21). Cet arbrisseau est cultivé principalement au Brésil, en Inde et en Chine [139] et il est aussi connu pour produire la ricine, un poison naturellement contenu dans les graines. Le PA11 produit à partir des graines de ricin n'est pas biodégradable, il est l'un des rares polymères qui soit uniquement biosourcé (Figure I.22).

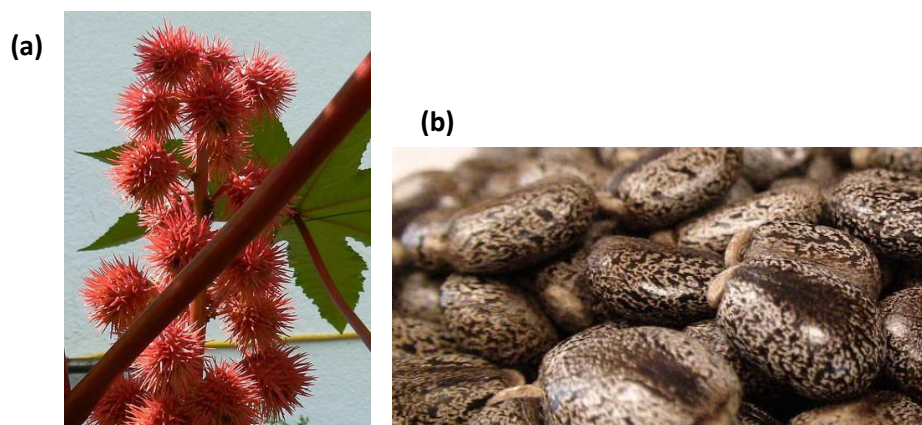


Figure I.21 - Fruits (a) et graines (b) du ricin [140]

Les polyamides (nom générique : Nylons) ont connu un développement rapide durant la seconde guerre mondiale, aux États-Unis. Le besoin en matière première, proche de la soie, a conduit le développement industriel de la fibre synthétique, notamment pour le textile. L'usage de ces polyamides s'est par la suite étendu aux résines techniques, comme en témoigne le large spectre d'utilisation actuelle [141].

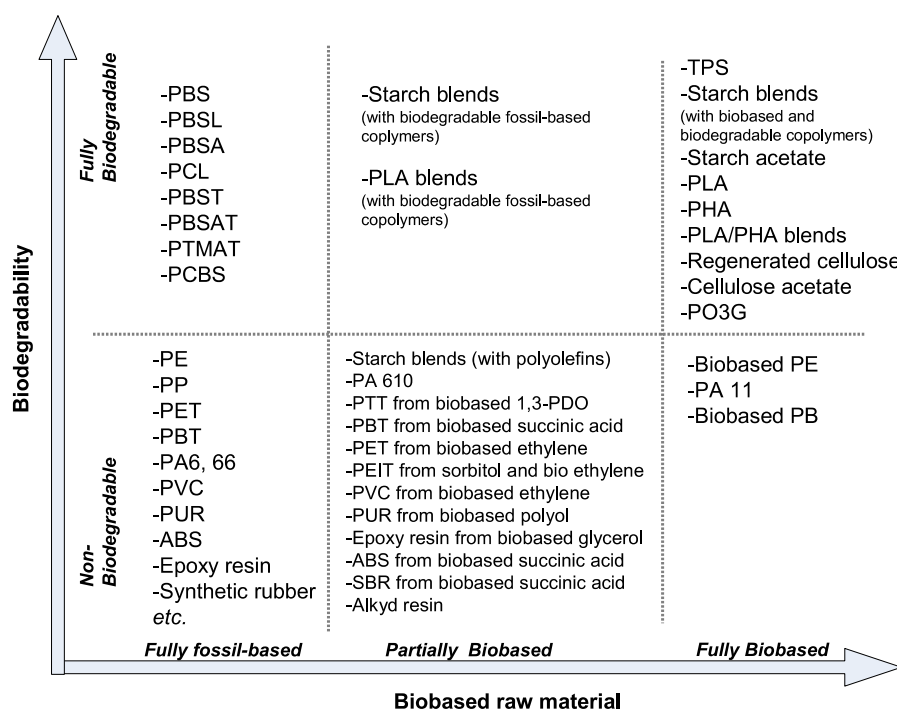


Figure I.22 - Différents polymères existants en fonction de leur origine et de leur biodégradabilité [142]

Voici quelques exemples d'utilisations du PA11 [141, 143-145]:

- Automobile : raccords et canalisations d'essence, conduites de freinage pneumatiques, circuits pneumatiques et hydrauliques, pièces de transmission...
- Électricité et électronique : connecteurs, prises, gainage de fibres optiques...
- Industrie pétrolières et gazières : flexibles offshore, canalisations et raccords pour la distribution de gaz [144]
- Agro-alimentaire : films alimentaires, canalisations pour fluides alimentaires...
- Sports et loisirs : skis et chaussures, éléments de raquettes de tennis, volants de badminton...

Les polyamides dans leur ensemble possèdent de très bonnes propriétés barrières face aux huiles et aux graisses. Ceci explique leur large utilisation dans le domaine des transports ainsi que dans l'offshore [145]. Les formats poudrés des polyamides servent également au revêtement de pièces métalliques [146].

4.2. Élaboration et synthèse des polyamides et du PA11

Les polyamides sont élaborés soit par polyaddition du monomère, soit par polycondensation en solution d'un aminoacide ou d'une diamine et d'un diacide (Figure I.23). Le PA11 s'obtient à partir de la polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque ([147]).

Préparation	Polyamides		
	Nom	Symbole	Formule
Polymérisation	Poly (caprolactame)	PA6	-NH-(CH ₂) ₅ -CO-
Polycondensation d'un acide aminé	Poly (undécanamide)	PA11	-NH-(CH ₂) ₁₀ -CO-
	Poly (lauroamide)	PA12	-NH-(CH ₂) ₁₁ -CO-
Polycondensation d'un diacide avec une diamine	Poly (hexaméthylène adipamide)	PA 6-6	-NH-(CH ₂) ₆ -NH-CO-(CH ₂) ₄ -CO-
	Poly (hexaméthylène sébaçamide)	PA 6-10	-NH-(CH ₂) ₆ -NH-CO-(CH ₂) ₈ -CO-
	Poly (dodécandioate hexaméthylène diamine)	PA 6-12	-NH-(CH ₂) ₆ -NH-CO-(CH ₂) ₁₀ -CO-

Figure I.23 - Polyamides usuels [148]

L'acide amino-11-undécanoïque s'obtient à partir de l'huile de ricin qui est d'abord traitée par du méthanol et oxydé en acide undécyclénique. Ce dernier est hydrolysé, puis on fixe un acide bromohydrique sur la double liaison pour obtenir l'acide 11-bromo-undécanoïque (Figure I.24) [138]. Puis on effectue une ammonolyse qui a pour effet de remplacer l'atome de brome par un groupement amine (-NH₂).

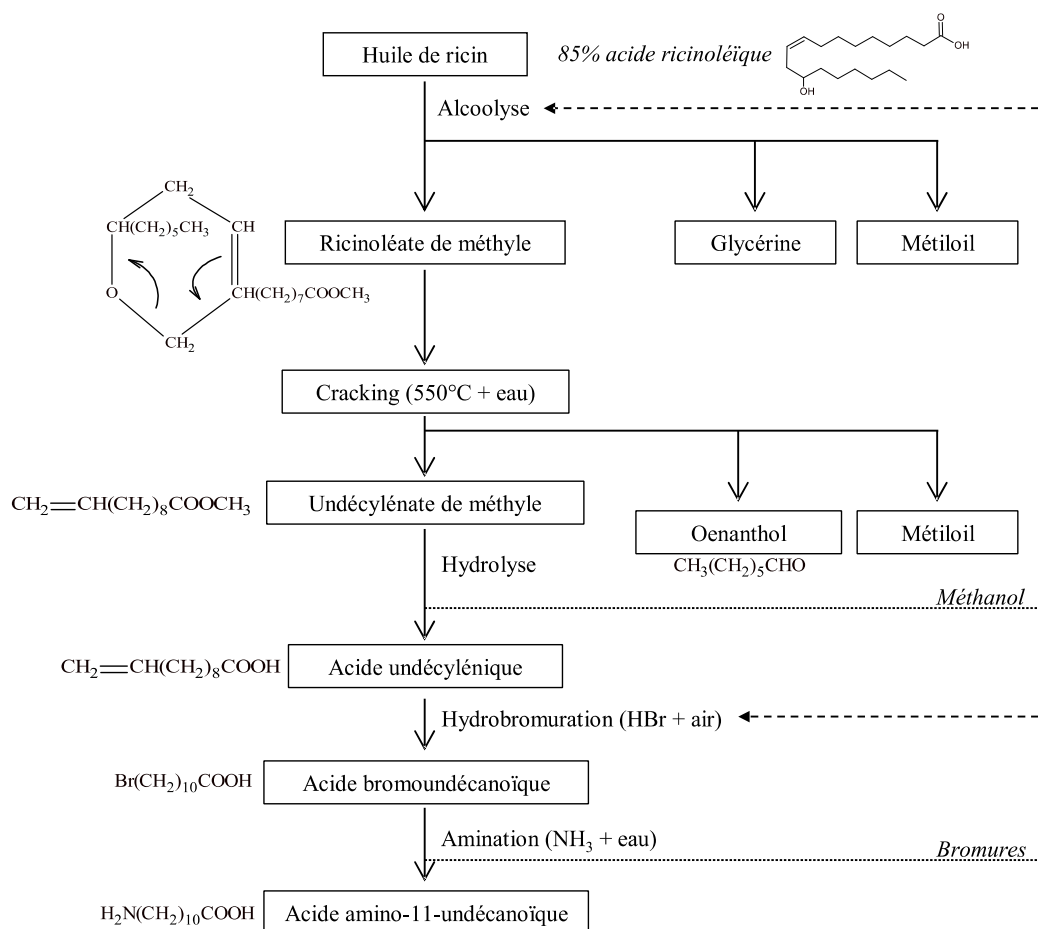


Figure I.24 – Diagramme réactionnel de la synthèse de l'acide amino-11-undécanoïque, monomère du PA11 [147]

On obtient alors l'acide amino-11-undécanoïque, monomère du PA11, qui est ensuite polycondensé sous azote à une température comprise entre 250°C et 280°C :

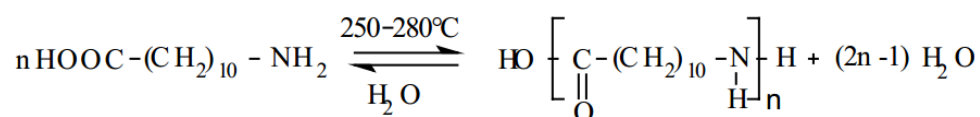


Figure I.25 - Diagramme réactionnel de la synthèse de l'acide amino-11-undécanoïque (monomère du polyamide 11)

4.3. Morphologie du PA11

Le polyamide 11 est un polymère qui présente une forme semi-cristalline à l'état solide, c'est-à-dire qu'une partie du polymère est ordonnée (phase cristalline), l'autre étant désordonnée (phase amorphe). Lors du refroidissement d'un polymère à chaînes linéaires, une cristallisation, qui est donc partielle, se déroule par l'alignement de chaînes les unes par rapport aux autres.

La phase cristalline du polyamide 11 est créée grâce aux liaisons hydrogènes que peuvent former les groupements N-H d'une chaîne avec les groupements C=O de sa voisine (Figure I.26). Deux conformations des chaînes entre elles sont alors possibles. L'arrangement parallèle présente des chaînes se décalant toujours dans la même direction d'une distance donnée (Figure I.26 a.), tandis que l'arrangement anti-parallèle voit ses chaînes se décaler dans des directions opposées (Figure I.26 b.). Les avis divergent entre la conformation présente dans le PA11, des premières études proposant la conformation parallèle [149, 150] tandis que des travaux plus récents privilégient la présence d'une conformation anti-parallèle [151, 152].

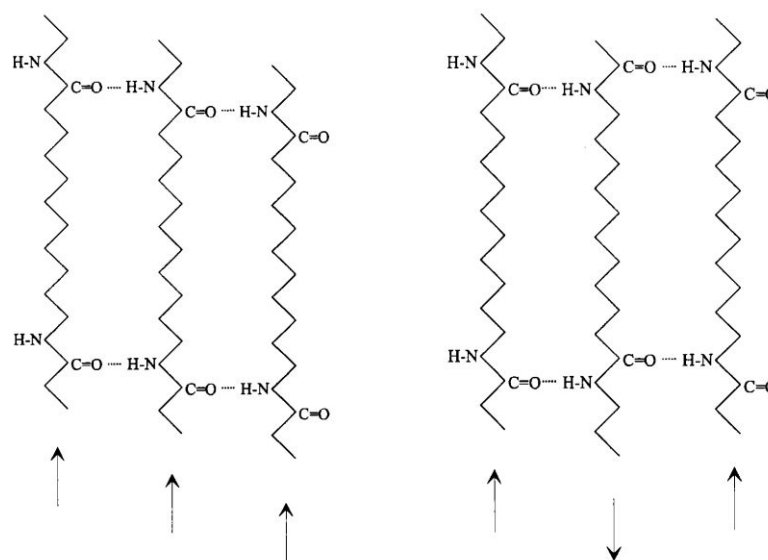


Figure I.26 - Arrangement parallèle (a) et anti-parallèle (b) de chaînes de PA11 [152]

Ces couches de conformation anti-parallèle, vont ensuite pouvoir s'empiler grâce à des liaisons hydrogènes (Figure I.27) selon la structure « alpha », les plans formés par les chaînes se disposant de manière décalée dans la même direction [153].

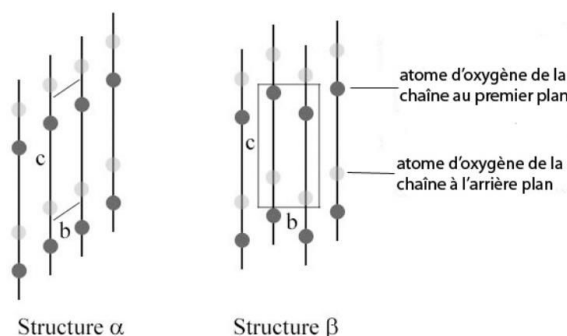


Figure I.27 - Empilement des plans (ici 4) de conformation selon deux structures: structure alpha (a) et structure beta (b) [154]

La structure cristalline précédemment décrite va s'organiser pour former des lamelles qui s'empilent et se replient pour former des sphérolites. C'est entre les lamelles et entre les sphérolites que vont se trouver les deux types de phases amorphes. Magill et al. [155] ont observé au microscope à lumière polarisée la formation des sphérolites dans un film de PA11 refroidi (Figure I.28).



Figure I.28 - PA11 refroidi de 230°C jusqu'à température ambiante après une chauffe de 30min [155]

4.4. Propriétés thermiques du PA11 et influence de l'humidité

La température de fusion du PA11 mesurée par DSC (Dynamic Scanning Calorimetry) est d'environ 190°C. C'est l'un des polyamides ayant la plus faible température de fusion grâce au nombre élevé de groupements $-CH_2-$ entre chaque groupement amide $-CONH-$, car alors le nombre de liaisons hydrogènes est plus faible. Le PA11 et le PA12 sont donc les polyamides ayant les températures de fusion les plus compatibles à l'usage des fibres végétales [156] (Tableau I.4).

En tant que polymère semi-cristallin, le polyamide 11 possède également une température de transition vitreuse de la phase amorphe. Cette transition correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, amenant une certaine mobilité des chaînes. Dans le cas des polyamides, la transition vitreuse correspond à la rupture des liaisons hydrogènes au sein de la phase amorphe lors d'une montée en température.

	PA12	PA11	PA6-10	PA6	PA6-6	PA4-6
Tf (°C)	178	187	215	215	265	295
Tg (°C)	37	46	50	50	57	80
Xc (%)	28	31**	31	34	39	44
Taux H ₂ O* (%)	0,8	1,1	1,7	3,0	2,8	4,0

Tableau I.4 - Propriétés thermiques de différents polyamides [141]. *(23°C ; 50%RH ; à saturation) ; **[157]

Il est important de noter l'influence de l'humidité sur les propriétés thermiques des polyamides. En effet, les polyamides sont particulièrement hygroscopiques (Tableau I.4). Le taux d'absorption d'eau dépend du taux de cristallinité puisque les molécules d'eau vont uniquement atteindre les phases amorphes [158]. La présence d'eau dans les polyamides a pour conséquence d'augmenter la mobilité des chaînes, et donc de diminuer la température de transition vitreuse Tg (pour le PA11, la Tg passe de 45°C à 25°C avec 1% d'eau [153]). Du point de vue mécanique, ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de l'absorption d'énergie, tandis qu'une baisse de la rigidité et de la contrainte à rupture se produit [159, 160]. L'eau a donc un rôle de plastifiant, en plus de faire gonfler le polymère.

Cependant, le facteur déterminant est le rapport entre le nombre de groupements –CH₂– sur le nombre de groupements amides car les molécules d'eau se fixent sur les groupements amides des chaînes [143]. Parmi les polyamides, le PA11 a donc l'un des taux d'absorption les plus faibles puisqu'il possède de grandes chaînes, avec peu de groupements amides en proportion.

4.5. Résistance chimique du PA11

Le polyamide 11 présente une bonne résistance à un large spectre de produits chimiques tels que les hydrocarbures, les huiles et aux solvants (esters, cétones, aldéhydes...).

Ces produits pénétrant plus facilement dans les phases amorphes des polymères, le taux de cristallinité joue un rôle important. Pour le polyamide 11, plus encore que le taux de cristallinité, c'est la présence des liaisons hydrogènes fortes structurant les chaînes du polymère qui est la clé de sa résistance chimique [161].

En conséquence, les solvants capables de déstructurer le polyamide 11 sont ceux capables d'amener des liaisons hydrogènes fortes pouvant remplacer les liaisons hydrogènes entre les groupes amides –NH et carbonyles C=O des chaînes. Ainsi, les solvants pouvant dissoudre le

polyamide 11 sont les phénols, les alcools fluorés, l'acide formique, l'acide sulfurique concentré (>90%) et les hydrocarbures halogénés [162].

4.6. Propriétés mécaniques

Le Tableau I.5 présente les propriétés mécaniques en traction de plusieurs polyamides ainsi que celles du polypropylène PP et de l'acide polylactique PLA. Parmi les polyamides, on remarque l'influence de la longue chaîne carbonée du PA11 et du PA12 car leurs déformations à rupture sont les plus élevées. De plus, du fait de leurs faibles taux de cristallinité (Tableau I.4), leurs contraintes à rupture et leurs modules d'Young sont également plus faibles que les autres polyamides.

Mais les propriétés du PA11 restent supérieures à celles du PP, sauf pour le module d'Young. Le PLA est ici la matrice ayant la contrainte à rupture et le module les plus élevés, au détriment d'une déformation très inférieure aux autres polymères (environ 3% contre 300% pour le PA11).

	PA12	PA11	PA6-10	PA6	PA6-6	PA4-6	PP	PLA
σ_{ult} (MPa)	45-60	37-65	40-60	80	85	100	32-38	75
ϵ_{ult} (MPa)	250	310	140	50	45	30	100-170	2,4
E (GPa)	1,1	1,3	1,5	1,2	1,8	3,3	1,7	3,4

Tableau I.5 - Propriétés mécaniques en traction de polyamides, du PP et du PLA [47, 141, 163]

4.7. Propriétés rhéologiques

À l'état fondu, certains PA11 voient leur viscosité augmenter avec le temps pour un essai isotherme (Figure I.29). Cet effet est d'autant plus rapide que la température est élevée [164]. Cette évolution peut être due à une augmentation de la masse moléculaire par recombinaison de chaîne ou par des réactions de post-condensation [165].

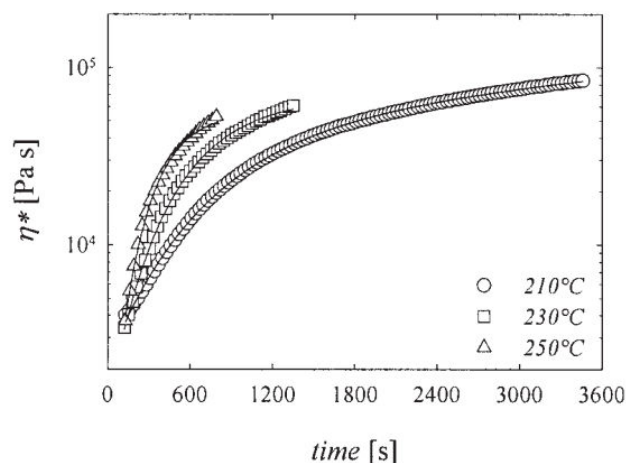


Figure I.29 - Évolution de la viscosité d'un PA11 mesurée par rhéométrie plan-plan en fonction du temps et de la température [164]

À l'exemple du rotomoulage, une trop forte température de process ($\approx 260^{\circ}\text{C}$) peut dégrader le PA11 jusqu'à le rendre fragile, diminuant alors ses propriétés au choc [166]. Il faut donc ajuster la température et le temps de cycle pour ne pas dégrader le polymère. Cependant, lors d'une mise en œuvre avec des fibres longues (i.e. thermocompression), il faut avoir une température suffisamment élevée pour obtenir une viscosité propice à une bonne imprégnation (100 Pa.s d'après Riedel et Nickel [167]). Un compromis doit être trouvé entre la sensibilité de la matrice, celle du renfort et la qualité d'imprégnation.

5. Interface fibre végétale/polymère

Un matériau composite possède par définition au moins deux composants, un renfort et une matrice. Cependant, ses propriétés ne se limitent pas à celles de la fibre et de la matrice mais doivent également tenir compte de la qualité de l'interface fibre/matrice. En effet, elle joue un rôle essentiel en transmettant les efforts entre les fibres et la matrice lors d'une sollicitation mécanique. Cette interface dépend dans un premier temps de la mouillabilité, lors de la mise en contact de la matrice fondue et de la fibre, mais aussi de l'adhérence une fois le système fibre/matrice à l'état solide.

5.1. Modèles d'adhésion

Entre deux matériaux différents, l'adhésion peut s'exprimer selon plusieurs modèles, dont voici quelques exemples [168, 169] :

- la théorie de l'ancrage mécanique : il s'agit d'un ancrage physique entre les deux matériaux. Il est dépendant de la rugosité du substrat (augmentation de la surface de contact) et de la capacité du liquide à mouiller ce substrat.
- la théorie électrique : cette théorie s'appuie sur le transfert électronique entre les deux surfaces. Des hétérogénéités chimiques et des défauts de surface mènent à la formation de charges électrostatiques, mais cela concerne essentiellement les matériaux métalliques.
- la théorie de diffusion : selon cette théorie, l'adhésion résulte de la diffusion (ou interdiffusion) des chaînes d'un polymère dans l'autre, formant dans ce cas une interphase plutôt qu'une interface. Des liaisons de Van der Waals et covalentes interviennent dans cette interdiffusion.
- la théorie de liaison chimique : ce modèle considère les liaisons covalentes ou ioniques (liaisons fortes) entre le substrat et l'adhésif. Ce modèle est particulièrement adapté pour expliquer le mécanisme d'action des agents de couplage (i.e. l'ensimage des fibres de verre).
- la théorie thermodynamique : cette théorie caractérise le phénomène de mouillage d'un substrat par un liquide lors de la mise en œuvre. L'adhésion qui en résulte est attribuée à des liaisons intramoléculaires et intermoléculaires faibles (de Van der Waals et hydrogènes).

Finalement, pour les matériaux composites, l'adhésion fibre/matrice avec des résines thermodurcissables se fait essentiellement par des liaisons chimiques, tandis que le phénomène d'adhésion avec une matrice thermoplastique apparaît principalement grâce aux interactions physiques [170, 171].

5.2. Création d'une interface fibre/matrice : le mouillage

La mouillabilité se définit comme la capacité d'un produit liquide à recouvrir une surface donnée. Dans le cas de composites thermoplastiques, c'est la matrice à l'état fondu qui vient mouiller la fibre.

De façon générale, lors de la mise en contact du liquide sur le solide, il se forme un angle de mouillage entre ces deux éléments (Figure I.30). Il dépend de la pression, de la température, de l'hygrométrie...

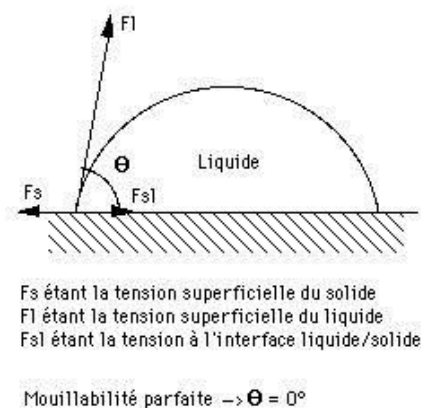


Figure I.30 - Angle de mouillage d'un liquide sur une surface solide

Dans le cas où l'angle est de 0° , la goutte est complètement étalée, alors le mouillage est dit parfait. Au contraire, un angle de 180° signifie un mouillage nul. Donc plus l'angle formé est faible, meilleure est la mouillabilité.

Le mouillage résulte d'un équilibre thermodynamique dépendant des énergies de surface du liquide et du solide. Le critère de Zisman [172] définit une tension de surface critique du solide. Lorsque le liquide a une tension de surface inférieure à cette tension de surface critique, alors le liquide peut mouiller le substrat. Ainsi, plus la matrice à l'état fondu a une tension de surface faible, plus sa mouillabilité est importante.

L'énergie de surface du lin a été déterminée à plusieurs reprises dans la littérature. Elle varie de 28,5 à 62,9 mJ/m², montrant la difficulté de mesurer cette énergie sur une fibre hydrophile, substrat de forme cylindrique, dont la surface comprend une multitude d'impuretés à l'état brut [48, 118]. Selon le niveau de rouissage des fibres ou bien leurs conditions d'extraction, leur état de surface peut considérablement varier et entraîner des différences majeures en terme de propriétés de surface [173].

De plus, déterminer l'énergie de surface d'un polymère thermoplastique à l'état fondu est plus complexe qu'un polymère thermodurcissable, qui est liquide par nature. D'ailleurs, peu de littérature existe sur les mesures des énergies de surface de matrice fondue [174]. Concernant le PA11, Hybart et White [175] ont déterminé sa tension de surface à l'état fondu à 22,6 mJ/m², une valeur équivalente à un propylène PP fondu (entre 20 et 25 mJ/m²) mais inférieure à celle du PA6 ($38 \pm 0,2$ mJ/m²) [174, 176]. Enfin, une bonne mouillabilité est une condition nécessaire mais pas suffisante à une bonne adhésion fibre/matrice, car la diffusion, l'ancrage mécanique et l'adhésion chimique interviennent également [168].

En dépit de ces incertitudes sur les énergies de surface des fibres végétales et des polymères fondus, il est considéré dans la littérature que le caractère hydrophile (faible polarité) de la fibre de lin est un frein à une bonne adhésion de polymères usuels, tels que les polyoléfines, le plus souvent hydrophobes [177-180].

Ce point, largement véhiculé et repris de revues en revues, demeure extrêmement approximatif et incertain, tant dans les termes utilisés (hydrophile, hydrophobe), que dans les faits. Par la suite, nous détaillerons les techniques de mesure de l'adhérence fibre/matrice. Nous discuterons également du potentiel d'adhérence fibre végétale/matrices thermoplastiques et thermodurcissables, à l'aide des données de la littérature.

5.3. Caractérisation des propriétés de l'interface fibre/matrice

L'adhérence est le paramètre qui caractérise la qualité de l'interface fibre/matrice à l'état solide. Des études multi-échelles (plis et VER) des propriétés en cisaillement ont été faites sur des composites à fibres végétales associées avec de la résine époxy, bio-époxy et polyester [181] mais également des polymères thermoplastiques à l'exemple du PLA [182, 183]. De nombreuses techniques existent pour la mesurer à différentes échelles [184, 185]. Nous allons présenter les techniques de caractérisation les plus courantes, à l'échelle microscopique et macroscopique.

5.3.1. *Caractérisation de l'adhérence à l'échelle microscopique*

Les essais microscopiques permettent de mesurer directement la résistance au cisaillement de la liaison interfaciale (Interfacial Shear Strength, IFSS). L'analyse à l'échelle microscopique a l'avantage d'évaluer de manière directe la qualité d'une interface. Le plus souvent elle ne fait appel qu'à un système mono-filamentaire (une seule fibre incluse dans la matrice). Plusieurs techniques micromécaniques de détermination de la contrainte interfaciale en cisaillement existent, dont les principales sont : le déchaussement d'une fibre à partir d'un plot de matrice [186, 187], la fragmentation d'une fibre unitaire [137, 188, 189], le déchaussement de microgoutte de matrice [182, 190] et la micro-indentation (push-out) [191-193] (Figure I.31).

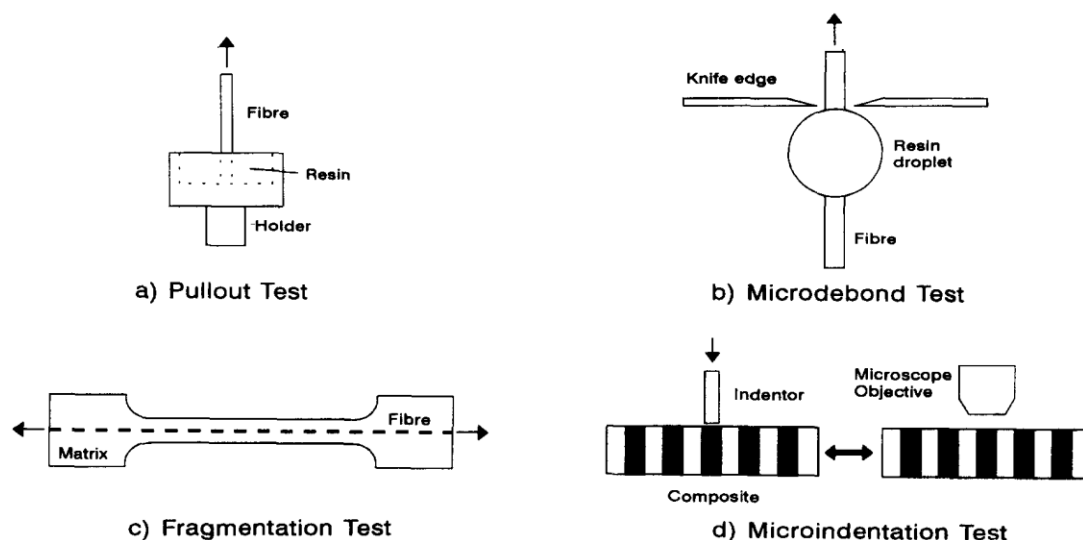


Figure I.31 - Techniques de mesure de l'IFSS: (a) Pull-out, (b) déchaussement, (c) test de fragmentation, (d) micro-indentation (push-out) [194]

Bien sûr, chacune de ces techniques a ses avantages et ses inconvénients [195, 196]. Seule la micro-indentation peut être faite à partir d'un élément de composite réel, mais cela nécessite une importante préparation des échantillons [197]. En outre, le risque d'écraser la fibre durant le test est non négligeable, d'autant plus que la fibre de lin possède des propriétés mécaniques en compression plus faibles que les autres fibres testées comme la fibre de verre. Ce type d'essai est principalement utilisé pour des composites à matrice céramique. Les tests de pull-out et de fragmentation ont déjà été menés sur des systèmes à fibres végétales avec des résultats probants [189, 198]. Cependant, le test de fragmentation demande de connaître précisément les propriétés mécaniques de la fibre utilisée. C'est une difficulté pour le lin, qui présente des propriétés dispersées et dépendantes de la température et du temps de cycle.

Les différentes techniques donnent également des résultats différents pour un même système fibre/matrice. Yang et Thomason [187] observent de grandes différences (entre 40 et 100%) entre l'IFSS déterminé avec la technique de déchaussement de microgoutte et celui mesuré par déchaussement de fibre (pull-out) sur un système fibre de verre/PP. Un programme inter-laboratoire de détermination de l'adhérence par plusieurs techniques sur un même système a été mené [194]. Il a montré que pour une même technique, les IFSS mesurés par les différents laboratoires sont très dispersés (le coefficient atteignant 33% pour le test de fragmentation par exemple). À l'échelle du laboratoire, les différences de résultats entre les techniques sont conséquentes : les tests de pull-out sont 33% plus élevés que le déchaussement de microgoutte, lui-même deux fois plus élevé que le test de fragmentation.

Il donc délicat de comparer les résultats issus de deux techniques. Même la comparaison entre les résultats de deux laboratoires différents utilisant la même technique est soumise à discussion. Nous nous focaliserons donc sur la méthode de mesure par déchaussement de microgoutte, technique éprouvée au sein du laboratoire IRDL. Le Tableau I.6 présente des valeurs de contraintes interfaciales en cisaillement déterminées par déchaussement de microgoutte.

Fibre	Matrice	IFSS (MPa)	Référence
Lin	PLLA	$16,4 \pm 3,8$	[173]
Lin	PP	6,33	[16]
Lin	polyester	$14,2 \pm 0,4$	[118]
Lin	époxy	$16,1 \pm 0,8 - 22,3 \pm 2,1$	[199]
Verre	époxy	$37,2 \pm 4,6$	[37]
Verre	PP	$10,4 \pm 1,8$	[187]
Verre	polyester	$15,7 \pm 2,9$	[118]

Tableau I.6 - Contraintes de cisaillement interfaciales apparentes de plusieurs systèmes fibres-polymères, déterminées par déchaussement de microgouttes au laboratoire IRDL

Les contraintes interfaciales de cisaillement des références citées dans ce tableau sont calculées à l'aide de l'équation suivante [200]:

$$IFSS = \frac{F_{max}}{2\pi R_f L_e}$$

avec F_{max} la force nécessaire au déchaussement de la goutte, R_f le rayon de la fibre et L_e la longueur de la goutte. Ce modèle a ses limites, car qu'il admet une répartition uniforme de la contrainte de cisaillement le long de la zone enchâssée, alors que la sollicitation lors du test introduit des chargements complexes (concentrations de contraintes sur la microgoutte, à proximité des couteaux). Les valeurs d'IFSS du Tableau I.6 offrent donc une vision qualitative des interfaces fibre/matrice. D'après ces valeurs, nous pouvons cependant affirmer que l'usage de la fibre de lin n'implique pas forcément une mauvaise interface avec des matrices polymères, en particulier face à la fibre de verre. Nous étudierons l'interface PA11/Lin dans le Chapitre 5, les propriétés de celle-ci n'ayant, à notre connaissance, jamais fait l'objet d'une publication.

5.3.2. Caractérisation de l'adhérence à l'échelle macroscopique

À l'échelle macroscopique, plusieurs tests permettent d'éprouver les propriétés interfaciales, comme le test de cisaillement plan sur composites laminés à $\pm 45^\circ$, la flexion sur poutre courte, et les différents tests de délaminage (Mode I, II, ...).

Peu de données sont disponibles sur la caractérisation de l'adhérence des biocomposites à cette échelle, à l'exception de tests sur composites laminés à $\pm 45^\circ$. Baley [201] a mesuré des résistances interfaciales de $46,2 \pm 1,79$ MPa pour un lin/époxy ($V_f=32,5\%$) et de $20,5 \pm 0,8$ MPa pour un lin/polyester ($V_f=33,5\%$). Liang et al. [202] ont comparé un verre/époxy et un lin/époxy pour le même taux volumique ($\approx 43\%$) et ont obtenu de meilleures propriétés pour le composite pétrosourcé, avec un module de 3,44 GPa contre 1,96 GPa et une contrainte de 51,4 MPa contre 39,7 MPa (Figure I.32). Marrot et al. [181] ont également étudié des composites lin/époxy et lin/polyester à $\pm 45^\circ$. Les contraintes en cisaillement sont proches (≈ 50 MPa) pour des volumes de fibres équivalents ($\approx 29\%$). Le Duigou et al. ont testé du composite lin/PLLA, présentant une contrainte interfaciales allant jusqu'à $33,9 \pm 2,1$ MPa.

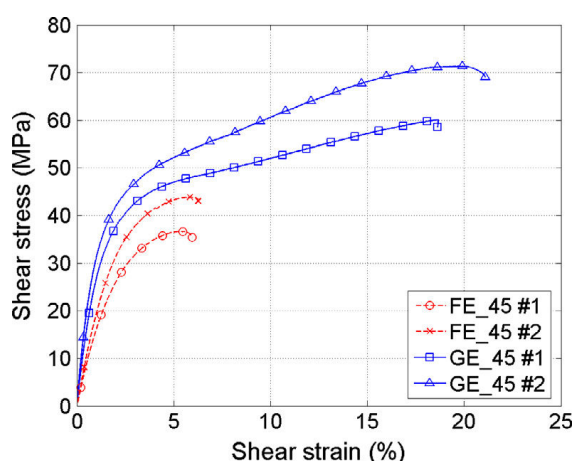


Figure I.32 - Comportement en cisaillement plan de composites Lin/époxy (FE_45) et du Verre/époxy (GE_45) [202]

Nous allons donc voir ensuite dans quelle mesure les propriétés à l'échelle d'une fibre et d'une microgoutte peuvent influencer les propriétés en cisaillement à l'échelle microscopique. Car plusieurs autres paramètres que l'IFSS déterminent les propriétés en cisaillement plan des composites.

5.4. Transition d'échelles : relation micro/macro

Marrot et al. [181] ont étudié plusieurs systèmes fibres de lin/résines thermodurcissables par des tests de déchaussement de microgouttes et des tractions planes sur des composites laminés à $\pm 45^\circ$ (Figure I.33).

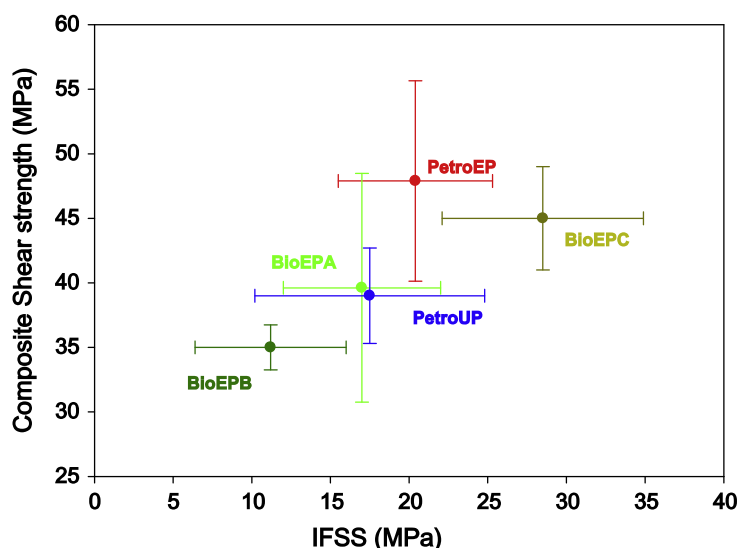


Figure I.33 - Contrainte en cisaillement des composites $\pm 45^\circ$ en fonction de leur IFSS respectif mesuré par déchaussement de microgoutte [181]

En comparant les valeurs de contrainte en cisaillement plan d'un pli UD avec les contraintes interfaciales en cisaillement, on constate que plus l'IFSS est élevé, meilleure est la contrainte en cisaillement des composites. Cependant, les écart-types sont importants et l'évolution n'est pas linéaire. De plus, à l'échelle macroscopique, les fibres sont plus ou moins divisées, rendant toute interprétation délicate. Naturellement, l'interface fibre-fibre (i.e. lamelle mitoyenne au sein des faisceaux) est très fragile et une mauvaise division des faisceaux vient pénaliser les performances du matériau [37, 78]. D'autres paramètres comme la porosité, la présence de désalignements locaux et d'hétérogénéités de la microstructure influencent les propriétés à l'échelle du composite [203].

Le Duigou et al. [183, 199] ont procédé de la même manière mais avec du PLLA-lin, en fonction de la vitesse de refroidissement lors la mise en œuvre, et donc du taux de cristallisation. À l'échelle microscopique, une cristallisation élevée du PLA et la présence d'une zone transcrystalline favorisent un IFSS élevé. À l'échelle du composite, la cristallisation élevée de la matrice réduit sa ténacité et les propriétés du laminé. Dans ce cas, le transfert d'échelle est loin d'être évident. D'autres travaux ont été effectués sur des composites lin/PLA en effectuant des essais Arcan modifiés, des essais de traction transverse et de déchaussement de microgoutte,

montrant des valeurs de contrainte de cisaillement identiques entre le test Arcan et le déchaussement [182]. Cependant, la présence de pelage de fibre à toutes les échelles d'observation souligne la nécessité de mieux appréhender l'influence du phénomène sur les propriétés des biocomposites [182].

5.5. Compatibilisation – Amélioration de l'interface

Plusieurs méthodes ont été développées pour augmenter les propriétés des composites en améliorant la qualité de l'interface [204]. Une première approche est de traiter la surface du renfort à travers des lavages et des traitements chimiques.

Bourmaud et al. [134] montrent qu'un simple traitement à l'eau de 72h des fibres de lin permet de nettoyer les résidus de surface et améliore l'individualisation des fibres. Le Duigou et al. [173] ont appliqué le même protocole sur leurs fibres de lin puis ont procédé au déchaussement de microgouttes de PLA. Il s'avère que les fibres nettoyées ont un meilleur IFSS (18,8 MPa) que les fibres non traitées (16,4 MPa). Les résidus à la surface des fibres, non éliminés lors du rouissage, agissent donc comme des défauts pénalisant l'interface fibre/matrice. Ces résultats mettent une fois de plus l'accent sur l'importance des conditions de culture du lin sur les propriétés futures du biocomposite.

Baley et al. [118] ont évalué l'effet de plusieurs traitements chimiques sur la surface des fibres (soude, acide formique et soude + acide acétique). Des déchaussements de microgouttes époxy montrent que la contrainte de cisaillement interfaciale varie selon l'état de surface de la fibre. Les valeurs d'IFSS sont de 14,2 MPa pour la fibre brute, 6,2 MPa pour la fibre traitée à la soude et environ 16,2 pour les fibres traitées à l'acide formique et à la soude + acide acétique.

Dans le cas du polypropylène mélangé aux fibres végétales, une solution éprouvée est l'ajout d'anhydride maléique comme agent de couplage [186, 205-208]. Présent sur les chaînes du propylène, l'anhydride maléique va créer une liaison covalente entre la matrice et la fibre ainsi qu'une liaison hydrogène (Figure I.34). La quantité de polypropylène greffé PPgMA préconisée est d'environ 5% de la masse de fibres introduites [209]. L'anhydride maléique a aussi été utilisé avec du PLA sur d'autres fibres végétales (ramie, kenaf) avec succès [210, 211].

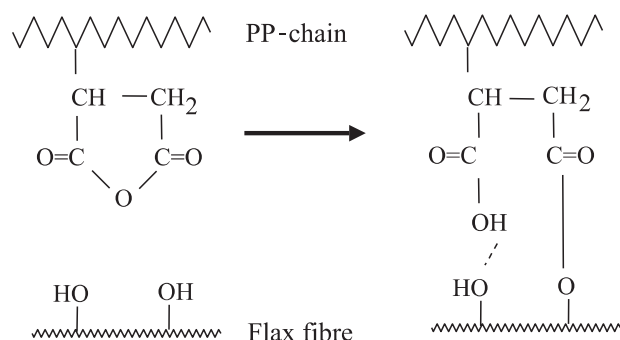


Figure I.34 - Mécanisme de réaction entre les groupement hydroxyles de la fibre et l'anhydride maléique [212]

De nombreuses autres méthodes chimiques ont été testées pour améliorer l'interface [213-216], parfois au détriment des propriétés mécaniques de la fibre [206]. Mais une modification chimique pour tenter d'améliorer l'adhérence fibre/matrice doit aussi s'inscrire dans une démarche de développement durable. De plus, le coût du traitement chimique doit être compatible avec les contraintes technico-économiques. Ainsi Bourmaud et al. [217] ont testé un traitement de surface du PLLA par de la dopamine, inspiré des capacités d'adhésion naturelles des moules. Le composite lin/PLLA traité possède des contraintes à rupture légèrement supérieures à celles d'un même composite sans matrice traitée. D'autres méthodes, s'inscrivant également dans une démarche de respect de l'environnement, font appel aux traitements enzymatiques [218, 219].

Cependant, la fibre de lin présente une structure multicouche. Améliorer l'adhérence à la surface de la fibre peut provoquer une rupture entre deux couches de la fibre, comme cela a été observé lors du déchaussement de microgouttes de PLA [173]. Ainsi, pour un biocomposite à fibres végétales, plusieurs interfaces peuvent être considérées [220].

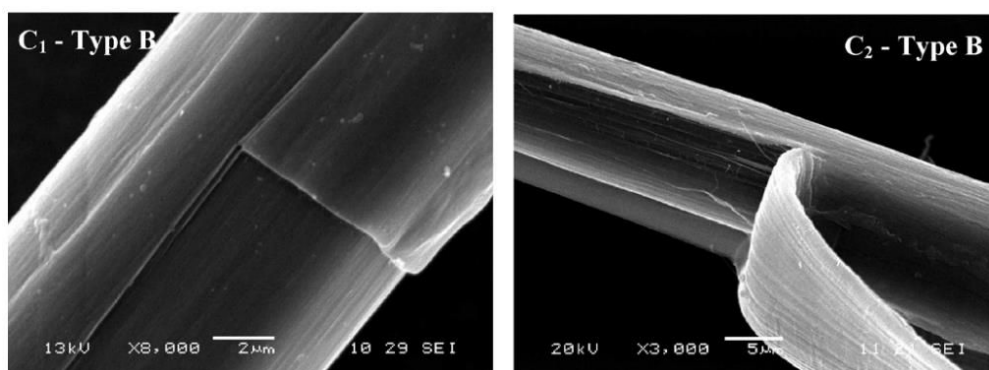


Figure I.35 - Pelage de fibres de lin provoqué par le déchaussement de microgouttes de PLA [173]

6. Mises en œuvre des composites thermoplastiques à fibres longues et à fibres courtes

Le programme Fiabilin vise au développement de composites PA11/lin à fibres longues (renforts UD, tissés...), c'est pourquoi le paragraphe suivant traite de quelques techniques de mise en œuvre de composites thermoplastiques à fibres longues. Cependant, la fin de vie par recyclage de ces nouveaux matériaux est envisagée, les techniques de mise en œuvre de composites à fibres courtes sont donc également décrites.

6.1. Mise en œuvre et propriétés de composites thermoplastiques à fibres longues

6.1.1. Pultrusion de fibres longues

La pultrusion est très largement utilisée pour former des composites à matrices thermodurcissables [221], mais des recherches ont été menées pour adapter l'usage de matrices thermoplastiques [222, 223].

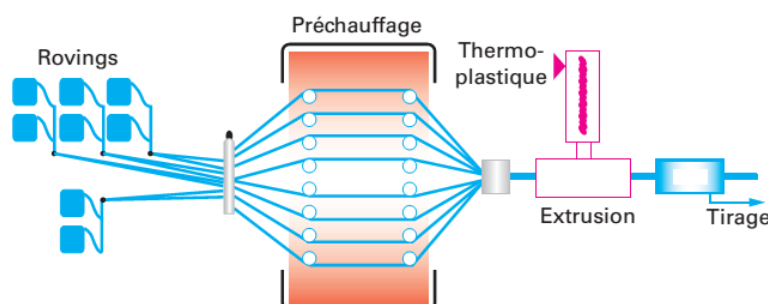


Figure I.36 - Schéma d'une ligne de pultrusion de composite thermoplastique avec injection du polymère après chauffage du renfort [224, 225]

Pour faciliter l'imprégnation des fibres, paramètre particulièrement délicat pour les polymères thermoplastiques plus visqueux que les polymères thermodurcissables, des préparations de semi-produits par comélage et poudrage ont été étudiées [223, 226]. Cette méthode permet de s'affranchir de l'étape d'injection du thermoplastique, comme montré dans la Figure I.36.

La pultrusion de fibres végétales avec des polymères thermoplastiques est plus récente. Les fibres végétales se présentant sous forme de faisceaux plus ou moins dispersés et les fibres étant discontinues, il est nécessaire de filer ces fibres au préalable. Dans le cas d'une pultrusion d'un

biocomposite à matrice thermoplastique, la viscosité du polymère est un frein à une bonne imprégnation et donc à l'obtention d'un composite performant, en particulier lorsqu'un fil torsadé est utilisé. Le comélage ou le poudrage préalable sont des pistes pour améliorer les propriétés des biocomposites, en facilitant l'imprégnation des mèches de lin [227-230].

6.1.2. Thermocompression

La thermocompression (compression à chaud) consiste à appliquer un cycle temps-température-pression à un composite à l'aide d'une presse à plateaux chauffants. On appliquera plutôt la technique du film-stacking sur préformes à fibres longues (Figure I.37) :

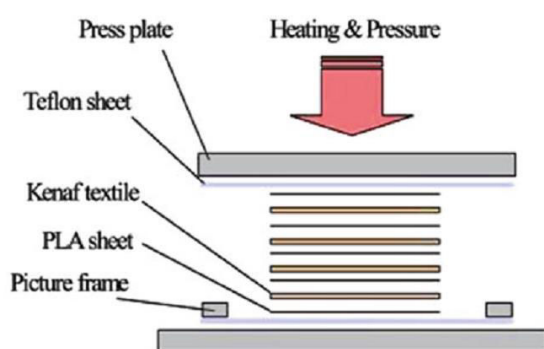


Figure I.37 - Exemple de thermocompression par film-stacking d'un composite PLA/kéna [231]

Il s'agit simplement d'empiler de manière alternée des films de polymère extrudés avec des couches de préformes (unidirectionnels, mats ou tissus). Il est possible également d'empiler des préformes comélées, à la manière de non-tissés comélés PP/lin [232]. Ce format de préforme représente actuellement les plus gros volumes de biocomposites mis en œuvre par thermocompression [233].

La thermocompression est la technique la plus adaptée pour atteindre un taux de fibres élevé avec une bonne imprégnation [234, 235]. C'est cette méthode de mise en œuvre qui sera utilisée dans les travaux de cette thèse pour réaliser des composites UD et $[\pm 45]$.

6.2. Mise en œuvre de composites thermoplastiques à fibres courtes

L'usage de fibres courtes pour les biocomposites se compose de deux étapes : le compoundage de la fibre avec le polymère dans un premier temps, puis l'étape de mise en forme du composite proprement dit par injection ou par extrusion dans un second temps.

Les techniques de mise en œuvre de composites à fibres courtes permettent des cadences de production très élevées grâce à des temps de cycle courts et une automatisation des procédés. Elles présentent donc un grand avantage sur les techniques de mise en œuvre par thermocompression mais imposent dès le départ l'utilisation de fibres courtes de quelques millimètres.

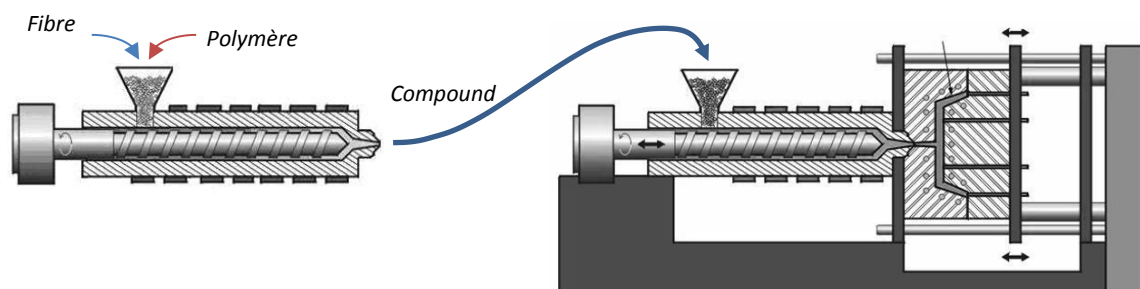


Figure I.38 - Étape de compoundage de la fibre et du polymère puis injection du compound dans un moule

6.2.1. Compoundage

Cette première étape indispensable permet d'obtenir un semi-produit le plus homogène possible, tout en conservant au maximum les propriétés initiales des matériaux. C'est un procédé combiné d'extrusion-granulation puisque le but est d'obtenir un granulat composite de dimension contrôlée pour la prochaine étape de mise en forme. Le compoundage peut être intégré à l'étape de fabrication du produit fini dans le cas de la fabrication de pièces extrudées (Figure I.39). C'est en particulier ce choix qui est fait dans l'industrie des Wood Polymer Composites (WPC) pour des raisons économiques [236-238].

L'introduction de la matrice et des fibres peut se faire dans la même trémie ou séparément. La matrice est généralement introduite en début de vis pour permettre une fusion optimale, les fibres étant ensuite ajoutées au même niveau ou en plusieurs points répartis sur la longueur de la vis pour permettre d'atteindre des taux volumiques plus élevés et limiter leur dégradation. La vis amène ensuite la matière homogénéisée à travers la filière, cette dernière pouvant avoir un profil précis (extrusion), ou alors de forme cylindrique afin de fabriquer des joncs qui seront ensuite granulés.

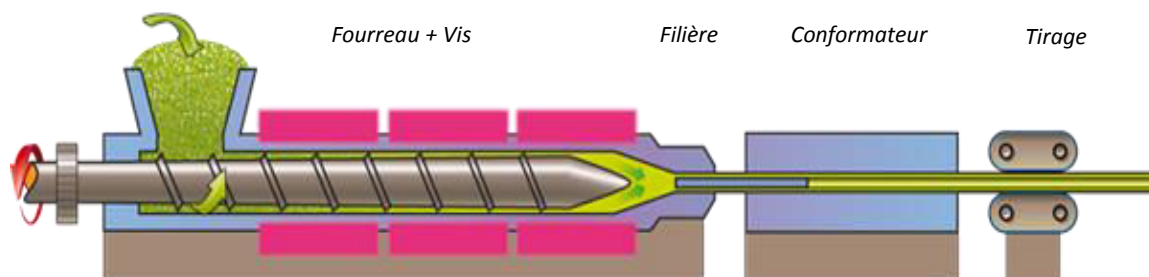


Figure I.39 - Schéma de principe d'une ligne de compoundage-extrusion

La plupart des compoundages s'effectuent de préférence par une extrudeuse bi-vis ou de type Buss [116]. Ce dernier procédé permet de conserver un bon rapport d'aspect du renfort en limitant la casse des fibres et en individualisant les faisceaux. Il ne faut écarter l'influence des différents profils de vis, les cisaillements produit par un profil agressif pouvant générer une casse importante des fibres.

Les principaux réglages d'un procédé de compoundage sont les températures du fourreau et de la filière, ainsi que la vitesse de rotation de la vis et du banc de tirage qui permet d'ajuster les sections des pièces.

6.2.2. *Injection*

L'injection fait partie des procédés à grande cadence, dans le milieu de la plasturgie et des composites à fibres courtes. La matière est d'abord introduite dans la trémie puis fondue dans la vis thermo-régulée (Figure I.40). Ensuite, lorsqu'une certaine quantité de matière fondue arrive en bout de vis, la rotation de la vis est arrêtée puis cette dernière va pousser et injecter la matière fondue dans un moule par la buse d'injection. Enfin, une fois la pièce injectée refroidie, le moule est ouvert puis la pièce éjectée.

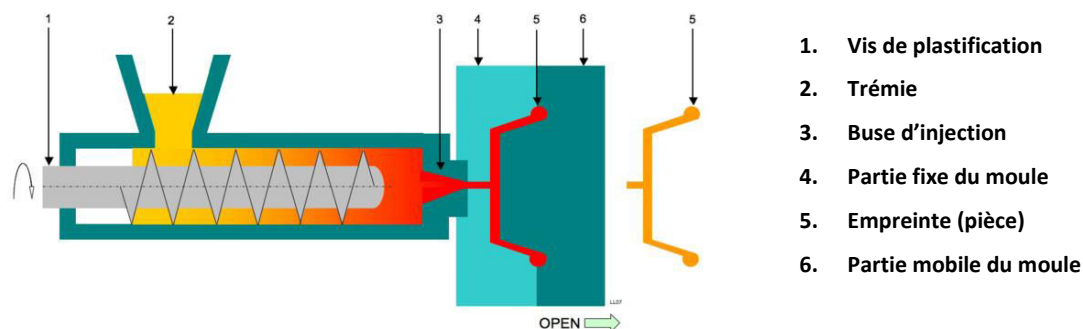


Figure I.40 - Schéma d'une presse à injecter

Les paramètres de réglage de l'injection sont plus nombreux que ceux du compoundage. Les principaux sont les températures du fourreau et du moule, la vitesse de rotation de la vis ou d'injection, les pressions d'injection et de maintien ou encore les temps de maintien et de refroidissement, ainsi que le mode d'éjection des pièces.

7. Propriétés mécaniques et comportement en traction des biocomposites thermoplastiques

7.1. Cas des composites à fibres longues

7.1.1. Influence du format de renfort

Avant de considérer l'influence des paramètres du renfort sur les propriétés du composite, il est intéressant de noter que le choix de l'architecture du renfort influe sur le taux de fibres maximum atteignable. Madsen [239] a comparé les taux de compaction pour différentes fibres (fibre de verre, chanvre, lin et jute) sous différentes architectures (renforts unidirectionnels et mats/non-tissés) (Figure I.41). Il relève que dans des conditions équivalentes de pression, les composites unidirectionnels de verre et de lin atteignent des taux volumiques de fibres de 72% et 57% respectivement, tandis que les mats de verre et de lin n'ont des taux volumiques de fibres que de 54% et 40% respectivement. Aslan et al. [240] sont parvenus à mettre en œuvre des UD lin/PET à des taux volumiques supérieurs à 60%, mais au prix d'une importante porosité et de propriétés en traction à peine plus élevées qu'un composite affichant un taux volumique de fibres à 55%.

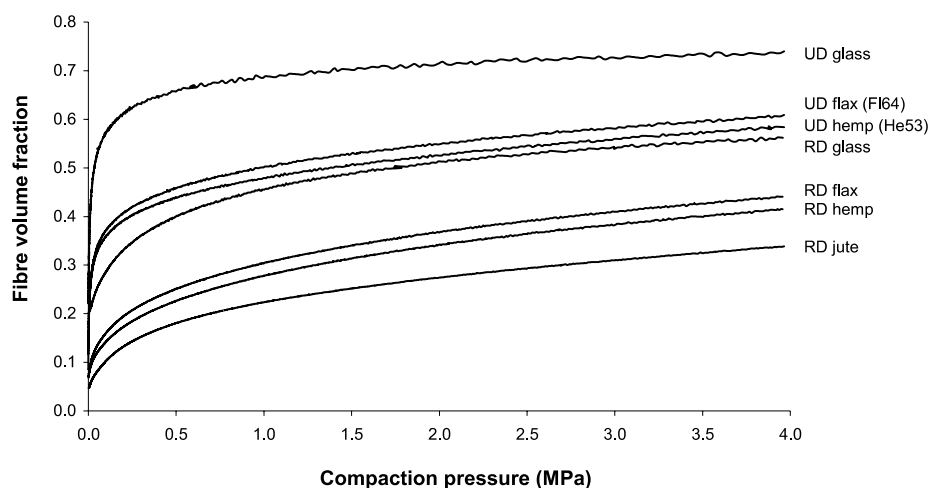


Figure I.41 - Résultats de compaction en fonction de la pression pour différents types de fibres sous différents types de préformes. UD = unidirectionnel, RD = mats [241]

D'une manière générale, les unidirectionnels atteignent de plus hauts taux de fibre du fait de l'alignement du renfort et donc de la faible présence de points d'enchevêtrement. Par ailleurs, les fibres synthétiques atteignent des taux de fibres plus élevés que les fibres végétales car ces dernières sont moins bien alignées et parfois torsadées. De plus, leur plus faible dispersion les pénalise [242].

Phongam et al. [243] ont comparé les propriétés mécaniques de composites PBAT/mats de lin et de tissés de lin. Des différences de comportements sont relevés, le composite avec le mat de lin étant le moins performant car le moins perméable au polymère fondu.

Baghaei et al. [244] ont étudié des composites PLA/chanvre comelés sous différentes préformes : roving et mats. Ils ont observé que les UD orientés à 45° et 90° par rapport au sens longitudinal ont des propriétés en traction moindres que le mat, mais que la tendance s'inverse quand l'UD est testé dans le sens longitudinal. Ces observations sont tout aussi valables pour les propriétés en flexion.

La Figure I.44 permet de visualiser l'influence des formats de préforme, des procédés de transformation et de l'origine des matrices sur les propriétés des composites [235]. On peut constater que la préforme est le facteur discriminant puisque l'on distingue clairement les « familles » de composite tissés et non-tissés d'un côté, et les UD de l'autre. Par conséquent, les UD thermoplastiques ont des propriétés mécaniques dans la même gamme que celles des UD thermodurcissables.

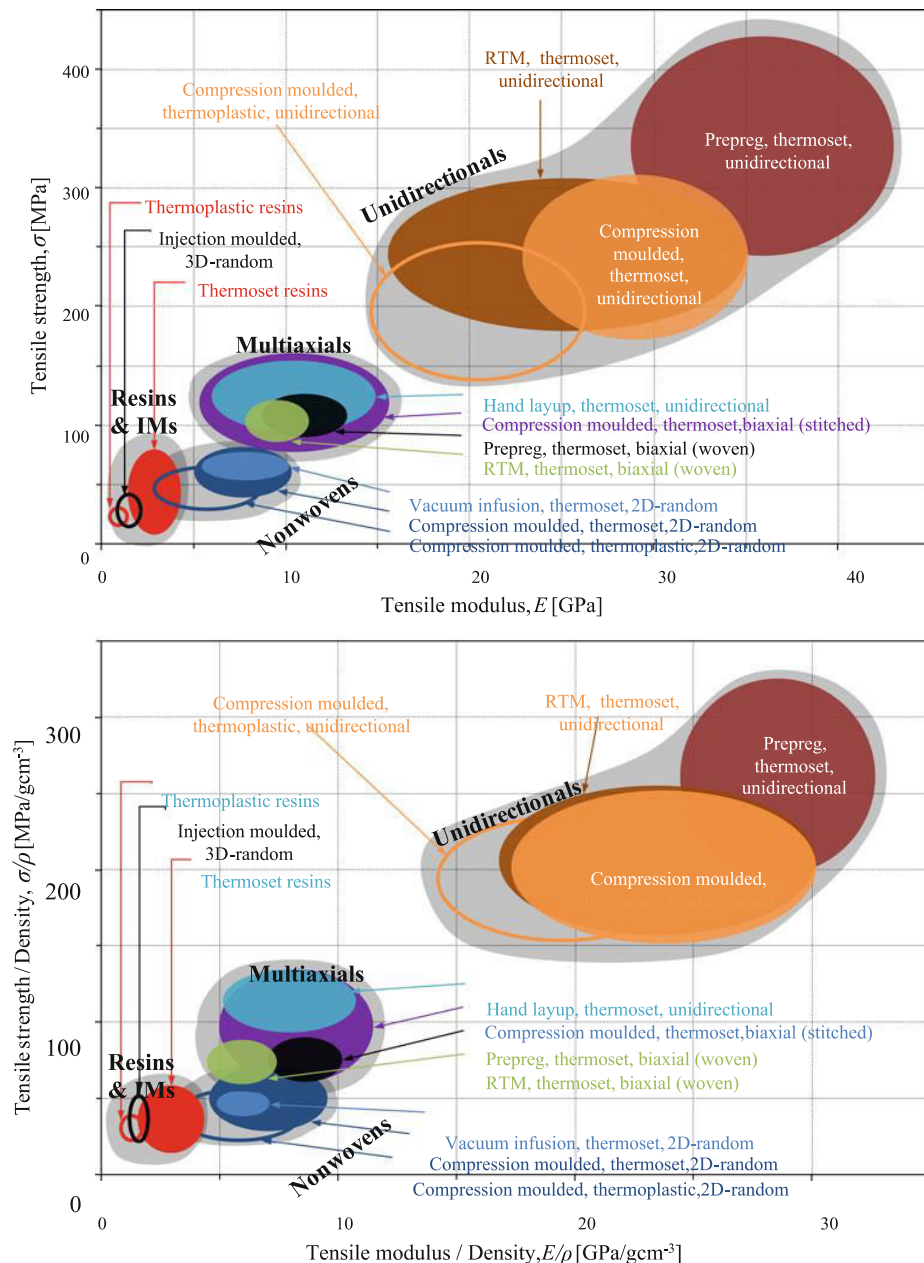


Figure 1.42 - Propriétés spécifiques (B) et absolues (A) en traction de composites usuels (multiaxiaux, UD, à matrice thermoplastique, à matrice thermodurcissable...) [235]

7.1.2. Influence de l'orientation des mèches de fibres dans un unidirectionnel

La variation de l'orientation des mèches par rapport au sens de sollicitation va entraîner une évolution des propriétés mécaniques. Shah et al. [245] ont mesuré les propriétés d'un UD lin/polyester en fonction de la direction de traction. La Figure 1.43 montre une baisse des propriétés en traction des composites avec l'augmentation de l'angle de traction.

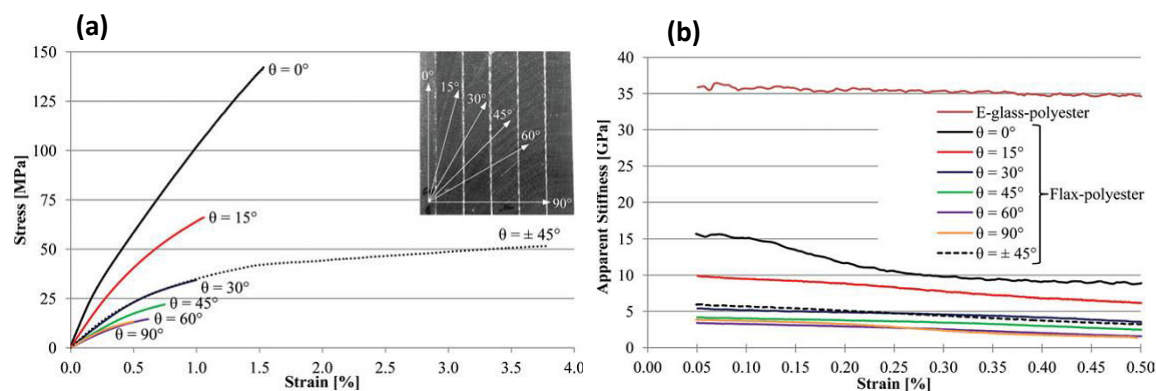


Figure 1.43 - Courbes contrainte-déformation types d'éprouvettes testées hors axe longitudinal (a). La courbe pointillée noire correspond à une éprouvette bi-axiale $\pm 45^\circ$. En (b) sont représentés les modules apparents des composites en fonction de l'angle de traction [245]

On constate en Figure 1.43 (a) que l'éprouvette bi-axiale $\pm 45^\circ$ a des propriétés supérieures à l'éprouvette UD sollicitée à 30° hors axe. Il est donc préférable d'opter pour un bi-axiale plutôt qu'un UD quand l'angle de traction est supérieur à 30° . Pour obtenir les meilleures propriétés en traction d'un UD, il faut limiter au maximum les défauts d'orientation des fibres, mais aussi s'assurer qu'elles ne présentent pas de courbures sur leur longueur.

7.1.3. Influence de la torsion des fils

La torsion de la mèche de fibres végétales permet à un fil (non imprégné) d'être plus résistant dans le sens longitudinal, car un transfert de charges entre les fibres est assuré par frottement. Elle permet de travailler les mèches dans le domaine textile et aussi de pouvoir créer des préformes tissées pour le renfort composite [246]. Cette méthode a ses revers puisque la torsion augmente la compaction de la mèche, phénomène défavorable à une bonne imprégnation par la matrice, ainsi que la mauvaise orientation des fibres [247].

Carpenter et al. [248] ont étudié l'effet de plusieurs degrés de twist des mèches d'un composite lin/époxy par rapport à un composite à mèches alignées. Il s'avère que les propriétés en flexion, en traction et en compression des composites aux fibres alignées sont meilleures. Plus la torsion est importante, moins les composites sont performants. Baets et al. [249] confirment ces résultats, observant même que la préforme « tape » est plus performante que le roving (mèches peu torsadées). Les auteurs ont modélisé la rigidité de la mèche en fonction du degré de torsion appliquée (Figure 1.44).

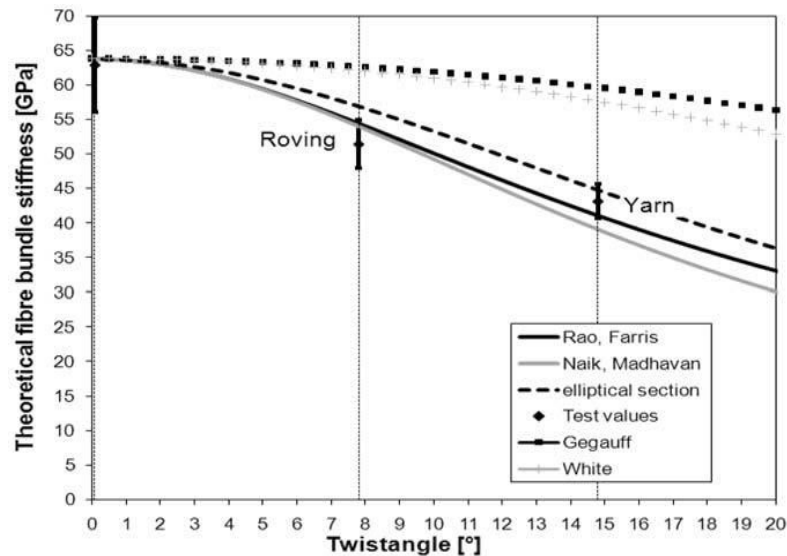


Figure I.44 - Évolution de la rigidité des faisceaux de fibre avec la torsion, selon plusieurs modèles [250]

Si la torsion permet une meilleure tenue de la mèche sèche, elle réduit les propriétés du composite une fois celui transformé. C'est pourquoi des efforts sont faits pour palier à ce problème.

Khalfallah et al. [251] ont développé une autre manière de présenter les fibres, en réactivant les ciments pectiques naturellement présents à la surface des fibres par sprayage d'une solution sur des tapes. Ce faisant, les tapes gardent leur intégrité tout en conservant un alignement optimal pour les propriétés mécaniques du composite. Cette technique a abouti à la commercialisation du Flaxtape (entreprise Linéo) qui sera utilisée dans la partie expérimentale de ce travail.

7.1.4. Comportement en traction des biocomposites UD

Les biocomposites UD n'ont pas un comportement linéaire lorsqu'ils sont sollicités en traction dans le sens longitudinal, que ce soit des composites à matrices thermodurcissables [37, 252, 253] ou thermoplastiques [254, 255]. À l'exemple des résultats de Poilâne et al. [253] pour du lin/époxy, un seuil endommagement apparaît quasi-systématiquement à 0,2% de déformation (Figure I.45). Les dérivées de ces courbes de traction illustrent parfaitement la perte de linéarité en début de déformation (Figure I.46.a) [252], et le seuil reste identique quel que soit le taux volumique de fibres (Figure I.45.b et Figure I.46.b).

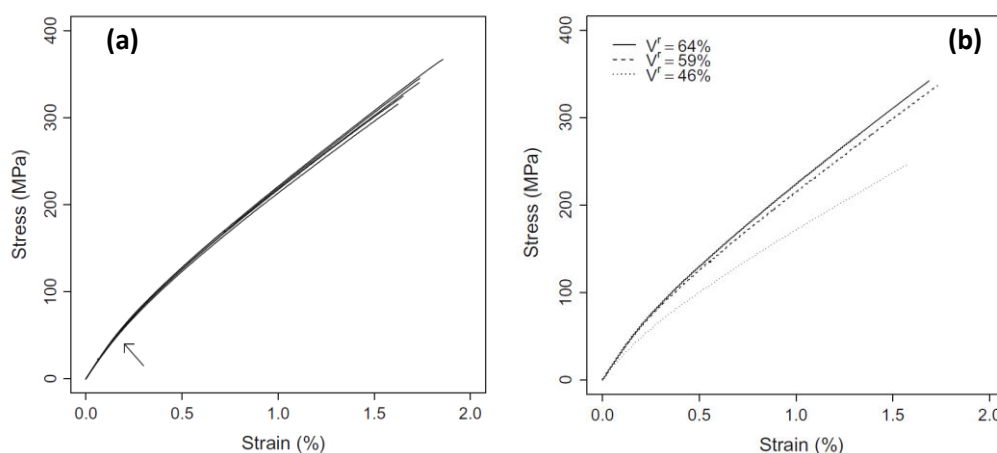


Figure I.45 - Comportement en traction d'un composite UD Lin/époxy : (a) pour 5 éprouvettes à $V_f=59\%$, (b) pour 3 taux de fibres différents [253]

Il est supposé, pour les composites à fibres de lin, que ce comportement est lié au comportement non linéaire de la fibre unitaire et à un cumul d'endommagements quand la déformation devient trop importante [88, 252, 253]. Cependant, il est nécessaire de comparer avec certitude ces deux comportements, des endommagements (déchaussements, ruptures de fibres...) pouvant contribuer à cette non linéarité. Notons que pour les composites à fibres de verre (Figure I.46.b), la dérivée de la courbe contrainte-déformation est quasi-linéaire et constante, à l'image du comportement en traction de la fibre de verre.

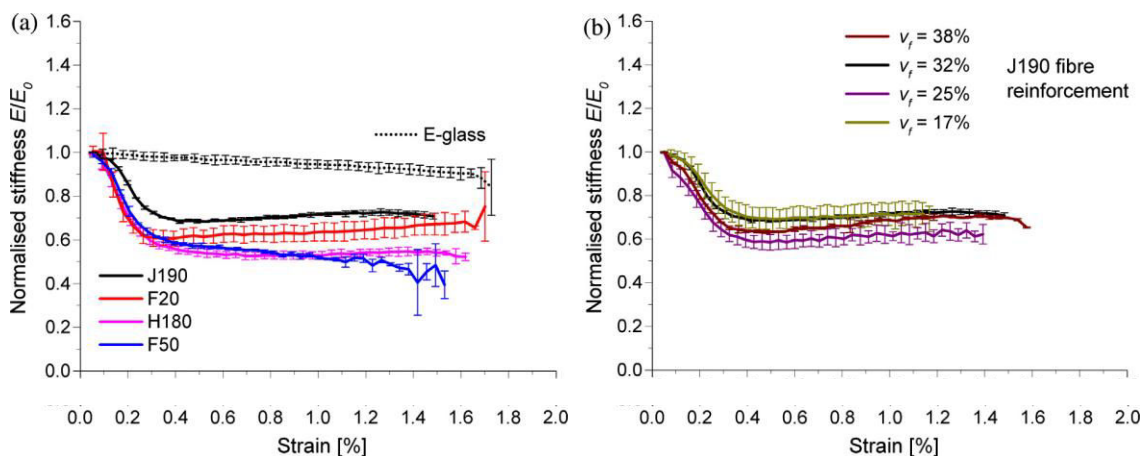


Figure I.46 - Variation de la rigidité de composites UD à matrice polyester en fonction de la déformation. E-glass = Verre; J90 = Jute ; F20 et F50 = Lin ; H180 = Chanvre [252]

7.1.5. Propriétés mécaniques en traction des biocomposites UD

Les propriétés mécaniques en traction de composites unidirectionnels sont représentées dans la Figure I.47. À l'exception de quelques composites Verre/PP, les matériaux renforcés par des

fibres de verre possèdent des contraintes à rupture plus élevées que les matériaux renforcés par les fibres de lin. Pour les modules d'Young, il n'y a que peu de différence entre les composites à matrices thermodurcissables et ceux à matrices thermoplastiques.

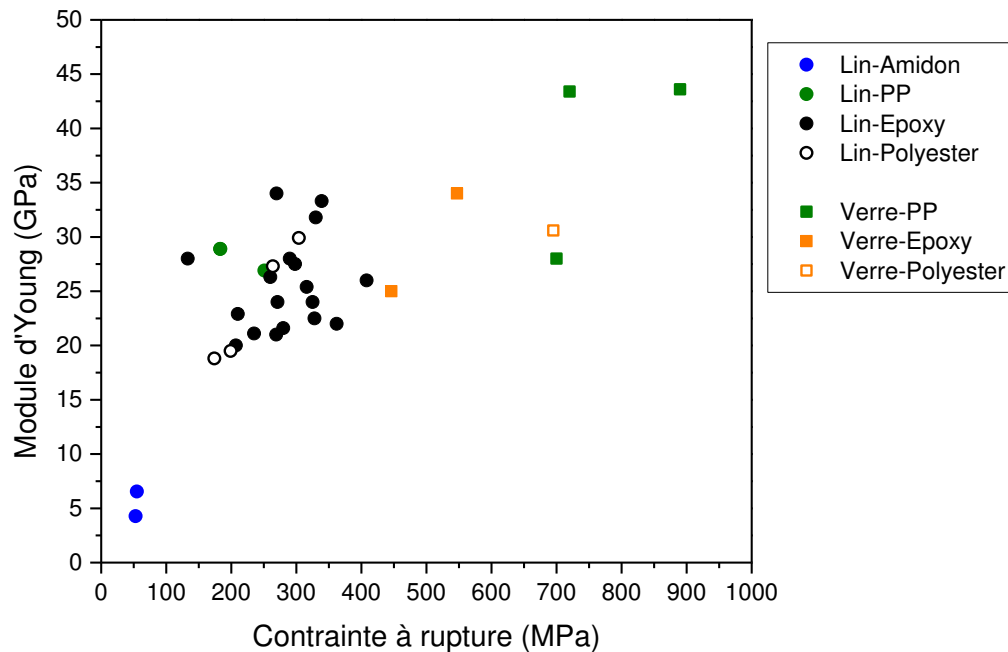


Figure I.47 - Module d'Young et contrainte à rupture de composites UD. Les données ne concernent que des UD ayant un taux volumique de fibre compris entre 40 et 60% [37, 88, 181, 250, 254, 256-262].

Le module d'Young d'un composite UD peut, le plus souvent, être prédit par la loi des mélanges selon l'équation suivante [37, 129, 261]:

$$E_{L,UD} = (E_{L,f} \cdot V_f) + (1 - V_f) \cdot E_m$$

avec $E_{L,UD}$, $E_{L,f}$ et E_m respectivement les modules d'Young du composite UD, de la fibre élémentaire et de la matrice. Cette loi peut être soumise à critique dans le cadre de biocomposites à fibres végétales, malgré le fait que ses résultats soient le plus souvent justes. Car si le module d'Young de la fibre utilisé dans la loi est déterminé en fin de courbe de contrainte-déformation de fibre unitaire (norme NFT 25- 501-2 [77]), nous avons rappelé dans la section 3.1 de ce chapitre que le module évolue en fonction de la déformation.

Pour la contrainte à rupture des biocomposites à fibre de lin, la simple loi des mélanges n'est pas toujours pertinente telle quelle, des endommagements dans le composite apparaissant rapidement. Elle surestime donc très souvent les propriétés à rupture du matériau [129]. Pour pallier cela, elle est modifiée par l'intégration de deux facteurs [37]:

$$\sigma_{L,UD} = k_1 \cdot k_2 \cdot \sigma_{L,f} \cdot V_f + (1 - V_f) \cdot \sigma_{L,f} \cdot \frac{E_m}{E_{L,f}}$$

avec $\sigma_{L,UD}$ la contrainte à rupture de l'UD et $\sigma_{L,f}$ la contrainte à rupture de la fibre unitaire. Le facteur d'efficacité k_1 et le facteur d'orientation k_2 sont introduits afin de faire correspondre les valeurs calculées à une loi idéale, qui admet une distribution uniforme, une continuité et un alignement optimal des fibres. Dans le cas d'un UD, qui ne comprend que des fibres unidirectionnelles, le facteur d'orientation k_2 est égal à 1. Le facteur k_1 n'est égal à 1 que dans le cas parfait où les fibres sont continues, avec une adhésion optimale de la matrice, un comportement élastique linéaire des fibres et de la matrice ainsi que la constance de leurs propriétés mécaniques. Coroller et al. [37] ainsi que Lefeuvre et al. [129] ont, à travers le calcul du facteur d'efficacité k_1 , mis en évidence l'importance de l'individualisation et la dispersion des fibres unitaires de lin dans la matrice pour l'obtention de bonnes contraintes à rupture. On notera que cette expression ne tient pas compte de la dispersion de la résistance des fibres unitaires.

7.2. Cas des composites à fibres courtes

7.2.1. Transfert de charge entre fibre et matrice

Le transfert de charge entre la fibre et la matrice lors d'une sollicitation mécanique est l'un des points clés dans l'obtention d'un matériau composite performant. Il est largement conditionné par la qualité des interactions entre la fibre et la matrice (à l'interface ou au sein d'une interphase).

Plusieurs modèles reconnus permettent de décrire les processus de transfert de charge en considérant un volume élémentaire, constitué d'une fibre noyée dans une matrice, sollicité en traction longitudinale. Le premier modèle, celui de Cox [263] (Figure I.48), admet que les comportements de la fibre et de la matrice sont purement élastiques, et que l'adhésion est parfaite. Seules les composantes axiales des contraintes générées dans la fibre et la matrice sont considérées, et la contrainte axiale dans une section de fibre est supposée uniforme. Le développement de contraintes de cisaillement aux extrémités de la fibre se traduit par une mise en charge progressive de cette dernière en traction, jusqu'à atteindre un maximum au milieu de la fibre (Figure I.48).

Cependant, cette approche purement élastique ne tient pas compte de la mise en glissement de la matrice une fois sa limite élastique atteinte, c'est pourquoi le modèle de Kelly-Tyson [264] fait l'hypothèse d'une matrice ductile. Le modèle considère cette fois que la déformation plastique

intervient dès le début de la sollicitation, à partir des extrémités de la fibre. La déformation dans la fibre ne peut excéder la déformation du composite, et implique donc que la contrainte σ_f augmente linéairement à partir de l'extrémité de la fibre, jusqu'à une valeur maximale si la fibre est suffisamment longue (Figure I.48).

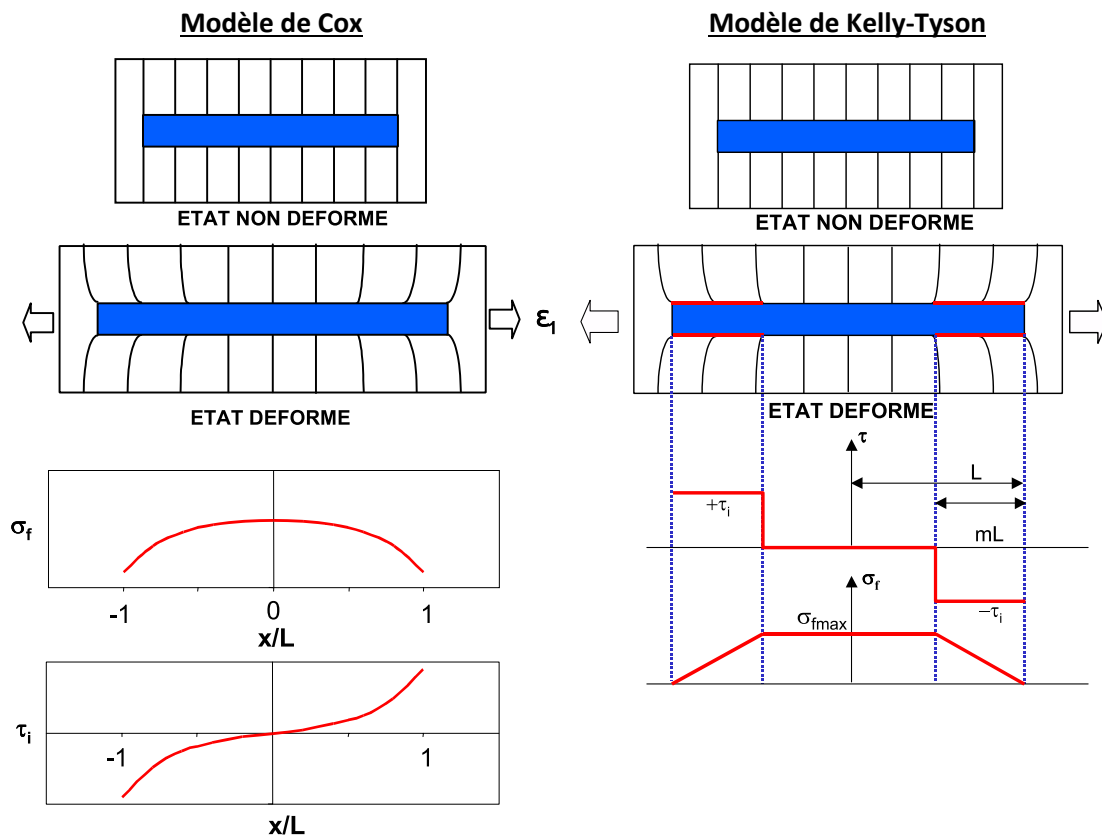


Figure I.48 - Volumes élémentaires représentatifs et profils de contrainte dans la fibre (σ_f) et à l'interface (τ_i), pour les modèles de Cox et de Kelly-Tyson

Le modèle de Pigott [265] est un modèle mixte entre les deux modèles précédemment évoqués. Plus en adéquation avec le comportement des polymères, il considère que la mise en glissement intervient non pas dès le début de la sollicitation, mais une fois que le seuil d'écoulement de la matrice a été atteint. Ainsi, au centre de la fibre c'est le modèle de Cox qui prévaut avec un comportement élastique. Par contre, aux extrémités de la fibre, c'est le modèle de Kelly-Tyson qui s'applique car les contraintes y sont plus importantes et la matrice commence à fluer.

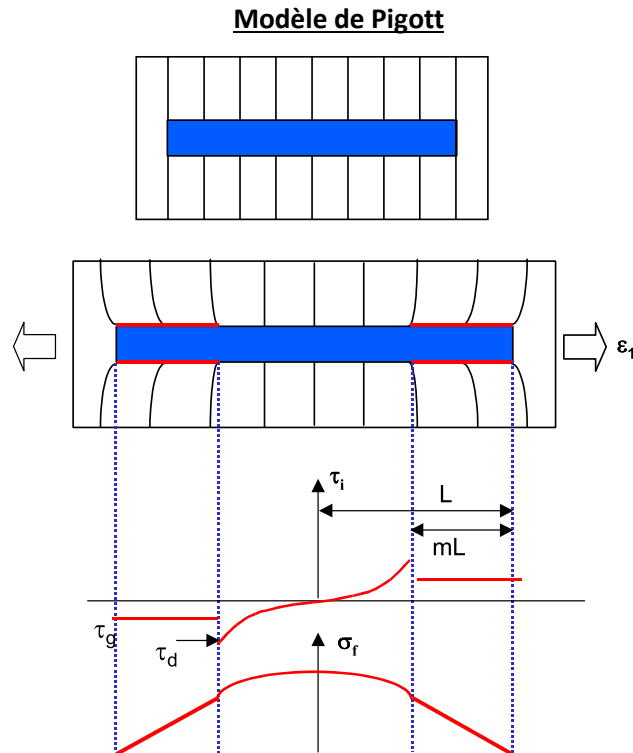


Figure I.49 - Volume élémentaire représentatif et profil de contrainte dans la fibre (σ_f) et à l'interface (τ_i) pour le modèle de Pigott, avec glissements aux extrémités de la fibre

7.2.2. Concept de longueur critique

Le modèle de Kelly-Tyson, bien qu'imparfait dans le cas des composites à matrice polymère, peut être utilisé dans le cas où le seuil de plasticité du polymère est bas. De plus, ce sont les auteurs Kelly et Tyson [264] qui ont introduit le concept de longueur critique de fibre. Ce paramètre revêt une grande importance dans la mise en œuvre des composites par compoundage et injection, car, compte tenu des forts taux de cisaillement induits, ces techniques entraînent une réduction sévère des longueurs de fibres par rapport à une mise en œuvre par thermocompression.

Selon ce modèle, le rapport d'aspect critique (L/D) pour atteindre la contrainte à rupture longitudinale (σ_{fmax}) de la fibre s'écrit sous la forme :

$$\frac{L}{D} = \frac{\sigma_{fmax}}{2 \cdot \tau_{IFFS}}$$

Avec τ_{IFFS} la contrainte interfaciale de cisaillement du système. On peut constater que plus la valeur de l'IFFS est élevée, plus la longueur critique de la fibre pourra être faible (pour un diamètre donné). Il faut être prudent quant au calcul de la longueur critique car, comme nous

l'avons abordé dans la section 5.3.1, les valeurs de contraintes interfaciales varient selon la technique, modifiant alors les valeurs de longueurs critiques pour un même système [204].

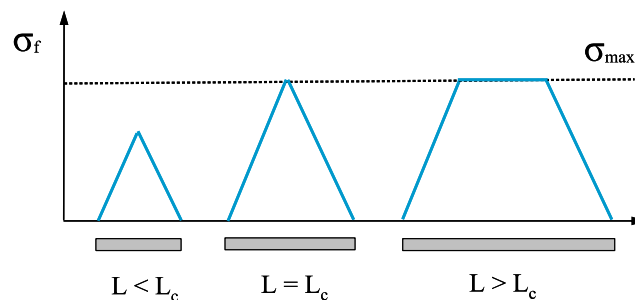


Figure I.50 - Profils de contraintes sur la fibre selon sa longueur (modèle de Kelly-Tyson)

Pour une longueur supérieure à la longueur critique, la fibre va rompre et renforcer au mieux le matériau (Figure I.50). Ainsi, pour du PP/lin et du PPgMA/lin, la longueur critique de fibres unitaires varie entre 0,6 et 1,2 mm [266-268]. Cependant, la longueur critique déterminée par la modèle de Kelly-Tyson n'est que théorique. Certains auteurs estiment que pour un renforcement optimal, la longueur réelle des fibres doit être 10 fois supérieure à la longueur critique calculée [269]. Dans le cas où la fibre de renfort est trop courte, la fibre se déchausse et le matériau a une contrainte en traction amoindrie. De plus, la multiplication du nombre d'objets de renfort a pour conséquence d'augmenter le nombre d'extrémités, et donc le nombre de points de concentration de déformation.

Le cas idéal de fibres de renforts totalement individualisées n'est que rarement rencontré, il faut donc plus tenir compte de faisceaux de fibres plus ou moins importants. Cela pose problème quant aux propriétés mécaniques du composite obtenu. En effet, on estime que la contrainte en cisaillement des lamelles mitoyennes est plus faible que la plupart des contraintes en cisaillement de lin/polymère [78, 270]. Il a été observé qu'une fissure, dans une éprouvette sollicitée en traction, se propage préférentiellement dans les faisceaux, au niveau de la lamelle mitoyenne [9].

Dans les procédés de mise en œuvre des fibres courtes (compoundage, injection), une optimisation des réglages machine doit être trouvée, et ceci pour chacun des différents systèmes fibre végétale/matrice. L'équilibre doit être fait entre une individualisation des faisceaux et le maintien de la longueur des objets.

7.2.3. Influence de la morphologie du renfort sur les propriétés mécaniques

L'influence de la vitesse de rotation de la vis d'extrusion a été observé par Beaugrand et al. [271] sur du PCL/chanvre. Les auteurs ont noté que plus la vitesse de rotation est grande, plus la longueur du renfort diminue à cause du cisaillement plus élevé. Les auteurs ont également comparé deux profils de vis, un sévère et un plus doux [271]. Les objets de renfort présents dans les composites extrudés avec le profil « sévère » (Profile 1) ont un rapport d'aspect plus faible à cause de longueurs plus faibles (Figure I.51). Cependant, les composites du profil agressif ont une meilleure contrainte à rupture et une meilleure rigidité que les composites ayant un haut rapport d'aspect. Ces résultats s'expliquent par une forte division des faisceaux menée par le profil « sévère » (Profile 1), qui augmente alors la surface de contact entre le renfort et la matrice, limite l'influence des faibles propriétés transverses des faisceaux, tout cela au bénéfice des propriétés en traction du composite.

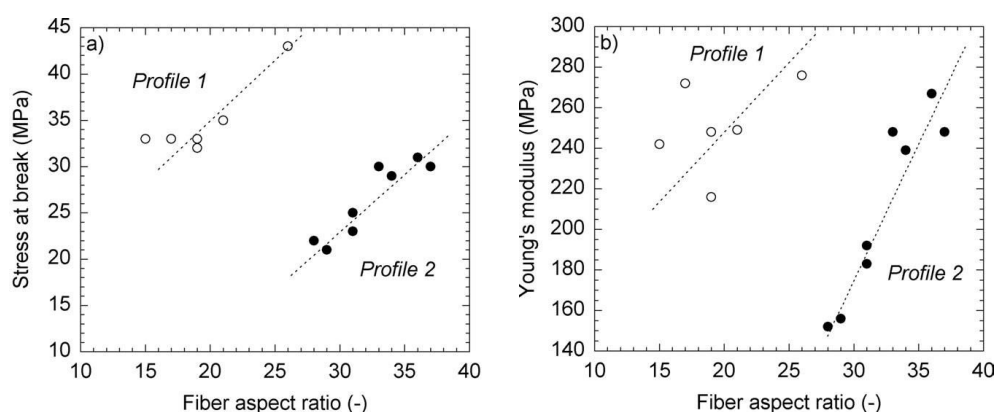


Figure I.51 - Propriétés mécaniques en traction d'éprouvettes PCL/lin en fonction du rapport d'aspect. Profile 1 = profil sévère ; Profile 2 = profil doux [272]

Ausias et al. [273] ont étudié les propriétés mécaniques de composites PP/lin par injection et extrusion. En appliquant deux extrusions avant l'injection, les propriétés du composite augmentent par rapport à un composite extrudé puis directement injecté. La deuxième extrusion a pour effet d'individualiser une plus grande quantité de fibres, et donc d'augmenter les surfaces de contact entre fibres et matrice. Ils ont également étudié l'évolution des propriétés avec le taux de fibres dans le composite et déterminé un seuil d'environ 35% en volume au-delà duquel la contrainte à rupture diminue. Cette diminution peut être expliquée par la création de paquets de fibres pour des taux volumiques élevés. Dans un autre travail,

Bourmaud et al. [9] ont montré que ces paquets de fibres constituaient des zones privilégiées d'endommagement et d'initiation des ruptures.

Pour les fibres synthétiques, le rapport d'aspect est un indicateur directement corrélé à leurs longueurs, ces dernières sont intrinsèquement individualisées. Mais concernant les fibres végétales, la connaissance du rapport d'aspect seul ne permet pas de juger pleinement de leur potentiel de renforcement. En effet, malgré des rapports d'aspect élevés, les fibres peuvent encore être groupées en paquets et présenter des interfaces peu cohésives au niveau des jonctions inter-fibres.

7.2.4. Effet « cœur-peau »

Du point de vue morphologique, les fibres courtes ont tendance à s'orienter dans le sens de l'écoulement à la surface de l'éprouvette, mais elles ont une orientation plus hétérogène au centre : c'est l'effet « cœur-peau » (Figure I.52). Cet effet est plus prononcé pour les fibres de verre que pour les fibres végétales [9, 273]. Il se forme en raison de la création d'une gaine froide le long des parois du moule lors du remplissage, mais aussi à cause de l'écoulement au cœur des canaux ou empreintes par l'effet fontaine. Ce dernier induit à la fois une zone de cisaillement le long de la veine fluide et une zone dans laquelle les fibres peuvent se positionner de manière transverse au flux le long du front matière [274]. Cet effet cœur-peau est très dépendant des vitesses d'injection, de la viscosité des composites mais aussi de la géométrie des pièces.

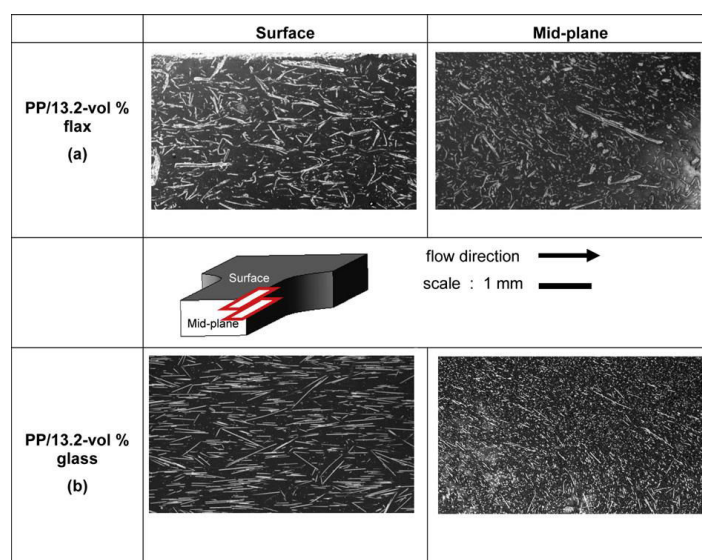


Figure I.52 - Observations au MEB de la microstructure "cœur-peau" de composites injectés PP/lin et PP/verre [273]

Bourmaud et al. [9] ont étudié les effets de cette microstructure particulière sur les propriétés en traction de PP/lin et de PP/verre injectés. Ils ont comparé les propriétés mécaniques des éprouvettes entières, ainsi que celles des zones de peaux et de cœur extraites par polissage. Les résultats montrent que les modules d'Young et les contraintes à rupture des peaux (fibres plus ou moins orientées dans la direction de sollicitation) sont supérieurs à ceux du cœur des éprouvettes, bien que les différences soient plus importantes avec le PP/verre à cause d'une hétérogénéité plus marquée de la structure (Figure I.53). En toute logique, les propriétés des éprouvettes entières sont intermédiaires à celles des deux zones extraites.

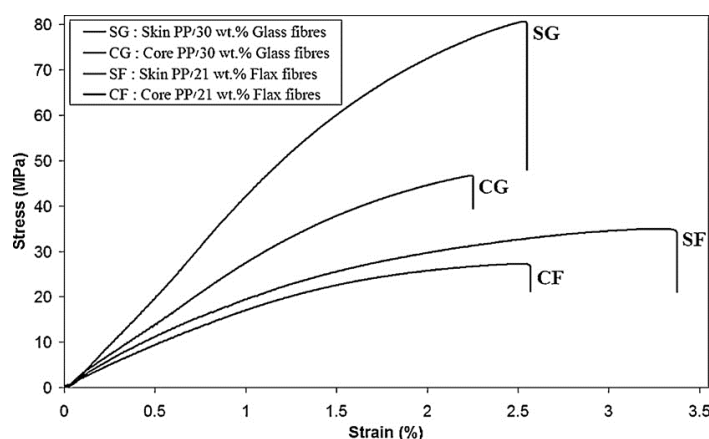


Figure I.53 - Courbes de contrainte-déformation des éprouvettes « cœur » et « peau » de PP/verre et de PP/lin [9]

Les principaux paramètres influençant la microstructure des composites à fibres courtes sont la température du fourreau, la température du moule, la pression de maintien, la vitesse d'injection, la longueur des fibres, la viscosité du polymère et l'épaisseur de la pièce [275].

8. Écoconception des biocomposites

Jusqu'à présent, nous nous sommes efforcés de présenter les matériaux biocomposites, en particulier les polymères thermoplastiques renforcés par des fibres de lin, uniquement du point de vue des propriétés techniques (i.e. propriétés mécaniques). Cependant, les développements de ces biomatériaux doivent également prouver leur intérêt du point de vue environnemental vis-à-vis de matériaux d'usage (i.e. les matrices pétrosouciées renforcées par des fibres de verre), car le caractère biosourcé, biodégradable ou recyclable d'un matériau ne suffit pas à en faire un matériau moins impactant pour l'environnement.

8.1. L'analyse de cycle de vie

Pour certifier des impacts environnementaux d'un produit ou d'un procédé, l'Analyse de Cycle de Vie (ACV) est utilisée. Elle peut se faire a posteriori, sur un produit déjà existant, mais surtout en amont, lors de la conception. Il s'agit d'un outil d'aide à la décision, au même titre que l'étude des coûts ou de la faisabilité technique. Les normes ISO 14040 et ISO 14044 [276, 277] encadrent cette démarche, sur la totalité du cycle de vie (« du berceau à la tombe ») comme illustré dans la Figure I.54. Les différentes étapes de ce cycle peuvent être listées comme suit : la phase d'extraction ou de production des matières premières, la phase de fabrication du produit, la phase d'utilisation et la fin de vie du produit.

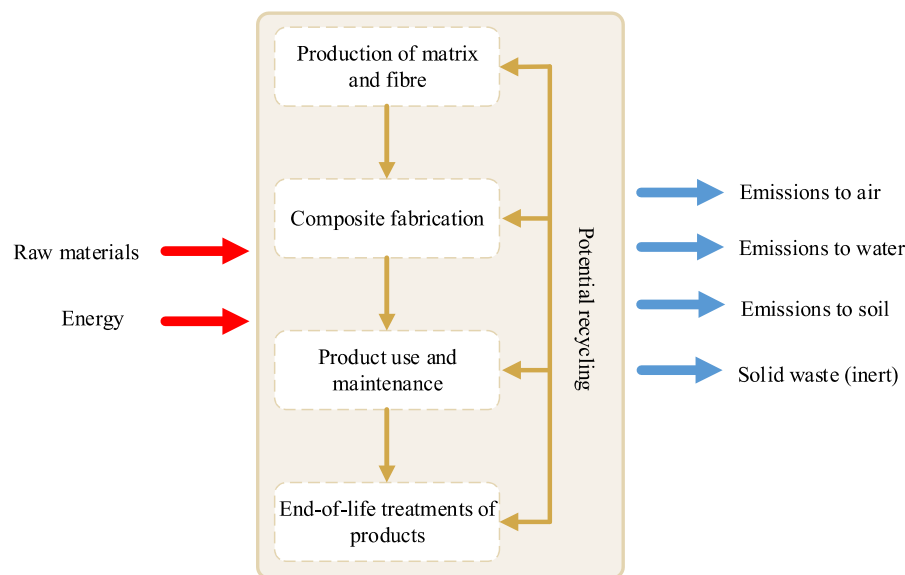


Figure I.54 - Étapes du cycle de vie type d'un matériau composite [278]

Pour réaliser une ACV, la première étape est de définir les objectifs et le champ de l'étude (Figure I.55). La problématique de l'étude doit être clairement énoncée, et le champ de l'étude doit préciser les frontières du système étudié (quelles étapes du cycle de vie du composite seront comprises dans l'analyse ?). Il faut également définir l'unité fonctionnelle de l'étude, « la performance quantifiée d'un système de produits destinée à être utilisée comme unité de référence dans une ACV » [276]. Il s'agit de raisonner par rapport à une fonction, un service rendu, une performance (i.e. supporter une charge de 100 N pendant un an).

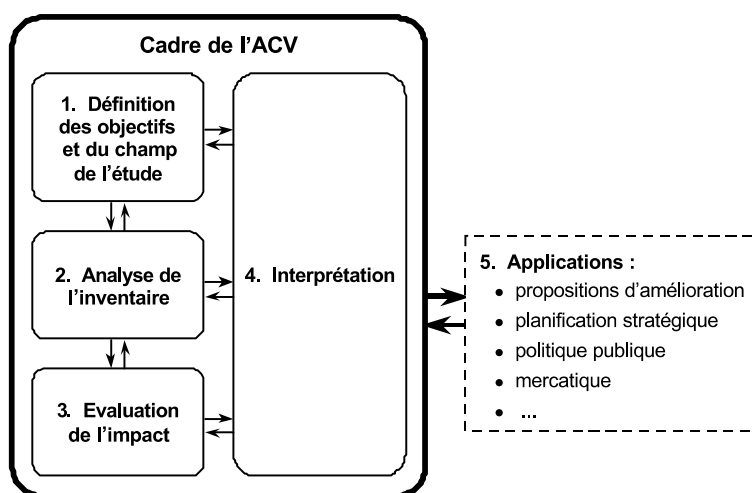


Figure I.55 - Étapes de l'Analyse de Cycle de Vie [279]

Ensuite, il est nécessaire de dresser l'inventaire du cycle de vie définit précédemment, en récoltant les données des intrants (matières, énergies...) et des sortants (différentes émissions, co-produits, déchets...) (Figure I.54). Des bases de données viennent faciliter ce travail d'inventaire, en intégrant les intrants et sortants de nombreux procédés et produits, à l'exemple des bases de données Ecoinvent [280] et ELCD [281]. Cependant, il est souvent nécessaire de procéder à une collecte personnalisée, les données disponibles ne couvrant que rarement l'étendue des produits et technologies utilisées lors d'un cycle de production ou de fabrication.

Lors de la troisième étape de l'ACV, une méthode de caractérisation est utilisée pour évaluer les impacts de tous les éléments de l'inventaire. Il s'agit alors de convertir les données d'inventaire en impacts environnementaux, via l'utilisation de facteurs de caractérisation. En ce sens, l'ACV est une analyse multicritères car pour un même inventaire, elle estime les impacts de divers indicateurs. Plusieurs méthodes de calcul existent (CML 2001, ReCiPe 2008...) et les indicateurs d'impacts changent en fonction de la méthode. Par exemple, la méthode ReCiPe 2008 intègre de nombreux indicateurs tels que le changement climatique, la déplétion de la couche d'ozone, l'occupation des terres agricoles, l'eutrophisation de l'eau, l'impact sur la santé humaine (Figure I.56). Deux types d'indicateurs existent dans la plupart des méthodes : les indicateurs Midpoint (milieu de chaîne de causalité) et Endpoint (fin de chaîne de causalité) (Figure I.56). En dehors d'une communication de l'ACV à un public non spécialisé, on privilégie les indicateurs Midpoint, moins évocateurs mais plus robustes scientifiquement que les indicateurs Endpoint arrivant en fin de chaîne de causalité. En effet, ces indicateurs Endpoint sont calculés à partir des résultats des Midpoint et à l'aide de nouveaux facteurs, contribuant ainsi à une incertitude sur les valeurs d'impacts.

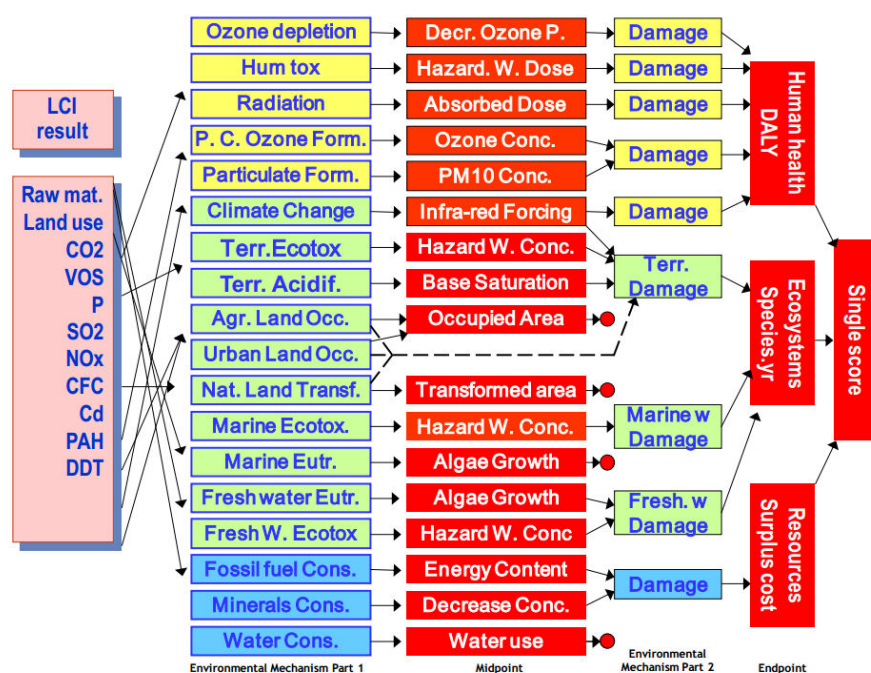


Figure I.56 - Liens entre les inventaires du cycle de vie (LCI), les indicateurs Midpoint et les indicateurs Endpoint de la méthode ReCiPe 2008 [282]

Enfin, vient l'interprétation des résultats obtenus en fonction des objectifs de l'étude. Les points clés, les options d'amélioration du produit étudié sont identifiés. Cette dernière étape intègre également une analyse de sensibilité pour tester la robustesse des résultats et dégager les paramètres du cycle de vie les plus influents, impact par impact.

8.2. Avantages et désavantages des biocomposites du point de vue environnemental

Les fibres végétales possèdent de nombreux avantages sur la fibre de verre du point de vue environnemental. Leurs faible densité permet de réduire la masse d'un composite pour un volume de renfort équivalent [283]. Cela s'avère être un atout très important lorsque le matériau est transporté. De plus, les plantes stockent du dioxyde de carbone grâce à la photosynthèse (carbone biogénique) [284]. Le Duigou et al. [285] ont analysé le cycle de production de lin peigné et de la fibre de verre. Le lin est plus avantageux sur la plupart des indicateurs. Cependant, la production de fibres de lin a un impact plus important sur l'eutrophisation de l'eau à cause des engrais, et sa culture nécessite des surfaces agricoles. Les fibres végétales ont également des impacts plus faibles que la plupart des matrices pétrochimiques, ce qui favorise les plus forts taux de fibres [283]. En effet, Xu et al. [286] ont étudié l'impact de la production du PP/bois (30%w) par rapport à un PP pur. Ils ont montré qu'à masse égale, le PP/bois a des impacts moindres.

Cependant, lorsque l'étude concerne des composites semi-structuraux, l'avantage des fibres végétales n'est pas systématique. En effet, lorsque les performances mécaniques du biocomposite sont moindres que le composite de synthèse, sa masse doit être plus importante pour satisfaire à l'unité fonctionnelles, ainsi les impacts environnementaux peuvent augmenter jusqu'à dépasser ceux du composite pétrosourcé. C'est le cas en remplaçant la fibre de verre par du jute dans un composite à résine polyester sollicité en flexion [287]. Pour du PP/mat de lin contre du PP/mat de verre à volume de fibres identique, les impacts sont proches pour une rigidité en flexion équivalente. Cependant, les impacts du composite pétrosourcé sont moindres pour la contrainte en flexion [288]. Dans la même étude, les impacts environnementaux d'un PP/lin injectés sont plus élevés, que ce soit pour un critère de rigidité ou de contrainte à rupture en traction. La comparaison des impacts entre un biocomposite PLA/lin et ceux d'un composite verre/polyester est en faveur du biocomposite pour des fonctions mécaniques équivalentes (rigidité et contrainte en traction), même si la masse du biocomposite est au moins 7% supérieure [289].

Pour les cas où la pièce composite a une application transportée, la phase d'utilisation représente entre 60% et 90% de la consommation énergétique totale de son cycle de vie [290]. Réduire la masse du produit devient donc le principal levier pour réduire la consommation du véhicule et les impacts associés (Figure I.57). Boland et al. [291] ont étudié l'ACV d'un PP/verre (30%w), d'un PP/coton (30%w), d'un PP/kénaf (40%w) injectés pour une utilisation transportée. Avec un même volume de pièce et pour des propriétés mécaniques équivalentes, le PP/coton est plus léger de 12% et le PP/kénaf de 7%. En conséquence, leur consommation énergétique est inférieure de 9% et 6% respectivement. Il en est de même pour les émissions de gaz à effet de serre, elles sont moins importantes pour les biocomposites.

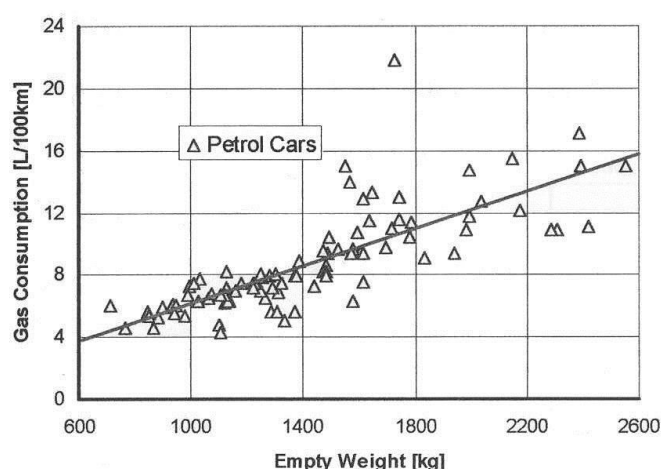


Figure I.57 - Consommation d'un véhicule en fonction de sa masse

Lorsque l'on tient compte de la fin de vie des matériaux, le renforcement de matrice biodégradable par la fibre de lin permet d'obtenir un matériau compostable. De plus, lors d'une fin de vie par incinération, les fibres végétales ont un apport énergétique positif (19,47 MJ/kg), au contraire des fibres de verre (-1,7 MJ/kg) [46]. Par rapport à un polyester/verre, la mise en décharge du PLA/lin est plus favorable, en particulier grâce au carbone biogénique qui est retenu dans les fibres [289]. Néanmoins, l'un des meilleurs moyens de diminuer l'impact d'un composite est de pouvoir le recycler, car dans ce cas, la production de matériau vierge est évitée pour le cycle de vie de la pièce suivante. Cependant, tous les composites ne sont pas recyclables (i.e. composites à matrice thermodurcissable). De plus, les propriétés mécaniques d'un matériau recyclé sont susceptibles d'évoluer, modifiant ainsi leur capacité à répondre efficacement à l'unité fonctionnelle, avec les conséquences négatives que cela peut avoir sur la masse de la pièce et ses impacts environnementaux.

8.3. Le recyclage des biocomposites thermoplastiques

Une part importante des études dédiées aux composites à renfort végétal traite de l'usage de résines thermodurcissables. Leur faible viscosité permet une bonne imprégnation des renforts, des températures de mise en œuvre basses ainsi que l'obtention de bonnes propriétés mécaniques [292]. Cependant, les standards et les directives européennes encouragent le recyclage de matériaux utilisés à l'échelle industrielle, tout particulièrement dans l'industrie automobile [293-295]. Par exemple, la directive européenne 200/53/EC imposait la réutilisation et le recyclage d'au moins 85% de la masse d'un véhicule hors d'usage avant 2015. En 2012, le taux de recyclage et réutilisation à l'échelle des 27 pays concernés était de 84,4%, tandis que pour la France seule il était de 85,3% en 2013 [296]. La solution de l'utilisation d'une matrice thermoplastique permet d'envisager une fin de vie par recyclage mécanique (broyages puis injections).

8.3.1. Composites à fibres courtes recyclables

Plusieurs études ont été faites sur le recyclage de biocomposites. Certaines concernent l'usage de fibres de bois, à l'exemple de Bras et al. [297] qui ont étudié le recyclage d'un biocomposite bois/MaterBi (polyester biodégradable à base d'amidon). Ils ont montré une bonne stabilité des propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte et déformation à rupture) au fur et à mesure des cycles. Des fibres de bois (taux massiques de 40% et 50%) ont aussi été injectées avec du PPgMA et recyclées à 8 reprises [298]. Une décroissance modérée du module et de la contrainte ainsi que d'une très forte augmentation de la déformation à rupture (plus de 200%)

ont été observées (Figure I.58). Ces évolutions sont expliquées par une réduction de la longueur des fibres et une dégradation de la matrice par scission de chaîne. Cependant, les variations des tailles des particules de bois n'ont qu'une influence négligeable sur le module et la contrainte, même après 5 cycles, et ceci à cause du faible pouvoir de renfort et du faible rapport d'aspect de la farine de bois [299]. Les observations sont différentes pour les biocomposites à fibres végétales, ces dernières ayant des rapports d'aspect beaucoup plus importants et plus influents sur les performances mécaniques des matériaux.

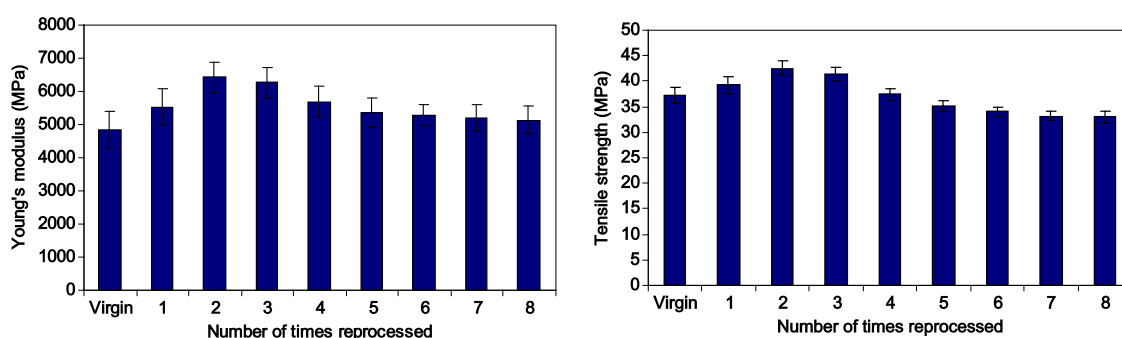


Figure I.58 - Évolution des propriétés en traction d'un PP/bois (50%wt) avec le recyclage [298]

Bourmaud et Baley [13, 300] ont étudié le recyclage de composites PP/chanvre et PP/sisal (30% massique de fibres) injectés en comparaison d'un composite PP/verre. Les propriétés mécaniques initiales du composite PP/verre sont supérieures à celles des biocomposites grâce à une bonne interface et un rapport d'aspect plus élevé (les fibres de verre étant individualisées par nature). Mais avec le recyclage, les propriétés du composite synthétique décroissent jusqu'à atteindre les mêmes valeurs que celles des biocomposites après 7 cycles (Figure I.59). Au contraire, grâce à une individualisation progressive de leurs faisceaux de fibres, les biocomposites révèlent une bonne stabilisation de leur rapport d'aspect tout au long des cycles. Il en résulte une quasi-stabilité de leurs performances mécaniques.

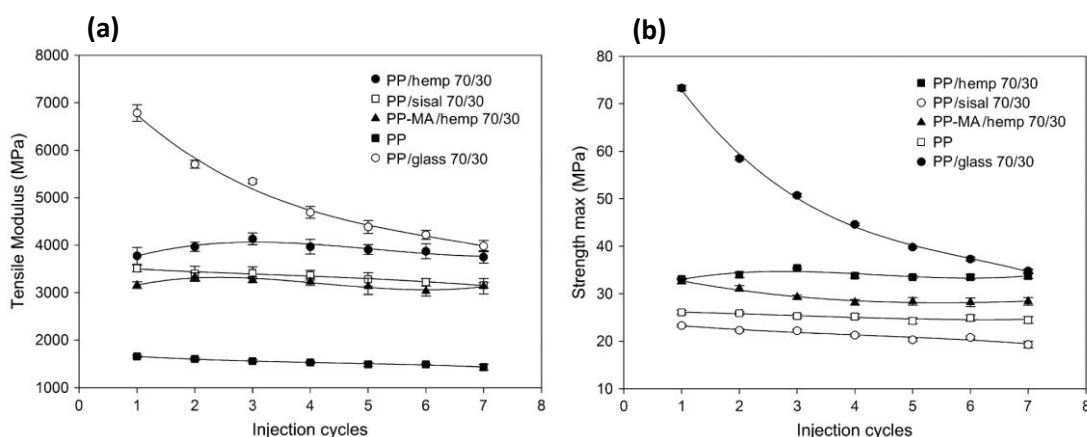


Figure I.59 - Évolutions du module d'Young (a) et de la contrainte en traction (b) de composites recyclés [300]

Le recyclage de PLLA/lin (20% et 30% en masse) a également été étudié sur 6 cycles [301]. Comme pour les précédents articles cités, une diminution significative des longueurs de fibres est observée au fur et à mesure des cycles. Le module d'Young n'est cependant pas influencé, au contraire de la contrainte et de la déformation à rupture. En effet, les propriétés à rupture sont fortement diminuées après 3 cycles d'injection, entre autre à cause d'une hydrolyse progressive du PLLA. En conséquence, une attention toute particulière doit être portée sur le choix de la matrice et du renfort, ces deux paramètres étant à l'origine de comportements au recyclage différents.

8.3.2. Quelle forme de recyclage pour un biocomposite à fibres longues?

Dans le cadre du projet Fiabilin, des composites à fibres longues sont utilisés. À l'heure actuelle, il est difficile d'envisager une réutilisation des composites à fibres longues en l'état. En effet, pour espérer conserver les propriétés initiales du composite à fibres longues, il faudrait refaire une thermocompression, voir séparer les fibres de la matrice, ce qui est peu envisageable pour le moment.

Le recyclage de matériaux composites impose de trouver une utilisation différente de celle de la première forme du composite. Il faudra donc envisager une étape de transformation de la matière première adaptée à la technique d'élaboration de la matière recyclée, en particulier par un broyage-compoundage du composite. Les technologies d'extrusion et d'injection sont à même d'exploiter ce format de matière. À notre connaissance, aucune étude ne porte sur le recyclage de biocomposites à fibres longues.

La suite du document présente les travaux expérimentaux réalisés.

9. Références bibliographiques

- [1] Cuniff P. M., Fossey S. A., Auerbach M. A., Song J. W., Kaplan D. L., Adams W. W., et al. "Mechanical and thermal properties of dragline silk from the spider *Nephila clavipes*". *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 5, pp. 401-410, 1994.
- [2] Shao Z., Vollrath F. "Materials: Surprising strength of silkworm silk". *Nature*, Vol. 418, pp. 741-741, 2002.
- [3] Cheung H.-Y., Lau K.-T., Pow Y.-F., Zhao Y.-Q., Hui D. "Biodegradation of a silkworm silk/PLA composite". *Composites Part B: Engineering*, Vol. 41, pp. 223-228, 2010.
- [4] Kubik S. "High-Performance Fibers from Spider Silk". *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 41, pp. 2721-2723, 2002.
- [5] Baley C. "Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites". *Techniques de l'Ingénieur*, Vol. AM5 130, pp., 2004.
- [6] Baley C. "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 33, pp. 939-948, 2002.
- [7] Charlet K., Baley C., Morvan C., Jernot J. P., Gomina M., Bréard J. "Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 1912-1921, 2007.
- [8] Martin N., Mouret N., Davies P., Baley C. "Influence of the degree of retting of flax fibers on the tensile properties of single fibers and short fiber/polypropylene composites". *Industrial Crops and Products*, Vol. 49, pp. 755-767, 2013.
- [9] Bourmaud A., Ausias G., Lebrun G., Tachon M. L., Baley C. "Observation of the structure of a composite polypropylene/flax and damage mechanisms under stress". *Industrial Crops and Products*, Vol. 43, pp. 225-236, 2013.
- [10] Pillin I., Kervoelen A., Bourmaud A., Goimard J., Montrelay N., Baley C. "Could oleaginous flax fibers be used as reinforcement for polymers?". *Industrial Crops and Products*, Vol. 34, pp. 1556-1563, 2011.
- [11] Charlet K. "Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin: relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques". Université de Caen/Basse-Normandie. 2008.
- [12] Eichhorn S. J., Young R. J. "Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets". *Composites Science and Technology*, Vol. 64, pp. 767-772, 2004.
- [13] Bourmaud A., Baley C. "Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, pp. 297-305, 2009.
- [14] Placet V., Trivaudey F., Cisse O., Gucheret-Retel V., Boubakar M. L. "Diameter dependence of the apparent tensile modulus of hemp fibres: A morphological, structural or ultrastructural effect?". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 43, pp. 275-287, 2012.
- [15] Marrot L., Lefeuve A., Pontoire B., Bourmaud A., Baley C. "Analysis of the hemp fiber mechanical properties and their scattering (Fedora 17)". *Industrial Crops and Products*, Vol. 51, pp. 317-327, 2013.
- [16] Eichhorn S. J., Baillie C. A., Zafeiropoulos N., Mwaikambo L. Y., Ansell M. P., Dufresne A., et al. "Review: current international research into cellulosic fibres and composites". *Journal of materials Science*, Vol. 36, pp. 2107-2131, 2001.
- [17] Rong M. Z., Zhang M. Q., Liu Y., Yang G. C., Zeng H. M. "The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites". *Composites Science and Technology*, Vol. 61, pp. 1437-1447, 2001.
- [18] Sreekumar P. A., Joseph K., Unnikrishnan G., Thomas S. "A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques". *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 453-461, 2007.
- [19] Mannan K. M., Talukder M. A. I. "Characterization of raw, delignified and bleached jute fibres by study of absorption of moisture and some mechanical properties". *Polymer*, Vol. 38, pp. 2493-2500, 1997.
- [20] Ramesh M., Palanikumar K., Reddy K. H. "Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites". *Composites Part B: Engineering*, Vol. 48, pp. 1-9, 2013.
- [21] Davies G. C., Bruce D. M. "Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibers". *Textile Research Journal*, Vol. 68, pp. 623-629, 1998.
- [22] Bodros E., Baley C. "Study of the tensile properties of stinging nettle fibres (*Urtica dioica*)". *Materials Letters*, Vol. 62, pp. 2143-2145, 2008.
- [23] Gay D., Hoa S. V., Tsai S. W. "Composite Materials: Design and Applications": CRC Press; 2002.

- [24] Ashby M. F. "The CES EduPack database of natural and man-made materials": Granta Material Inspiration-Bioengineering; 2008.
- [25] Mosiniak M., Prat R. "Du végétal au textile". *Biologie et Multimédia-Université Pierre et Marie Curie*, Vol. 23, pp., 2005.
- [26] Breniquet C. "" Ce lin, qui me le peignera ? ": enquête sur la fonction des peignes en os du Néolithique précéramique levantin". *Syria: revue d'art oriental et d'archéologie*, Vol., pp. 167-, 2006.
- [27] Di Lazzaro P., Guarneri M., Murra D., Spizzichino V., Danielis A., Mencattini A., et al. "Noninvasive analyses of low-contrast images on ancient textiles: The case of the Shroud of Arquata". *Journal of Cultural Heritage*, Vol., pp., 2015.
- [28] Monceau H. L. D. d. "Traité de la fabrique des manoeuvres pour les vaisseaux ou L'art de la corderie perfectionné": Desaint, libraire; 1769.
- [29] Chevalier A. "Histoire de deux plantes cultivées d'importance primordiale. Le Lin et le Chanvre". Vol., pp., 1944.
- [30] Zone de production de lin dans le monde - Le lin côté nature. <http://www.lelin-cotenature.fr/FR/Les-zones-de-production-41.html>
- [31] Martin N. A. M. "Contribution à l'étude de paramètres influençant les propriétés mécaniques de fibres élémentaires de lin : Corrélation avec les propriétés de matériaux composites". Université de Bretagne Sud. 2014.
- [32] Lefeuvre A. "Contribution à l'étude des propriétés des fibres de lin (*Linum Usitatissimum* L. , variétés Marylin et Andréa) en fonction des pratiques culturelles sur le plateau du Neubourg. Fibres destinées au renforcement de matériaux composites". Rouen. 2014.
- [33] Gorshkova T. A., Sal'nikov V. V., Chemiksova S. B., Ageeva M. V., Pavlencheva N. V., van Dam J. E. G. "The snap point: a transition point in *Linum usitatissimum* bast fiber development". *Industrial Crops and Products*, Vol. 18, pp. 213-221, 2003.
- [34] Akin D. E., Foulk J. A., Dodd R. B., McAlister Iii D. D. "Enzyme-retting of flax and characterization of processed fibers". *Journal of Biotechnology*, Vol. 89, pp. 193-203, 2001.
- [35] Akin D. E. "Linen Most Useful: Perspectives on Structure, Chemistry, and Enzymes for Retting Flax". *ISRN Biotechnology*, Vol. 2013, pp. 1-23, 2013.
- [36] Biagiotti J., Puglia D., Kenny J. M. "A Review on Natural Fibre-Based Composites-Part I: Structure, Processing and Properties of Vegetable Fibres". *Journal of Natural Fibers*, Vol. 1, pp. 37-68, 2004.
- [37] Coroller G., Lefeuvre A., Le Duigou A., Bourmaud A., Ausias G., Gaudry T., et al. "Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 51, pp. 62-70, 2013.
- [38] Barbulée A. "Compréhension des effets du défibrage sur la morphologie, les propriétés et le comportement mécanique des faisceaux de fibres de lin. Etude d'un composite dérivé lin/époxyde" 2015.
- [39] Bourmaud A., Gibaud M., Lefeuvre A., Morvan C., Baley C. "Influence of the morphology characters of the stem on the lodging resistance of Marylin flax". *Industrial Crops and Products*, Vol. 66, pp. 27-37, 2015.
- [40] Kromer K. H. "Physical properties of flax fibre for non-textile-use". *Research in Agricultural Engineering*, Vol. 55, pp. 52-61, 2009.
- [41] Gibaud M., Bourmaud A., Baley C. "Understanding the lodging stability of green flax stems; The importance of morphology and fibre stiffness". *Biosystems Engineering*, Vol. 137, pp. 9-21, 2015.
- [42] Bos H. L., Donald A. M. "In situ ESEM study of the deformation of elementary flax fibres". *Journal of Materials Science*, Vol. 34, pp. 3029-3034, 1999.
- [43] Akin D. E., Gamble G. R., Morrison Iii W. H., Rigsby L. L., Dodd R. B. "Chemical and Structural Analysis of Fibre and Core Tissues from Flax". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 72, pp. 155-165, 1996.
- [44] Baley C., Bourmaud A. "Average tensile properties of French elementary flax fibers". *Materials Letters*, Vol. 122, pp. 159-161, 2014.
- [45] Gourier C., Le Duigou A., Bourmaud A., Baley C. "Mechanical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 64, pp. 159-166, 2014.
- [46] Bourmaud A. "Contribution à l'étude multi-échelles de fibres végétales et de biocomposites - Lin". Lorient. Université de Bretagne Sud. 2012.
- [47] Le Duigou A. "Contribution à l'étude des biocomposites". Lorient. Université de Bretagne Sud. 2010.
- [48] van Hazendonk J. M., van der Putten J. C., Keurentjes J. T. F., Prins A. "A simple experimental method for the measurement of the surface tension of cellulosic fibres and its relation with chemical

- p>composition".
- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*
- , Vol. 81, pp. 251-261, 1993.
- [49] Baley C., Morvan C., Grohens Y. "Influence of the Absorbed Water on the Tensile Strength of Flax Fibers". *Macromolecular Symposia*, Vol. 222, pp. 195-202, 2005.
- [50] Nishino T., Takano K., Nakamae K. "Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 33, pp. 1647-1651, 1995.
- [51] Keckes J., Burgert I., Frühmann K., Müller M., Kölln K., Hamilton M., et al. "Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood". *Nature materials*, Vol. 2, pp. 810-814, 2003.
- [52] Bourmaud A., Morvan C., Bouali A., Placet V., Perré P., Baley C. "Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers". *Industrial Crops and Products*, Vol. 44, pp. 343-351, 2013.
- [53] Batra S. K. "Handbook of fiber science and technology". *Other long vegetable fibers*, Vol. 4, pp., 1998.
- [54] Faruk O., Bledzki A. K., Fink H.-P., Sain M. "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010". *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, pp. 1552-1596, 2012.
- [55] Gurunathan T., Mohanty S., Nayak S. K. "A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 77, pp. 1-25, 2015.
- [56] Bismarck A., Aranberri-Askargorta I., Springer J., Lampke T., Wielage B., Stamboulis A., et al. "Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior". *Polymer Composites*, Vol. 23, pp. 872-894, 2002.
- [57] Mohanty A. K., Misra M., Hinrichsen G. "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview". *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 276, pp. 1-24, 2000.
- [58] Leppänen K., Andersson S., Torkkeli M., Knaapila M., Kotelnikova N., Serimaa R. "Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering". *Cellulose*, Vol. 16, pp. 999-1015, 2009.
- [59] Kalia S., Dufresne A., Cherian B. M., Kaith B. S., Av, Rous L., et al. "Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review". *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2011, pp., 2011.
- [60] Gibson L. J. "The hierarchical structure and mechanics of plant materials". *Journal of The Royal Society Interface*, Vol. 9, pp. 2749-2766, 2012.
- [61] Salmén L. "Micromechanical understanding of the cell-wall structure". *Comptes Rendus Biologies*, Vol. 327, pp. 873-880, 2004.
- [62] Morvan C., Andème-Onzighi C., Girault R., Himmelsbach D. S., Driouich A., Akin D. E. "Building flax fibres: more than one brick in the walls". *Plant Physiology and Biochemistry*, Vol. 41, pp. 935-944, 2003.
- [63] Alix S., Goimard J., Morvan C., Baley C. "Influence of pectin structure on mechanical properties of flax fibres: a comparison between a linseed-winter variety (Oliver) and a fibres-spring variety of flax (Hermès)". *Pectins and pectinases 2009, edited by H.A. Schols, R.G.F Visser and A.G.J. Voragen*, Vol., pp. 87-96, 2009.
- [64] Scheller H. V., Ulvskov P. "Hemicelluloses". *Annual Review of Plant Biology*, Vol. 61, pp. 263-289, 2010.
- [65] Gorshkova T. A., Wyatt S. E., Salnikov V. V., Gibeaut D. M., Ibragimov M. R., Lozovaya V. V., et al. "Cell-Wall Polysaccharides of Developing Flax Plants". *Plant Physiology*, Vol. 110, pp. 721-729, 1996.
- [66] Yadav S., Yadav P. K., Yadav D., Yadav K. D. S. "Pectin lyase: A review". *Process Biochemistry*, Vol. 44, pp. 1-10, 2009.
- [67] Cosgrove D. J. "Growth of the plant cell wall". *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, Vol. 6, pp. 850-861, 2005.
- [68] Mohnen D. "Pectin structure and biosynthesis". *Current Opinion in Plant Biology*, Vol. 11, pp. 266-277, 2008.
- [69] Jauneau A., Morvan C., Lefebvre F., Demarty M., Ripoll C., Thellier M. "Differential extractability of calcium and pectic substances in different wall regions of epicotyl cells in young flax plants". *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, Vol. 40, pp. 1183-1189, 1992.
- [70] Allwyn S. R. A. "A Review on Pectin: Chemistry due to General Properties of Pectin and its Pharmaceutical Uses". Vol., pp., 2012.
- [71] Walter R. H. "The Chemistry and Technology of Pectin": Academic Press; 2012.
- [72] Gorshkova T. A., Gurjanov O. P., Mikshina P. V., Ibragimova N. N., Mokshina N. E., Salnikov V. V., et al. "Specific type of secondary cell wall formed by plant fibers". *Russian Journal of Plant Physiology*, Vol. 57, pp. 328-341, 2010.
- [73] Day A., Ruel K., Neutelings G., Crônier D., David H., Hawkins S., et al. "Lignification in the flax stem: evidence for an unusual lignin in bast fibers". *Planta*, Vol. 222, pp. 234-245, 2005.

- [74] Sampaio S., Bishop D., Shen J. "Physical and chemical properties of flax fibres from stand-retted crops desiccated at different stages of maturity". *Industrial Crops and Products*, Vol. 21, pp. 275-284, 2005.
- [75] Akin D. E., Morrison W. H., Gamble G. R., Rigsby L. L., Henriksson G., Eriksson K.-E. L. "Effect of Retting Enzymes on the Structure and Composition of Flax Cell Walls". *Textile Research Journal*, Vol. 67, pp. 279-287, 1997.
- [76] Altaner C. M., Jarvis M. C. "Modelling polymer interactions of the 'molecular Velcro' type in wood under mechanical stress". *Journal of theoretical biology*, Vol. 253, pp. 434-445, 2008.
- [77] NF T25-501-2 - Fibres de renfort - Fibres de lin pour composites plastiques - Partie 2 : détermination des propriétés en traction des fibres élémentaires.
- [78] Charlet K., Béakou A. "Mechanical characterization and modeling of interfacial lamella within a flax bundle". *Procedia Engineering*, Vol. 10, pp. 906-911, 2011.
- [79] Charlet K., Béakou A. "Mechanical properties of interfaces within a flax bundle – Part I: Experimental analysis". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 31, pp. 875-881, 2011.
- [80] Aslan M., Chinga-Carrasco G., Sørensen B. F., Madsen B. "Strength variability of single flax fibres". *Journal of Materials Science*, Vol. 46, pp. 6344-6354, 2011.
- [81] Lefeuvre A., Bourmaud A., Morvan C., Baley C. "Elementary flax fibre tensile properties: Correlation between stress-strain behaviour and fibre composition". *Industrial Crops and Products*, Vol. 52, pp. 762-769, 2014.
- [82] Duval A., Bourmaud A., Augier L., Baley C. "Influence of the sampling area of the stem on the mechanical properties of hemp fibers". *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 797-800, 2011.
- [83] Placet V., Cissé O., Lamine Boubakar M. "Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 56, pp. 319-327, 2014.
- [84] Charlet K., Eve S., Jernot J. P., Gomina M., Breard J. "Tensile deformation of a flax fiber". *Procedia Engineering*, Vol. 1, pp. 233-236, 2009.
- [85] Burgert I. "Exploring the micromechanical design of plant cell walls". *American journal of botany*, Vol. 93, pp. 1391-1401, 2006.
- [86] Astley O. M., Donald A. M. "A Small-Angle X-ray Scattering Study of the Effect of Hydration on the Microstructure of Flax Fibers". *Biomacromolecules*, Vol. 2, pp. 672-680, 2001.
- [87] Placet V., Cisse O., Boubakar M. L. "Influence of environmental relative humidity on the tensile and rotational behaviour of hemp fibres". *Journal of Materials Science*, Vol. 47, pp. 3435-3446, 2012.
- [88] Baley C., Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P. "Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 43, pp. 1226-1233, 2012.
- [89] Gassan J., Chate A., Bledzki A. K. "Calculation of elastic properties of natural fibers". *Journal of materials science*, Vol. 36, pp. 3715-3720, 2001.
- [90] Cousins W. J. "Young's modulus of hemicellulose as related to moisture content". *Wood Science and Technology*, Vol. 12, pp. 161-167, 1978.
- [91] Sedighi-Gilani M., Navi P. "Experimental observations and micromechanical modeling of successive-damaging phenomenon in wood cells' tensile behavior". *Wood Science and Technology*, Vol. 41, pp. 69-85, 2006.
- [92] Lefeuvre A., Bourmaud A., Lebrun L., Morvan C., Baley C. "A study of the yearly reproducibility of flax fiber tensile properties". *Industrial Crops and Products*, Vol. 50, pp. 400-407, 2013.
- [93] Brutch N. B., Soret-Morvan O., Porokhvinova E. A., Sharov I. Y., Morvan C. "Characters of Fibre Quality in Lines of Flax Genetic Collection". *Journal of Natural Fibers*, Vol. 5, pp. 95-126, 2008.
- [94] Alix S., Philippe E., Bessadok A., Lebrun L., Morvan C., Marais S. "Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres". *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp. 4742-4749, 2009.
- [95] Haigler C. H., Betancur L., Stiff M. R., Tuttle J. R. "Cotton fiber: a powerful single-cell model for cell wall and cellulose research". *Frontiers in plant science*, Vol. 3, pp., 2012.
- [96] Wambua P., Ivens J., Verpoest I. "Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?". *composites science and technology*, Vol. 63, pp. 1259-1264, 2003.
- [97] DeLanghe E. A. L. "Lint development". *Cotton physiology*, Vol., pp. 325-349, 1986.
- [98] Seagull R. W. "Cytoskeletal involvement in cotton fiber growth and development". *Micron*, Vol. 24, pp. 643-660, 1993.
- [99] Reddy N., Yang Y. "Properties and potential applications of natural cellulose fibers from the bark of cotton stalks". *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp. 3563-3569, 2009.

- [100] Stewart J. M., Oosterhuis D., Heitholt J. J., Mauney J. R. "Physiology of Cotton": Springer Science & Business Media; 2009.
- [101] Burgert I., Fratzl P. "Plants control the properties and actuation of their organs through the orientation of cellulose fibrils in their cell walls". *Integrative and Comparative Biology*, Vol. 49, pp. 69-79, 2009.
- [102] Reiterer A., Lichtenegger H., Tschegg S., Fratzl P. "Experimental evidence for a mechanical function of the cellulose microfibril angle in wood cell walls". *Philosophical Magazine A*, Vol. 79, pp. 2173-2184, 1999.
- [103] Joffre T., Neagu R. C., Bardage S. L., Gamstedt E. K. "Modelling of the hygroelastic behaviour of normal and compression wood tracheids". *Journal of Structural Biology*, Vol. 185, pp. 89-98, 2014.
- [104] Trivaudey F., Placet V., Guicheret-Retel V., Boubakar M. L. "Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part II: Modelling using an anisotropic viscoelastic constitutive law in a material rotating frame". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 68, pp. 346-355, 2015.
- [105] Thuault A., Bazin J., Eve S., Breard J., Gomina M. "Numerical study of the influence of structural and mechanical parameters on the tensile mechanical behaviour of flax fibres". *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 44, pp. 22-39, 2014.
- [106] Thygesen L. G., Bilde-Sørensen J. B., Hoffmeyer P. "Visualisation of dislocations in hemp fibres: A comparison between scanning electron microscopy (SEM) and polarized light microscopy (PLM)". *Industrial Crops and Products*, Vol. 24, pp. 181-185, 2006.
- [107] Thygesen L. G., Asgharipour M. R. "The effects of growth and storage conditions on dislocations in hemp fibres". *Journal of Materials Science*, Vol. 43, pp. 3670-3673, 2008.
- [108] Bos H. L., Oever M. J. A. V. D., Peters O. C. J. J. "Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites". *Journal of Materials Science*, Vol. 37, pp. 1683-1692, 2002.
- [109] Silva F. d. A., Chawla N., Filho R. D. d. T. "Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers". *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 3438-3443, 2008.
- [110] Khalili S., Akin D. E., Pettersson B., Henriksson G. "Fibernodes in flax and other bast fibers". *Journal of applied botany*, Vol. 76, pp. 133-138, 2002.
- [111] Baley C. "Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers". *Journal of Materials Science*, Vol. 39, pp. 331-334, 2004.
- [112] Thygesen L. G., Eder M., Burgert I. "Dislocations in single hemp fibres—investigations into the relationship of structural distortions and tensile properties at the cell wall level". *Journal of Materials Science*, Vol. 42, pp. 558-564, 2007.
- [113] Placet V. "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, pp. 1111-1118, 2009.
- [114] Andersons J., Poriķe E., Spārņiņš E. "The effect of mechanical defects on the strength distribution of elementary flax fibres". *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp. 2152-2157, 2009.
- [115] Andersons J., Sparnins E., Poriķe E. "Strength and Damage of Elementary Flax Fibers Extracted from Tow and Long Line Flax". *Journal of Composite Materials*, Vol. 43, pp. 2653-2664, 2009.
- [116] Coroller G. "Contribution à l'étude de matériaux composites renforcés par des fibres végétales - Cas des composites extrudés à matrice polypropylène". Lorient, France. Université de Bretagne Sud. 2013.
- [117] Chemiksova S. B., Pavlencheva N. V., Gur'yanov O. P., Gorshkova T. A. "The effect of soil drought on the phloem fiber development in long-fiber flax". *Russian Journal of Plant Physiology*, Vol. 53, pp. 656-662, 2006.
- [118] Baley C., Busnel F., Grohens Y., Sire O. "Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, pp. 1626-1637, 2006.
- [119] Bos H. L., Müssig J., van den Oever M. J. A. "Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, pp. 1591-1604, 2006.
- [120] Gorshkova T., Ageeva M., Chemiksova S., Salnikov V. "Tissue-specific processes during cell wall formation in flax fiber". *Plant Biosystems - An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, Vol. 139, pp. 88-92, 2005.
- [121] Carpita N. C., Gibeaut D. M. "Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth". *The Plant Journal*, Vol. 3, pp. 1-30, 1993.
- [122] Norton A. j., Bennett S. j., Hughes M., Dimmock J. p. r. e., Wright D., Newman G., et al. "Determining the physical properties of flax fibre for industrial applications: the influence of agronomic practice". *Annals of Applied Biology*, Vol. 149, pp. 15-25, 2006.

- [123] Summerscales J., Dissanayake N. P. J., Virk A. S., Hall W. "A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, pp. 1329-1335, 2010.
- [124] Brown A. E., Sharma H. s. s. "Production of polysaccharide-degrading enzymes by saprophytic fungi from glyphosate-treated flax and their involvement in retting". *Annals of Applied Biology*, Vol. 105, pp. 65-74, 1984.
- [125] Pickering K. "Properties and Performance of Natural-Fibre Composites": Elsevier; 2008.
- [126] Charlet K., Jernot J. P., Eve S., Gomina M., Bréard J. "Multi-scale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils". *Carbohydrate Polymers*, Vol. 82, pp. 54-61, 2010.
- [127] Charlet K., Jernot J.-P., Breard J., Gomina M. "Scattering of morphological and mechanical properties of flax fibres". *Industrial Crops and Products*, Vol. 32, pp. 220-224, 2010.
- [128] Charlet K., Jernot J. P., Gomina M., Bréard J., Morvan C., Baley C. "Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties". *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp. 1399-1403, 2009.
- [129] Lefeuvre A., Bourmaud A., Baley C. "Optimization of the mechanical performance of UD flax/epoxy composites by selection of fibres along the stem". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 77, pp. 204-208, 2015.
- [130] Thuault A. "Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique d'une fibre de lin". France. Université de Caen. 2011.
- [131] Stamboulis A., Baillie C. A., Peijs T. "Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, pp. 1105-1115, 2001.
- [132] Van de Velde K., Baetens E. "Thermal and Mechanical Properties of Flax Fibres as Potential Composite Reinforcement". *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 286, pp. 342-349, 2001.
- [133] Wielage B., Lampke T., Marx G., Nestler K., Starke D. "Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene". *Thermochimica Acta*, Vol. 337, pp. 169-177, 1999.
- [134] Bourmaud A., Morvan C., Baley C. "Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber". *Industrial Crops and Products*, Vol. 32, pp. 662-667, 2010.
- [135] Destaing F. "Contribution à l'étude du comportement mécanique de matériaux composites biosourcés Lin/PA11 élaborés par thermocompression". Caen. Université de Caen Bass-Normandie. 2012.
- [136] Gassan J., Bledzki A. K. "Thermal degradation of flax and jute fibers". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, pp. 1417-1422, 2001.
- [137] Joffe R., Andersons J., Wallström L. "Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 34, pp. 603-612, 2003.
- [138] Kohan M. I. "Nylon plastics": Wiley; 1973.
- [139] Joshi M. "Textbook of field crops": PHI Learning; 2015.
- [140] Castor Bean. <http://www.oilseedcrops.org/castor-bean/>
- [141] Guérin B. "Polyamides PA". Techniques de l'Ingénieur 2005.
- [142] Shen L., Haufe J., Patel M. K. "Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009". *Report for European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE) and European Bioplastics*, Vol. 243, pp., 2009.
- [143] Wilks E. S. "Industrial polymers handbook: products, processes, applications": Wiley-VCH; 2001.
- [144] Jacques B., Werth M., Merdas I., ThomINETTE F., Verdu J. "Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water". *Polymer*, Vol. 43, pp. 6439-6447, 2002.
- [145] Ubrich E., Fafet A., Robert E., Serpe G. "Vieillessement du polyamide 11 utilisé dans les conduites flexibles : influence de la composition du fluide transporté". *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 49, pp. 165-175, 1994.
- [146] Lapeyre A. "Y. Charron, V. Sauvante-Moynot, J. Grenier, Polyamide 11 internal coating for gas and liquid transport". 17th International Conference on Pipeline Protection-Edinburgh-17-19 Oct, 2007.
- [147] Girard V. "Amélioration d'un procédé propre de production de poudre de polyamide 11": Vandoeuvre-les-Nancy, INPL; 2011.
- [148] Hafsaoui S. L. "Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage": Paris, ENSAM; 2013.
- [149] Slichter W. P. "Crystal structures in polyamides made from ω -amino acids". *Journal of Polymer Science*, Vol. 36, pp. 259-266, 1959.

- [150] Kinoshita Y. "An investigation of the structures of polyamide series". *Die Makromolekulare Chemie*, Vol. 33, pp. 1-20, 1959.
- [151] Autran J.-P. "Structure, deformation behavior and properties in polyundecanamide (nylon 11) and high density polyethylene (HDPE) subjected to planar (equibiaxial) deformation by forging". *Doctoral Dissertations 1896 - February 2014*, Vol., pp., 1990.
- [152] Jolly L. "Analyse de la microstructure du polyamide 11 par diffusion des rayons X : application à une déformation uniaxiale": Metz; 2000.
- [153] Poulard F. "Adhésion du polyamide 11: mécanismes et vieillissement hygrothermal". École Nationale Supérieure des Mines de Paris. 1998.
- [154] Boisoit G. "Mécanismes et modélisation mécanique de la déformation, de l'endommagement et de la rupture du PolyAmide 11 pur et renforcé choc". École Nationale Supérieure des Mines de Paris. 2009.
- [155] Magill J. H. "Formation of spherulities in polyamides. IV. Even-odd polyamides and poly (ω -aminocarboxylic acids)". *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, Vol. 7, pp. 123-142, 1969.
- [156] Deopura B. L., Alagirusamy R., Joshi M., Gupta B. "Polyesters and polyamides": CRC Press; 2008.
- [157] Ricou P., Pinel E., Juhasz N. "Temperature experiments for improved accuracy in the calculation of polyamide-11 crystallinity by X-ray diffraction". *Advances in X-ray Analysis International Centre for Diffraction Data*, Vol., pp., 2005.
- [158] Puffr R., Šebenda J. "On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides". *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Vol. 16, pp. 79-93, 1967.
- [159] Kohan M. I., others. "Nylon plastics handbook": Hanser New York; 1995.
- [160] Extrand C. W. "Water Contact Angles and Hysteresis of Polyamide Surfaces". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 248, pp. 136-142, 2002.
- [161] Landreau E. "Matériaux issus de ressources renouvelables. Mélanges amidon plastifié/PA11 compatibles". France. Université de Reims Champagne-Ardenne. 2008.
- [162] Weber J. N. "Polyamides". *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol., pp., 2011.
- [163] Wypych G. "Handbook of polymers". Toronto: ChemTec Pub; 2012.
- [164] Acierio S., Van Puyvelde P. "Rheological behavior of polyamide 11 with varying initial moisture content". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, pp. 666-670, 2005.
- [165] Oliveira M. J., Botelho G. "Degradation of polyamide 11 in rotational moulding". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp. 139-146, 2008.
- [166] Oliveira M. J., Cramez M. C., Garcia C. B., Kearns M. P., Maziers E. "Effect of the processing conditions on the microstructure and properties of rotational molded polyamide 11". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, pp. 939-946, 2008.
- [167] Riedel U., Nickel J. "Applications of Natural Fiber Composites for Constructive Parts in Aerospace, Automobiles, and Other Areas". Biopolymers Online: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005.
- [168] Nardin M. "Interfaces fibre-matrice dans les matériaux composites. Applications aux fibres végétales". *Revue des composites et des matériaux avancés*, Vol. 16, pp. 49-62, 2006.
- [169] Stokke D. D., Wu Q., Han G. "Introduction to wood and natural fiber composites". Chichester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons Inc; 2014.
- [170] Fuentes C. A., Tran L. Q. N., Van Hellemont M., Janssens V., Dupont-Gillain C., Van Vuure A. W., et al. "Effect of physical adhesion on mechanical behaviour of bamboo fibre reinforced thermoplastic composites". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 418, pp. 7-15, 2013.
- [171] Thomason J., Yang L. "Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass reinforced polypropylene and epoxy composites". 2013.
- [172] Zisman W. A. "Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution". In: Fowkes FM, editor. Contact Angle, Wettability, and Adhesion. WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY; 1964. p. 1-51.
- [173] Le Duigou A., Bourmaud A., Balnois E., Davies P., Baley C. "Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle". *Industrial Crops and Products*, Vol. 39, pp. 31-39, 2012.
- [174] Moreira J. C., Demarquette N. R. "Influence of temperature, molecular weight, and molecular weight dispersity on the surface tension of PS, PP, and PE. I. Experimental". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, pp. 1907-1920, 2001.
- [175] Hybart F. J., White T. R. "The surface tension of viscous polymers at high temperatures". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 3, pp. 118-121, 1960.

- [176] Morais D. "Avaliação da tensão superficial do PVB e da PA-6". Universidade de São Paulo. 2008.
- [177] Heng J. Y. Y., Pearse D. F., Thielmann F., Lampke T., Bismarck A. "Methods to determine surface energies of natural fibres: a review". *Composite Interfaces*, Vol. 14, pp. 581-604, 2007.
- [178] Salit M. S., Jawaid M., Yusoff N. B., Hoque M. E. "Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites": Springer; 2015.
- [179] Mittal K. L. "Progress in Adhesion and Adhesives": John Wiley & Sons; 2015.
- [180] Yu L. "Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources": John Wiley & Sons; 2009.
- [181] Marrot L., Bourmaud A., Bono P., Baley C. "Multi-scale study of the adhesion between flax fibers and biobased thermoset matrices". *Materials & Design*, Vol. 62, pp. 47-56, 2014.
- [182] Le Duigou A., Baley C., Grohens Y., Davies P., Cognard J.-Y., Créach'cadec R., et al. "A multi-scale study of the interface between natural fibres and a biopolymer". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 65, pp. 161-168, 2014.
- [183] Le Duigou A., Davies P., Baley C. "Macroscopic analysis of interfacial properties of flax/PLLA biocomposites". *Composites Science and Technology*, Vol. 70, pp. 1612-1620, 2010.
- [184] Hodzic A., Kim J. K., Stachurski Z. H. "Nano-indentation and nano-scratch of polymer/glass interfaces. II: model of interphases in water aged composite materials". *Polymer*, Vol. 42, pp. 5701-5710, 2001.
- [185] Lee S.-H., Wang S., Pharr G. M., Xu H. "Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 1517-1524, 2007.
- [186] Stamboulis A., Baillie C., Schulz E. "Interfacial characterisation of flax fibre-thermoplastic polymer composites by the pull-out test". *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 272, pp. 117-120, 1999.
- [187] Yang L., Thomason J. L. "Development and application of micromechanical techniques for characterising interfacial shear strength in fibre-thermoplastic composites". *Polymer Testing*, Vol. 31, pp. 895-903, 2012.
- [188] Huber T., Müssig J. "Fibre matrix adhesion of natural fibres cotton, flax and hemp in polymeric matrices analyzed with the single fibre fragmentation test". *Composite Interfaces*, Vol. 15, pp. 335-349, 2008.
- [189] Awal A., Cescutti G., Ghosh S. B., Müssig J. "Interfacial studies of natural fibre/polypropylene composites using single fibre fragmentation test (SFFT)". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, pp. 50-56, 2011.
- [190] Le Duigou A., Kervoelen A., Le Grand A., Nardin M., Baley C. "Interfacial properties of flax fibre-epoxy resin systems: Existence of a complex interphase". *Composites Science and Technology*, Vol. 100, pp. 152-157, 2014.
- [191] Netravali A., Stone D., Ruoff S., Topoleski L. "Continuous micro-indenter push-through technique for measuring interfacial shear strength of fiber composites". *Composites science and technology*, Vol. 34, pp. 289-303, 1989.
- [192] Desaeger M., Verpoest I. "On the use of the micro-indentation test technique to measure the interfacial shear strength of fibre-reinforced polymer composites". *Composites science and technology*, Vol. 48, pp. 215-226, 1993.
- [193] Zhandarov S., Mäder E. "Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters". *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 149-160, 2005.
- [194] Pitkethly M. J., Favre J. P., Gaur U., Jakubowski J., Mudrich S. F., Caldwell D. L., et al. "A round-robin programme on interfacial test methods". *Composites Science and Technology*, Vol. 48, pp. 205-214, 1993.
- [195] Herrera-Franco P. J., Drzal L. T. "Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites". *Composites*, Vol. 23, pp. 2-27, 1992.
- [196] Rao V., Herrera-franco P., Ozzello A. D., Drzal L. T. "A Direct Comparison of the Fragmentation Test and the Microbond Pull-out Test for Determining the Interfacial Shear Strength". *The Journal of Adhesion*, Vol. 34, pp. 65-77, 1991.
- [197] Young T. J., Monclus M., Broughton W. R., Ogin S. L., Smith P. A. "Characterisation of interfaces in micro-and nano-composites". University of Surrey. 2012.
- [198] Garkhail S., Wieland B., George J., Soykeabkaew N., Peijs T. "Transcrystallisation in PP/flax composites and its effect on interfacial and mechanical properties". *Journal of Materials Science*, Vol. 44, pp. 510-519, 2008.
- [199] Le Duigou A., Davies P., Baley C. "Interfacial bonding of Flax fibre/Poly(l-lactide) bio-composites". *Composites Science and Technology*, Vol. 70, pp. 231-239, 2010.

- [200] Miller B., Muri P., Rebenfeld L. "A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface". *Composites Science and Technology*, Vol. 28, pp. 17-32, 1987.
- [201] Baley C. "Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice organique renforcés par des fibres de lin". France2003.
- [202] Liang S., Gning P.-B., Guillaumat L. "Quasi-static behaviour and damage assessment of flax/epoxy composites". *Materials & Design*, Vol. 67, pp. 344-353, 2015.
- [203] Hodgkinson J. M. "Mechanical testing of advanced fibre composites". Boca Raton, FL : Cambridge, England: CRC Press ; Woodhead; 2000.
- [204] Pickering K. L., Efendy M. G. A., Le T. M. "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 83, pp. 98-112, 2016.
- [205] Manchado L., Arroyo M., Biagiotti J., Kenny J. M. "Enhancement of mechanical properties and interfacial adhesion of PP/EPDM/flax fiber composites using maleic anhydride as a compatibilizer". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, pp. 2170-2178, 2003.
- [206] Arbelaiz A., Cantero G., Fernandez B., Mondragon I., Ganan P., Kenny J. M. "Flax fiber surface modifications: Effects on fiber physico mechanical and flax/polypropylene interface properties". *Polymer Composites*, Vol. 26, pp. 324-332, 2005.
- [207] Arbelaiz A., Fernández B., Ramos J. A., Mondragon I. "Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of treatments". *Thermochimica Acta*, Vol. 440, pp. 111-121, 2006.
- [208] Sojoudiasli H., Heuzey M.-C., Carreau P. J. "Rheological, morphological and mechanical properties of flax fiber polypropylene composites: influence of compatibilizers". *Cellulose*, Vol. 21, pp. 3797-3812, 2014.
- [209] Arbelaiz A., Fernández B., Cantero G., Llano-Ponte R., Valea A., Mondragon I. "Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 36, pp. 1637-1644, 2005.
- [210] Avella M., Bogoeva-Gaceva G., Bužarovska A., Errico M. E., Gentile G., Grozdanov A. "Poly (lactic acid)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, pp. 3542-3551, 2008.
- [211] Yu T., Jiang N., Li Y. "Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 64, pp. 139-146, 2014.
- [212] Nechwatal A., Reußmann T., Böhm S., Richter E. "The Dependence between the Process Technologies and the Effect of MAH-PP- Adhesives in Natural Fibre Reinforced Thermoplastic Composites". *Advanced Engineering Materials*, Vol. 7, pp. 68-73, 2005.
- [213] Biagiotti J., Puglia D., Torre L., Kenny J. M., Arbelaiz A., Cantero G., et al. "A systematic investigation on the influence of the chemical treatment of natural fibers on the properties of their polymer matrix composites". *Polymer Composites*, Vol. 25, pp. 470-479, 2004.
- [214] Zafeiropoulos N. E., Williams D. R., Baillie C. A., Matthews F. L. "Engineering and characterisation 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, 2002.
- [215] George M., Mussone P. G., Bressler D. C. "Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes". *Industrial Crops and Products*, Vol. 53, pp. 365-373, 2014.
- [216] George M., Mussone P. G., Abboud Z., Bressler D. C. "Characterization of chemically and enzymatically treated hemp fibres using atomic force microscopy and spectroscopy". *Applied Surface Science*, Vol. 314, pp. 1019-1025, 2014.
- [217] Bourmaud A., Riviere J., Le Duigou A., Raj G., Baley C. "Investigations of the use of a mussel-inspired compatibilizer to improve the matrix-fiber adhesion of a biocomposite". *Polymer Testing*, Vol. 28, pp. 668-672, 2009.
- [218] Stuart T., Liu Q., Hughes M., McCall R. D., Sharma H. S. S., Norton A. "Structural biocomposites from flax—Part I: Effect of bio-technical fibre modification on composite properties". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, pp. 393-404, 2006.
- [219] Kalia S., Thakur K., Celli A., Kiechel M. A., Schauer C. L. "Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 1, pp. 97-112, 2013.

- [220] Baley C., Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P., Nardin M., Morvan C. "Reinforcement of Polymers by Flax Fibers: Role of Interfaces". In: Smitthipong W, Chollakup R, Nardin M, editors. *Bio-Based Composites for High-Performance Materials*: CRC Press; 2014. p. 87-112.
- [221] Peng X., Fan M., Hartley J., Al-Zubaidy M. "Properties of natural fiber composites made by pultrusion process". *Journal of Composite Materials*, Vol. 46, pp. 237-246, 2012.
- [222] Van de Velde K., Kiekens P. "Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites". *Composite Structures*, Vol. 54, pp. 355-360, 2001.
- [223] Miller A. H., Dodds N., Hale J. M., Gibson A. G. "High speed pultrusion of thermoplastic matrix composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 29, pp. 773-782, 1998.
- [224] Destouches L. "Pultrusion". *Techniques de l'Ingénieur* 2010.
- [225] Babeau A., Comas-Cardona S., Binetruy C., Orange G. "Modeling of heat transfer and unsaturated flow in woven fiber reinforcements during direct injection-pultrusion process of thermoplastic composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 77, pp. 310-318, 2015.
- [226] Kim D.-H., Lee W. I., Friedrich K. "A model for a thermoplastic pultrusion process using commingled yarns". *Composites Science and Technology*, Vol. 61, pp. 1065-1077, 2001.
- [227] Nguyen-Chung T., Friedrich K., Mennig G., xFc, nter. "Processability of Pultrusion Using Natural Fiber and Thermoplastic Matrix". *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2007, pp. e37123, 2007.
- [228] Angelov I., Wiedmer S., Evstatiev M., Friedrich K., Mennig G. "Pultrusion of a flax/polypropylene yarn". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 1431-1438, 2007.
- [229] Linganis L. Z., Bezerra R., Bhat S., John M., Braeuning R., Anandjiwala R. D. "Pultrusion of flax/poly(lactic acid) commingled yarns and nonwoven fabrics". *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 27, pp. 1553-1572, 2014.
- [230] Memon A., Nakai A. "Mechanical Properties of Jute Spun Yarn/PLA Tubular Braided Composite by Pultrusion Molding". *Energy Procedia*, Vol. 34, pp. 818-829, 2013.
- [231] Birat K. C., Pervaiz M., Faruk O., Tjong J., Sain M. "Green Composite Manufacturing via Compression Molding and Thermoforming". In: Salit MS, Jawaid M, Yusoff NB, Hoque ME, editors. *Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites*. Cham: Springer International Publishing; 2015. p. 45-63.
- [232] Merotte J., Le Duigou A., Bourmaud A., Behlouli K., Baley C. "Mechanical and acoustic behaviour of porosity controlled randomly dispersed flax/PP biocomposite". *Polymer Testing*, Vol. 51, pp. 174-180, 2016.
- [233] Carus M., Eder A., Dammer L. "WPC and NFC: European and Global Markets 2012 and Future Trends.pdf". NOVA Institute 2014.
- [234] Satyanarayana K. G., Arizaga G. G. C., Wypych F. "Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview". *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, pp. 982-1021, 2009.
- [235] Shah D. U. "Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review". *Journal of Materials Science*, Vol. 48, pp. 6083-6107, 2013.
- [236] Stewart R. "Pultrusion industry grows steadily in US". *Reinforced Plastics*, Vol. 46, pp. 36-39, 2002.
- [237] Feifel S., Stübs O., Seibert K., Hartl J. "Comparing wood-polymer composites with solid wood: the case of sustainability of terrace flooring". *European Journal of Wood and Wood Products*, Vol. 73, pp. 829-836, 2015.
- [238] Smith P. M., Wolcott M. P. "Opportunities for wood/natural fiber-plastic composites in residential and industrial applications". *Forest Products Journal*, Vol. 56, pp. 4-12, 2006.
- [239] Madsen B. "Properties of plant fibre yarn polymer composites: an experimental study". Lyngby. Technical University of Denmark. 2004.
- [240] Aslan M., Mehmood S., Madsen B. "Effect of consolidation pressure on volumetric composition and stiffness of unidirectional flax fibre composites". *Journal of Materials Science*, Vol. 48, pp. 3812-3824, 2013.
- [241] Madsen B. "Properties of Plant Fiber Yarn Polymer Composites" [Ph.D. thesis] 2004.
- [242] Madsen B., Lilholt H. "Compaction of plant fibre assemblies in relation to composite fabrication". *Sustainable natural and polymeric composites - science and technology. Proceedings*, Vol., pp. 239-250, 2002.
- [243] Phongam N., Dangtungee R., Siengchin S. "Comparative Studies on the Mechanical Properties of Nonwoven- and Woven-Flax-Fiber-Reinforced Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate)-Based Composite Laminates". *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 51, pp. 17-24, 2015.

- [244] Baghaei B., Skrifvars M., Salehi M., Bashir T., Rissanen M., Nousiainen P. "Novel aligned hemp fibre reinforcement for structural biocomposites: Porosity, water absorption, mechanical performances and viscoelastic behaviour". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 61, pp. 1-12, 2014.
- [245] Shah D. U., Schubel P. J., Clifford M. J., Licence P. "The tensile behavior of off-axis loaded plant fiber composites: An insight on the nonlinear stress-strain response". *Polymer Composites*, Vol. 33, pp. 1494-1504, 2012.
- [246] Pickering K. L., Efendy M. G. A., Le T. M. "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol., pp., 2015.
- [247] Goutianos S., Peijs T., Nystrom B., Skrifvars M. "Development of Flax Fibre based Textile Reinforcements for Composite Applications". *Applied Composite Materials*, Vol. 13, pp. 199-215, 2006.
- [248] Carpenter J. E. P., Miao M. H., Broens P. "Deformation Behaviour of Composites Reinforced with Four Different Linen Flax Yarn Structures". *Advanced Materials Research*, Vol. 29-30, pp. 263-266, 2007.
- [249] Baets J., Plastria D., Ivens J., Verpoest I. "Determination of the optimal flax fibre preparation for use in UD flax-epoxy composites". *Status: published*, Vol., pp., 2011.
- [250] Baets J., Plastria D., Ivens J., Verpoest I. "Determination of the optimal flax fibre preparation for use in unidirectional flax-epoxy composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 33, pp. 493-502, 2014.
- [251] Khalfallah M., Abbès B., Abbès F., Guo Y. Q., Marcel V., Duval A., et al. "Innovative flax tapes reinforced Acrodur biocomposites: A new alternative for automotive applications". *Materials & Design*, Vol. 64, pp. 116-126, 2014.
- [252] Shah D. U. "Damage in biocomposites: Stiffness evolution of aligned plant fibre composites during monotonic and cyclic fatigue loading". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 83, pp. 160-168, 2016.
- [253] Poilâne C., Cherif Z. E., Richard F., Vivet A., Ben Doudou B., Chen J. "Polymer reinforced by flax fibres as a viscoelastoplastic material". *Composite Structures*, Vol. 112, pp. 100-112, 2014.
- [254] Madsen B., Lilholt H. "Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites—an evaluation of the influence of porosity". *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 1265-1272, 2003.
- [255] Baley C., Kervoëlen A., Lan M., Cartié D., Le Duigou A., Bourmaud A., et al. "Flax/PP manufacture by automated fibre placement (AFP)". *Materials & Design*, Vol. 94, pp. 207-213, 2016.
- [256] Marais S., Gouanvé F., Bonnesoeur A., Grenet J., Poncin-Epaillard F., Morvan C., et al. "Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 36, pp. 975-986, 2005.
- [257] Cherif Z. E., Poilane C., Moyamez L., Chen J. "Optimisation d'un préimprégné lin/époxy industriel. Influence de l'orientation des fibres". *Revue des composites et des matériaux avancés*, Vol. 21, pp. 119-128, 2011.
- [258] Hughes M., Carpenter J., Hill C. "Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites". *Journal of Materials Science*, Vol. 42, pp. 2499-2511, 2007.
- [259] Oksman K. "High Quality Flax Fibre Composites Manufactured by the Resin Transfer Moulding Process". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 20, pp. 621-627, 2001.
- [260] Van de Weyenberg I., Ivens J., De Coster A., Kino B., Baetens E., Verpoest I. "Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites". *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 1241-1246, 2003.
- [261] Martin N., Davies P., Baley C. "Comparison of the properties of scutched flax and flax tow for composite material reinforcement". *Industrial Crops and Products*, Vol. 61, pp. 284-292, 2014.
- [262] Romhányi G., Karger-Kocsis J., Czigány T. "Tensile Fracture and Failure Behavior of Thermoplastic Starch with Unidirectional and Cross-Ply Flax Fiber Reinforcements". *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 288, pp. 699-707, 2003.
- [263] Cox H. "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials". *British journal of applied physics*, Vol. 3, pp. 72, 1952.
- [264] Kelly A., Tyson W. R. "Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 13, pp. 329-350, 1965.
- [265] Piggott M. R. "Load-bearing fibre composites". 1st ed ed. Oxford ; New York: Pergamon Press; 1980.
- [266] Barkoula N. M., Garkhail S. K., Peijs T. "Effect of Compounding and Injection Molding on the Mechanical Properties of Flax Fiber Polypropylene Composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 29, pp. 1366-1385, 2010.

- [267] Mattsson J. "Technical Analysis of Flax Fiber Reinforced Polypropylene: Prerequisites for Processing and Recycling". Vol., pp., 2014.
- [268] Oever M. J. A. v. d., Bos H. L. "Critical fibre length and apparent interfacial shear strength of single flax fibre polypropylene composites". *Advanced Composites Letters*, Vol., pp., 1998.
- [269] Mutjé P., López A., Vallejos M. E., López J. P., Vilaseca F. "Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 369-377, 2007.
- [270] Baley C., Perrot Y., Busnel F., Guezenoc H., Davies P. "Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres". *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2984-2987, 2006.
- [271] Beaugrand J., Berzin F. "Lignocellulosic fiber reinforced composites: Influence of compounding conditions on defibrization and mechanical properties". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 128, pp. 1227-1238, 2013.
- [272] Berzin F., Vergnes B., Beaugrand J. "Evolution of lignocellulosic fibre lengths along the screw profile during twin screw compounding with polycaprolactone". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 59, pp. 30-36, 2014.
- [273] Ausias G., Bourmaud A., Coroller G., Baley C. "Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, pp. 1216-1224, 2013.
- [274] Lafranche E., Oliveira V. M., Martins C. I., Krawczak P. "Prediction of injection-moulded flax fibre reinforced polypropylene tensile properties through a micro-morphology analysis". *Journal of Composite Materials*, Vol. 49, pp. 113-128, 2015.
- [275] Fu S.-Y., Lauke B., Mai Y.-W. "Science and engineering of short fibre reinforced polymer composites": Elsevier; 2009.
- [276] ISO 14040: Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. Geneva. International Organisation for Standardization. 2006.
- [277] ISO 14044: Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. Geneva. International Organisation for Standardization. 2006.
- [278] Deng Y. "Life cycle assessment of biobased fibre-reinforced polymer composites". University of Geneva. 2014.
- [279] Boeglin N., Veuillet D. "Introduction à l'Analyse de Cycle de Vie (ACV)". *département éco-conception & consommation durable/direction clients, note de synthèse externe*, Vol., pp., 2005.
- [280] Weidema B., Bauer C., Hischier R., Mutel C., Nemecek T., Reinhard J., et al. "The ecoinvent database: overview and methodology, data quality guideline for the ecoinvent database version 3". Maskell, Heath and Walker. 2013.
- [281] Wolf M., Pennington D., Pant R., Chomkham Sri K., Pretato U. "European Commission. European Reference Life Cycle Database (ELCD)". JRC. 2008. p. 1-30.
- [282] Methodology - ReCiPe. <http://www.lcia-recipe.net/project-definition>
- [283] Joshi S. V., Drzal L. T., Mohanty A. K., Arora S. "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 35, pp. 371-376, 2004.
- [284] Pervaiz M., Sain M. M. "Carbon storage potential in natural fiber composites". *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 39, pp. 325-340, 2003.
- [285] Le Duigou A., Davies P., Baley C. "Environmental Impact Analysis of the Production of Flax Fibres to be Used as Composite Material Reinforcement". *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, Vol. 5, pp. 153-165, 2011.
- [286] Xu X., Jayaraman K., Morin C., Pecqueux N. "Life cycle assessment of wood-fibre-reinforced polypropylene composites". *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 198, pp. 168-177, 2008.
- [287] Simões C. L., Pinto L. M. C., Bernardo C. A. "Modelling the environmental performance of composite products: Benchmark with traditional materials". *Materials & Design*, Vol. 39, pp. 121-130, 2012.
- [288] Goedkoop M., Heijungs R., Huijbregts M., De Schryver A., Struijs J. "Description of the ReCiPe methodology for life assessment impact assessment". *Retrieved March*, Vol., pp., 2013.
- [289] Le Duigou A., Davies P., Baley C. "Analyse du cycle de vie d'un biocomposite". *Matériaux & Techniques*, Vol. 98, pp. 143-150, 2010.
- [290] Kim H. C., Wallington T. J. "Life-cycle energy and greenhouse gas emission benefits of lightweighting in automobiles: Review and harmonization". *Environmental science & technology*, Vol. 47, pp. 6089-6097, 2013.
- [291] Boland C. "Life Cycle Energy and Greenhouse Gas Emissions of Natural Fiber Composites for Automotive Applications: Impacts of Renewable Material Content and Lightweighting". Ford Motor Company. 2014.

- [292] Yan L., Chouw N., Jayaraman K. "Flax fibre and its composites – A review". *Composites Part B: Engineering*, Vol. 56, pp. 296-317, 2014.
- [293] McAuley J. W. "Global Sustainability and Key Needs in Future Automotive Design". *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, pp. 5414-5416, 2003.
- [294] Zorpas A. A., Inglezakis V. J. "Automotive industry challenges in meeting EU 2015 environmental standard". *Technology in Society*, Vol. 34, pp. 55-83, 2012.
- [295] Kushwaha G. S., Sharma N. K. "Green initiatives: a step towards sustainable development and firm's performance in the automobile industry". *Journal of Cleaner Production*, Vol., pp., 2015.
- [296] Véhicules en fin de vie: Réutilisation, recyclage et récupération, Totaux - Eurostat. http://ec.europa.eu/eurostat/web/products-datasets/-/env_waselvt
- [297] Bras J., Mendez J. A., Krouit M., Lopez J. P., Pelach M.-A., Belgacem N. "Process and recyclability analyses of innovative bio-composite for tray". *Packaging Technology and Science*, Vol. 23, pp. 177-188, 2010.
- [298] Beg M. D. H., Pickering K. L. "Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: Effects on physical and mechanical properties". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, pp. 1091-1100, 2008.
- [299] Soccalingame L., Bourmaud A., Perrin D., Bénézet J. C., Bergeret A. "Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: Impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 113, pp. 72-85, 2015.
- [300] Bourmaud A., Baley C. "Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, pp. 1034-1045, 2007.
- [301] Le Duigou A., Pillin I., Bourmaud A., Davies P., Baley C. "Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, pp. 1471-1478, 2008.

CHAPITRE II : MÉTHODES DE MISES EN ŒUVRE ET DE CARACTÉRISATION

CHAPITRE II: MÉTHODES DE MISE EN ŒUVRE ET DE CARACTÉRISATION

1. CARACTÉRISATION DES FIBRES DE LIN	113
1.1. Traction des fibres unitaires de lin	113
1.1.1. <i>Éprouvettes, norme et appareillage de mesure.....</i>	<i>113</i>
1.1.2. <i>Analyse des comportements en traction et du réalignement microfibrillaire.....</i>	<i>114</i>
1.1.3. <i>Cycles thermiques appliquées aux fibres unitaires</i>	<i>116</i>
1.2. Analyses thermogravimétriques des fibres de lin	116
1.3. Nanoindentation de fibres de lin	116
1.4. Caractérisation de la composition biochimique	119
1.4.1. <i>Extractions successives des composants de la fibre</i>	<i>119</i>
1.4.2. <i>Dosages des polysaccharides extraits.....</i>	<i>121</i>
2. MISE EN ŒUVRE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX POLYMÈRES ET COMPOSITES.....	122
2.1. Mise en œuvre des matériaux polymères et composites	122
2.1.1. <i>Composites unidirectionnels.....</i>	<i>122</i>
2.1.2. <i>Composites à $[\pm 45^\circ]$.....</i>	<i>123</i>
2.1.3. <i>Composites et polymères injectés.....</i>	<i>123</i>
2.2. Propriétés mécaniques en traction des matériaux composites	124
2.2.1. <i>Composites à renfort unidirectionnel en traction monotone</i>	<i>124</i>
2.2.2. <i>Composites orientés à $[\pm 45^\circ]$.....</i>	<i>124</i>
2.2.3. <i>Éprouvettes injectées et recyclées</i>	<i>126</i>
2.3. Choc Charpy sur les composites injectés.....	126
2.4. Rhéologie capillaire des composites et polymères injectés	127
2.5. Rhéologie plan-plan du PA11.....	127
3. DÉCHAUSSEMENT DE MICROGOUTTES ET ANGLE DE CONTACT DU POLYMÈRE SUR LA FIBRE DE LIN	127
3.1. Préparation des éprouvettes fibres unitaires de lin/microgouttes de PA11.....	127
3.2. Déchaussement de microgoutte	129
3.3. Caractérisation de l'angle de contact à chaud et à froid du PA11 sur la fibre de lin ..	131
4. OUTILS ET MÉTHODES D'OBSERVATION MICROSTRUCTURALE.....	131
4.1. Observation par microscopie électronique à balayage	131
4.2. Analyses d'images MEB : taux de fibres et taux de porosités	132
4.3. Analyse de la morphologie des fibres de lin après mise en œuvre par injection et recyclage	133
5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	134

1. Caractérisation des fibres de lin

1.1. Traction des fibres unitaires de lin

1.1.1. Éprouvettes, norme et appareillage de mesure

La traction de fibres unitaires de lin nécessite une préparation bien spécifique, encadrée par la norme NF T-25-501-2 [1]. La longueur utile des éprouvettes est de 10 mm en raison de la faible longueur moyenne des fibres (de 20 à 80 mm). La variabilité des longueurs (4-77 mm [2]) impose de ne sélectionner pour ces essais que des fibres d'au moins 20 mm de long. Les fibres unitaires sont extraites avec précaution du tissu de renfort ou de la filasse, puis collées sur un support en papier kraft de dimension contrôlée (Figure II.1). La colle utilisée est une colle universelle sans solvant pour collage de papier de marque Domédia, avec un temps de prise de 10mn.

Le diamètre de la fibre, nécessaire aux calculs des propriétés, est ensuite déterminé à l'aide d'un microscope optique. L'irrégularité du diamètre tout au long de la fibre impose de faire une moyenne de plusieurs mesures et Lefeuvre, dans ses travaux de thèse [3], a déterminé qu'un minimum de 6 mesures de diamètre est représentatif des dimensions de la fibre de lin. L'éprouvette est ensuite placée entre les mors d'une cellule de traction de 2N (Interface ULC-2N-215) d'un appareil de traction MTS Synergie RT/1000. Les bords du cadre de papier sont alors coupés et la traction peut se dérouler jusqu'à rupture de la fibre (Figure II.1). La vitesse de traction est de 1mm et la fréquence d'acquisition est de 100 Hz. Le test se déroule dans une atmosphère à température et humidité contrôlées (23°C, 50% RH) après 24h de conditionnement des éprouvettes.

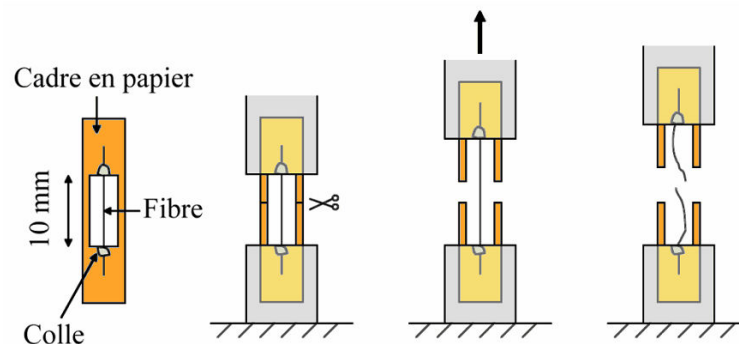


Figure II.1 - Essai de traction sur fibre unitaire [4]

Pour des éprouvettes courtes, qui plus est ayant des déformations à rupture faibles, l'allongement élastique de l'appareillage n'est pas négligeable par rapport à celui de

l'éprouvette. Cependant les dimensions de la fibre de lin ne permettent pas d'utiliser un extensomètre, il faut donc tenir compte de la complaisance du capteur, déterminée à 0,1403 mm/mm par la méthode de la norme NF T-25-501-2 [1]. La déformation réelle peut ainsi être calculée pour ensuite établir la déformation à rupture et le module de la fibre (Figure II.2).

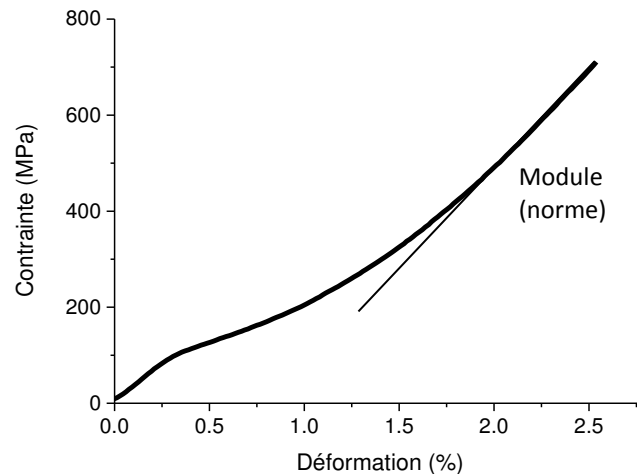


Figure II.2 - Courbe contrainte-déformation d'une fibre unitaire de lin. La norme NF T-25-501-2 précise que le module se mesure en fin de courbe

1.1.2. Analyse des comportements en traction et du réalignement microfibrillaire

Comme évoqué dans le Chapitre 1 (section 3.1), trois comportements en traction des fibres végétales sont couramment observés, en particulier pour le chanvre et le lin (Figure II.3) [5-7]. Le premier type TI est quasiment linéaire, le second TII montre une baisse de la pente au fur et à mesure de la déformation. Le type TI et le type TII se différencient grâce à la comparaison du module en début de courbe et le module en fin de courbe. Dans les travaux qui seront présentés par la suite (Chapitre 3), si le module baisse de plus de 10% entre le début et la fin de courbe alors la fibre est qualifiée de TII, sinon elle est de type TI.

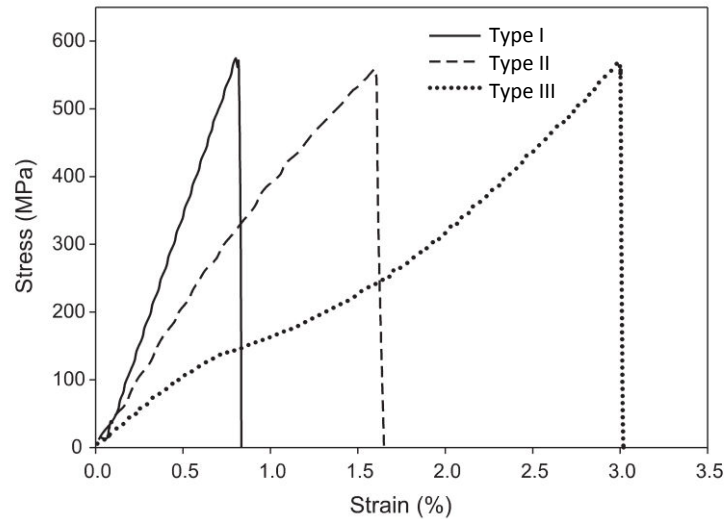


Figure II.3 - Les 3 types de comportement de fibres unitaires observés en traction (TI, TII, TIII) [7]

Les fibres de comportement TIII sont plus facilement identifiables puisqu'elles font apparaître une perte de linéarité bien spécifique, caractéristique d'un réalignement microfibrillaire [2, 8-10]. Il est aisé de repérer ce phénomène en représentant l'évolution de la pente de la courbe contrainte-déformation, c'est-à-dire le module tangent (Figure II.4). Un seuil, une valeur minimale du module tangent est alors observable. Les propriétés au seuil sont représentatives des contraintes de cisaillement locales qui initialisent le glissement des microfibrilles de cellulose les unes par rapport aux autres, et donc le réalignement microfibrillaire partiel [11].

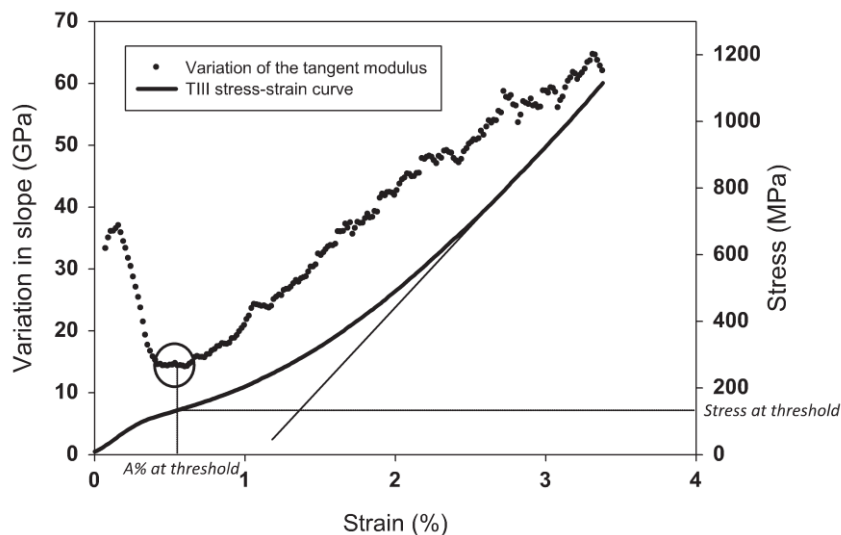


Figure II.4 - Courbe contrainte-déformation d'une fibre de lin TIII et les variations de pente dérivées de la courbe [12]

1.1.3. Cycles thermiques appliquées aux fibres unitaires

Dans les Chapitres 3 et 4, nous allons étudier l'influence de cycles thermiques sur les comportements et les propriétés des fibres unitaires. Pour cela, un four à moufle Volca est utilisé. Les éprouvettes de papier kraft sont d'abord suspendues sur un fil métallique à mi-hauteur du four afin de limiter l'influence des écarts de température entre les zones proches des parois et le centre. La température, commandée par thermostat, est suivie par un thermocouple supplémentaire.

1.2. Analyses thermogravimétriques des fibres de lin

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont utilisées pour déterminer dans un premier temps la quantité d'eau contenue dans les fibres. Ensuite, les différentes pertes de masses observées par l'ATG permettent d'estimer les taux de constituants des fibres.

Un appareil Mettler Toledo TGA/DSC est utilisé avec une vitesse de chauffe est de 3°C/min sous air ambiant, de 20°C à 600°C. La variation de la masse est enregistrée en fonction de la température. Environ 40mg de matière ont été utilisé pour chaque essai, répété trois fois pour chaque échantillon. Toutes les mesures ont été faites après 24h de stockage des matières à l'ambient afin de laisser les fibres atteindre un équilibre hygrométrique après le cycle thermique.

1.3. Nanoindentation de fibres de lin

La nanoindentation consiste à enfoncer une pointe de petite taille, à géométrie spécifique, dans un matériau et d'étudier la réaction du matériau à cet enfoncement. Les données brutes mesurées sont le déplacement de l'indenteur dans le matériau ainsi que la force appliquée. La pointe utilisée dans nos expériences est du type Berkovich (3 faces) en diamant présentant un angle de pointe de 65,3°. Son rayon de pointe est de l'ordre d'une dizaine de nanomètre mais elle peut s'émousser au fil des indentations.

Durant l'essai, la pointe Berkovitch s'enfonce progressivement dans le matériau jusqu'à une profondeur h_{max} (Figure II.5). La profondeur h_f correspond à la profondeur résiduelle, à laquelle plus aucune force n'est appliquée lors de la décharge. Cette profondeur résiduelle varie en fonction des matériaux et peut également évoluer en fonction du temps [13].

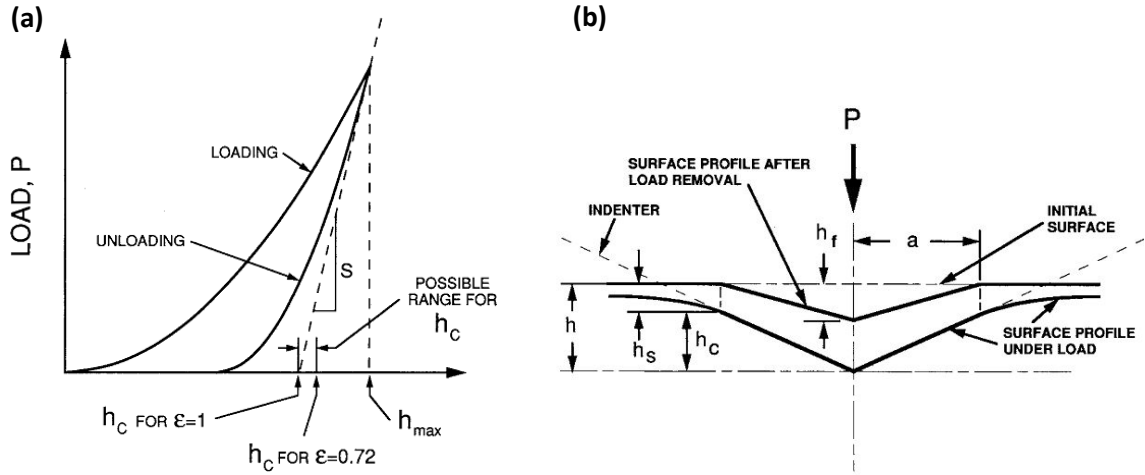


Figure II.5 - (a) schéma représentatif d'une courbe de charge-décharge en fonction du déplacement dans le matériau; (b) géométrie de l'empreinte pendant et après nanoindentation [14]

Le module d'Young et la dureté sont déterminés par la méthode de calcul d'Oliver et Pharr [14]. À partir de la courbe force-déplacement (Figure II.5 a.), on détermine la profondeur maximum d'indentation h_{max} , la charge maximale sur l'échantillon P_{max} et la pente S de la courbe à la décharge (raideur de contact). La profondeur de contact, dépendante à la fois du matériau sous sollicitation et de la forme de l'indenteur, se calcule comme suit :

$$h_c = h_{max} - h_s$$

Avec h_s le déplacement de la surface au périmètre de la zone de contact, qui est dépendant de la charge maximale P_{max} , de la raideur de contact S et de ε une constante géométrique de la pointe Berkovitch ($\varepsilon = 0,72$) :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S}$$

La valeur h_c ainsi déterminée permet de calculer l'air de contact entre pointe et matériau en fin de charge grâce à l'équation suivante :

$$A = 24,56 h_c^2$$

La dureté peut donc être calculée en faisant le rapport de la force maximale sur l'air de contact :

$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

La détermination du module d'Young du matériau se fait en tenant compte de la rigidité de l'indenteur à l'aide de l'équation du module réduite E_r :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}$$

dans laquelle E et ν sont le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon, et E_i (1140GPa) et ν_i (0,07) les mêmes paramètres pour l'indenteur en diamant. Le coefficient de Poisson des fibres de lin est égal à 0,35 [15]. La valeur de E_r est calculée avec l'équation suivante :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$$

d'où :

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}}$$

avec β une constante dépendante de la géométrie de l'indenteur (1,034 pour un pointe Berkovitch [14]).

La caractérisation des propriétés des fibres de lin par nanoindentation nécessite une préparation précise des matériaux. Les échantillons, que ce soient des fibres unitaires ou des sections d'éprouvettes, sont d'abord inclus dans un plot de résine. Le plot est ensuite soigneusement poli par des papiers de verre au grain du plus en plus fin, jusqu'à être poli à la poudre diamantée. L'ensemble est ensuite fixé avec de la colle Loctite sur un support en aluminium placé dans l'enceinte de l'appareil.

L'appareil utilisé pour les tests de nanoindentation est un Nanoindenter XP (MTS Nano Instruments) à température contrôlée de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. La méthode d'indentation est la mesure en continu de la raideur de contact (CSM). Une force oscillatoire à fréquence et amplitude contrôlées est appliquée sur le matériau qui fournit une réponse en phase et en amplitude. Le module d'Young est alors mesuré de manière continue, à chaque profondeur d'enfoncement. La valeur du module d'Young finale est une moyenne des modules mesurés instantanément.

La vitesse de déformation est maintenue à $0,05 \text{ s}^{-1}$ lors de la charge, pour une amplitude de 3 nm et une fréquence de 45 Hz. La profondeur finale des indents dans nos échantillons de fibres de lin varie entre 120 et 300 nm. Les fibres indentées présentent une section la plus régulière possible, indiquant que la fibre est perpendiculaire par rapport à la surface de l'échantillon. En effet, si elle n'est pas parfaitement alignée, alors les résultats de nanoindentation ne sont pas

représentatifs car la fibre de lin est anisotrope, son module longitudinal est plus important qu'en transverse. Cette particularité s'observe également sur les fibres de chanvre et de sisal [16, 17].

1.4. Caractérisation de la composition biochimique

La caractérisation biochimique consiste dans un premier temps à extraire les différentes familles de composés à l'échelle du faisceau de fibres de lin. Puis dans un second temps, le dosage des dernières étapes d'extraction permet d'estimer les quantités de polysaccharides (pectines et hémicelluloses) structurants et matriciels. Les protocoles appliqués sont ceux décrits dans les travaux de thèse d'Anaële Lefeuvre [3].

1.4.1. Extractions successives des composants de la fibre

Dans un premier temps les fibres doivent être individualisées, afin de pouvoir différencier les composants des parois de la fibre de ceux des lamelles mitoyennes. Pour cela, le lin est lavé trois fois à l'eau claire et à température ambiante avant d'être conservé dans de l'eau distillée. Ce premier lavage permet d'écarter les résidus non éliminés lors des étapes de teillage et de peignage. Une première extraction est réalisée à l'eau distillée bouillante en trois fois (1h30, 1h, et 1h) pour extraire les résidus corticaux (Figure II.6). Ensuite, les pectines de la lamelle mitoyenne sont extraites par un chélateur de calcium bouillant : l'éthylène diamine tétra-acétique disodique (EDTA, Na_2 , 0,25%), pendant 1h. Ce chélateur permet de défaire les ponts calcium, afin de libérer les pectines des lamelles mitoyennes. À cette étape des extractions, les fibres de lin sont élémentarisées, sans pour autant que les parois primaires ou secondaires des fibres ne soient affectées [18].

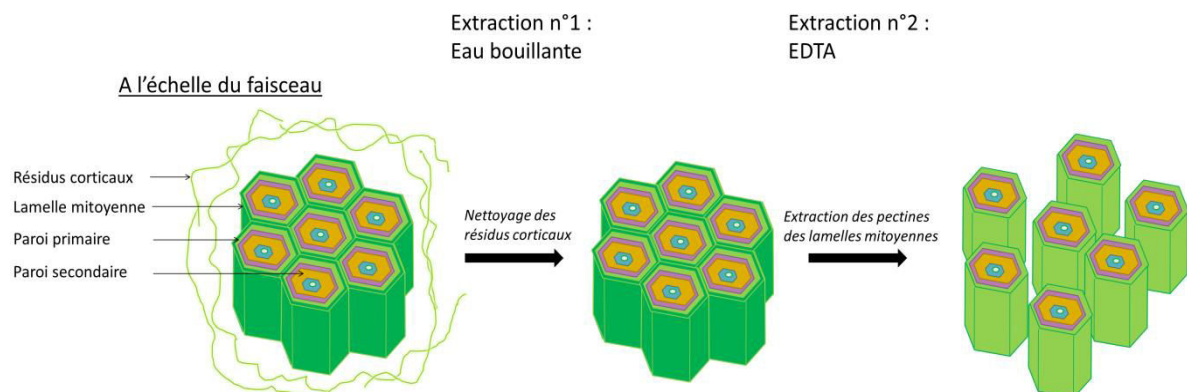


Figure II.6 - Effets des extractions à l'eau bouillante et à l'EDTA sur un faisceau de fibre de lin [3]

La suite des extractions, c'est-à-dire des composants pariétaux de la fibre unitaire, peut se faire selon deux méthodes. La première méthode, dite de Van Soest [19, 20], consiste en des traitements aux détergents neutre et acide ainsi qu'à l'acide sulfurique. Lefeuvre [3] a observé que cette méthode provoque une dégradation de la cellulose en même temps que celle des autres composants, ne permettant pas une quantification certaine des composants. La deuxième méthode, dite « HCl NaOH » [10, 21], est donc celle qui est privilégiée dans nos travaux. Elle consiste en deux extractions successives à partir d'un réactif acide (HCl, 0,015M) suivie d'un réactif basique (1,5M de NaOH/100mM NaBH₄) (Figure II.7). Ces extractions sont réalisées à 100°C pendant 1h et sont suivies de deux lavages à l'eau bouillante.

Le réactif HCl permet l'extraction des polysaccharides incrustants acides, essentiellement des pectines matricielles provenant de la paroi S2. Ces polysaccharides extraits par HCl seront désignés par le terme polysaccharides incrustants EH. Les pectines matricielles forment la matrice dans laquelle sont incluses les microfibrilles de cellulose (Figure II.7). L'extraction basique NaOH extrait les polysaccharides alcalins interagissant fortement avec les microfibrilles de cellulose [21, 22]. Il s'agit des hémicelluloses et des pectines structurantes, désignées sous le terme de polysaccharides structurants EOH.

Après ces quatre étapes d'extraction, la matière non extraite est appelée « résidu cellulosique ». Ce résidu est composé de cellulose, de lignine, de cires et de composés inorganiques. À chaque étape, la masse de matière perdue par extraction est estimée en séchant à 80°C sous vide et en pesant la matière restante.

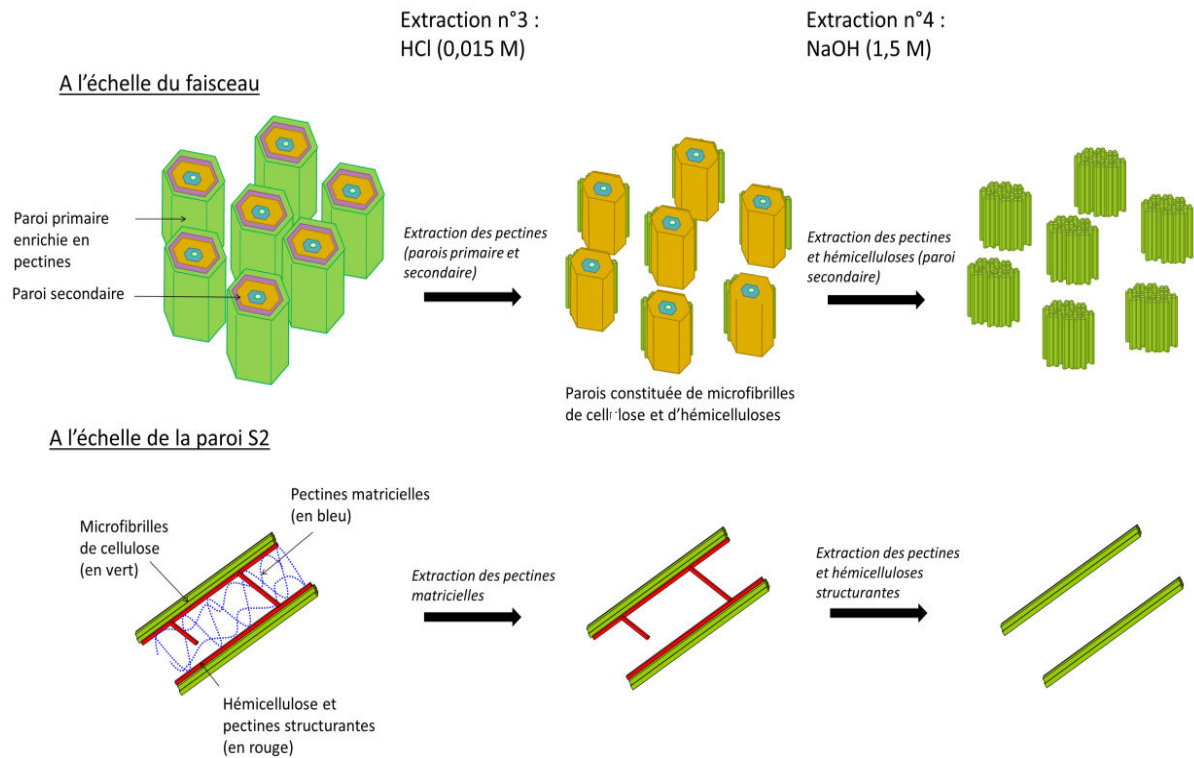


Figure II.7 - Effets des extractions de la méthode "HCl NaOH" à l'échelle du faisceau de fibres et de la paroi S2 d'une fibre unitaire [3]

1.4.2. Dosages des polysaccharides extraits

Afin de déterminer les fractions de pectines structurantes, de pectines matricielles et d'hémicelluloses extraites lors de la méthode « HCl NaOH », des dosages colorimétriques sont faits. La méthode Dubois [23] permet de doser la quantité totale d'oses dans chaque extrait HCl (contenant des pectines matricielles incrustantes) et chaque extrait NaOH (contenant des hémicelluloses et pectines structurantes). La méthode Blumenkrantz [24] permet de doser les acides uroniques, c'est-à-dire les pectines matricielles dans les extraits HCl et les pectines structurantes dans les extraits NaOH. En comparant les résultats de ces deux analyses, il est donc possible de déterminer les taux de pectines et d'hémicelluloses de la fibre.

2. Mise en œuvre et caractérisation des matériaux polymères et composites

2.1. Mise en œuvre des matériaux polymères et composites

2.1.1. Composites unidirectionnels

Les composites unidirectionnels à matrice thermoplastique sont élaborés par film-stacking. Cette technique consiste à empiler les plis de renfort et les films de matrice puis d'appliquer sur l'ensemble un cycle temps-température-pression. Il s'agit ici de composites à matrices PA11 ou PP, avec des plis de renfort de format unidirectionnel. Les films de polymère ont préalablement été extrudés et calandrés au sein du laboratoire à partir de granulats.

Aucun étuvage des constituants n'est réalisé avant la mise en œuvre. Les dimensions des plaques obtenues sont : 16cm x 13,5cm x 2mm. Les variations de taux de fibres dans les plaques s'obtiennent en faisant varier les taux de chaque constituant, car le volume des plaques reste constant.

La mise en œuvre des composites à matrice PA11 s'est faite à une température de 210°C tandis que celle des composites à matrice PP s'est déroulée à 190°C. La Figure II.8 représente le cycle temps-température-pression appliqué pour un composite PA11/lin, on notera la vitesse de refroidissement de 40°C/min. Le cycle est identique pour un PP/lin à l'exception de la température à 190°C.

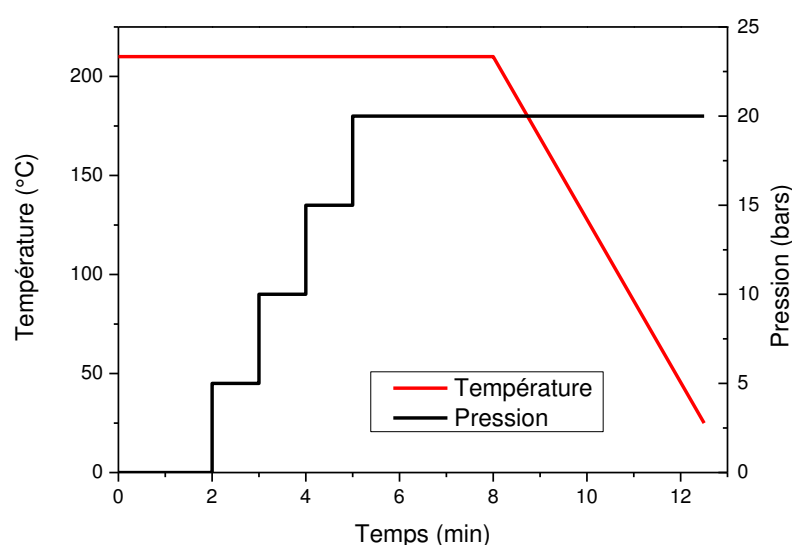


Figure II.8 - Cycle de mise en œuvre par thermocompression d'un composite PA11/lin

La fraction de fibres est déterminée une première fois par pesée de la plaque après sa mise en œuvre. Pour les différentes caractérisations mécaniques, des éprouvettes de dimensions 150mm x 15mm sont découpées par fraisage, à raison de sept éprouvettes par plaque.

2.1.2. Composites à $[\pm 45^\circ]$

L'élaboration de composites PA11/lin à $[\pm 45^\circ]$ suit la norme ISO 14129 [25]. Celle-ci préconise un empilement $[\pm 45^\circ]_{n_s}$ avec $4 \leq n \leq 8$ pour des plis unidirectionnels, soit 16 plis de renfort minimum. Les plaques de dimensions 25cm x 25cm sont réalisées par film-stacking avec le même cycle de mise en œuvre que les plaques UD (section 2.1.1).

L'objectif étant d'étudier ces composites $[\pm 45^\circ]$ en fonction du taux de renfort, l'épaisseur du composite varie donc en fonction du taux de fibres. Les trois taux volumiques de fibres visés sont 29%, 46% et 60%. Il apparaît que l'épaisseur calculée d'une plaque $[\pm 45^\circ]_{4s}$ à $V_f \approx 29\%$ est égale à 7mm, rendant difficile la fusion des films de PA11 à cœur et l'imprégnation des plis de lin. Pour ce taux volumique de fibres visé de 29%, la plaque réalisée est donc un empilement réduit à 8 plis, au lieu de 16 pour les deux autres taux de fibre. Des éprouvettes de dimensions 250mm x 25mm ont été fraisées dans chaque plaque.

2.1.3. Composites et polymères injectés

Pour l'étude du recyclage de composites PA11/lin et de PP/lin, présentée dans le Chapitre 6, des broyats de plaques sont injectés dans une presse Battenfeld 80 tonnes. Les broyats sont d'abord étuvés à 80°C pendant 24h. Pour le moulage de PP/lin la température d'injection est de 190°C tandis que pour le PA11/lin elle est fixée à 210°C. Le moule de la machine permet de réaliser des éprouvettes « haltères » aux dimensions fixées par la norme ISO 527-2 (Figure II.9). La température du moule est de 30°C et le temps de résidence de la matière, de l'introduction jusqu'au démoulage, est de 300s [26]. Le recyclage du PA11 seul se fait dans les mêmes conditions que le composite PA11/lin, pour sept cycles d'injection également.

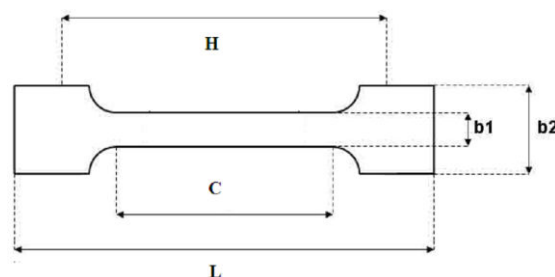


Figure II.9 - Éprouvette "haltère" injectée aux dimensions fixées par la norme ISO 527-2

Avec :

- La longueur totale de l'éprouvette $L = 180\text{mm}$
- L'écart initial entre les mors $H = 115\text{mm}$
- La longueur de la partie utile $C = 80\text{mm}$
- La largeur de la partie utile $b_1 = 10\text{mm}$
- L'épaisseur recommandée $\approx 4\text{mm}$

2.2. Propriétés mécaniques en traction des matériaux composites

2.2.1. Composites à renfort unidirectionnel en traction monotone

Les essais sont réalisés sur les éprouvettes décrites dans la section 2.1.1. Pour les éprouvettes de PA11/lin, des talons en fibre de verre/époxy [$\pm 45^\circ$] sont collés aux extrémités des éprouvettes avec de la colle bicomposante Araldite 420 A/B. Une cuisson est réalisée (24h à 23°C puis 12h à 50°C) afin d'assurer la polymérisation complète de l'adhésif. Pour le collage des talons sur les éprouvettes en PP/lin, une colle cyanoacrylate Loctite 406 a été utilisée avec un primaire d'adhésion polyoléfine Loctite 770.

Un conditionnement de 24h à 23°C et 50%RH est fait avant chaque série de tests de traction. Les fractions volumiques des fibres ont été déterminées à l'échelle de la plaque initiale par mesure de la masse volumique de cette dernière. Les valeurs obtenues ont été comparées à celles déduites des analyses d'images MEB (section 4.2 de ce chapitre).

Les tests de traction sont faits sur une machine Instron 5566A équipée d'un capteur de force de 10kN. La déformation des composites est mesurée avec un extensomètre de 25mm, pour une vitesse de déplacement de traverse de 1 mm/min. Selon la norme ISO 527-5, le module d'Young se mesure entre les points de déformation de 0,05% et 0,25%. Dans nos travaux, en raison de la perte de linéarité à environ 2% de déformation en traction pour les biocomposites UD (Chapitre 1 section 7.1.4), les modules d'Young de nos UD ont été mesurés entre 0,05% et 0,15% de déformation. De plus, nous avons mesuré la pente à plusieurs autres endroits des courbes afin de comparer l'évolution de la rigidité avec la déformation.

2.2.2. Composites orientés à [$\pm 45^\circ$]

Ces essais permettent de mesurer la résistance au cisaillement du matériau, dépendante de la résistance de l'interface fibre/matrice et des propriétés de la matrice. De la même manière que pour les composites unidirectionnels, des talons en verre/époxy ont été collés aux extrémités

des éprouvettes. La fraction volumique des fibres a été mesurée par pesée de la plaque mais également par analyse d'images MEB. Le test de cisaillement dans le plan s'est déroulé sur la même machine que précédemment, mais cette fois avec un extensomètre bi-axial permettant de mesurer les déformations transversales et longitudinales. Les éprouvettes sont sollicitées à une vitesse de déplacement de traverse de 2 mm/min. À partir de ce test, nous pouvons exprimer les valeurs de contrainte en cisaillement plan τ_{12} , la déformation en cisaillement γ_{12} et le module en cisaillement plan G_{12} .

La contrainte en cisaillement plan τ_{12} (MPa) se calcule avec l'équation suivante :

$$\tau_{12} = \frac{F}{2bh}$$

avec F la force à la rupture (N), b la largeur de l'éprouvette (mm), h l'épaisseur de l'éprouvette (mm).

La déformation en cisaillement γ_{12} (%) se calcule de la façon suivante :

$$\gamma_{12} = \varepsilon_x - \varepsilon_y$$

où ε_x est la déformation parallèle à l'axe de l'éprouvette (déformation axiale) et ε_y la déformation perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette (déformation transverse).

Le module en cisaillement plan G_{12} (MPa) se calcule à l'aide de l'équation suivante (voir Figure II.3) :

$$G_{12} = \frac{\tau_{12''} - \tau_{12'}}{\gamma_{12''} - \gamma_{12'}}$$

avec $\tau_{12'}$ la contrainte en cisaillement pour une déformation en cisaillement $\gamma_{12'} = 0,1\%$ et $\tau_{12''}$ la contrainte en cisaillement pour une déformation en cisaillement $\gamma_{12''} = 0,5\%$

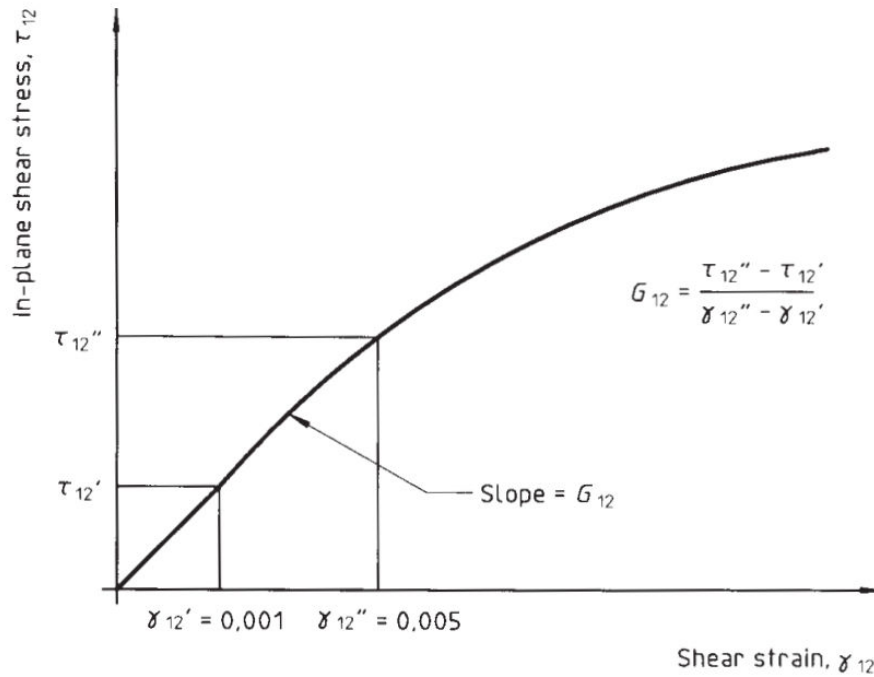


Figure II.10 - Courbe contrainte-déformation en cisaillement avec points de mesures pour le module en cisaillement [27]

Selon la norme ISO 14129, si la déformation en cisaillement à rupture est supérieure à 5% ou si le test ne peut être mené à son terme, alors la contrainte de cisaillement correspond à la contrainte à 5% de déformation : $\tau_{5\%}$.

2.2.3. Éprouvettes injectées et recyclées

La traction des éprouvettes injectées (section 2.1.3) se fait en accord avec la norme ISO 527-2. L'outil de traction utilisé est un appareil MTS Synergie RT/1000 avec un capteur de force de 10kN. La déformation est mesurée avec un extensomètre d'une longueur de jauge de 25mm, avec une vitesse de déplacement de la traverse de 1 mm/min.

Le module d'Young est mesuré sur la courbe de contrainte-déformation entre les points à 0,05% et 0,25% de déformation (ISO 527-1). Au moins 5 éprouvettes sont testées pour chaque lot.

2.3. Choc Charpy sur les composites injectés

Des essais de choc Charpy ont été effectués sur une machine Tinius Olsen 503 selon la norme ISO 179 (2010). Les échantillons, non entaillés, sont découpés à partir des éprouvettes injectées dans les dimensions de norme 80mm x 10mm x 4mm. La distance entre appuis est de 60mm et l'énergie de choc est de 14,58 J. Les résultats présentés sont la moyenne de 10 tests pour chaque lot d'éprouvettes injectées.

2.4. Rhéologie capillaire des composites et polymères injectés

La viscosité apparente des éprouvettes injectées et broyées a été mesurée par un rhéomètre capillaire Göttfert RG20. Les tests se sont déroulés aux mêmes températures que pour les mises en œuvre par injection (190°C pour le PP/lin et 210°C pour le PA11/lin). Tous les tests ont été faits avec une filière de 1 mm de diamètre et de 20 mm de longueur. Les taux de cisaillement imposés vont du domaine de l'extrusion ($50 \text{ à } 10^3 \text{ s}^{-1}$) au domaine de l'injection ($10^3 \text{ à } 10^4 \text{ s}^{-1}$) [28, 29].

2.5. Rhéologie plan-plan du PA11

Des essais de rhéologie dynamique ont été faits sur le PA11 à l'aide d'un rhéomètre plan-plan MCR-301 (Anton Paar Physica), équipé de disques parallèles de 25 mm de diamètre placés dans un four à convection CTD 450 à l'air ambiant. Des mesures de viscosité sur des taux de cisaillement allant de $0,01 \text{ à } 100 \text{ s}^{-1}$ sont réalisées à différentes températures : 190, 200, 210, 220 et 230°C. De plus, l'évolution de la viscosité en fonction du temps sur 1000 secondes a été déterminée à 210°C et à un taux de cisaillement de 10 s^{-1} , taux qui constitue une valeur représentative des conditions de mise en œuvre d'un composite thermoplastique par film-stacking [30].

3. Déchaussement de microgouttes et angle de contact du polymère sur la fibre de lin

Les analyses présentées dans cette section traitent de la caractérisation mécanique de l'interface formée par le polyamide 11 et la fibre de lin ainsi que du mouillage à chaud du polymère. Ces méthodes sont développées à l'échelle microscopique, c'est-à-dire qu'elles mettent en jeu une microgoutte de polymère solide ou fondue, et une fibre unitaire de lin.

3.1. Préparation des éprouvettes fibres unitaires de lin/microgouttes de PA11

De la même manière que pour préparer des tractions de fibres (section 1.1.1), des fibres unitaires sont extraites et collées sur support en papier kraft. Ensuite un nœud est fait à partir d'un fil de PA11 d'environ $30 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre fournit par Schappe Techniques. Des micro-ciseaux sont utilisés pour couper au plus court l'excédent de fils, afin de limiter la taille des gouttes (Figure II.12 a.).

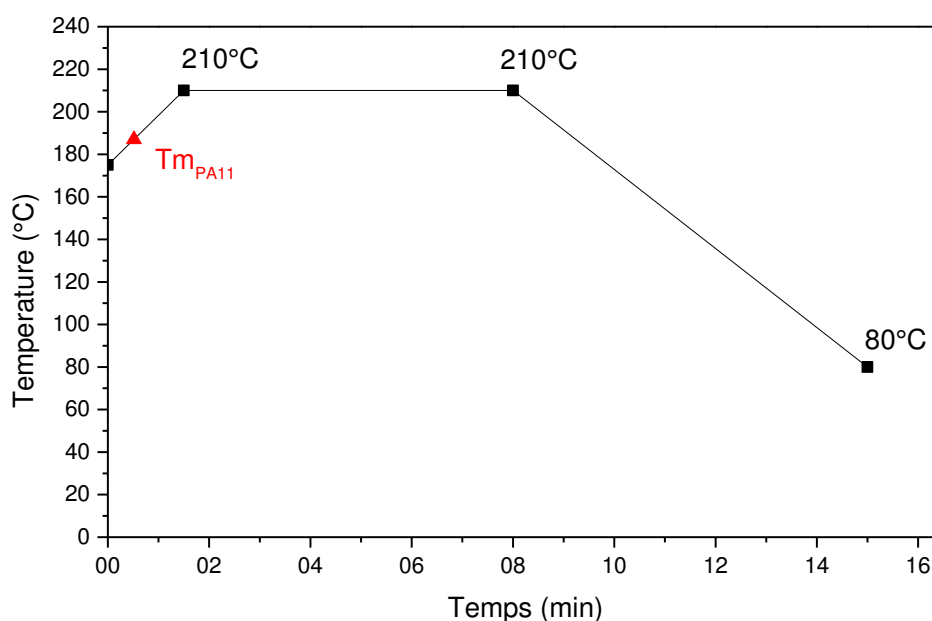


Figure II.11 - Cycle thermique imposé pour la formation des microgouttes. Des images du système goutte-fibre sont prises aux 3 températures indiquées ainsi qu'à température ambiante

Grâce à une petite platine Mettler Toledo contrôlée en température, le nœud est fondu pour obtenir une goutte symétrique dans les trois axes. Cet appareil permet notamment le suivi de l'essai par microscopie optique. Le cycle thermique des microgouttes est représenté Figure II.11. Il débute à une température de 175°C, valeur suffisamment basse pour pouvoir observer la fonte du polymère et la formation de la goutte.

Des images au microscope optique sont prises durant l'essai de chauffe ainsi qu'après refroidissement (Figure II.12). On vérifie ainsi la morphologie de la goutte, et l'on mesure sa longueur, son diamètre et celui de la fibre. Outre le critère de symétrie nécessaire à une bonne éprouvette, la portion de fibre enchâssée doit être rectiligne et ne doit pas contenir d'endommagement ni d'imperfection provoqués par la pose du nœud.

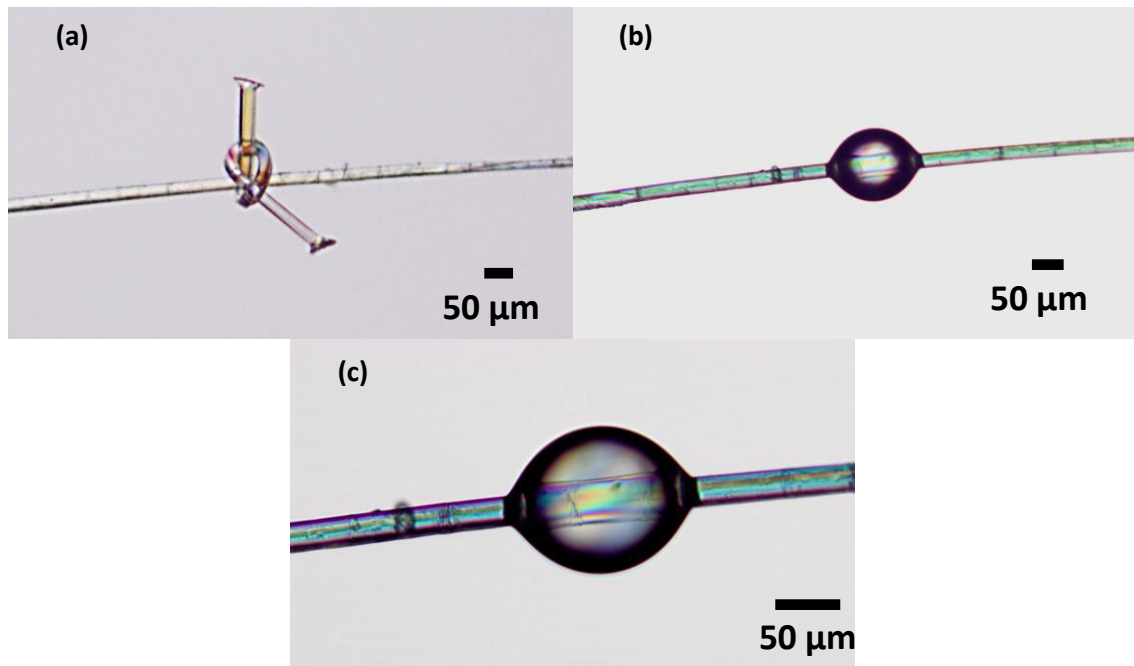


Figure II.12 - (a): nœud de PA11 posé sur une fibre unitaire de lin. (b) et (c): goutte de PA11 sur une fibre de lin après le cycle thermique

3.2. Déchaussement de microgoutte

Au préalable d'un test de déchaussement, la longueur de la goutte, son diamètre ainsi que celui de la fibre sont mesurés. L'éprouvette est ensuite placée sur une machine de traction MTS Synergie RT/1000 équipée d'un capteur 2N. Deux couteaux contrôlés par des vis micromécaniques sont approchés au plus près de la goutte. La fibre est alors sollicitée en traction à 0,1 mm/min alors que la goutte est bloquée par les couteaux (Figure II.13).

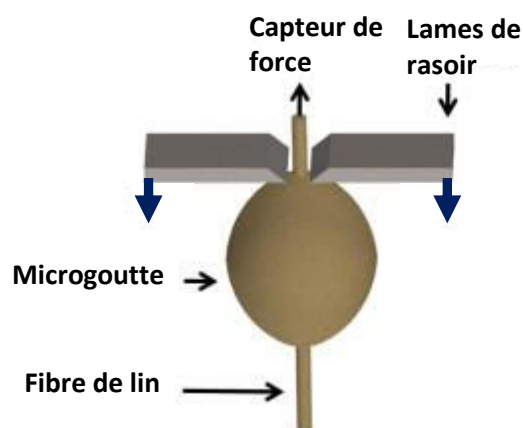


Figure II.13 - Représentation schématique d'un déchaussement de microgoutte

L'interface fibre/matrice est alors sollicitée en cisaillement et la force de traction en fonction du déplacement est enregistrée. La Figure II.14 représente une courbe caractéristique du déchaussement d'une microgoutte de PA11 d'une fibre de lin. Cette courbe se compose de deux parties : la sollicitation de l'interface jusqu'au déchaussement brutal, puis la présence de friction entre la goutte et la fibre. Le comportement linéaire correspond à la déformation élastique de l'ensemble fibre/matrice, jusqu'à ce que la force appliquée atteigne la force de décohésion F_{max} . L'énergie d'abord stockée est libérée par la rupture de l'interface fibre/matrice. Après le déchaussement de la microgoutte, la force ne devient pas nulle car il existe de la friction lorsque la goutte glisse le long de la fibre de lin.

Dans le cas du déchaussement du PA11 sur la fibre de lin, la longueur enchâssée doit être inférieure à 130 μ m environ. En effet, au-delà d'une certaine valeur de surface de contact, la force nécessaire au déchaussement est plus importante que celle menant à la rupture de la fibre et la fibre peut rompre avant la fin de l'essai. De plus, si la longueur de la goutte est trop importante, la force de déchaussement n'est plus linéairement proportionnelle à la surface de collage [31].

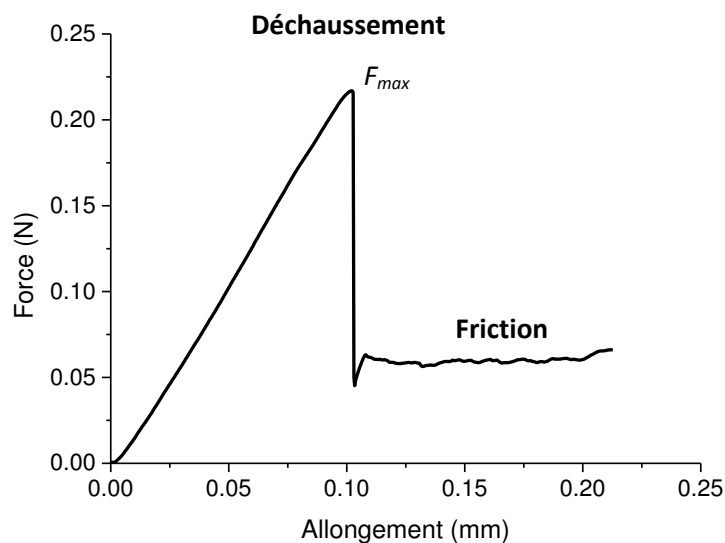


Figure II.14 - Courbe de déchaussement de microgoutte de PA11 sur une fibre de lin

La force menant à la décohésion de l'interface est proportionnelle à la surface enchâssée. De nombreux auteurs ont donc utilisé l'équation suivante pour calculer la contrainte de cisaillement interfaciale IFSS [32-34] :

$$IFSS = \frac{F_{max}}{2\pi R_f L_e}$$

avec F_{max} la force nécessaire au déchaussement de la goutte, R_f le rayon de la fibre et L_e la longueur de la goutte. Ce formalisme de base sur une répartition constante des contraintes de cisaillement le long de l'interface fibre/matrice, et n'intègre pas l'effet des contraintes résiduelles d'origine thermique. Il s'agit donc d'une analyse préliminaire.

De la même manière que pour l'IFSS, une contrainte de friction après déchaussement peut être calculée à partir d'une valeur de force de friction moyenne pour chaque éprouvette.

3.3. Caractérisation de l'angle de contact à chaud et à froid du PA11 sur la fibre de lin

L'analyse de l'angle de contact à chaud du PA11 sur la fibre de lin permet d'évaluer sa mouillabilité sur les fibres de lin. Une première image est prise dès que la température atteint 210°C à 1min30s, une deuxième à 8 min pour la fin de l'isotherme à 210°C, et une dernière après refroidissement. Les longueurs de fibres mouillées par la matrice et les diamètres de gouttes sont mesurées par le logiciel Olympus Stream. La détermination de l'angle de contact de la goutte à son point d'inflexion est effectuée à l'aide du logiciel Windrop++. La méthode du logiciel dite « ligne de base » consiste à déterminer manuellement les bords droit et gauche de la goutte et à placer la ligne de base représentée par la fibre. Le logiciel détecte alors le contour de la goutte et mesure les angles de contact à partir de ces indications.

4. Outils et méthodes d'observation microstructurale

4.1. Observation par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer les surfaces d'échantillons de manière précise en produisant des images ayant une représentation en trois dimensions. Toutes formes d'échantillons ont été observées dans ces travaux : les surfaces de fibres, les faciès de rupture des fibres, les faciès de déchaussement des microgouttes de polymère sur les fibres unitaires, les sections d'éprouvettes composites... Pour observer les surfaces des fibres unitaires et des microgouttes, les échantillons sont collés sur un adhésif en carbone. Concernant l'observation de faciès de rupture des composites, l'extrémité rompue de l'éprouvette est découpée et placée sur un plot métallique équipé d'une vis de serrage. Pour l'observation des

sections de composites (section 4.2), une portion d'éprouvette est incluse dans une résine époxy de coulée puis polie.

Avant chaque observation au MEB, les échantillons doivent être recouverts d'une fine couche d'or (« métallisation » de l'échantillon) par pulvérisation cathodique à l'aide d'un métalliseur Edwards Scancoat Six. Le microscope électronique à balayage utilisé est un appareil de type Jeol JSM-6460LV.

4.2. Analyses d'images MEB : taux de fibres et taux de porosités

Au cours des travaux menés, une analyse d'images MEB a été conduite afin de déterminer les taux surfaciques de fibres et comparer avec les valeurs obtenues avec la pesée du matériau. Le taux de porosités est également déterminé par analyse de ces images.

L'analyse se fait à l'aide du logiciel ImageJ, ayant l'avantage d'être libre de droit et proposant un certain nombre d'outils adaptés aux études scientifiques [35]. Les échantillons sont d'abord polis dans le sens transverse pour observer les sections de fibres (Figure II.15 a.). La démarche représentée dans la Figure II.15 est celle de la séparation des fibres de la matrice pour en observer le taux de fibres.

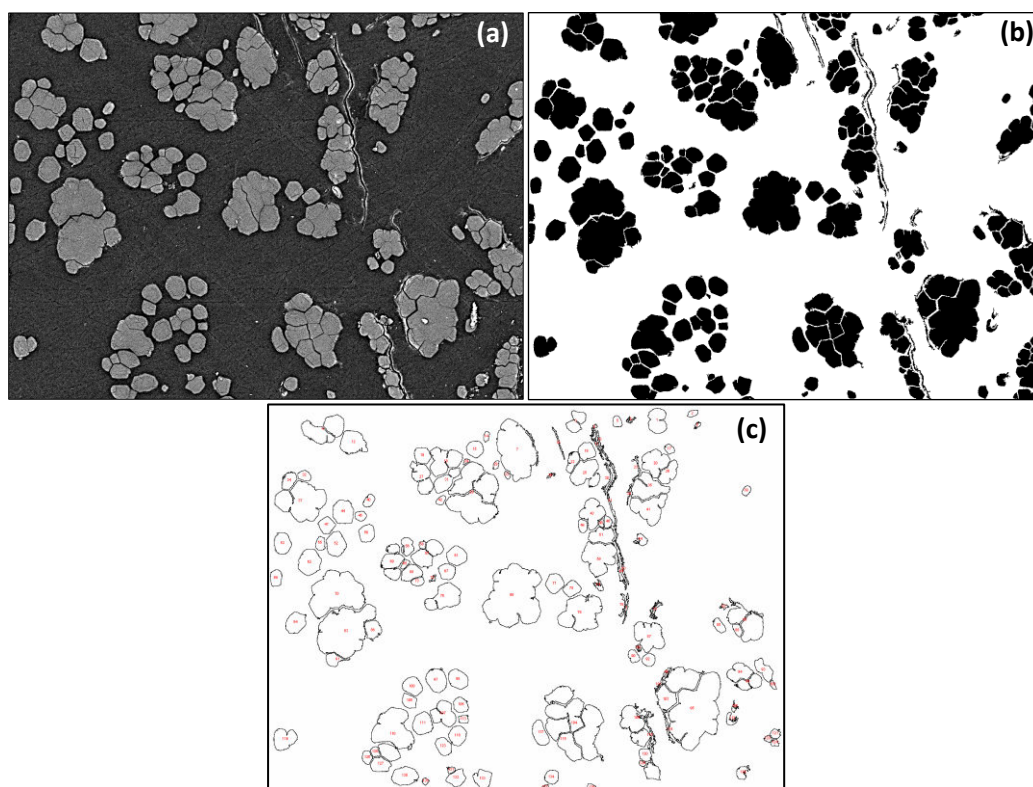


Figure II.15 - Étapes de l'analyse par ImageJ. (a) image obtenue au MEB; (b) image binaire en noir et blanc après seuillage; (c) identification de chaque objet présent

L'image brute (a) subit d'abord un seuillage afin d'obtenir une image en noir et blanc faisant ressortir le renfort (b). Certains éléments peuvent ensuite être retirés manuellement, à l'exemple de porosités qu'il est nécessaire d'écarter pour ne pas les confondre avec les fibres lors du passage de (a) à (b). En dernière étape, une analyse surfacique des fibres est faite et l'image (c) présente les différents objets analysés, permettant de relier une valeur d'aire à un élément de renfort numéroté.

4.3. Analyse de la morphologie des fibres de lin après mise en œuvre par injection et recyclage

Ces analyses de la géométrie des fibres de lin dans les éprouvettes injectées visent à déterminer les diamètres, les longueurs et les rapports d'aspect du renfort. La méthode consistant à dissoudre la matrice pour en extraire le renfort est couramment utilisée pour des biocomposites à matrice polypropylène [36-38]. Cependant la dissolution de la matrice dans des biocomposites PA11/lin est problématique car le PA11 possède une bonne résistance chimique. L'acide formique et l'acide sulfurique sont capables de dissoudre le PA11 mais dégradent également les fibres végétales [39, 40]. En conséquence, la méthode de dissolution ne sera pas utilisée pour les composites PA11/lin, ni pour les composites PP/lin par souci de cohérence lors de comparaisons entre les deux matériaux.

Afin d'observer les fibres sans dissolution, un granulat de composite est pressé à 200°C entre deux lames de verre afin d'obtenir un film mince. La finesse de l'échantillon permet l'observation par microscopie optique du renfort. Selon la taille des éléments de renfort, une loupe binoculaire Leica ou un microscope optique Olympus sont utilisés. Les logiciels associés pour les mesures de dimensions des fibres sont respectivement IM 500 et Olympus Stream.

5. Références bibliographiques

- [1] NF T25-501-2 - Fibres de renfort - Fibres de lin pour composites plastiques - Partie 2 : détermination des propriétés en traction des fibres élémentaires.
- [2] Baley C. "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 33, pp. 939-948, 2002.
- [3] Lefeuvre A. "Contribution à l'étude des propriétés des fibres de lin (*Linum Usitatissimum* L., variétés Marylin et Andréa) en fonction des pratiques culturales sur le plateau du Neubourg. Fibres destinées au renforcement de matériaux composites". Rouen. 2014.
- [4] Charlet K. "Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin: relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques". Université de Caen/Basse-Normandie. 2008.
- [5] Lefeuvre A., Bourmaud A., Morvan C., Baley C. "Elementary flax fibre tensile properties: Correlation between stress-strain behaviour and fibre composition". *Industrial Crops and Products*, Vol. 52, pp. 762-769, 2014.
- [6] Placet V., Cissé O., Lamine Boubakar M. "Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 56, pp. 319-327, 2014.
- [7] Duval A., Bourmaud A., Augier L., Baley C. "Influence of the sampling area of the stem on the mechanical properties of hemp fibers". *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 797-800, 2011.
- [8] Aslan M., Chinga-Carrasco G., Sørensen B. F., Madsen B. "Strength variability of single flax fibres". *Journal of Materials Science*, Vol. 46, pp. 6344-6354, 2011.
- [9] Charlet K., Eve S., Jernot J. P., Gomina M., Breard J. "Tensile deformation of a flax fiber". *Procedia Engineering*, Vol. 1, pp. 233-236, 2009.
- [10] Lefeuvre A., Bourmaud A., Lebrun L., Morvan C., Baley C. "A study of the yearly reproducibility of flax fiber tensile properties". *Industrial Crops and Products*, Vol. 50, pp. 400-407, 2013.
- [11] Baley C., Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P. "Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 43, pp. 1226-1233, 2012.
- [12] Gourier C., Le Duigou A., Bourmaud A., Baley C. "Mechanical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 64, pp. 159-166, 2014.
- [13] Keryvin V., Lan M., Bourmaud A., Parenteau T., Charleux L., Baley C. "Analysis of flax fibres viscoelastic behaviour at micro and nano scales". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 68, pp. 219-225, 2015.
- [14] Oliver W. C., Pharr G. M. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments". *Journal of Materials Research*, Vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [15] Baiardo M., Zini E., Scandola M. "Flax fibre-polyester composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 35, pp. 703-710, 2004.
- [16] Baley C., Perrot Y., Busnel F., Guezennec H., Davies P. "Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres". *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2984-2987, 2006.
- [17] Bourmaud A., Baley C. "Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, pp. 297-305, 2009.
- [18] Jauneau A., Cabin-Flaman A., Morvan C., Pariot C., Ripoll C., Thellier M. "Polysaccharide distribution in the cellular junctions of immature fibre cells of flax seedlings". *The Histochemical Journal*, Vol. 26, pp. 226-232, 1994.
- [19] Sharma H. S. S., Faughey G., Lyons G. "Comparison of physical, chemical, and thermal characteristics of water-, dew-, and enzyme-retted flax fibers". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, pp. 139-143, 1999.
- [20] Van Soest P. J., Robertson J. B., Lewis B. A. "Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition". *Journal of Dairy Science*, Vol. 74, pp. 3583-3597, 1991.
- [21] Alix S., Goimard J., Morvan C., Baley C. "Influence of pectin structure on mechanical properties of flax fibres: a comparison between a linseed-winter variety (Oliver) and a fibres-spring variety of flax (Hermès)". *Pectins and pectinases 2009, edited by H.A. Schols, R.G.F Visser and A.G.J. Voragen*, Vol., pp. 87-96, 2009.

- [22] Gorshkova T., Morvan C. "Secondary cell-wall assembly in flax phloem fibres: role of galactans". *Planta*, Vol. 223, pp. 149-158, 2006.
- [23] DuBois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F. "Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances". *Analytical Chemistry*, Vol. 28, pp. 350-356, 1956.
- [24] Blumenkrantz N., Asboe-Hansen G. "New method for quantitative determination of uronic acids". *Analytical Biochemistry*, Vol. 54, pp. 484-489, 1973.
- [25] "ISO 14129 - Fibre reinforced plastics composite-determination of the inplane shear stress/shear strain response, including the in-plane shear modulus and strength by the ± 45 tension test method.". 1998.
- [26] Bourmaud A., Baley C. "Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, pp. 1488-1494, 2010.
- [27] ISO 14129:1997 - Composites plastiques renforcés de fibres -- Détermination de la réponse contrainte-déformation en cisaillement plan, module et résistance compris, par essai de traction à plus ou moins 45 degrés.
- [28] Harold G., Eldridge M., John W. "Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook": William Andrew; 2004.
- [29] Smallman R. E., Bishop R. J. "Metals and Materials: Science, Processes, Applications": Elsevier; 2013.
- [30] Agarwal G. S., Reyes G., Mallick P. K. "Study of compressibility and resin flow in the development of thermoplastic matrix composite laminates by film stacking technique". *Manufacturing of Composites*. DEStech Publications ed: Loos A.; 2013. p. 215-227.
- [31] Scheer R. J., Nairn J. A. "A comparison of several fracture mechanics methods for measuring interfacial toughness with microbond tests". *The Journal of Adhesion*, Vol. 53, pp. 45-68, 1995.
- [32] Day R. J., Rodriguez J. V. C. "Investigation of the micromechanics of the microbond test". *Composites Science and Technology*, Vol. 58, pp. 907-914, 1998.
- [33] Rao V., Herrera-franco P., Ozzello A. D., Drzal L. T. "A Direct Comparison of the Fragmentation Test and the Microbond Pull-out Test for Determining the Interfacial Shear Strength". *The Journal of Adhesion*, Vol. 34, pp. 65-77, 1991.
- [34] Thomason J. L., Yang L. "Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass-fibre epoxy composites". *Composites Science and Technology*, Vol. 96, pp. 7-12, 2014.
- [35] Schneider C. A., Rasband W. S., Eliceiri K. W. "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis". *Nature Methods*, Vol. 9, pp. 671-675, 2012.
- [36] Beckermann G. W., Pickering K. L. "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, 2008.
- [37] Doumbia A. S., Castro M., Jouannet D., Kervoëlen A., Falher T., Cauret L., et al. "Flax/polypropylene composites for lightened structures: Multiscale analysis of process and fibre parameters". *Materials & Design*, Vol. 87, pp. 331-341, 2015.
- [38] Peltola H., Pääkkönen E., Jetsu P., Heinemann S. "Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 61, pp. 13-22, 2014.
- [39] Jahan M. S., Saeed A., He Z., Ni Y. "Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose". *Cellulose*, Vol. 18, pp. 451-459, 2010.
- [40] Zafeiropoulos N. E., Baillie C. A., Hodgkinson J. M. "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: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 33, pp. 1185-1190, 2002.

CHAPITRE III :

INFLUENCE DU CYCLE THERMIQUE SUR LES

PROPRIÉTÉS DES FIBRES DE LIN

CHAPITRE III: INFLUENCE DU CYCLE THERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DES FIBRES DE LIN

1. INTRODUCTION.....	141
2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES	142
3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	142
3.1. Comportements en traction des fibres unitaires	142
3.2. Évolution des propriétés en traction des lots en fonction de la température	144
3.3. Analyse statistique des propriétés à rupture des fibres unitaires.....	147
3.4. Évolution des propriétés en fonction des comportements et des cycles thermiques.....	151
3.4.1. <i>Comparaison des comportements TII et TIII pour les fibres non dégradées....</i>	<i>151</i>
3.4.2. <i>Effets du cycle thermique à 250°C sur les propriétés selon le comportement</i>	<i>152</i>
3.5. Analyse du réalignement microfibrillaire des fibres TIII.....	153
3.6. Propriétés thermiques des fibres relevées par analyses thermo-gravimétriques (ATG)	156
3.7. Analyse de la biochimie des fibres brutes et des fibres chauffées à 250°C.....	159
3.8. Propriétés longitudinales des parois des fibres mesurées par nanoindentation.....	164
4. BILAN.....	167
5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	169

1. Introduction

La problématique de l'influence des conditions de mise en œuvre sur le renfort est particulièrement importante dans le cas des fibres végétales. La fibre de lin possède intrinsèquement de bonnes propriétés mécaniques en traction mais de nombreux auteurs ont déjà mis en évidence sa sensibilité à la température [1-4]. Une limite haute de température de mise en œuvre est déterminée entre 160°C et 200°C pour certains auteurs [3, 5]. Cependant ce facteur doit être associé au temps, un cycle de quelques minutes à haute température pouvant être moins impactant sur les propriétés mécaniques qu'un traitement à 150°C pendant une demi-heure [2]. De plus, peu d'études traitent de l'influence de la température sur le comportement mécanique particulier de la fibre de lin [6].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'influence de cycles thermiques typiques d'un processus de mise en œuvre sur les propriétés des fibres de lin. Les techniques de mise en œuvre développées dans le programme Fiabilin sont le calandrage et la thermocompression, deux techniques dont les temps de cycle sont inférieurs à 10 min.

Afin d'évaluer l'impact de la température sur les fibres de lin, trois températures de cycle sont étudiées (140, 190 et 250°C). Ces trois températures correspondent respectivement à la mise en œuvre d'un poly-(butylène-succinate) (PBS) [7-9], un poly-(lactide) (PLA) [10-12] et un poly-(amide) (PA11). Le PBS et le PLA sont pris comme références car ils sont tous deux des biopolymères thermoplastiques, le PBS étant biodégradable et le PLA étant à la fois biosourcé et biodégradable. La température choisie pour correspondre au PA11 est volontairement élevée par rapport à sa température de fusion ($\approx 190^\circ\text{C}$), mais reste proche des températures de 235°C et 240°C parfois utilisées pour le transformer en injection [13] et extrusion [14, 15].

Dans un premier temps est abordée l'influence des cycles thermiques sur les propriétés mécaniques en traction à l'échelle de la fibre unitaire. Trois comportements en traction sont identifiés et leur distribution en fonction du cycle est investiguée. Ensuite les propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte et déformation à rupture) sont analysées en fonction de la température. Puis une analyse fine est conduite pour comprendre les différents comportements relevés.

Dans une deuxième partie, des analyses thermogravimétriques constituent une première approche concernant l'évolution de la composition des fibres après les cycles thermiques et la capacité des parois à réabsorber de l'eau. Ce dernier paramètre est important pour la compréhension du comportement de la fibre en traction. Des analyses biochimiques des fibres

brutes et des fibres traitées à 250°C permettent d'obtenir des informations plus précises sur la modification des composants biochimiques des parois à haute température.

Enfin, l'effet des cycles thermiques est testé à l'échelle des parois par nanoindentation. Cette technique permet de s'affranchir des effets des défauts à l'échelle de la fibre (défauts naturellement présents et ceux créés par la température), pour analyser les propriétés mécaniques de la couche S2 des parois végétales de lin selon les conditions de températures subies.

2. Matériaux et méthodes

Les fibres de lin étudiées sont de la variété Marylin, cultivées et récoltées en 2003, et fournies par la Coopérative de Teillage de Lin de Neubourg CTLN (Normandie) sous forme d'un ruban peigné. De petites quantités de rubans sont extraites en plusieurs lots et subissent différents traitements thermiques afin de réaliser des analyses thermogravimétriques et biochimiques ainsi que des mesures par nanoindentation. De la même manière, des fibres unitaires sont extraites du ruban pour subir les cycles thermiques puis être testées en traction.

Les cycles thermiques sont basés sur les conditions de mise en œuvre de trois biopolymères thermoplastiques. Le temps des cycles de 8 min est représentatif d'un compoundage (3 min) et d'une injection (5 min) ; ces durées ont été précédemment mesurées au laboratoire [16]. Ce temps de 8 min est également cohérent avec la technique de film-stacking couplée à de la thermocompression [17-23]. Ceci permet donc de considérer nos résultats dans le cadre de cette technique, notamment dans les Chapitres 4,5 et 6.

3. Résultats et discussions

3.1. Comportements en traction des fibres unitaires

Les courbes de contrainte-déformation ont été classées selon trois types définis dans le Chapitre 2, illustrés dans la Figure III.1 (a). Ces comportements sont similaires à ceux observés dans la littérature sur les fibres de chanvre et les fibres de lin [24-27]. Les comportements de type TIII sont facilement identifiables par la présence d'une zone de non-linéarité caractéristique du réalignement microfibrillaire partiel. Cependant, la méthode de distinction entre les courbes de types TI et TII n'est que rarement explicitée dans les références. Dans nos travaux, la manière de

séparer les TI et TII s'est faite à l'aide de la mesure des pentes entre 0,1 et 0,2% de déformation et en fin de courbe. Les valeurs de déformation de 0,1 et 0,2% correspondent à la première partie linéaire des courbes de contrainte-déformation des fibres unitaires, quel que soit leur type (Figure III.1.A). Si le module en fin de courbe E_{Norme} mesuré selon la norme diminue de plus de 10% par rapport au module $E_{0,2\%}$ mesuré en début de courbe, alors la fibre de lin a un comportement TII.

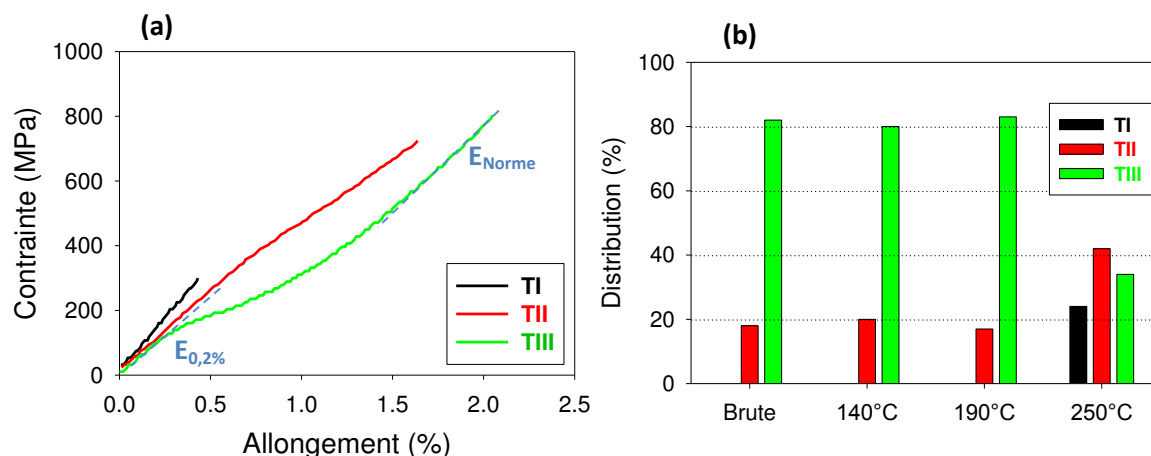


Figure III.1 - (a) courbes de contrainte-déformation typiques des différents comportements des fibres unitaires de lin ainsi que leur distribution en fonction du cycle thermique (b). Apparaissent en (a) les deux modules mesurés pour chaque essai, le module mesuré à 0,2% de déformation et le module « norme » mesuré en fin de courbe en accord avec la norme

La Figure III.1 (b) présente la distribution des comportements en fonction du cycle thermique que la fibre de lin a subi. Des résultats similaires sont observés pour les fibres brutes et les lots de fibres chauffées à 140°C et celles à 190°C, avec environ 20% de comportement TII et 80% de comportements TIII. Cela montre une stabilité de la structure de la fibre et des mécanismes opérant la réponse en traction avec une augmentation modérée de la température jusqu'à 190°C. Aucun comportement TI n'est relevé pour ces trois lots de fibres. Dans ses travaux de thèse, Lefeuvre [28] observe pour des variétés de fibres brutes (Marylin et Andréa) des taux de TI variant entre 0 et 34%. Le comportement TI, linéaire jusqu'à rupture, est globalement minoritaire pour la fibre de lin mais peut représenter une part importante des comportements dans la fibre de chanvre [24, 29]. Cela peut s'expliquer par une différence composition, le taux de cellulose dans le lin étant proche de 80% [30, 31] alors qu'il est voisin de 60% pour la fibre de chanvre [32]. De plus, le taux de lignine est plus important dans le chanvre [33, 34], pouvant alors induire une augmentation de la fragilité de la paroi [35], mais également une perte de plasticité à cause de son caractère hydrophobe [36].

Le cycle thermique à 250°C provoque un changement drastique de la distribution des comportements. On note l'apparition de comportements élastiques TI à hauteur de 22%. De plus, le nombre de TII double par rapport aux autres lots tandis que le nombre de TIII diminue fortement. Par rapport aux fibres brutes, la température de 250°C, bien supérieure aux températures habituellement recommandées pour la transformation de la fibre végétale [3, 5], implique donc une diminution de la capacité de la matrice polysaccharide à se déformer. Il en résulte une diminution de la capacité de réalignement des microfibrilles dans la fibre de lin. La structure des fibres ainsi que les interactions entre ses composants se retrouvent modifiées par l'effet des hautes températures.

Après avoir identifié les comportements en traction des fibres et observé l'effet de la température sur le phénomène de réalignement microfibrillaire, nous abordons les différences de propriétés mécaniques en traction des lots.

3.2. Évolution des propriétés en traction des lots en fonction de la température

Dans un premier temps, l'influence de la température sur les propriétés mécaniques en traction est traitée à l'échelle du lot.

Le Tableau III.1 présente les propriétés mécaniques des fibres de lin ainsi que les diamètres moyens mesurés par microscopie optique. La Figure III.2 représente sous forme graphique ces propriétés mécaniques en fonction des cycles thermiques. Notons que le module E_{Norme} est mesuré à la fin de chaque courbe en accord avec la norme NFT 25-501-2. Les propriétés mesurées possèdent une large dispersion caractéristique des fibres végétales même au sein d'un seul lot, à cause notamment des variations de diamètre le long de la fibre mais également de son emplacement de prélèvement dans la hauteur de la tige [37-39].

Fibres	Diamètre (μm)	E_{Norme} (GPa)	σ_{max} (MPa)	A_{max} (%)
Lin brut	$16,0 \pm 2,7$	$45,2 \pm 12,9$	789 ± 276	$2,4 \pm 1,1$
Lin (140°C)	$15,4 \pm 3,3$	$51,0 \pm 16,3$	821 ± 326	$2,0 \pm 0,5$
Lin (190°C)	$15,6 \pm 2,9$	$49,9 \pm 13,4$	754 ± 296	$2,0 \pm 0,6$
Lin (250°C)	$15,6 \pm 2,6$	$30,9 \pm 17,1$	252 ± 178	$0,9 \pm 0,4$

Tableau III.1 - Influence du cycle thermique sur les propriétés des fibres de lin

Par rapport à d'autres variétés de fibres, parfois cultivées sur plusieurs années aux conditions exogènes variables, la variété Marilyn cultivée en 2003 et étudiée dans ce chapitre présente des propriétés relativement faibles. Baley et Bourmaud [40] ont analysé les propriétés mécaniques de 50 lots de lin différents, testés à l'IRDL dans des conditions identiques à celles de cette étude. En comparaison, nos fibres Marilyn à l'état brute possèdent une bonne déformation à rupture mais un module d'Young inférieur à la moyenne de 53 GPa et une contrainte à rupture également inférieure à la moyenne de 960 MPa. Les propriétés mécaniques des fibres précédemment traitées à 140°C et 190°C varient peu par rapport à la fibre brute non traitée, de la même manière que pour la distribution des comportements. Il apparaît donc que jusqu'à 190°C, un cycle thermique de 8 min ne modifie pas les comportements des fibres de lin ni les propriétés mécaniques du lot dans son ensemble.

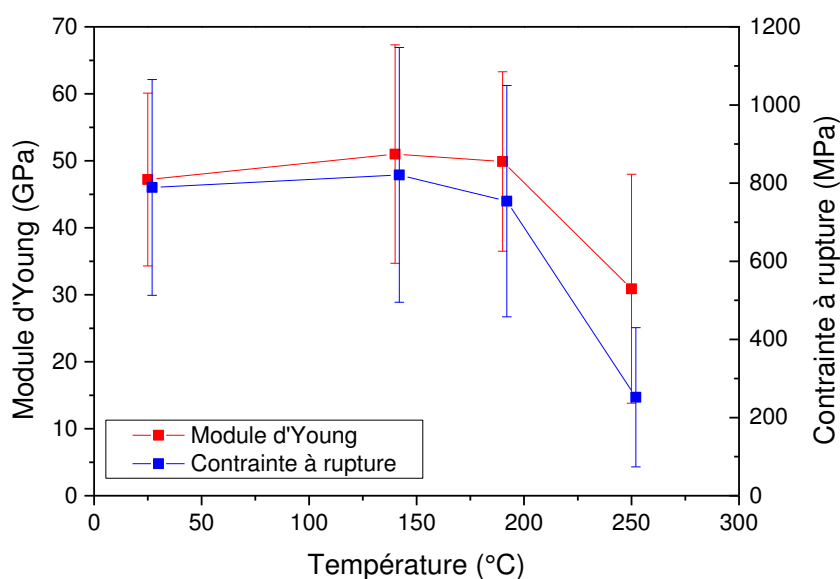


Figure III.2 - Contraintes à rupture et module d'Young de la norme pour les différentes températures de cycle (valeurs à 23°C pour les fibres brutes)

Le cycle de 250°C, tout comme il modifie les comportements en traction, induit une baisse importante des propriétés mécaniques. Les diamètres des fibres mesurés au microscope après ce cycle thermique sont identiques entre les lots et laissent donc supposer que la géométrie de la fibre ne varie pas. Il faut garder à l'esprit que la mesure des diamètres se fait à température ambiante, au moins 24h après que les fibres aient subi un cycle thermique. Les fibres sont donc à l'équilibre hygrothermique et aucune modification de la section n'est décelée.

La perte significative des propriétés mécaniques par traitement à haute température a été étudiée par quelques auteurs, dans différents paramètres de cycles thermiques (Chapitre 1 section 3.1.2). Pour des conditions de cycles proches (15 min à 180°C), Van de Velde et al. [41] ont montré la stabilité des propriétés mécaniques des fibres techniques de lin. En augmentant le temps du cycle à 30 min et à 60 min, ils observent une baisse significative des propriétés. La température limite de 190°C semble donc justifiée pour l'usage de fibres de lin dans le cadre d'une mise en œuvre courte (temps inférieur à 10 min).

La Figure III.3 présente les faciès de rupture d'une fibre brute et d'une fibre chauffée à 250°C. Un minimum de 20 faciès pour chaque lot a été analysé au MEB et aucune différence n'a été observée entre les 4 lots de fibres. Les faciès sont similaires à ceux observables dans la littérature avec une rupture visible des différentes parois de la fibre [5, 42]. Les mêmes analyses MEB n'ont pas révélé l'apparition de défauts de surface avec les cycles de température (Figure III.4).

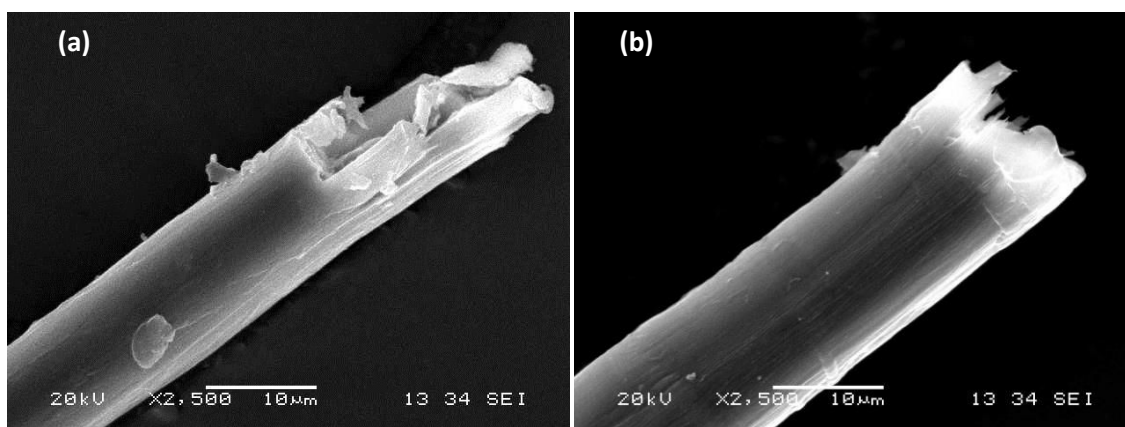


Figure III.3 - Images MEB des faciès de rupture après traction d'une fibre brute (a) et d'une fibre chauffée à 250°C

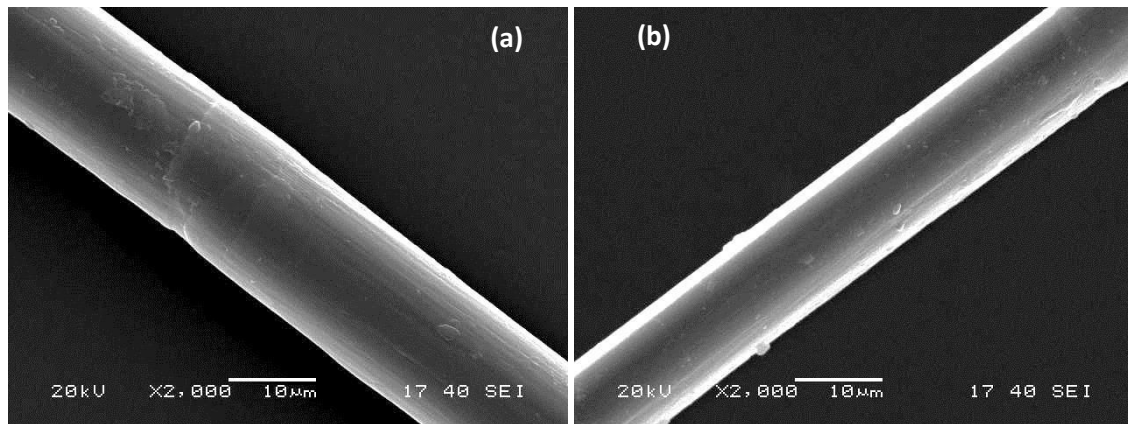


Figure III.4 - Images MEB de la surface d'une fibre brute (a) et d'une fibre chauffée à 250° (b)

3.3. Analyse statistique des propriétés à rupture des fibres unitaires

L'approche statistique Weibull est utile pour obtenir des informations supplémentaires par rapport aux seules moyennes de contrainte à rupture de chaque lot (Tableau III.1) dont la variabilité est importante. Elle permet de représenter la probabilité de rupture d'une fibre en fonction de la contrainte qui lui est appliquée et du cycle thermique qu'elle a subi au préalable.

Tout d'abord, il faut calculer la répartition des contraintes à rupture des n fibres testées. Pour cela on classe les contraintes à rupture par ordre croissant en leur donnant un rang i . Ensuite, pour chacune de ces valeurs on calcule une probabilité de rupture à l'aide de l'indice ou estimateur P suivant, adapté aux séries de plus de 50 valeurs [43] :

$$P(\sigma)_i = \frac{i}{n + 1}$$

Les répartitions des probabilités de rupture en fonction de la contrainte pour chacun des lots de fibres sont présentées dans la Figure III.5 suivante.

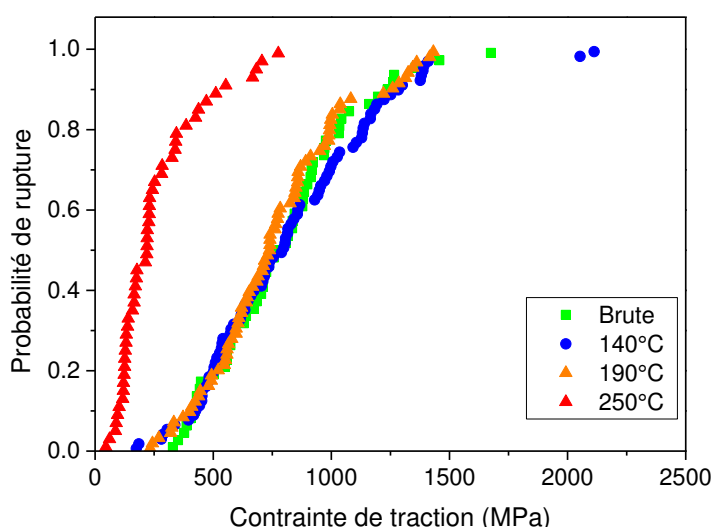


Figure III.5 - Probabilité de rupture en fonction de la contrainte de traction pour les différents types de fibres, brutes et chauffées

Cette figure permet de représenter visuellement la dispersion des propriétés à rupture des fibres de lin, comme c'est le cas d'une manière générale pour les fibres végétales et cela pour diverses raisons liées à l'espèce, la croissance ou encore l'extraction (Chapitre 1 section 3.2). Il apparaît ici clairement que les fibres chauffées à 250°C ont une probabilité de rupture plus importante que les trois autres types de fibres au fur et à mesure que la contrainte appliquée augmente. Cette observation est bien corrélée avec la contrainte à rupture moyenne plus faible mesurée dans la section précédente. De même que les fibres brutes et celles chauffées à 140°C et 190°C ont des contraintes à rupture proches, leurs courbes de probabilité se superposent.

À partir de ces probabilités calculées, nous pouvons appliquer la théorie de Weibull aux propriétés des fibres de lin. Elle est utilisée dans le cas de matériaux fragiles, notamment les fibres de verre, et est basée sur la théorie du « maillon le plus faible » [44, 45]. Cette approche suppose qu'un seul type de défaut amène à la rupture de la fibre [46]. La distribution de Weibull pour la contrainte à rupture est donnée par l'équation suivante [47]:

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right)$$

où $P(\sigma)$ est la probabilité de rupture à la contrainte σ , σ_0 est le paramètre d'échelle indiquant la sévérité des défauts, m est le module de Weibull (ou paramètre de forme) représentatif de l'homogénéité de distribution des contraintes. Ces paramètres σ_0 et m sont déterminés graphiquement par la méthode de régression linéaire (LR) [48], à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln(-\ln(1 - P)) = m \cdot \ln(\sigma) - m \cdot \ln(\sigma_0)$$

avec en abscisse $\ln(\sigma)$ et en ordonnée $\ln(-\ln(1 - P))$. L'équation de la régression linéaire ainsi obtenue, le module de Weibull m en est le coefficient directeur tandis que le paramètre d'échelle σ_0 en est l'ordonnée à l'origine. La Figure III.6 présente les distributions de Weibull selon la contrainte à rupture et le Tableau III.2 regroupe les valeurs de modules et de facteurs de forme.

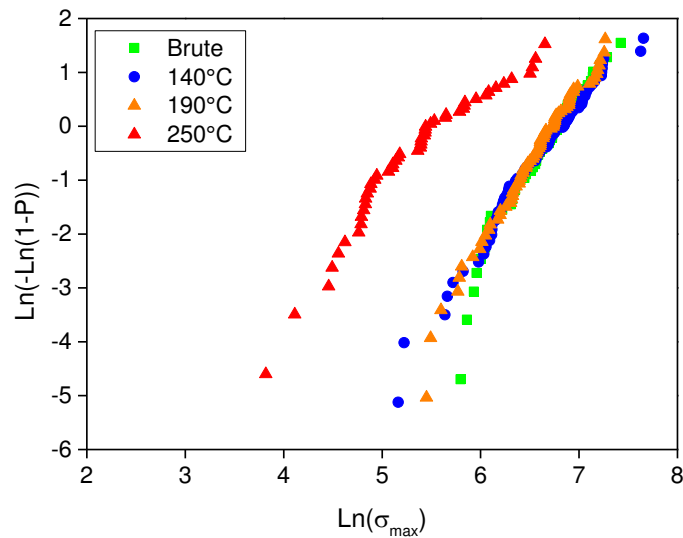


Figure III.6 – Courbes de Weibull en fonction de la contrainte pour les différents lots de fibres

Fibres	Module de Weibull : m	Paramètre d'échelle : σ_0	R^2	Valeur p
Lin brut	3,13	874	0,95	> 0,25
Lin (140°C)	2,60	920	0,97	> 0,25
Lin (190°C)	3,00	848	0,98	> 0,25
Lin (250°C)	1,87	285	0,92	< 0,01

Tableau III.2 - Paramètres de Weibull des fibres de lin en fonction de la contrainte ainsi que les coefficients de détermination R^2 des régressions linéaires et les valeurs p du test Anderson-Darling

Les résultats du Tableau III.2 montrent des valeurs de module de Weibull et de paramètres d'échelles du même ordre que les valeurs de la littérature concernant les fibres de lin [48-51]. Le module de Weibull m des fibres chauffées à 250°C reste cependant inférieur aux trois autres lots de fibres ainsi qu'aux valeurs de fibres non traitées de la littérature. Ce module plus faible est caractéristique d'une population de défauts plus grande. De plus, le décalage des points à 250°C s'explique par des contraintes à ruptures plus faibles que les autres, à l'origine du faible

paramètre d'échelle σ_0 . La température de 250°C a non seulement fragilisé les fibres mais elle a également augmenté la dispersion des défauts pilotant la rupture.

Une distribution de Weibull implique une variation linéaire de $\ln(-\ln(1 - P))$ en fonction de $\ln(\sigma)$. Le module de Weibull m (ou pente) est alors une valeur unique, supposant qu'une seule famille de défauts contrôle la rupture des fibres. Cependant, pour les fibres chauffées à 250°C, on observe des segments aux pentes différentes, notamment entre la première moitié et la seconde moitié de la courbe (Figure III.6). Une première approche pour estimer la justesse de l'utilisation de Weibull pour une série de données est le calcul du coefficient de détermination R^2 . Il permet de juger de la qualité de la régression linéaire utilisée pour déterminer le module m . On remarque dans le Tableau III.2 que la valeur de R^2 est inférieure à 0,95, ce qui pour un intervalle de confiance de 95% signifie que la régression linéaire est discutable pour les fibres chauffées à 250°C. Cependant, cette analyse des coefficients R^2 est délicate puisque les valeurs restent proches entre les courbes, et estimer la linéarité par ces coefficients est jugée imprécise [48].

Une autre manière de vérifier si les données suivent une distribution de Weibull est d'utiliser la statistique d'Anderson-Darling en calculant la valeur p (Tableau III.2) (Evans, Johnson, and Green 1989). Plus la distribution de Weibull est ajustée aux données, plus la valeur de p est élevée. Elle doit être supérieure à 0,05 (pour un intervalle de confiance de 95%) pour considérer que les données sont modélisables par Weibull [52]. Les fibres brutes, chauffées à 140°C et celles à 190°C ont des valeurs supérieures à 0,2; ce qui conforte l'hypothèse que ces fibres voient leur rupture pilotée par une seule population de défauts. Les fibres chauffées à 250°C ont au contraire une valeur p bien inférieure à 0,05. Pour ce lot, une stricte modélisation de Weibull à un paramètre ne s'applique donc pas, les différentes pentes observables sur la courbe (Figure III.6) sont alors synonymes d'une distribution multimodale. Cela signifie que la probabilité de rupture est contrôlée par plusieurs catégories de défauts, sans qu'il soit possible de définir leur origine physique dans les parois de la fibre.

Nous pouvons donc affirmer qu'un cycle à 250°C induit d'importants changements dans la paroi de la fibre de lin, responsables d'une distribution hétérogène des contraintes de traction à rupture ainsi que d'une « fragilisation » des défauts existants à l'état brut. De plus, une ou plusieurs familles de défauts apparaissent, signes d'une altération sévère de la structure de la fibre. Une autre hypothèse est l'altération des interfaces entre les couches de la fibre qui ont des structures et des compositions différentes.

3.4. Évolution des propriétés en fonction des comportements et des cycles thermiques

La Figure III.7 compare le module des courbes de traction au début (à 0,2% de déformation $E_{0,2\%}$) (a) et à la fin (E_{Norme}) (b), la contrainte (c) et la déformation à rupture (d) des fibres TI, TII et TIII pour chaque lot de fibres. Nous pouvons ainsi relier les propriétés mécaniques en traction mesurées en section 3.2 aux différents comportements observés précédemment (section 3.1).

3.4.1. Comparaison des comportements TII et TIII pour les fibres non dégradées

En se focalisant dans un premier temps sur les trois premiers lots de fibres (brute, 140°C et 190°C) aux comportements et propriétés mécaniques moyennes identiques, nous allons comparer les propriétés mécaniques des fibres TII et TIII (Figure III.7).

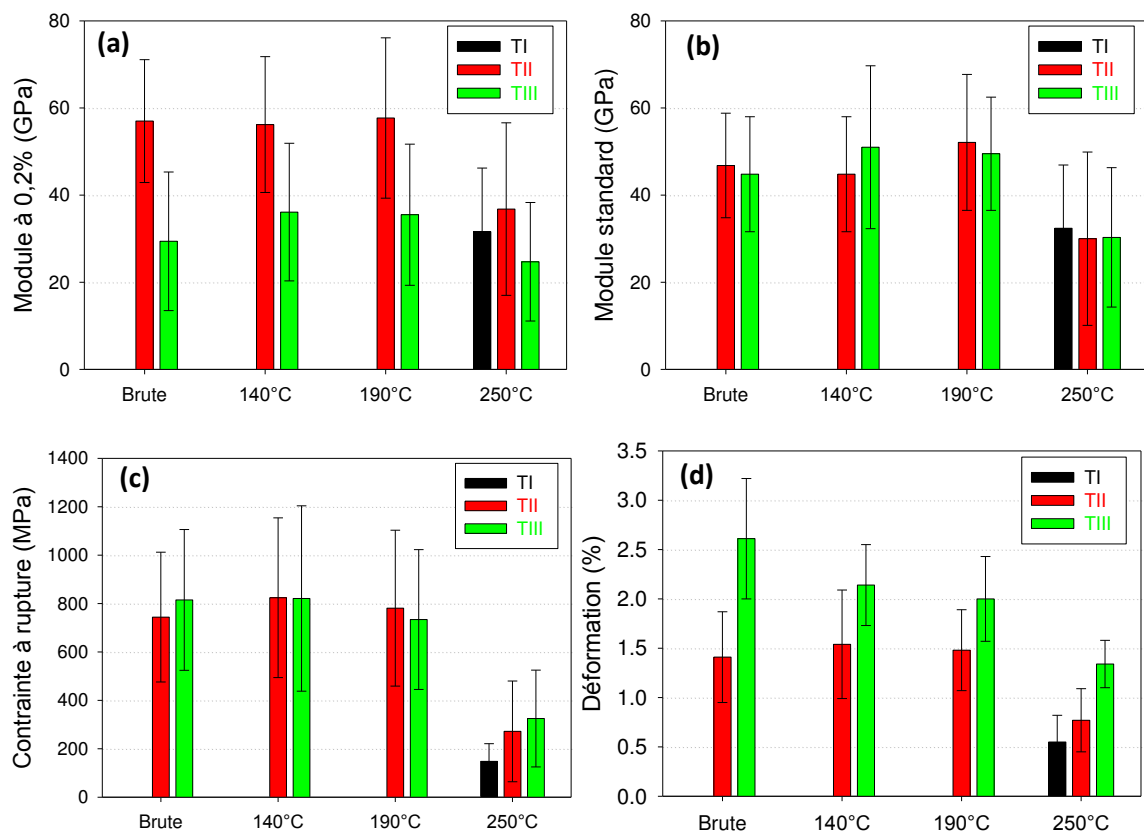


Figure III.7 - Évolution des module d'Young en début de courbe (0,2% de déformation, $E_{0,2\%}$) (a) et en fin de courbe (E_{Norme}) (b), de la contrainte (c) et de la déformation à rupture (d) des fibres TI, TII et TIII, en fonction de la température de traitement

Les fibres TII ont un module à 0,2% de déformation (Figure III.7.a) plus élevé que le module mesuré en fin de courbe (Figure III.7.b). Au contraire, les fibres TIII ont un module de fin plus élevé qu'en début. On remarque que les modules mesurés en fin de courbe sont identiques entre les fibres de comportement TII et TIII. Selon le postulat que les microfibrilles de cellulose partiellement réalignées sont à l'origine de la valeur du module en fin d'essai de traction, en particulier pour les fibres TIII, alors nous supposons que le même mécanisme apparaît dans les fibres TII.

Néanmoins, des différences apparaissent entre ces deux comportements, en particulier lorsque l'on s'intéresse aux petites déformations. Une première distinction est faite entre les courbes TII et TIII en mesurant le module d'Young au début de courbe (Figure III.7.a), ce module étant presque deux fois plus élevé pour les TII. S'il doit y avoir un réalignement, alors il ne se manifeste pas selon les mêmes mécanismes que les TIII. Comme le souligne Lefeuvre et al. [27], les polysaccharides structurants, liés aux microfibrilles de cellulose, influent sur la première section des courbes contrainte-déformation tandis que la matrice polysaccharide est liée à la seconde section. Les fibres TII sont donc différentes des TIII dans leur structure ou entre les interactions entre composants, bien qu'il soit difficile de le vérifier sur des fibres unitaires après traction.

3.4.2. Effets du cycle thermique à 250°C sur les propriétés selon le comportement

Comme constaté en section 3.2, un cycle thermique à 250°C réduit la valeur du module en fin de courbe des fibres. Le module au début de courbe est lui aussi réduit par la haute température (Figure III.7 a). À propos des fibres TIII chauffées à 250°C, on remarque que le module en début de courbe n'est que peu diminué par rapport au même module sur les fibres brutes. Par contre, le module en fin de courbe des fibres TIII chauffées à 250°C est plus fortement réduit (Figure III.7 b). La Figure III.8 présente les rapports des modules $E_{0,2\%}/E_{\text{Norme}}$ des fibres TIII en fonction du cycle thermique. En toute logique, les rapports pour les trois premiers lots sont du même ordre mais celui des fibres chauffées à 250°C est légèrement plus élevé. On en déduit que pour ces fibres TIII, même si elles présentent le mécanisme de glissement (« stick-slip ») des microfibrilles dans la paroi S2, celui-ci est affecté par le cycle de température. Ce phénomène, qui permet l'augmentation progressive du module en fin de courbe sur les fibres TIII, est diminué par dégradation thermique.

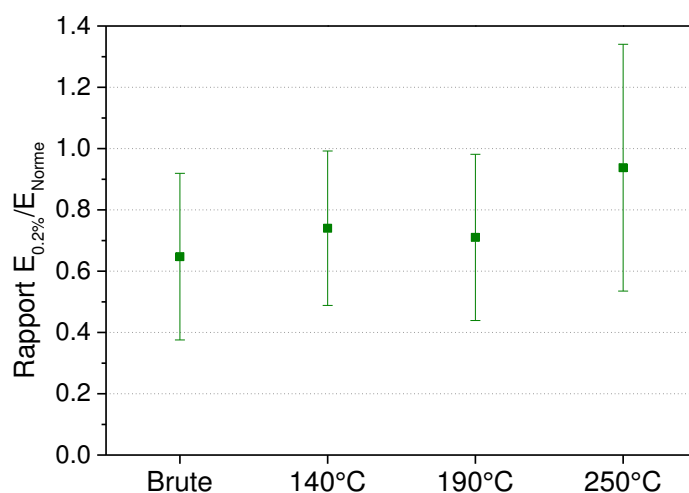


Figure III.8 - Rapports des modules $E_{0,2\%}/E_{Norme}$ pour les fibres TIII en fonction du cycle thermique

L'étude des propriétés des fibres TI confirme la dégradation provoquée par le cycle à haute température (Figure III.7). Leurs propriétés à rupture (contrainte et déformation) sont plus faibles que les TII et TIII, elles sont donc des fibres très fragilisées par la température. Le fait que leurs modules en fin et début de courbe soient identiques s'explique par leur faible déformation à rupture, les pentes étant mesurées à des intervalles de déformation très proches. L'analyse du réalignement microfibrillaire dans la section suivante va permettre d'établir si la rupture des fibres TI se fait dans la première partie linéaire d'une courbe typique TIII, c'est-à-dire avant qu'un réalignement puisse s'opérer.

3.5. Analyse du réalignement microfibrillaire des fibres TIII

Afin de compléter les précédentes observations, les courbes de contrainte-déformation de toutes les fibres au comportement TIII sont analysées avec une attention particulière portée à la perte de linéarité liée au réalignement microfibrillaire. Pour cela, le module tangent est calculé en fonction de la déformation (Figure III.9).

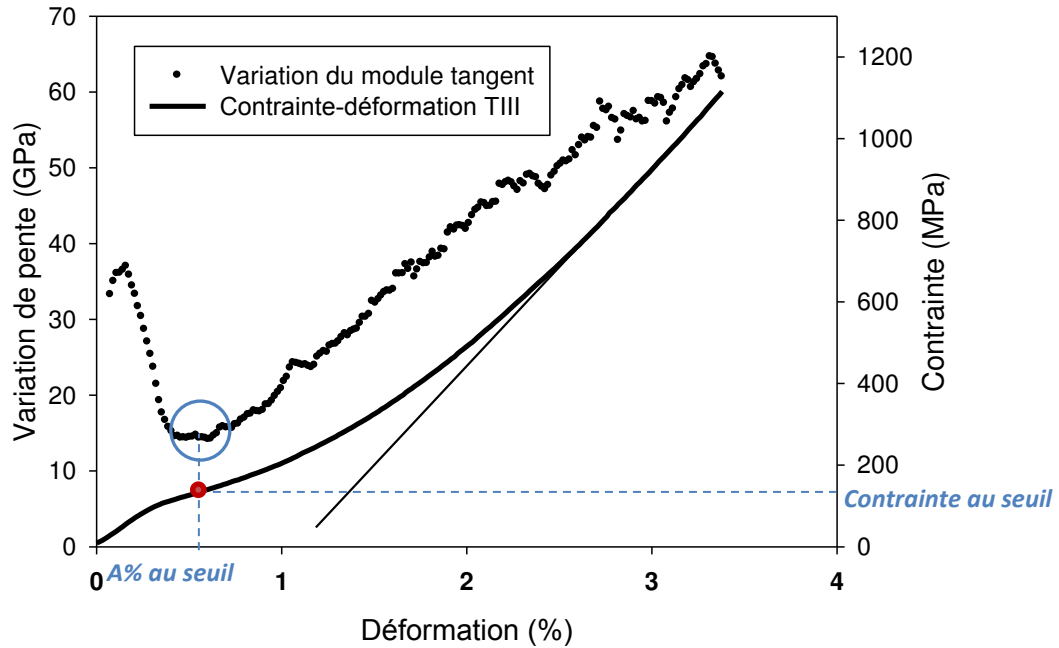


Figure III.9 - Courbe contrainte-déformation d'une fibre de lin TIII et la variation de la pente dérivée de la courbe contrainte-déformation

En première partie de la courbe, on observe que le module tangent diminue jusqu'à une valeur minimale. À cette valeur minimale on associe une contrainte et une déformation seuil. On suppose qu'en ce point précis les contraintes axiales induisent des contraintes de cisaillement qui initient le réalignement microfibrillaire, c'est-à-dire le glissement des microfibrilles dans la matrice polysaccharide [6].

En considérant que la paroi S2 de la fibre est responsable du comportement et des propriétés mécaniques en traction de la fibre unitaire, nous supposons qu'elle est constituée d'une séquence symétrique de plis orientés à $\pm 10^\circ$ par rapport à l'axe de la fibre. Ainsi il est possible d'estimer la contrainte de cisaillement dans la fibre à la limite élastique avec l'équation suivante [53] :

$$\tau_{LT} = \frac{F \cdot \sin 2\theta}{2 \cdot S}$$

avec F la force appliquée, S la section de la fibre et θ l'angle microfibrillaire (estimé à 10° pour le lin [54, 55]). La distribution des contraintes de cisaillement entre les différentes couches des parois n'est pas prise en compte ici. La Figure III.10 présente les propriétés des fibres TIII au seuil en fonction du cycle thermique.

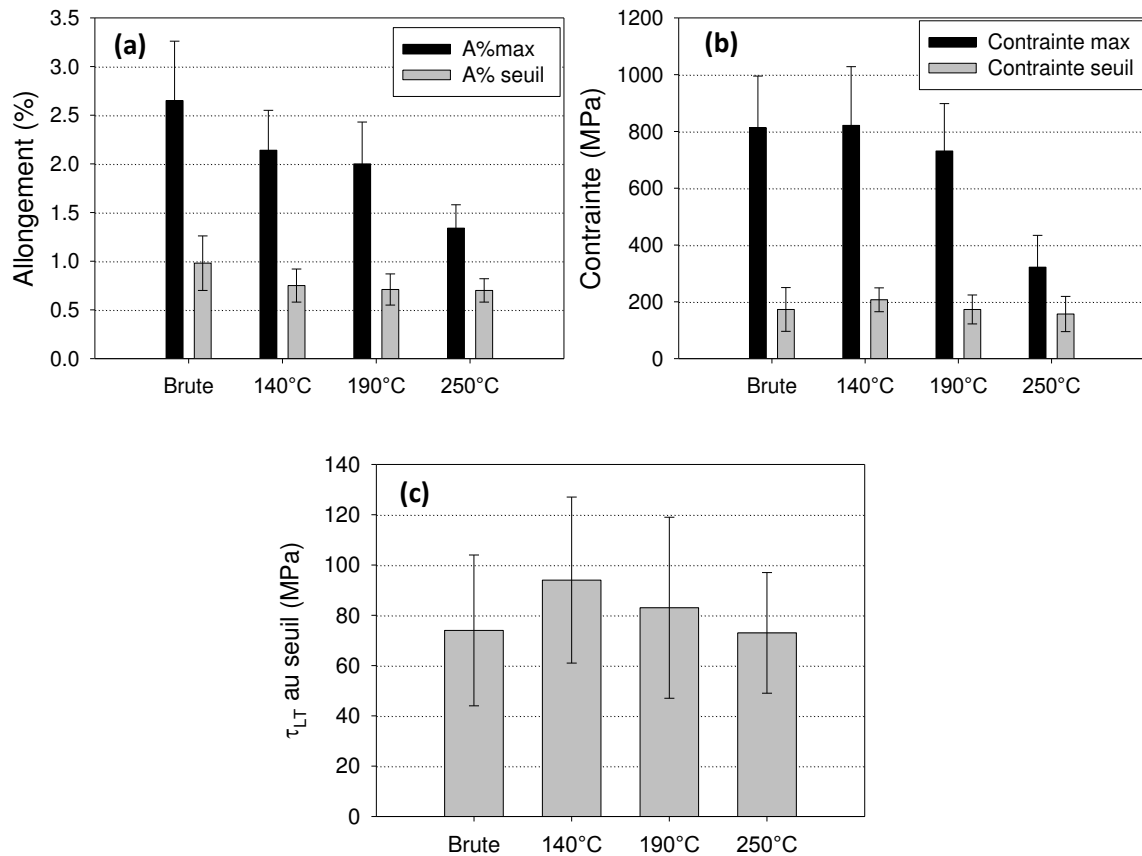


Figure III.10 - Propriétés des fibres TIII à rupture et au seuil: (a) allongements, (b) contraintes, (c) contraintes de cisaillement au seuil

La valeur de contrainte de cisaillement (Figure III.10 c), c'est-à-dire la force des liaisons de la matrice polysaccharide, est stable entre les cycles thermiques. La même observation est faite sur les valeurs de contraintes en traction au seuil (Figure III.10.b) ainsi que pour les déformations au seuil (Figure III.10.a). Ces résultats montrent que la matrice polysaccharide conserve à l'identique sa capacité à rompre ses liaisons pour initier le mouvement des microfibrilles au sein des fibres TIII, sans effet des cycles thermiques. Notons également que l'interphase d'hémicelluloses, bien que non prise en compte dans notre hypothèse de départ, est supposée garder ses propriétés elle aussi.

Cependant, les rapports contrainte à rupture/contrainte au seuil (Figure III.10.b) et déformation à rupture/déformation au seuil (Figure III.10.a) des TIII diminuent fortement à 250°C. Donc, même si le seuil du réalignement microfibrillaire n'est pas modifié par dégradation thermique, le mécanisme de dissipation d'énergie par glissement des microfibrilles dans la matrice polysaccharide est grandement altéré par la suite.

Rappelons également que les fibres non traitées ont pour 80% d'entre elles un comportement TIII (section 3.1) tandis que seulement 35% des fibres chauffées à 250°C ont ce comportement. Si pour ces dernières le mécanisme de réalignement est resté présent par définition, une majeure partie des TIII originelles ont vu leur comportement modifié par la température. Lorsque l'on compare la déformation au seuil des fibres TIII chauffées à 250°C, on remarque que sa valeur de 0,7% est égale à la déformation à rupture des fibres au comportement TI elles aussi chauffées à 250°C (section 3.4.1). Les TI sont donc des fibres au comportement TIII à l'état brut dont la température a dégradé la capacité de la matrice polysaccharide à amorcer le réalignement microfibrillaire au point d'amener une rupture prématurée.

Les analyses thermogravimétriques vont nous permettre d'apporter des éléments quant à la perte de propriétés de la matrice dans les parois. La matrice polysaccharide forme à l'état stable un hydrogel qui a ses propriétés régies par l'eau, la capacité de reprise en eau de cette matrice après cycle thermique est donc étudiée.

3.6. Propriétés thermiques des fibres relevées par analyses thermogravimétriques (ATG)

La dégradation thermique des fibres après un cycle thermique est suivie par ATG. Premièrement, les lots subissent les cycles thermiques puis sont placés dans des conditions contrôlées en humidité et en température (RH = 50% et T°C=23°C) pendant 24h afin de leur laisser atteindre leur équilibre hygrothermique. Les résultats sont comparés à ceux des fibres brutes prises comme référence.

La Figure III.9 compare l'évolution de la masse pour chacun des lots dans l'air ambiant en fonction de la température. À cause des faibles différences entre les lots, seule la dérivée de la fibre brute est représentée ici. La dérivée comprend trois pics caractéristiques des fibres de lin. Le premier pic à 60°C correspond à la perte en eau. Le second à plus de 300°C est lié à la dégradation des composés celluloseux, c'est-à-dire la cellulose et les hémicelluloses, tandis que le troisième concerne les composés non celluloseux à 400°C (pectines) [41, 56, 57]. Des dégradations partielles de polysaccharides peuvent aussi survenir entre 200°C et 400°C [41]. Le Tableau III.3 synthétise les résultats des ATG avec les pertes de masse de chaque pic.

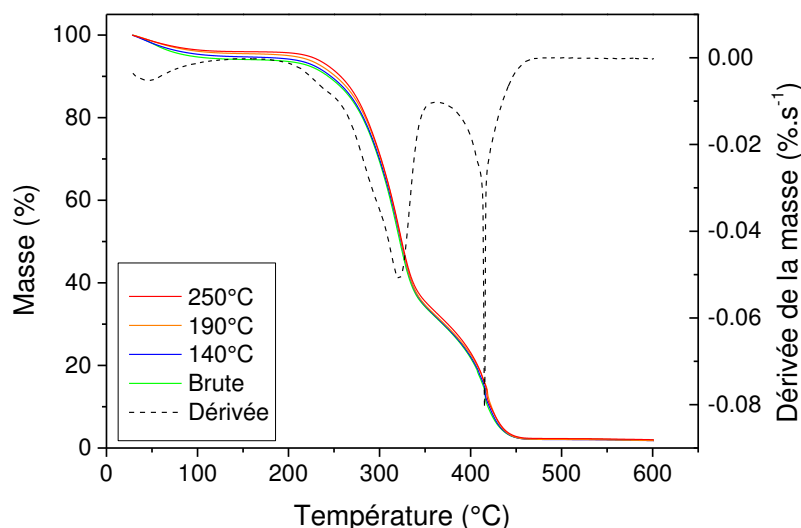


Figure III.11 - Courbes d'ATG des différentes fibres de lin sous air. La dérivée de la masse est présentée uniquement pour les fibres brutes non traitées thermiquement

Type de fibres	Premier pic			Second pic		Troisième pic		
	Δm (%)	Temp. (°C)	$\Delta m / \Delta m_{\text{Brute}}$	$\Delta m_{\text{Pic 2}}$ (%)	Temp. (°C)	$\Delta m_{\text{Pic 3}}$ (%)	Temp. (°C)	$\Delta m_{\text{Pic 2}} / \Delta m_{\text{Pic 3}}$
Brute	5.7	47.0	1	62.3	321.5	29.6	410.9	2.11
140°C	4.9	40.6	0.86	63.3	321.9	29.6	408.7	2.14
190°C	4.5	45.1	0.79	63.5	322.2	30.0	412.7	2.12
250°C	3.9	31.1	0.68	63.3	318.1	30.7	410.8	2.06

Tableau III.3 – Résultats des analyses thermogravimétriques des fibres de lin.

Il n'apparaît graphiquement aucune différence entre les fibres concernant les pertes de masse liées aux pics 2 et 3. Les rapports entre les deux pertes de masse ($\Delta m_{\text{Pic 2}} / \Delta m_{\text{Pic 3}}$) sont proches quel que soit le cycle thermique. Ce résultat laisse supposer une stabilité de la composition des fibres à travers les cycles thermiques.

Néanmoins, un focus sur la variation de masse correspondant à la perte de l'eau (Figure III.12) montre des différences nettes entre les lots de fibres. Le taux d'humidité dans les fibres brutes, donné dans le Tableau III.3, est du même ordre que les valeurs de la littérature [41, 58, 59]. La quantité d'eau réabsorbée, après cycle thermique et stabilisation, décroît au fur et à mesure que la température du traitement thermique subi augmente. Cela peut être dû à une progressive et

irréversible modification des composés de la fibre responsables des interactions avec les molécules d'eau, comme les pectines [4] et les hémicelluloses [60].

Le traitement Duralin a le même effet sur les fibres de lin bien que son cycle soit beaucoup plus long [61]. Ce procédé consiste en une première étape de chauffage à 160°C de paille de lin pendant 360 min en présence de vapeur d'eau. Ensuite la paille est séchée puis traitée à environ 150°C pendant 2 heures avant extraction des fibres [58]. Stamboulis et al. [62] ont mesuré la capacité de réabsorption d'eau ainsi que les propriétés mécaniques de ces fibres. Il en résulte une diminution de la capacité de reprise en eau pour les fibres traitées Duralin. Ce procédé Duralin initie une dépolymérisation partielle de la matrice polysaccharidique en éléments de plus faibles masses moléculaires qui forment une « résine » moins sensible à l'eau, ce qui est un avantage pour l'usage de biocomposites [58]. Cependant, la contrainte à rupture des fibres unitaires traitées Duralin n'est pas affectée en comparaison des fibres brutes [61], comme c'est le cas pour les lots Marylin traités jusqu'à 190°C.

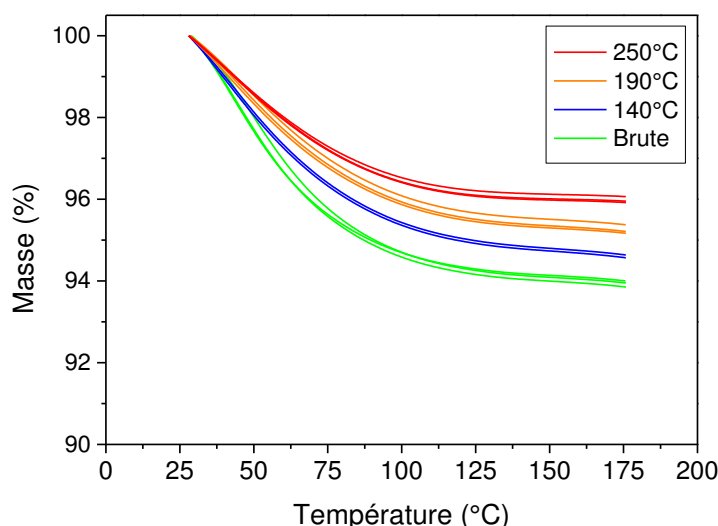


Figure III.12 - Un focus sur la première perte de masse par ATG, correspondant à la perte en eau des différents échantillons de lin

Diniz et Castro [63] décrivent le phénomène d'hornification pour des fibres cellulosiques autres que la fibre de lin, notamment le bois. Quand ces fibres sont séchées en dessous d'un certain taux d'humidité, leurs propriétés changent de manière irréversible et elles ne peuvent retrouver leur taux d'humidité initial. Les auteurs ont également noté que plus la température du traitement est élevée, plus l'hornification est importante. Dans les parois de la fibre de bois, lorsque l'eau (formant des liaisons hydrogènes parmi les composants) est extraite par cycle thermique, les liaisons hydrogènes se reforment au sein même de matrice et en particulier les

hémicelluloses. Il en résulte une perte de déformation plastique de la fibre qui devient moins ductile [64-66].

De fait, appliquer des cycles thermiques à des fibres de lin tend à réduire leur capacité à réabsorber l'eau. Ceci peut s'expliquer par une modification progressive et irréversible de la matrice polysaccharide, en particulier pour des températures à partir de 140°C comme le montrent nos résultats. La quantité d'eau liée est réduite mais aussi le volume libre de la fibre tout comme l'effet capillaire associé. À noter également que les températures de transition vitreuse des hémicelluloses (entre -1 et 5°C [67]) et des pectines (entre -25 et 37°C [68, 69]) sont bien inférieures aux températures des traitements thermiques appliqués, tandis que la Tg de la cellulose est difficilement observable du fait de sa forte cristallinité [70, 71]. Il a été montré que l'eau, en jouant le rôle de plastifiant, diminue les températures de transition vitreuse Tg des pectines [69] et des polysaccharides amorphes d'une manière générale [72]. La baisse de la reprise en humidité à l'ambient montre donc une modification des polysaccharides exposés à une température supérieure à leur Tg, leur capacité à former un hydrogel s'en retrouve amoindri et provoque donc une perte de plasticité de la matrice polysaccharide.

Cependant, la diminution de la réabsorption d'eau avec l'augmentation de la température du cycle n'a pas d'influence notable sur les propriétés mécaniques des fibres unitaires, ni sur les propriétés au seuil du réalignement microfibrillaire jusqu'à une température de cycle de 190°C (sections 3.2 et 3.5). Cette diminution de reprise en eau ne peut donc expliquer à elle seule la perte importante des propriétés mécaniques des fibres chauffées à 250°C. Les analyses thermogravimétriques n'ont cependant pas relevé de pertes de composés durant le cycle à 250°C. Une analyse biochimique est donc réalisée pour déterminer par une autre approche les modifications des fibres par la température.

3.7. Analyse de la biochimie des fibres brutes et des fibres chauffées à 250°C

Des analyses de la composition biochimique sont menées sur les fibres traitées à 250°C qui présentent des propriétés mécaniques différentes des autres fibres. En parallèle, la biochimie des fibres brutes est réalisée pour observer les différences de composition induites par le cycle thermique à très haute température.

Nous rappelons succinctement les différentes étapes de l'analyse biochimiques, plus largement décrites dans le Chapitre 2. La première étape consiste à nettoyer à l'eau la surface des faisceaux des résidus corticaux et pectines peu liées, puis en une extraction à l'EDTA des pectines formant la lamelle mitoyenne présente entre les fibres (Figure III.13). L'extraction à l'eau bouillante

solubilise les résidus corticaux tandis que l'EDTA défait les pectates de sodium (structures « boîtes-à-œufs ») liant les pectines entre elles. Les fibres se retrouvent alors partiellement individualisées.

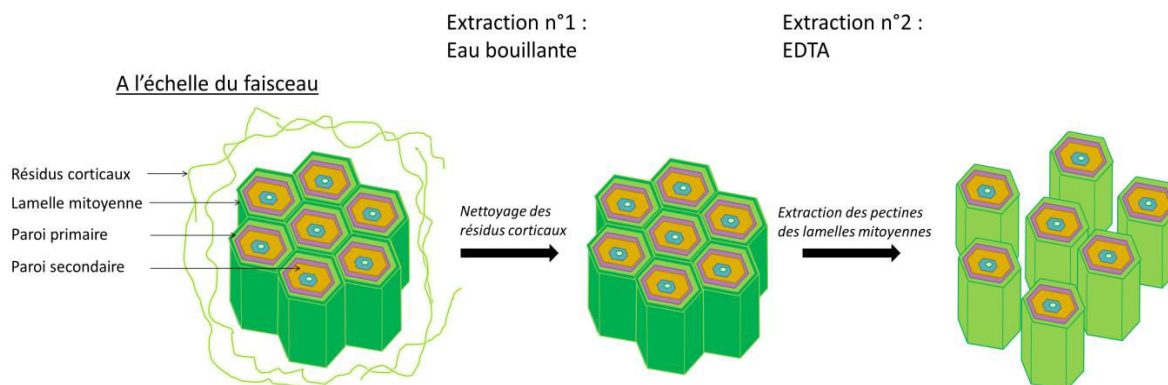


Figure III.13 – Effets des extractions à l'eau bouillante et à l'EDTA sur un faisceau de fibre de lin [28]

Les pertes relatives de masse suite à ces deux premières extractions sont présentées dans le Tableau III.4. On relève qu'il y a peu de différences entre les deux lots de lin en ce qui concerne ces extractions de surface. La perte de masse à l'eau bouillante est du même ordre entre les lots compte tenu des écart-types, de même que pour l'EDTA. Cela indique un maintien des éléments de surface, en particulier les pectines de la lamelle mitoyenne, avec l'augmentation de la température. Les pertes de masse totales sont basses ($\approx 5\%$) et d'autres travaux ayant le même procédé d'extraction présentent des pertes de masses plus élevées sur d'autres variétés de lin [28].

Fibres	ΔE_b (%)	$\Delta EDTA$ (%)	$\Delta Total$ (%)
Fibre brute	$2,4 \pm 0,8$	$2,7 \pm 0,3$	$5,1 \pm 1,1$
Lin (250°C)	$3,2 \pm 1,0$	$2,1 \pm 0,3$	$5,3 \pm 1,3$

Tableau III.4 – Pertes de masse en pourcentage après l'extraction à l'eau bouillante (ΔE_b) et l'extraction à l'EDTA ($\Delta EDTA$)

La deuxième partie des extractions concerne des composants des parois de la fibre de lin, c'est-à-dire les polysaccharides « matriciels » ainsi que les polysaccharides « structurants » (Figure III.14). L'extraction acide à l'HCl permet d'extraire les polysaccharides acides composés principalement des pectines matricielles tandis que l'extraction basique au NaOH extrait une grande part des hémicelluloses et une fraction de pectines. Ces deux derniers éléments sont dits

« structurants » car ils sont directement liés aux microfibrilles et permettent de maintenir une cohésion interfibrillaire [55].

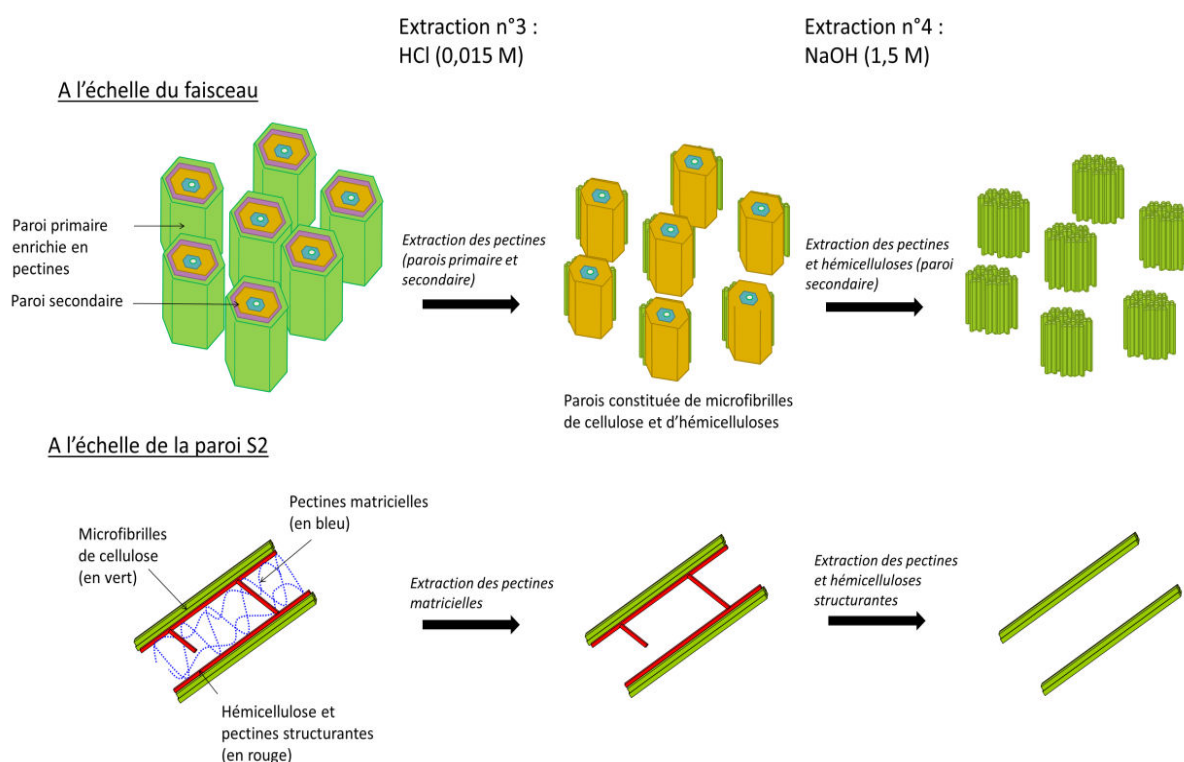


Figure III.14 – Effets des extractions au HCl et au NaOH à l'échelle du faisceau de fibres et de la paroi S2 d'une fibre unitaire [28]

Le Tableau III.5 présente les pertes de masse liées aux extractions acides (ΔEH) et basiques (ΔEOH). La valeur RC correspond au pourcentage de résidus cellulosiques comprenant essentiellement la cellulose ainsi que des composés comme des cires ou de la lignine. La masse de ce résidu cellulosique est proportionnel à la quantité de cellulose contenue dans les fibres [28]. On relève que les taux de résidus cellulosiques sont proches, un constat en faveur d'un maintien de la structure des éléments microfibrillaires au cours des traitements thermiques. Des différences apparaissent cependant entre les taux des extractions acides et basiques. L'extraction acide (ΔEH) de polysaccharides matriciels apparaît plus importante pour les fibres brutes tandis que l'extraction basique (ΔEOH) de polysaccharides structurants est plus importante pour les fibres chauffées à 250°C. On suppose donc que la haute température du cycle a eu un impact sur la structure des polysaccharides pariétaux, en modifiant leurs degrés de polymérisation ou en provoquant la dégradation de certains, et en particulier ceux comportant les degrés de polymérisation les plus faibles.

Fibres	ΔEH (%)	ΔEOH (%)	RC (%)
Fibre brute	$4,8 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,3$	$88,9 \pm 0,7$
Lin (250°C)	$3,4 \pm 0,7$	$8,4 \pm 0,6$	$88,2 \pm 0,1$

Tableau III.5 - Pertes de masse en pourcentage après l'extraction acide à l'HCl (ΔEH), après l'extraction basique au NaOH (ΔEOH), ainsi que le taux de résidus cellulose RC

Ces résultats sont similaires à Pucci et al. [73] qui ont traité des fibres de lin à 220°C pendant 2 heures sous azote. Il en résulte une augmentation du taux de polysaccharides structurants avec la température. Les auteurs, pour expliquer cette différence, prennent exemple sur le bois chauffé dans lequel les hémicelluloses se dégradent et créent des radicaux libres susceptibles de réticuler avec les lignines [74]. Cependant cette hypothèse est soumise à discussion car le lin ne contient que très peu de lignine contrairement au bois.

La température de 250°C pourrait également induire une réticulation, ou du moins un renforcement des liens entre certaines pectines. Dans les fibres de lin non traitées, les pectines matricielles extraites par HCl sont des pectines peu ramifiées, tandis que les pectines plus ramifiées font partie des polysaccharides structurants extraits par NaOH. Alix et al. [30] décrivent ces différences par la variation des longueurs des chaînes de galactanes rattachées aux RG-I. Si le degré de polymérisation des galactanes est supérieur à 10, alors le RG-I est considéré comme fortement ramifié et donc structurant. S'il est inférieur à 10, alors il appartient aux pectines matricielles [75]. Les résultats de nos extractions biochimiques montrent un transfert de matière matricielle (à l'état brute) vers les extraits de polysaccharides structurants à cause de l'action préalable du traitement thermique à 250°C. Nous pouvons supposer que la température a permis de renforcer des liens entre pectines ou d'initier une réticulation de leurs chaînes afin d'obtenir des polymères aux plus grandes ramifications.

Le Tableau III.6 présente les résultats des dosages colorimétriques menés sur chacun des extraits acides et basiques. Il s'agit d'identifier avec précision les quantités de pectines et d'hémicelluloses qui y sont présentes. En effet, la totalité de la matière de chaque extrait n'est pas forcément attribuée à des pectines ou des hémicelluloses, des composés inorganiques peuvent être présents ainsi que des cires. De plus, des éléments comme des poussières et des fibres peuvent être perdus pendant le séchage avant la pesée du lin [28].

Les oses totaux (OT) correspondent à la fois aux pectines et aux hémicelluloses des extraits tandis que les acides uroniques (AU) sont représentatifs des pectines seules. Les rapports OT

EH/ Δ EH et OT EOH/ Δ EOH permettent de quantifier les proportions d'oses totaux (pectines et hémicelluloses) dans les extraits acides (Δ EH) et basiques (Δ EOH). Les rapports AU EH/OT EH et AU EOH/OT EOH représentent eux les proportions d'acides uroniques (pectines) par rapport aux quantités d'oses totaux (pectines et hémicelluloses), et donc la part de pectines parmi les polysaccharides extraits (Tableau III.6).

	OSES TOTAUX				AU par rapport aux OSES TOTAUX			
	OT EH (mg/g fibres)	OT EH/ Δ EH (%)	OT EOH (mg/g fibres)	OT EOH/ Δ EOH (%)	AU EH (mg/g fibre)	AU EH/OT EH (%)	AU EOH (mg/g fibre)	AU EOH/OT EOH (%)
Brute	29,7 $\pm$ 0,9	63,7 $\pm$ 9,6	36,0 $\pm$ 4,9	54,7 $\pm$ 4,1	6,7 $\pm$ 0,6	22,5 $\pm$ 1,3	4,4 $\pm$ 0,6	12,3 $\pm$ 0,1
250°C	14,6 $\pm$ 1,3	44,3 $\pm$ 12,9	41,5 $\pm$ 4,0	48,1 $\pm$ 7,8	1,4 $\pm$ 0,1	9,6 $\pm$ 0,4	5,2 $\pm$ 0,5	12,5 $\pm$ 0,1

Tableau III.6 - Quantités d'oses totaux (OT) et d'acides uroniques (AU) présents dans les extraits acides (EH) et basiques (EOH). Les rapports OT EH/ Δ EH et OT EOH/ Δ EOH définissent la quantité d'oses extraits par rapport à la perte de masse après extraction. Les rapports AU EH/OT EH et AU EOH/OT EOH définissent la proportion d'AU par rapport à la quantité d'oses totaux présents dans les extraits acides et basiques

On remarque que les résultats de dosage des oses totaux OT suivent les tendances précédemment observées dans le Tableau III.5. Les quantités d'oses totaux, correspondant aux différents polysaccharides, sont plus élevées dans les extraits basiques Δ EOH (entre 36,0 et 41,5 mg/g) que dans les extraits acides Δ EH (entre 29,7 et 14,6 mg/g).

En comparant maintenant les deux échantillons, on observe que l'écart entre les quantités extraites OT EH et OT EOH est plus faible pour les fibres brutes que pour les fibres traitées à 250°. Les fibres brutes possèdent une plus grande quantité d'oses retirés par extraction acide : 29,7 $\pm$ 0,9 mg/g contre 14,6 $\pm$ 1,3 mg/g pour les fibres à 250°C. La tendance est inverse pour la quantité d'oses dans les extraits basiques NaOH, les fibres traitées à 250°C ont une plus grande quantité d'oses totaux (41,5 $\pm$ 4,0 mg/g) que les fibres brutes (36,0 $\pm$ 4,9 mg/g). Ce sont donc bien les fibres traitées qui possèdent le plus de polysaccharides structurants, au détriment de la quantité de polysaccharides matriciels.

Les dosages d'acides uroniques AU permettent de dissocier la part de pectines parmi les oses totaux OT (pectines et hémicelluloses). Les fibres traitées à 250°C ont un taux d'AU plus faible que les fibres brutes dans l'extrait acide et donc moins de pectines matricielles. La quantité d'AU dans l'extrait basique est au contraire plus élevée pour ces fibres chauffées à 250°C confirmant

qu'une part des pectines matricielles a été modifiée afin de n'être extraite que par action basique, ce qui est caractéristique de polysaccharides structurants.

Ces analyses biochimiques confirment que le traitement thermique à haute température ne provoque pas de perte de matière mais vient modifier les interactions entre les composés de la matrice polysaccharide, corrélant les résultats d'analyses thermo-gravimétriques.

3.8. Propriétés longitudinales des parois des fibres mesurées par nanoindentation

La nanoindentation détermine des informations sur les propriétés mécaniques des fibres à l'échelle des parois. Le faible volume sollicité par cette technique permet d'écarter l'influence de défauts à l'échelle de la fibre tels les kink-bands. Les résultats des mesures par nanoindentation sont présentés dans le Tableau III.7 et la Figure III.15.

Avant de comparer les propriétés entre les lots de fibres, on observe que les modules longitudinaux mesurés par nanoindentation sont très inférieurs aux modules longitudinaux mesurés par traction de fibre unitaire (section 3.2). Cela s'explique par l'anisotropie de la fibre et le mode de sollicitation avec la pointe de Berkovitch. En effet Baley et al. [76] estiment, par traction transverse sur composites UD, à 8 GPa le module transverse de la fibre de lin, valeur bien plus faible que le module longitudinal. Cela se vérifie sur le module transverse mesuré par nanoindentation [77]. Bourmaud et Baley [16] expliquent qu'à cause de l'inclinaison à 25° des flancs de l'indenteur, celui-ci applique une contrainte selon l'axe longitudinal mais également en transverse. En conséquence, ils relèvent une valeur composée des réponses du matériau dans le sens longitudinal et transverse dans une moindre proportion. L'anisotropie de la fibre de lin provoque donc une sous-estimation du module longitudinal par la nanoindentation [78].

Fibres	Module E_L (GPa)	Dureté H (MPa)
Lin brut	$17,2 \pm 0,9$	392 ± 40
Lin (140°C)	$17,1 \pm 0,8$	413 ± 37
Lin (190°C)	$17,8 \pm 0,8$	406 ± 32
Lin (250°C)	$17,6 \pm 1,1$	339 ± 36

Tableau III.7 – Propriétés longitudinales des fibres de lin mesurées par nanoindentation

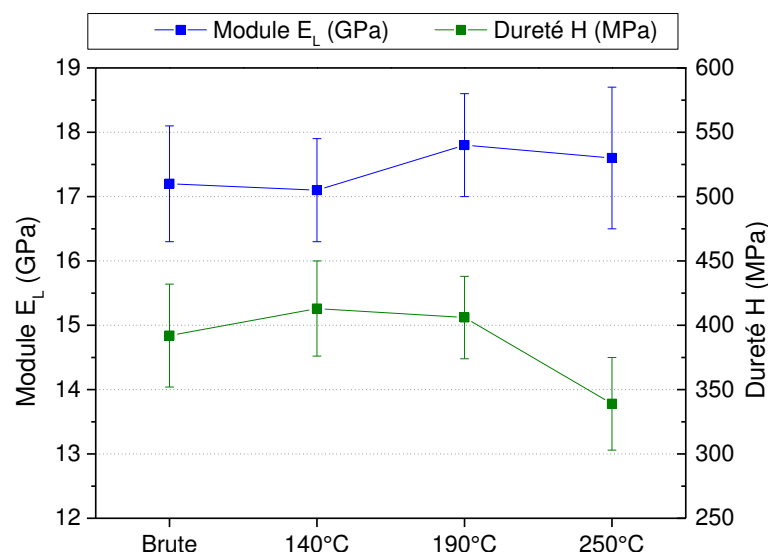


Figure III.15 – Module longitudinal et dureté H des fibres en fonction du cycle, déterminées par nanoindentation

Malgré la différence entre modules selon l'échelle de mesure, les valeurs du module longitudinal E_L mesurées ici par nanoindentation sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature pour des tests effectués avec des paramètres identiques [79-83]. De plus, elles ne varient pas en fonction du cycle thermique. D'après Gindl et al. [78], la cellulose de la fibre régie le module mesuré par nanoindentation, comme le laisse supposer le module de la cellulose ($18,2 \pm 1,7$ GPa par nanoindentation) proche de celui de la fibre de lin brut et de la fibre de bois [84]. Cela confirme l'hypothèse qu'il n'y a pas de modification des microfibrilles de cellulose par les traitements thermiques.

La dureté H quant à elle voit sa valeur diminuer sur les fibres traitées à 250°C. Tze et al. [84] considèrent que la dureté dépend du rapport volumique cellulose-matrice. En effet, la dureté est caractéristique de la matrice (pectines et hémicellulose) plutôt que des propriétés des microfibrilles (ou de leur orientation) dans la couche S2 de la fibre [85, 86]. Concernant les fibres de Marylin, le rapport cellulose-matrice polysaccharide ne varie pas si l'on se réfère aux mesures par ATG (section 3.6) et aux résultats de la biochimie des fibres brutes et traitées à 250°C (section 3.7). La plus faible valeur de dureté du lin traité à 250°C pourrait s'expliquer alors par une augmentation de la « plasticité » des polysaccharides non cristallins. Ce constat est en contradiction avec nos précédents résultats d'analyses thermogravimétriques, la diminution de la reprise en eau avec la température de cycle laissant à penser une diminution de l'effet plastifiant de l'eau sur la matrice polysaccharide. Cependant, cette baisse de la dureté mesurée peut aussi être engendrée par une modification de la microstructure pariétale.

Le couplage de l'imagerie par AFM et de la nanoindentation permet d'observer le recouvrement de la fibre après indentation. La Figure III.16 montre les profils des indents d'une fibre brute et d'une fibre traitée à 250°C, 15 heures après la nanoindentation. Le recouvrement de la fibre Marylin brut est équivalent à celui du lin Alizé brute après 1 heure [82]. Le recouvrement est plus important pour la fibre brute et il évolue peu jusqu'au cycle à 190°C (Figure III.17). Mais le recouvrement est plus faible pour les fibres à 250°C, ce qui démontre une modification du comportement visco-élastique de la paroi liée à une modification de la matrice polysaccharide, bien qu'elle soit délicate à identifier par les techniques présentes.

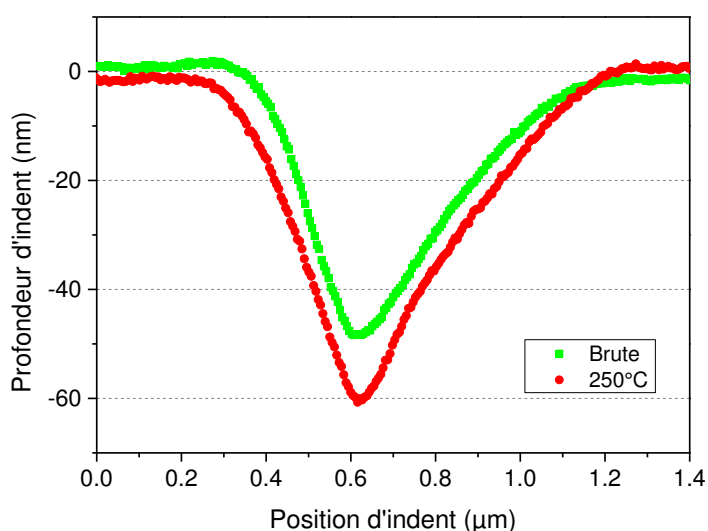


Figure III.16 - Étude du recouvrement mesuré par AFM 15h après indentation (profondeur 120 nm) sur la fibre de lin brut et la fibre chauffée à 250°C

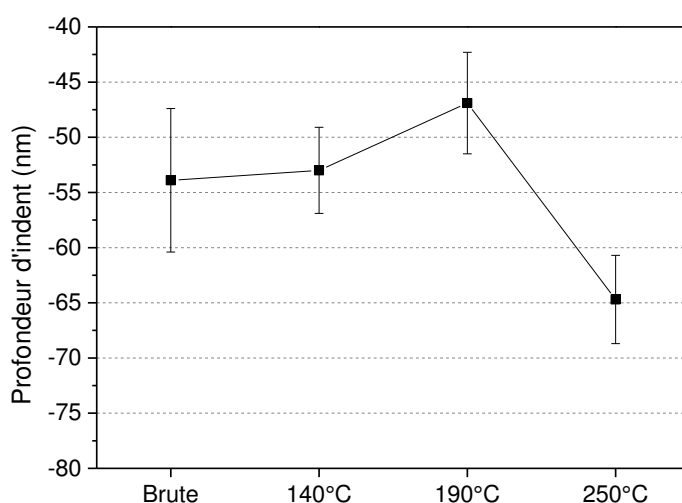


Figure III.17 - Étude de recouvrement d'indent des différents lots de fibres 15h après les tests d'indentation

4. Bilan

Dans ce chapitre, il est montré que les propriétés mécaniques longitudinales des fibres de lin déterminées en traction ne sont pas influencées par un cycle thermique de 8 min jusqu'à une température de 190°C. Ce résultat est positif compte tenu des recommandations de la littérature situant la limite de température de mise en œuvre du lin entre 160°C et 200°C [3, 5].

À 250°C, en plus d'une diminution des propriétés mécaniques, une modification nette des comportements en traction est observée. Le plus faible taux de fibres TIII (réalignement microfibrillaire) dénote une modification des parois des fibres. De plus, l'analyse des quelques fibres ayant un comportement TIII à 250°C montre une baisse importante du rapport entre la contrainte à rupture et la contrainte au seuil du réalignement. Le début du mécanisme de réalignement est identique mais le phénomène 'stick-slip' permettant le glissement des microfibrilles dans la matrice non cristalline se retrouve amoindri. Le rapport entre le module mesuré en fin de courbe et celui mesuré en début de courbe est également plus faible pour les fibres traitées à haute température.

La résistance et la déformation à rupture sont également réduites par le cycle à 250°C tandis que la baisse du module de Weibull indique une hétérogénéité de la distribution des contraintes à rupture. Une distribution bimodale de Weibull est également observée pour ces fibres, révélateur d'un changement de distribution des défauts menant à rupture. Bien que l'approche de Weibull n'ait pas de lien physique direct, on peut donc supposer qu'il apparaît à 250°C d'autres défauts que ceux couramment identifiés comme les kink-bands. Ces nouveaux défauts pourraient se former à partir de certains kink-bands, mais également dans le volume plus régulier de la fibre, notamment dans la matrice polysaccharide.

En effet, des analyses thermogravimétriques montrent que la composition globale des fibres est inchangée mais les résultats révèlent également que la capacité de reprise en eau diminue quand la température de cycle augmente. Les composés tels que les pectines et les hémicelluloses sont donc modifiés par la température, ce que confirment les résultats de l'analyse biochimique ainsi que la caractérisation mécanique des parois par nanoindentation.

L'ensemble de ces résultats démontre que l'usage des fibres de lin comme renfort pour biocomposites est adapté à des procédés usuels, dans une limite de temps modéré et à des températures proches de 190°C. L'association du lin et du PA11 est alors problématique et nécessite des mesures pour déterminer une plage de température adéquate pour les deux

éléments. Le prochain chapitre aborde la caractérisation du PA11 servant à la fabrication de composites PA11/lin ainsi que l'influence du renfort sur les propriétés en traction du matériau.

5. Références bibliographiques

- [1] Thuault A. "Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique d'une fibre de lin". France. Université de Caen. 2011.
- [2] Destaing F. "Contribution à l'étude du comportement mécanique de matériaux composites biosourcés Lin/PA11 élaborés par thermocompression". Caen. Université de Caen Bass-Normandie. 2012.
- [3] Joffe R., Andersons J., Wallström L. "Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 34, pp. 603-612, 2003.
- [4] Baley C., Morvan C., Grohens Y. "Influence of the Absorbed Water on the Tensile Strength of Flax Fibers". *Macromolecular Symposia*, Vol. 222, pp. 195-202, 2005.
- [5] Baley C. "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 33, pp. 939-948, 2002.
- [6] Baley C., Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P. "Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 43, pp. 1226-1233, 2012.
- [7] Kim H.-S., Yang H.-S., Kim H.-J. "Biodegradability and mechanical properties of agro-flour-filled polybutylene succinate biocomposites". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, pp. 1513-1521, 2005.
- [8] Thirmizir M. Z. A., Ishak Z. A. M., Taib R. M., Sudin R., Leong Y. W. "Mechanical, Water Absorption and Dimensional Stability Studies of Kenaf Bast Fibre-Filled Poly(butylene succinate) Composites". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 50, pp. 339-348, 2011.
- [9] Sahoo S., Misra M., Mohanty A. K. "Effect of compatibilizer and fillers on the properties of injection molded lignin-based hybrid green composites". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 127, pp. 4110-4121, 2013.
- [10] Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P., Baley C. "Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite". *Ocean Engineering*, Vol. 90, pp. 140-148, 2014.
- [11] Carrasco F., Pagès P., Gámez-Pérez J., Santana O. O., Maspoch M. L. "Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, pp. 116-125, 2010.
- [12] Huda M. S., Drzal L. T., Misra M., Mohanty A. K., Williams K., Mielewski D. F. "A Study on Biocomposites from Recycled Newspaper Fiber and Poly(lactic acid)". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, pp. 5593-5601, 2005.
- [13] Wypych G. "Handbook of polymers". Toronto: ChemTec Pub; 2012.
- [14] Rhee S., White J. L. "Investigation of structure development in polyamide 11 and polyamide 12 tubular film extrusion". *Polymer Engineering & Science*, Vol. 42, pp. 134-145, 2002.
- [15] Okamba-Diogo O., Richaud E., Verdu J., Fernagut F., Guilment J., Fayolle B. "Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 108, pp. 123-132, 2014.
- [16] Bourmaud A., Baley C. "Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, pp. 1488-1494, 2010.
- [17] Ouagne P., Bizet L., Baley C., Bréard J. "Analysis of the Film-stacking Processing Parameters for PLLA/Flax Fiber Biocomposites". *Journal of Composite Materials*, Vol., pp., 2009.
- [18] Jespersen S. T., Wakeman M. D., Michaud V., Cramer D., Manson J. A. E. "Film stacking impregnation model for a novel net shape thermoplastic composite preforming process". *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 1822-1830, 2008.
- [19] Suresh S., Kumar V. S. S. "Experimental Determination of the Mechanical Behavior of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites". *Procedia Engineering*, Vol. 97, pp. 632-641, 2014.
- [20] Bodros E., Pillin I., Montrelay N., Baley C. "Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?". *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 462-470, 2007.
- [21] Rubio-López A., Olmedo A., Díaz-Álvarez A., Santiuste C. "Manufacture of compression moulded PLA based biocomposites: A parametric study". *Composite Structures*, Vol. 131, pp. 995-1000, 2015.

- [22] Barkoula N. M., Garkhail S. K., Peijs T. "Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate". *Industrial Crops and Products*, Vol. 31, pp. 34-42, 2010.
- [23] Kannan T. G., Wu C. M., Cheng K. B., Wang C. Y. "Effect of reinforcement on the mechanical and thermal properties of flax/polypropylene interwoven fabric composites". *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 42, pp. 417-433, 2013.
- [24] Duval A., Bourmaud A., Augier L., Baley C. "Influence of the sampling area of the stem on the mechanical properties of hemp fibers". *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 797-800, 2011.
- [25] Placet V., Cissé O., Lamine Boubakar M. "Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 56, pp. 319-327, 2014.
- [26] Aslan M., Chinga-Carrasco G., Sørensen B. F., Madsen B. "Strength variability of single flax fibres". *Journal of Materials Science*, Vol. 46, pp. 6344-6354, 2011.
- [27] Lefeuvre A., Bourmaud A., Morvan C., Baley C. "Elementary flax fibre tensile properties: Correlation between stress-strain behaviour and fibre composition". *Industrial Crops and Products*, Vol. 52, pp. 762-769, 2014.
- [28] Lefeuvre A. "Contribution à l'étude des propriétés des fibres de lin (*Linum Usitatissimum* L., variétés Marylin et Andréa) en fonction des pratiques culturelles sur le plateau du Neubourg. Fibres destinées au renforcement de matériaux composites". Rouen. 2014.
- [29] Placet V., Cisse O., Boubakar M. L. "Influence of environmental relative humidity on the tensile and rotational behaviour of hemp fibres". *Journal of Materials Science*, Vol. 47, pp. 3435-3446, 2012.
- [30] Alix S., Goimard J., Morvan C., Baley C. "Influence of pectin structure on mechanical properties of flax fibres: a comparison between a linseed-winter variety (Oliver) and a fibres-spring variety of flax (Hermès)". *Pectins and pectinases 2009, edited by H.A. Schols, R.G.F. Visser and A.G.J. Voragen*, Vol., pp. 87-96, 2009.
- [31] Faruk O., Bledzki A. K., Fink H.-P., Sain M. "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010". *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, pp. 1552-1596, 2012.
- [32] Sedan D., Pagnoux C., Chotard T., Smith A., Lejolly D., Gloaguen V., et al. "Effect of calcium rich and alkaline solutions on the chemical behaviour of hemp fibres". *Journal of Materials Science*, Vol. 42, pp. 9336-9342, 2007.
- [33] Marrot L. "Contribution au développement de matériaux composites à matrices thermodurcissables biosourcées et renforcées par des fibres végétales". Lorient. 2014.
- [34] Crônier D., Monties B., Chabbert B. "Structure and Chemical Composition of Bast Fibers Isolated from Developing Hemp Stem". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 53, pp. 8279-8289, 2005.
- [35] Yamamoto H. "Generation mechanism of growth stresses in wood cell walls: roles of lignin deposition and cellulose microfibril during cell wall maturation". *Wood Science and Technology*, Vol. 32, pp. 171-182
- [36] Cigasova J., Stevulova N., Junak J. "Innovative use of biomass based on technical hemp in building industry". *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 37, pp., 2014.
- [37] Charlet K., Baley C., Morvan C., Jernot J. P., Gomina M., Bréard J. "Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 1912-1921, 2007.
- [38] Charlet K., Jernot J. P., Gomina M., Bréard J., Morvan C., Baley C. "Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties". *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp. 1399-1403, 2009.
- [39] Gorshkova T. A., Sal'nikov V. V., Chemikosova S. B., Ageeva M. V., Pavlencheva N. V., van Dam J. E. G. "The snap point: a transition point in *Linum usitatissimum* bast fiber development". *Industrial Crops and Products*, Vol. 18, pp. 213-221, 2003.
- [40] Baley C., Bourmaud A. "Average tensile properties of French elementary flax fibers". *Materials Letters*, Vol. 122, pp. 159-161, 2014.
- [41] Van de Velde K., Baetens E. "Thermal and Mechanical Properties of Flax Fibres as Potential Composite Reinforcement". *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 286, pp. 342-349, 2001.
- [42] Zafeiropoulos N. E., Dijon G. G., Baillie C. A. "A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibres: Part I. Application of Gaussian statistics". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 621-628, 2007.
- [43] Bergman B. "On the estimation of the Weibull modulus". *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 3, pp. 689-692, 1984.
- [44] Andersons J., Joffe R., Hojo M., Ochiai S. "Glass fibre strength distribution determined by common experimental methods". *Composites Science and Technology*, Vol. 62, pp. 131-145, 2002.

- [45] Yang L., Thomason J. L. "Effect of silane coupling agent on mechanical performance of glass fibre". *Journal of Materials Science*, Vol. 48, pp. 1947-1954, 2012.
- [46] Weibull W. "A statistical distribution function of wide applicability". *Journal of applied mechanics*, Vol. 103, pp., 1951.
- [47] Silva F. d. A., Chawla N., Filho R. D. d. T. "Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers". *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 3438-3443, 2008.
- [48] Zafeiropoulos N. E., Baillie C. A. "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, pp. 629-638, 2007.
- [49] Davies G. C., Bruce D. M. "Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibers". *Textile Research Journal*, Vol. 68, pp. 623-629, 1998.
- [50] Andersons J., Spārniņš E., Joffe R., Wallström L. "Strength distribution of elementary flax fibres". *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 693-702, 2005.
- [51] Cañigüeral N., Vilaseca F., Méndez J. A., López J. P., Barberà L., Puig J., et al. "Behavior of biocomposite materials from flax strands and starch-based biopolymer". *Chemical Engineering Science*, Vol. 64, pp. 2651-2658, 2009.
- [52] Tiryakioğlu M., Hudak D., Ökten G. "On evaluating Weibull fits to mechanical testing data". *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 527, pp. 397-399, 2009.
- [53] Pierron F., Vautrin A. "The 10 ° off-axis tensile test: A critical approach". *Composites Science and Technology*, Vol. 56, pp. 483-488, 1996.
- [54] Bledzki A. K., Gassan J. "Composites reinforced with cellulose based fibres". *Progress in Polymer Science*, Vol. 24, pp. 221-274, 1999.
- [55] Bourmaud A., Morvan C., Bouali A., Placet V., Perré P., Baley C. "Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers". *Industrial Crops and Products*, Vol. 44, pp. 343-351, 2013.
- [56] Wielage B., Lampke T., Marx G., Nestler K., Starke D. "Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene". *Thermochimica Acta*, Vol. 337, pp. 169-177, 1999.
- [57] Bourmaud A., Morvan C., Baley C. "Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber". *Industrial Crops and Products*, Vol. 32, pp. 662-667, 2010.
- [58] Bismarck A., Aranberri-Askargorta I., Springer J., Lampke T., Wielage B., Stamboulis A., et al. "Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior". *Polymer Composites*, Vol. 23, pp. 872-894, 2002.
- [59] Baley C., Busnel F., Grohens Y., Sire O. "Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre-polyester resin". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, pp. 1626-1637, 2006.
- [60] Altaner C. M., Jarvis M. C. "Modelling polymer interactions of the 'molecular Velcro' type in wood under mechanical stress". *Journal of theoretical biology*, Vol. 253, pp. 434-445, 2008.
- [61] Stamboulis A., Baillie C. A., Peijs T. "Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, pp. 1105-1115, 2001.
- [62] Stamboulis A., Baillie C. A., Garkhail S. K., Van Melick H. G. H., Peijs T. "Environmental durability of flax fibres and their composites based on polypropylene matrix". *Applied composite materials*, Vol. 7, pp. 273-294, 2000.
- [63] Diniz J. M. B. F., Gil M. H., Castro J. a. a. M. "Hornification—its origin and interpretation in wood pulps". *Wood Science and Technology*, Vol. 37, pp. 489-494, 2004.
- [64] Suchy M., Kontturi E., Vuorinen T. "Impact of Drying on Wood Ultrastructure: Similarities in Cell Wall Alteration between Native Wood and Isolated Wood-Based Fibers". *Biomacromolecules*, Vol. 11, pp. 2161-2168, 2010.
- [65] Kato K. L., Cameron R. E. "A Review of the Relationship Between Thermally-Accelerated Ageing of Paper and Hornification". *Cellulose*, Vol. 6, pp. 23-40, 1999.
- [66] Borrega M., Kärenlampi P. P. "Effect of relative humidity on thermal degradation of Norway spruce (*Picea abies*) wood". *Journal of Wood Science*, Vol. 54, pp. 323-328, 2008.
- [67] Stelte W., Clemons C., Holm J. K., Ahrenfeldt J., Henriksen U. B., Sanadi A. R. "Thermal transitions of the amorphous polymers in wheat straw". *Industrial Crops and Products*, Vol. 34, pp. 1053-1056, 2011.
- [68] Iijima M., Nakamura K., Hatakeyama T., Hatakeyama H. "Phase transition of pectin with sorbed water". *Carbohydrate Polymers*, Vol. 41, pp. 101-106, 2000.

- [69] Basu S., Shivhare U. S., Muley S. "Moisture adsorption isotherms and glass transition temperature of pectin". *Journal of Food Science and Technology*, Vol. 50, pp. 585-589, 2013.
- [70] Szcześniak L., Rachocki A., Tritt-Goc J. "Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder". *Cellulose*, Vol. 15, pp. 445-451, 2007.
- [71] Roig F., Dantras E., Dandurand J., Lacabanne C. "Influence of hydrogen bonds on glass transition and dielectric relaxations of cellulose". *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 44, pp. 045403, 2011.
- [72] Matveev Y. I., Grinberg V. Y., Tolstoguzov V. B. "The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures. Glassy state of biopolymers, food and seeds". *Food Hydrocolloids*, Vol. 14, pp. 425-437, 2000.
- [73] Pucci M. F., Liotier P.-J., Drapier S. "Capillary effects on flax fibers – Modification and characterization of the wetting dynamics". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 77, pp. 257-265, 2015.
- [74] Bourgois J., Guyonnet R. "Characterization and analysis of torrefied wood". *Wood Science and Technology*, Vol. 22, pp. 143-155, 1988.
- [75] Zykwska A. W., Ralet M.-C. J., Garnier C. D., Thibault J.-F. J. "Evidence for in vitro binding of pectin side chains to cellulose". *Plant Physiology*, Vol. 139, pp. 397-407, 2005.
- [76] Baley C., Perrot Y., Busnel F., Guezenoc H., Davies P. "Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres". *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2984-2987, 2006.
- [77] Bourmaud A., Baley C. "Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, pp. 297-305, 2009.
- [78] Gindl W., Reifferscheid M., Adusumalli R. B., Weber H., Röder T., Sixta H., et al. "Anisotropy of the modulus of elasticity in regenerated cellulose fibres related to molecular orientation". *Polymer*, Vol. 49, pp. 792-799, 2008.
- [79] Alix S., Lebrun L., Marais S., Philippe E., Bourmaud A., Baley C., et al. "Pectinase treatments on technical fibres of flax: Effects on water sorption and mechanical properties". *Carbohydrate Polymers*, Vol. 87, pp. 177-185, 2012.
- [80] Bourmaud A., Baley C. "Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers". *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, pp. 2861-2866, 2012.
- [81] Doumbia A. S., Castro M., Jouannet D., Kervoëlen A., Falher T., Cauret L., et al. "Flax/polypropylene composites for lightened structures: Multiscale analysis of process and fibre parameters". *Materials & Design*, Vol. 87, pp. 331-341, 2015.
- [82] Tanguy M., Bourmaud A., Baley C. "Plant cell walls to reinforce composite materials: Relationship between nanoindentation and tensile modulus". *Materials Letters*, Vol. 167, pp. 161-164, 2015.
- [83] Keryvin V., Lan M., Bourmaud A., Parenteau T., Charleux L., Baley C. "Analysis of flax fibres viscoelastic behaviour at micro and nano scales". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 68, pp. 219-225, 2015.
- [84] Tze W. T. Y., Wang S., Rials T. G., Pharr G. M., Kelley S. S. "Nanoindentation of wood cell walls: Continuous stiffness and hardness measurements". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 945-953, 2007.
- [85] Gindl W., Gupta H. S., Schöberl T., Lichtenegger H. C., Fratzl P. "Mechanical properties of spruce wood cell walls by nanoindentation". *Applied Physics A*, Vol. 79, pp. 2069-2073, 2004.
- [86] Hosseinaei O., Wang S., Rials T. G., Xing C., Zhang Y. "Effects of decreasing carbohydrate content on properties of wood strands". *Cellulose*, Vol. 18, pp. 841-850, 2011.

CHAPITRE IV :
INFLUENCE DU CYCLE THERMIQUE SUR LES
PROPRIÉTÉS D'UN UD PA11/LIN.

CHAPITRE IV: INFLUENCE DU CYCLE THERMIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS D'UN UD PA11/LIN

1. INTRODUCTION.....	179
2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES	180
3. RÉSULTATS	181
3.1. Choix des conditions de process pour le film stacking	181
3.1.1. <i>Propriétés thermiques du PA11 par DSC.....</i>	<i>182</i>
3.1.2. <i>Propriétés rhéologiques du PA11.....</i>	<i>184</i>
3.2. Propriétés mécaniques du PA11.....	185
3.3. Effets du cycle thermique à 210°C sur les propriétés des fibres Flaxtape	187
3.3.1. <i>Propriétés mécaniques en traction des fibres unitaires.....</i>	<i>187</i>
3.3.2. <i>Analyses thermogravimétriques du lin Flaxtape en fonction du cycle</i>	<i>190</i>
3.4. Influence de la présentation du renfort	191
3.4.1. <i>Propriétés longitudinales en traction des fibres unitaires</i>	<i>191</i>
3.4.2. <i>Propriétés des interfaces lin/PA11.....</i>	<i>191</i>
3.4.3. <i>Propriétés mécaniques en traction longitudinale des UD PA11/Nattex et PA11/Flaxtape</i>	<i>192</i>
3.5. Évolution des propriétés longitudinales des UD PA11/Flaxtape en fonction du taux de fibres	196
3.6. Détermination des propriétés mécaniques des UD PA11/lin.....	201
3.6.1. <i>Détermination avec les propriétés des fibres unitaires brutes, non traitées en température</i>	<i>202</i>
3.6.1. <i>Détermination avec les propriétés des fibres unitaires traitées à 210°C.....</i>	<i>204</i>
3.6.2. <i>Détermination avec différents modules de la fibre</i>	<i>205</i>
3.6.3. <i>Détermination de la rigidité des stratifiés UD PA11/lin.....</i>	<i>208</i>
4. BILAN.....	210
5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	212

1. Introduction

Dans le cas des composites à matrice thermoplastique, le polypropylène (PP) est la matrice la plus répandue grâce à sa non toxicité, son faible coût, sa faible densité ainsi que sa mise en œuvre aisée et désormais éprouvée. De plus, le PP possède de bonnes propriétés mécaniques et une intéressante stabilité chimique [1]. Toutes ces caractéristiques ont fait du PP l'un des principaux polymères thermoplastiques associés aux fibres végétales pour réaliser des biocomposites. Cependant il est très apolaire, ce qui est préjudiciable à une bonne interface matrice-fibre végétale. Cela a notamment pour conséquence de limiter le transfert de charge entre les fibres et la matrice, ainsi que la durabilité du composite à fibres végétales dans un environnement humide [2]. De plus, le PP n'est ni biosourcé ni biodégradable. C'est pourquoi de nouveaux polymères sont développés afin d'obtenir des biocomposites biosourcés et/ou biodégradables, comme le PBS ou le PLA. Toutefois, la solution biobasée tend à s'imposer du fait d'une durabilité a priori plus élevée.

À ce titre, le PA11 est un polymère biosourcé jugé prometteur, car il fait preuve d'une très bonne résistance au vieillissement sous différents environnements, pressions et températures [3, 4]. Malgré cela, d'après la littérature, le PA11 n'a été que très peu renforcé avec des fibres longues pour des applications semi-structurelles. De plus, le chapitre précédent a montré que la combinaison de la matrice PA11 avec les fibres végétales est contrainte par la haute température de mise en œuvre du polymère, comprise entre 200°C et 230°C [5-9]. Pour le projet Fiabilin, il est donc important de mesurer l'effet de la température (imposée lors de la transformation) sur les propriétés du composite.

Au-delà des performances mécaniques de la fibre de lin en elle-même, la qualité de l'individualisation des fibres dans la préforme est un point-clé pour obtenir des matériaux biocomposites à hautes performances. Naturellement organisées en faisceaux dans les tiges, les fibres doivent donc être soumises à des actions mécaniques successives afin d'assurer une individualisation efficace. Un bon degré de rouissage est une étape indispensable [10-12] et le peignage des fibres constitue un moyen efficace pour obtenir des fibres divisées [13]. L'orientation des fibres dans la préforme a aussi son importance car plus l'angle est grand entre la direction des fibres et la direction de la sollicitation et plus la rigidité du composite s'en trouvera réduite [14, 15].

L'élaboration de biocomposites à hautes performances dépend donc de préformes optimisées et de matrices adaptées à la fibre et au procédé. C'est pourquoi, dans ce chapitre, seront d'abord

définies des conditions de mise en œuvre pour une imprégnation optimale en fonction de la viscosité du PA11 et de la température. L'influence du cycle thermique sur les propriétés des fibres unitaires sera étudiée. Dans un second temps, un choix de préforme (Nattex ou Flaxtape) sera fait en fonction des propriétés mécaniques en traction de composites PA11/lin obtenus. En effet le renfort Nattex élaboré par Dehondt possède une organisation des fibres différentes de celles d'autres préformes comme le Flaxtape. À partir de tous ces paramètres ainsi définis, seront mis en œuvre des stratifiés UD PA11/lin en faisant varier la fraction de fibres. Après une comparaison des propriétés de ces composites avec les données de la littérature, nous ferons appel à des modèles micromécaniques pour corréliser les propriétés des composites avec celles des fibres unitaires.

2. Matériaux et méthodes

Afin de réaliser les composites par film-stacking il est nécessaire d'obtenir des films de PA11 à partir des granulés de grade LMFO. Pour cela, on extrude le PA11 à une température de 210°C afin d'obtenir des films d'environ 150µm d'épaisseur (Chapitre 2).

Les deux renforts de lin comparés dans ces travaux sont des UD de formes différentes : le Nattex (200 g.m⁻²) fourni par Dehondt se présente sous la forme d'un alignement de mèches fines tenues entre elles par des fils de trame en coton (Figure IV.1 a). Le Flaxtape (200 g.m⁻²) est un voile de fibres UD, sans fil de trame (Figure IV.1 b), élaboré selon le procédé décrit par Khalfallah et al. [16] et breveté [17].

Des composites unidirectionnels PA11/lin Nattex et Flaxtape sont mis en œuvre par film-stacking dans les mêmes conditions, consistant en une thermocompression d'une alternance de films de PA11 et de renfort comme décrit dans le Chapitre 2.

Un troisième UD PA11/Nattex sera également testé en traction à titre de comparaison, un composite cette fois mis en œuvre industriellement par les différents partenaires du projet. Le PA11 se trouve initialement à l'état de poudre fine (D30Nat) produite par Arkema. Cette poudre est intégrée à sec, de façon homogène, au renfort Nattex par la technologie D-Preg de Fibroline. Le renfort de lin utilisé dans ce procédé est un tissu UD Nattex également à 200 g.m⁻², délivré par Dehondt. La thermocompression de l'UD est réalisée par Dedienne selon le cycle suivant :

- chauffe externe du semi-produit PA11/Nattex dans un four à 230°C pendant 10min
- compression sous presse à 140°C, pendant 3 min à 10 bars

Le taux massique de fibre est de 50%, un ratio fixé par le processus de poudrage D-Preg de Fibroline.

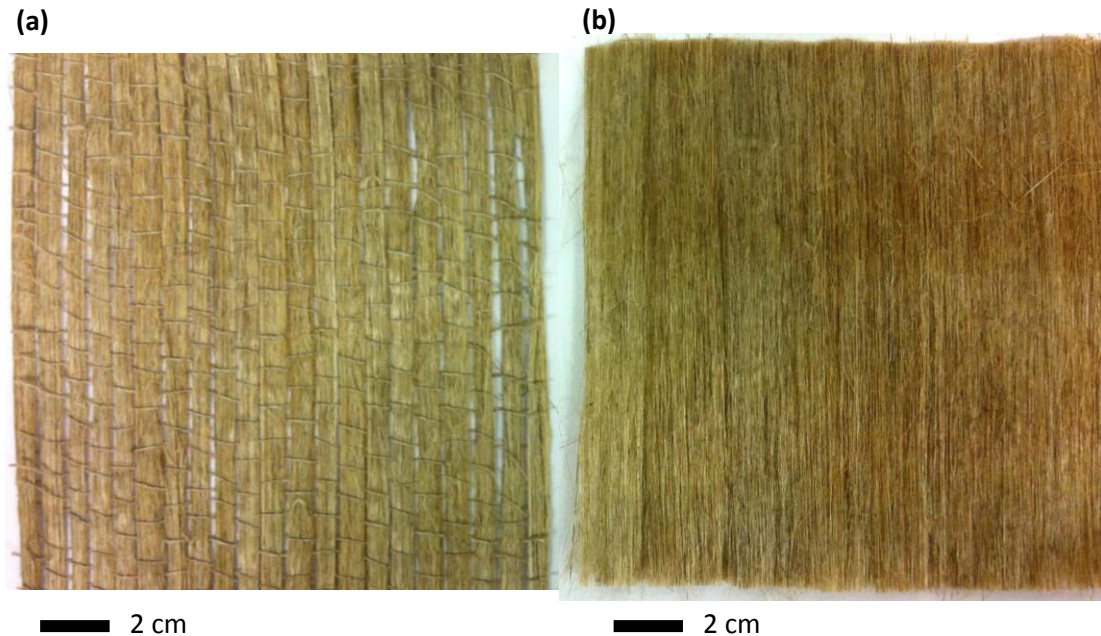


Figure IV.1 - Renforts de lin: (a) Nattex 200 avant poudrage et (b) Flaxtape 200

3. Résultats

3.1. Choix des conditions de process pour le film stacking

La mise en œuvre des UD PA11/lin doit être paramétrée au mieux (en particulier le cycle temps/température/pression) pour permettre à la matrice d'atteindre une fluidité « efficace » pour l'imprégnation du lin, tout en garantissant un maintien des propriétés mécaniques du renfort. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la gamme de température de mise en œuvre du PA11 atteint des valeurs critiques vis-à-vis de la résistance thermique des parois des fibres. C'est pourquoi nous analyserons les propriétés thermiques de la matrice et son comportement rhéologique pour parvenir à un compromis entre la fluidité de la matrice et une température acceptable pour les fibres.

3.1.1. Propriétés thermiques du PA11 par DSC

Il s'agit dans un premier temps de connaître les propriétés thermiques du PA11 de grade LMFO, en particulier sa température de fusion. Pour cela trois mesures de DSC sont réalisées sur les films de PA11 utilisés ensuite pour la mise en œuvre des composites unidirectionnels, avec deux cycles de chauffe et un cycle de refroidissement pour une vitesse de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

La Figure IV.2 présente un des thermogrammes de DSC obtenus lors des deux chauffes. La température de transition vitreuse T_g est observée à environ 53°C , une valeur en accord avec la littérature qui présente des valeurs comprises entre 46°C et 55°C [18-20]. Lors de la première chauffe, un pic de fusion simple comprend une température de fusion à $191,5 \pm 0,9^{\circ}\text{C}$ qui varie entre 181°C et 195°C dans la littérature [7, 21-23]. Ce pic correspond à la fusion de la phase cristalline smectique ou pseudo-hexagonale δ' [24].

Lors de la deuxième chauffe, le thermogramme montre deux pics de fusion de tailles différentes. Le premier pic à $179,3 \pm 0,7^{\circ}\text{C}$ correspond à la présence d'une phase triclinique α tandis que le second pic à $188,5 \pm 0,7^{\circ}\text{C}$ plus important est attribué à la fusion de la phase pseudo-hexagonale δ' [25]. Cette différence entre la première et la deuxième chauffe s'explique par le passé thermique du PA11. Il s'avère que la présence de deux pics, lors de la chauffe, dépend de la vitesse à laquelle l'échantillon a été refroidi, une vitesse lente favorisant l'apparition de la phase stable triclinique α [26]. Nos films de PA11 étant trempés à l'ambient lors de l'extrusion il est normal de n'observer qu'un seul pic correspondant à la phase pseudo-hexagonale δ' . Par ailleurs, pendant le refroidissement entre les deux chauffes, la cristallisation du PA11 se fait à $154,9 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ (Figure IV.3), valeur similaire à d'autres travaux [27, 28].

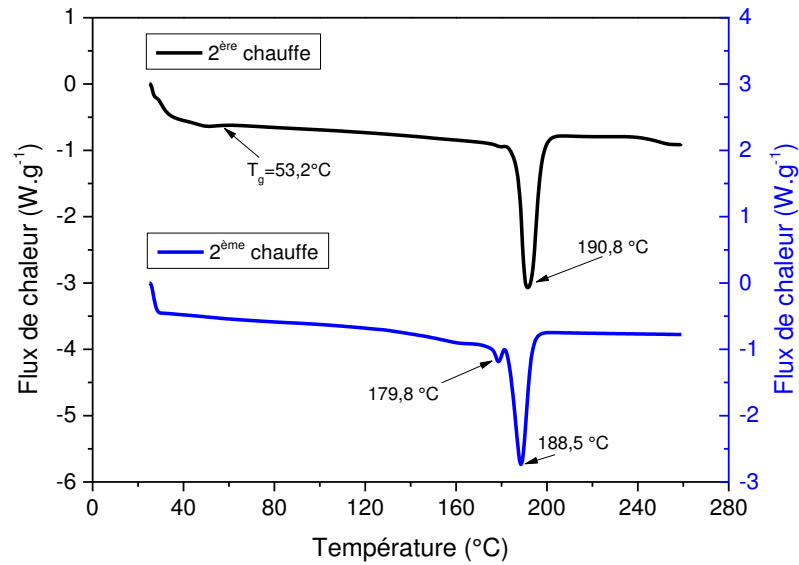


Figure IV.2 - Thermogramme DSC du film de PA11 LMFO. Deux phases de chauffes successives à $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

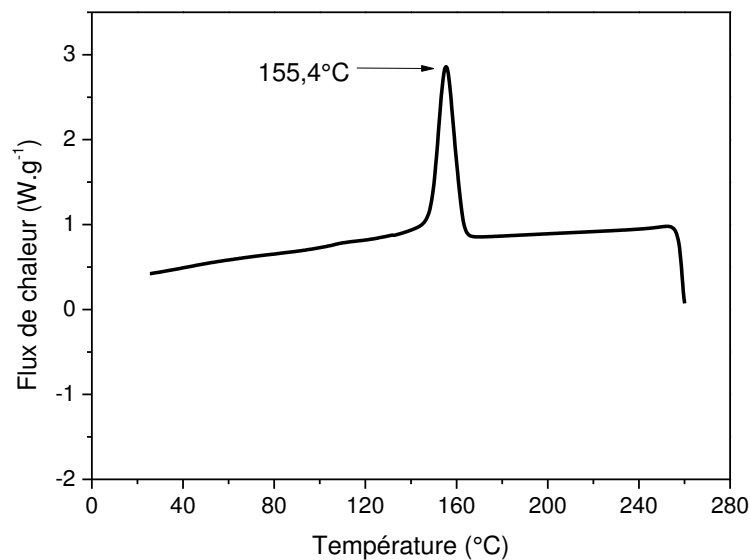


Figure IV.3 - Thermogramme DSC du film de PA11 LMFO. Phase de refroidissement à $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Le taux de cristallinité peut être calculé à partir des pics de fusion de la Figure IV.2. En considérant une enthalpie de fusion d'un PA11 100% cristallin de 189 J.g^{-1} [19, 29], le taux de cristallinité calculé pour la première chauffe est de $27,7 \pm 0,5\%$ et de $21,9 \pm 1,8\%$ pour la deuxième chauffe. Ces valeurs sont du même ordre que celles de la littérature [22, 29]. La différence de taux de cristallinité entre PA11 trempé à l'ambient et celui refroidi lentement a déjà été observée sur le PA11 [26, 30]. Lors d'un refroidissement rapide la phase cristalline n'a pas suffisamment de temps pour croître et la cristallinité qui se forme n'est constituée que d'une phase smectique.

3.1.2. Propriétés rhéologiques du PA11

La température de fusion du PA11 LMFO ayant été déterminée par DSC à 191°C, il s'agit désormais de définir une température de mise en œuvre par thermo-compression des biocomposites PA11/lin. Connaître la viscosité du polymère en fonction de la température et vérifier sa stabilité dans le temps est primordial pour définir des paramètres de mise en œuvre. En effet, de la viscosité du polymère dépend la bonne imprégnation du renfort fibreux.

Pour ce faire, nous nous basons sur l'évolution de la viscosité du PA11 en fonction de la température mesurée par rhéométrie plan-plan. La Figure IV.4 montre les courbes de viscosité du PA11 pour des températures comprises entre 190 et 230°C. On constate une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est couramment observé pour les polymères thermoplastiques.

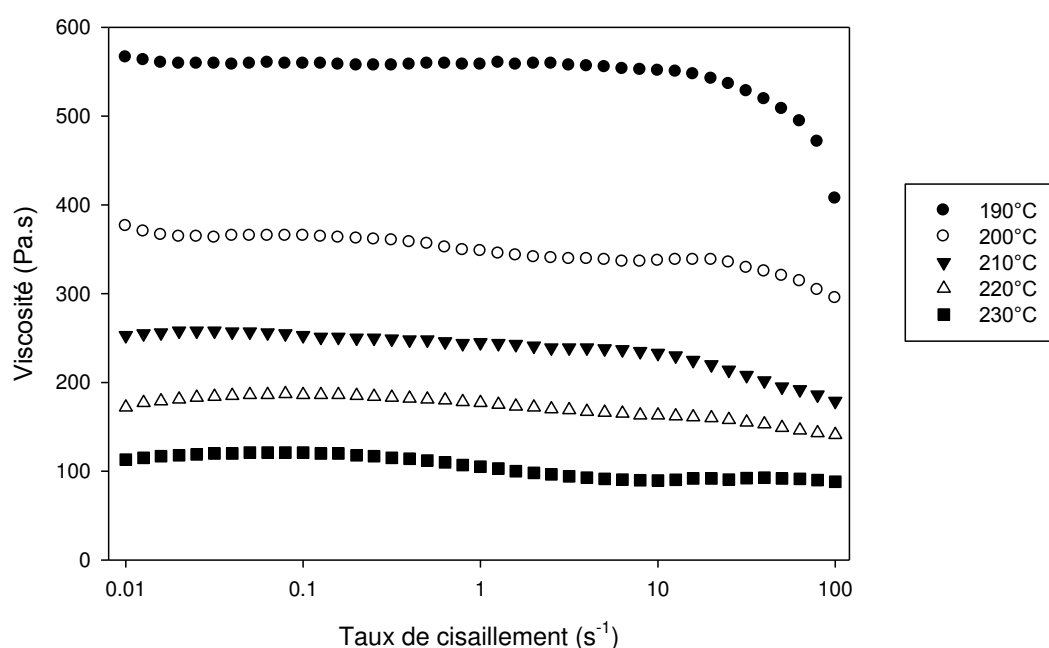


Figure IV.4 – Comportement rhéologique du PA11 en fonction de la température et du taux de cisaillement

Riedel et Nickel [31] proposent que la viscosité du polymère soit le plus proche de 100 Pa.s pour assurer une bonne imprégnation dans le cas d'un film-stacking. De plus, Jespersen et al. [32] montrent qu'une faible viscosité réduit le taux de porosité obtenu par film-stacking et qu'elle permet également de réduire le temps de mise en œuvre nécessaire à une bonne imprégnation. De fait, les températures de 190°C et 200°C ne sont pas adéquates pour la mise en œuvre visée à cause des fortes viscosités correspondantes (respectivement 560 Pa.s et 375 Pa.s).

La température de 230°C induit une viscosité faible (100 Pa.s) en accord avec les observations de Riedel et Nickel [31]. Cependant cette température n'est pas compatible avec la tenue thermique de la fibre de lin, comme nous l'avons montré dans le Chapitre 3. Afin d'obtenir un compromis entre faible viscosité et une dégradation thermique modérée de la fibre de lin, la température de 210°C est choisie pour la mise en œuvre des composites PA11/lin par film-stacking. La viscosité à cette température est alors de 250 Pa.s.

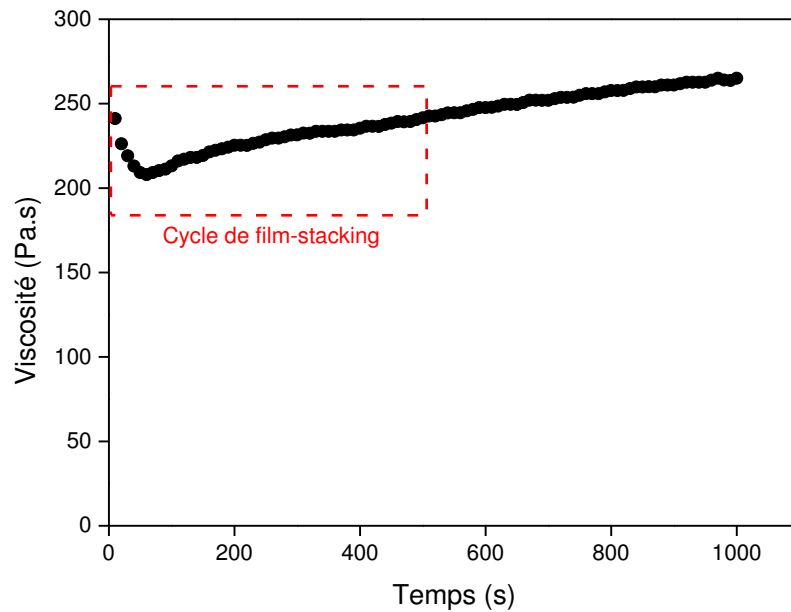


Figure IV.5 - Évolution de la viscosité du PA11 à une température de 210°C et pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1}

En conséquence, nous mesurons l'évolution de la viscosité du PA11 en fonction du temps (Figure IV.5). La température de mesure est donc 210°C et le cisaillement imposé à 10 s^{-1} est représentatif de la mise en œuvre par film-stacking [33]. Le PA11 voit sa viscosité légèrement augmenter avec le temps, reflétant une modification de sa structure : cette évolution peut être due à une augmentation de la masse moléculaire par recombinaison de chaînes et/ou réactions de post-condensation [34, 35]. Dans l'intervalle de temps de mise en œuvre par film-stacking (8 min), la viscosité augmente de 14%, ce qui ne constitue pas une difficulté pour la bonne imprégnation du renfort de lin.

3.2. Propriétés mécaniques du PA11

Pour la suite de l'étude, il est important de caractériser les propriétés mécaniques en traction de la matrice PA11. Pour cela, des éprouvettes de PA11 LMFO (le même grade que pour les films) sont injectées puis testées en traction. Si les méthodes d'élaboration sont différentes (injection

contre extrusion), le format d'éprouvette injectée se justifie par la difficulté de caractériser les propriétés mécaniques d'un film de 150 μm d'épaisseur. De plus, la pression importante lors de l'injection limite la présence de défauts, ce qui n'est pas le cas des films extrudés.

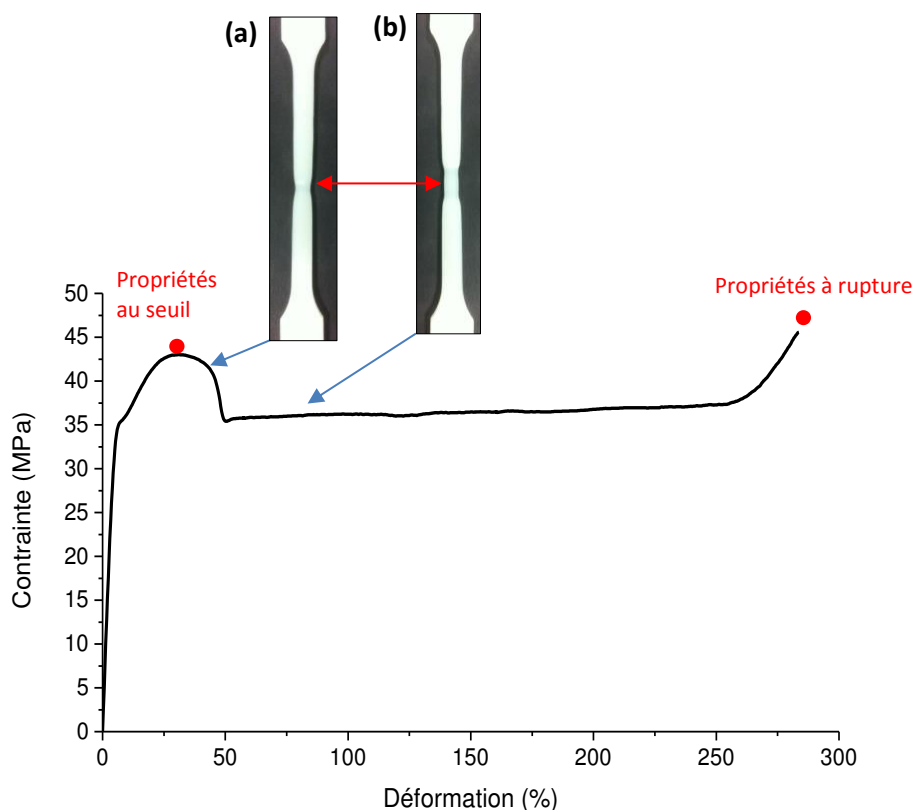


Figure IV.6 - Courbe contrainte-déformation du PA11 en traction, avec illustration du phénomène de striction

La Figure IV.6 montre le comportement d'une éprouvette de PA11 testée en traction. On y observe un comportement typique d'un polymère thermoplastique avec une première zone élastique suivie d'un seuil de plasticité où sont mesurées les valeurs de contrainte et de déformation au seuil. Ensuite un phénomène de striction apparaît en même temps qu'une baisse de la contrainte (Figure IV.6 a), signe d'une fibrillation de la microstructure du polymère dans le sens de la traction [36]. Cette striction va alors se propager sur la longueur de l'éprouvette jusqu'à la rupture. La courbe contrainte-déformation présentée dans la Figure IV.6 ne prend pas en compte les variations de volume, et donc de section, au cours du test.

Le Tableau IV.1 présente les propriétés mécaniques en traction du PA11. La contrainte au seuil est identique à la valeur de Jaques et al. [37] (42 MPa). Les propriétés à rupture sont représentatives des valeurs obtenues par Destaing dans ses travaux de thèse [38]. Les valeurs du

module d'Young et de la contrainte à rupture que nous avons obtenues seront utilisées pour estimer les propriétés des plis biocomposites (section 3.6).

	E (MPa)	σ_{seuil} (MPa)	$\varepsilon_{\text{seuil}}$ (%)	σ_{max} (MPa)	ε_{max} (%)
PA11 (LMFO)	1144 ± 78	$43,6 \pm 0,6$	$34,1 \pm 3,8$	$45,9 \pm 1,8$	283 ± 28

Tableau IV.1 - Propriétés mécaniques du PA11 en traction

3.3. Effets du cycle thermique à 210°C sur les propriétés des fibres Flaxtape

3.3.1. Propriétés mécaniques en traction des fibres unitaires

Les analyses de viscosité du PA11 ayant permis de déterminer une température de mise en œuvre à 210°C, il convient de mesurer l'impact réel du cycle thermique sur les propriétés mécaniques en traction des fibres de lin.

Tout d'abord des fibres unitaires de la préforme Flaxtape sont extraites puis testées en traction longitudinale, ce sont les fibres dites « brutes » dont les propriétés sont présentées dans le Tableau IV.2. Le module d'Young mesuré en fin de courbe et la contrainte à rupture des fibres Flaxtape sont proches des valeurs moyennes mesurées sur 50 lots de lin par Baley et Bourmaud [39] (Figure IV.7), respectivement $52,5 \pm 8,6$ GPa et 945 ± 200 MPa. La déformation à rupture est cependant plus élevée (+18%) que la valeur moyenne mesurée par les auteurs ($2,07 \pm 0,45\%$). D'une manière générale, la fibre unitaire de lin extraite du tissu Flaxtape possède des propriétés mécaniques représentatives des fibres de lins textiles évaluées au laboratoire ces vingt dernières années.

Fibres	Diamètre (μm)	E_{Norme} (GPa)	σ_{max} (MPa)	ε_{max} (%)
Flaxtape - Brute	$16,92 \pm 3,68$	$53,2 \pm 12,7$	1062 ± 273	$2,45 \pm 0,54$
Flaxtape - 210°C	$17,65 \pm 3,44$	$46,3 \pm 10,6$	741 ± 186	$2,29 \pm 0,41$

Tableau IV.2 – Propriétés mécaniques en traction des fibres unitaires de Flaxtape brutes et chauffées à 210°C pendant 8 min

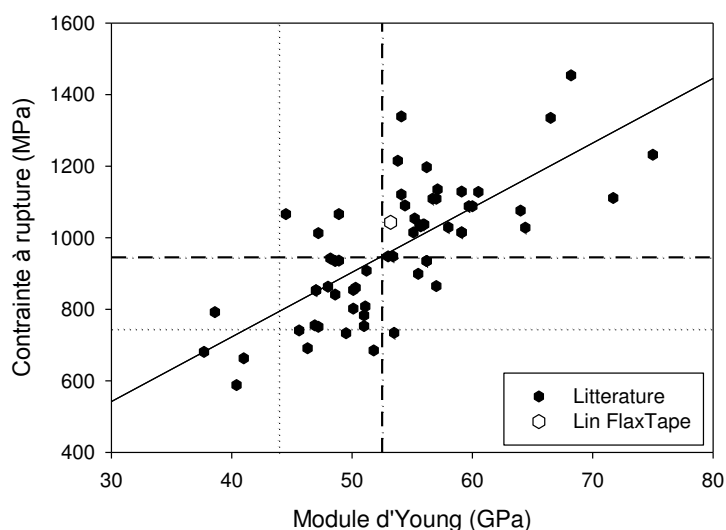


Figure IV.7 - Module et contrainte à rupture des fibres de lin Flaxtape comparés à la littérature [39]

Afin de mesurer l'effet du cycle thermique à 210°C sur le lin, des fibres unitaires de Flaxtape ont été extraites et traitées en température pendant 8 min, de la même manière que pour les fibres Marilyn du Chapitre 3. Les propriétés des fibres brutes et chauffées sont présentées dans le Tableau IV.2. Comme attendu, le cycle thermique a un impact négatif sur l'ensemble des propriétés mécaniques : le module d'Young mesuré en fin de courbe de traction diminue de 13%, la contrainte à rupture baisse de 33% et la déformation à rupture est réduite de 7% par rapport aux fibres brutes.

Nous pouvons ensuite comparer les propriétés des fibres Flaxtape en fonction du cycle thermique à celles des fibres Marilyn étudiées dans le Chapitre 3. Les fibres brutes Flaxtape et Marilyn n'ayant pas les mêmes propriétés avant les cycles thermiques, les valeurs sont normalisées par rapport aux propriétés des fibres brutes respectives (Figure IV.8).

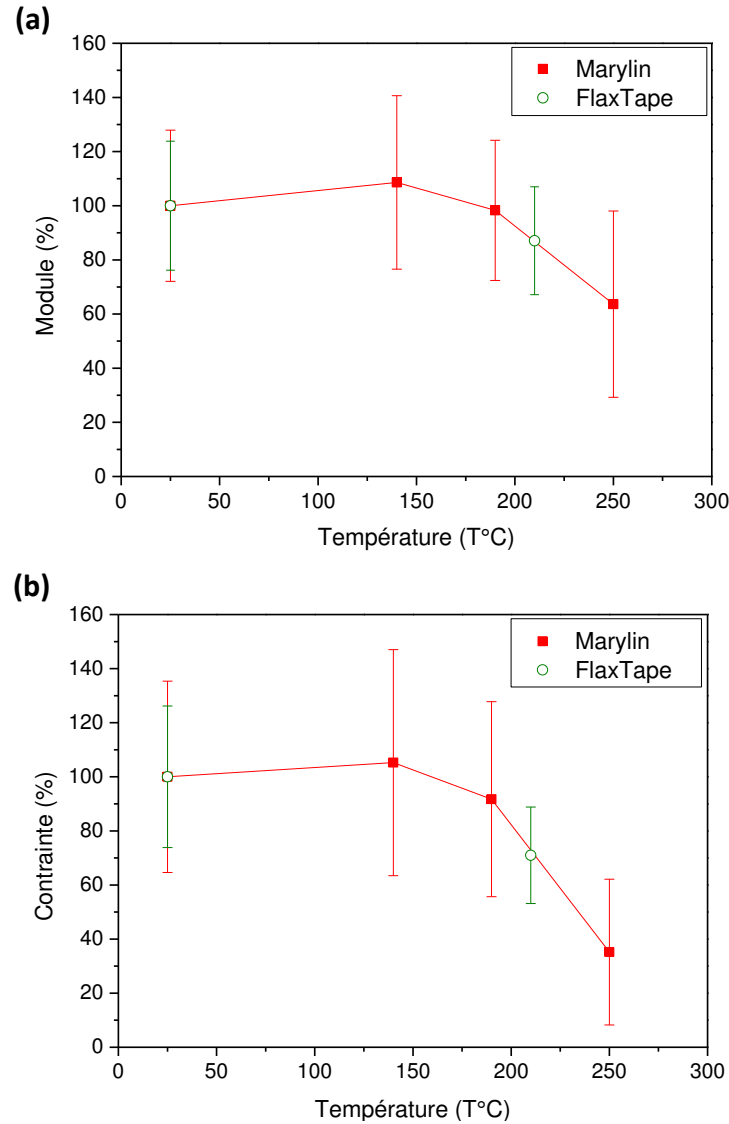


Figure IV.8 - Évolution du module d'Young (a) et de la contrainte à rupture (b) des fibres unitaires Flaxtape et Marylin en fonction du cycle thermique

Cette comparaison avec les fibres Marylin est intéressante, puisque l'on constate une corrélation évidente entre les propriétés normalisées des deux fibres en fonction de la température du cycle thermique. Une baisse des propriétés est observée au-delà de 190°C, avec en particulier une détérioration marquée pour les contraintes à rupture, montrant des diminutions respectives de 32,8% et 64,8% après des expositions à 210°C et 250°C. L'effet de la température est cependant moins prononcé pour le module d'Young : après des cycles à 210°C et 250°C, les valeurs baissent respectivement de 12,9% et 26,3%. Cela permet de confirmer que dans le temps de cycle fixé, représentatif des techniques de mise en œuvre de composites thermoplastiques, la température de 210°C est une valeur sensible pour la fibre de lin.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le cycle thermique à 250°C induit une modification de la composition biochimique des fibres et de l'arrangement macromoléculaire responsable de la rigidité des fibres. La baisse du module d'Young et de la contrainte à rupture, pour une température de 210°C, reflète donc une modification des polymères incrustants, ils présentent une capacité amoindrie à laisser les microfibrilles s'orienter durant la traction.

3.3.2. Analyses thermogravimétriques du lin Flaxtape en fonction du cycle

Les analyses thermogravimétriques apportent des éléments quant aux dégradations subies par les fibres de lin chauffées à 210°C. Pour ce faire, on applique le cycle à 210°C sur une partie des fibres qui est ensuite laissée 24h à l'ambient. Les mesures sont ensuite réalisées sur les fibres brutes et celles traitées thermiquement.

Les résultats (Tableau IV.3) révèlent une différence de pourcentage d'eau perdue entre les deux échantillons, la fibre traitée à 210°C perdant $5,0 \pm 0,3\%$ d'eau autour de 60°C tandis que la fibre brute perd $6,2 \pm 0,3\%$. Comme montré dans l'étude des fibres Marylin du Chapitre 3, appliquer un cycle thermique sur des fibres de lin réduit leur capacité à réabsorber l'eau à cause d'une progressive et irréversible modification des structures biochimiques responsables de la présence d'eau, comme les pectines [40], les hémicelluloses [41] ainsi que la cellulose non-cristalline [42].

Il n'y a cependant aucune différence entre les deux lots concernant les pics 2 et 3 comme le montre les rapports de masse ($\Delta m_{\text{Pic2}} / \Delta m_{\text{Pic3}}$) identiques, confirmant ainsi la stabilité de la composition de la fibre durant un cycle thermique, sans pour autant exclure des modifications de sa structure.

Type de fibres	Premier pic			Second pic		Troisième pic		
	Δm (%)	Temp. (°C)	$\Delta m / \Delta m_{\text{Brute}}$	Δm_{Pic2} (%)	Temp. (°C)	Δm_{Pic3} (%)	Temp. (°C)	$\Delta m_{\text{Pic2}} / \Delta m_{\text{Pic3}}$
Brutes	6.2 ± 0.3	59.5 ± 0.6	1	62.6 ± 0.3	317.2 ± 0.4	29.6 ± 0.2	414.6 ± 1.1	2.12 ± 0.03
210°C	5.0 ± 0.3	61.1 ± 2.7	0.81	63.7 ± 0.5	317.4 ± 0.9	29.9 ± 0.5	418.3 ± 2.7	2.13 ± 0.06

Tableau IV.3 – Résultats des analyses thermogravimétriques des fibres de lin Flaxtape brutes et chauffées à 210°C

3.4. Influence de la présentation du renfort

Dans cette partie sont comparées plusieurs propriétés, à différentes échelles, des composites de PA11 renforcés par deux préformes de lin, le Nattex et le Flaxtape. Les propriétés longitudinales en traction des fibres unitaires sans traitement thermique, la qualité des interfaces PA11/lin ainsi que les propriétés longitudinales en traction des UD composites sont étudiés. En conséquence, la préforme la plus performante servira de référence dans les travaux de cette thèse.

3.4.1. Propriétés longitudinales en traction des fibres unitaires

Dans cette partie sont comparées les propriétés des fibres brutes extraites des deux préformes. Leurs propriétés sont identiques, avec des modules d'Young moyens (mesurés en fin de courbe) proches de 50 GPa et une contrainte à rupture moyenne supérieure à 1000 MPa. Seule la déformation à rupture des fibres du Nattex est 14% plus élevée que celle du Flaxtape.

L'objectif d'obtenir des fibres performantes constituant les préformes Nattex en mélangeant différents lots est ici rempli dans le cadre de Fiabilin. Les propriétés des fibres sont dépendantes de la variété mais aussi des conditions de croissance de la tige [43-45]. C'est pourquoi le mélange de différents lots est une stratégie pertinente pour assurer la reproductibilité des propriétés du renfort d'une année sur l'autre.

Lin	Diamètre (μm)	E_{Norme} (GPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
Flaxtape	$16,92 \pm 3,68$	$53,2 \pm 12,7$	1062 ± 273	$2,45 \pm 0,54$
Nattex	$18,24 \pm 4,16$	$49,5 \pm 16,2$	1069 ± 442	$2,79 \pm 0,84$

Tableau IV.4 - Propriétés mécaniques en traction des fibres unitaires brutes extraites des tissus Nattex et Flaxtape

3.4.2. Propriétés des interfaces lin/PA11

Bien que les propriétés de l'interface fibre/matrice soient peu influentes sur les propriétés mécaniques longitudinales d'un composite UD, des déchaussements de microgouttes sont réalisés sur les deux types de fibres, Nattex et Flaxtape. Au-delà des qualités mécaniques intrinsèques identiques des fibres, il s'agit ici de déterminer si les deux types de fibres peuvent former les mêmes interfaces avec le PA11, à l'aide des courbes de déchaussement des microgouttes (Figure IV.9).

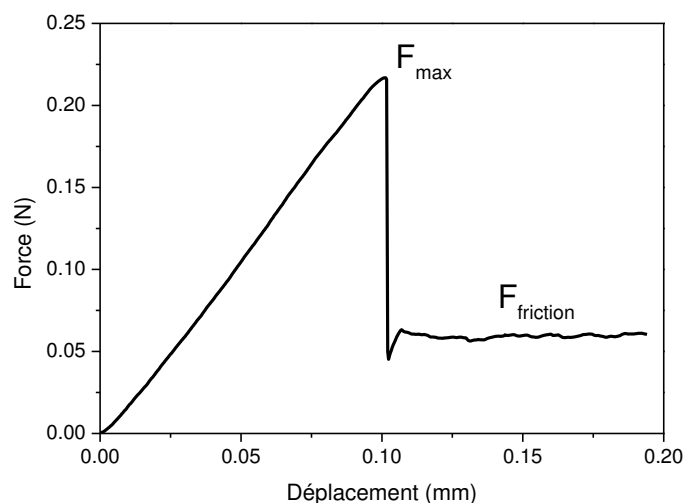


Figure IV.9 - Courbe typique de déchaussement d'une microgoutte de PA11 sur une fibre de lin

Les résultats des tests de déchaussement de microgouttes de PA11 sur les différentes fibres de lin (Tableau IV.5) montrent que les contraintes interfaciales de cisaillement sont similaires entre le Nattex et le Flaxtape. Ces résultats montrent la bonne adhésion entre le PA11 et la surface de la fibre de lin, et seront plus amplement commentés dans le Chapitre 5 traitant de cette interface caractérisée à plusieurs échelles.

Matière	τ_{app} (MPa)	$\tau_{friction}$ (MPa)
Flaxtape/PA11	$22,2 \pm 3,0$	$3,20 \pm 1,14$
Nattex/PA11	$23,3 \pm 3,6$	$4,65 \pm 2,72$

Tableau IV.5 - Contraintes de cisaillement interfaciales et contraintes de déchaussement du PA11 sur différentes fibres de lin

Après avoir observé la similarité des propriétés mécaniques des fibres unitaires ainsi que de la qualité de l'interface à l'échelle de la fibre, nous nous intéressons aux propriétés des UD afin d'observer l'influence des types de préforme. En effet, la microstructure du Nattex est constituée de mèches de fibres alignées les unes à côté des autres, tandis que le Flaxtape, ayant la forme d'un voile de fibres, à une microstructure plus homogène.

3.4.3. Propriétés mécaniques en traction longitudinale des UD PA11/Nattex et PA11/Flaxtape

Des stratifiés de PA11/Nattex et de PA11/Flaxtape aux fractions volumiques équivalentes sont préparés, puis des éprouvettes longitudinales sont découpées et testées en traction dans le sens

longitudinal. D'autres éprouvettes sont extraites des plaques PA11/Nattex mises en œuvre et fournies par Dedienne.

Composites	Vf%	Mf%	E (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\varepsilon_{\max}$ (%)
PA11/Flaxtape	41%	51%	$22,9 \pm 1,5$	229 ± 21	$1,17 \pm 0,11$
PA11/Nattex ^a	44%	55%	$20,6 \pm 2,1$	133 ± 13	$0,71 \pm 0,08$
PA11/Nattex ^b	40%	50%	$21,4 \pm 2,5$	104 ± 8	$0,75 \pm 0,12$

Tableau IV.6 - Propriétés mécaniques en traction des différents composites UD PA11/lin. ^a PA11/Nattex mis en œuvre au laboratoire, ^b PA11/Nattex mis en œuvre industriellement

Les PA11/Nattex et le PA11/Flaxtape ont des modules d'Young (mesurés entre $\varepsilon=0,05\%$ et $\varepsilon=0,15\%$) similaires pour des fractions volumiques de fibres comprises entre 41% et 44% (Tableau IV.6). Mais on observe que les propriétés à rupture des deux PA11/Nattex sont plus faibles que pour le PA11/Flaxtape, avec une contrainte et une déformation à rupture respectivement inférieures de plus de 43% et 65%. Cela peut s'expliquer par une plus faible individualisation des fibres de lin des mèches du Nattex qui induit une mauvaise imprégnation du PA11 fondu dans les faisceaux (Figure IV.10 et Figure IV.11). Cet effet est visible quelle que soit la mise en œuvre. En effet, les faisceaux de fibres s'avèrent avoir de moins bonnes propriétés que la fibre unitaire [46, 47] et l'hétérogénéité de la microstructure génère des concentrations de déformations. Ces caractéristiques limitent les capacités de déformation des composites [13, 48, 49].

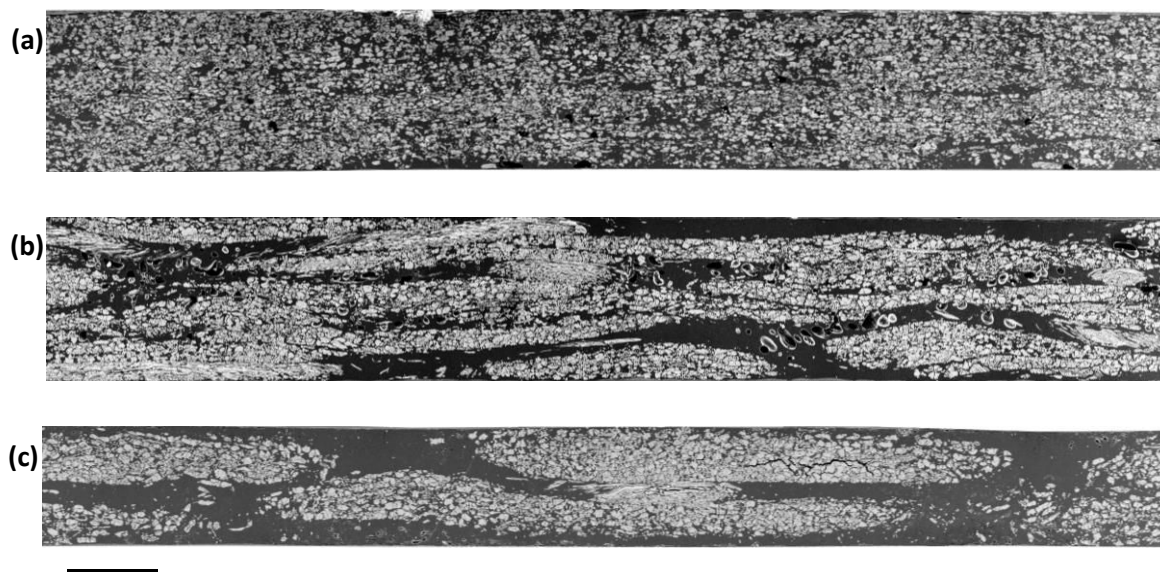


Figure IV.10 - Observations MEB en coupe des UD: (a) PA11/Flaxtape, (b) PA11/Nattex (Laboratoire), (c) PA11/Nattex (Industriel)

À noter également la présence de porosité dans la matrice du PA11/Nattex mis en œuvre au laboratoire (Figure IV.11 b), son origine n'ayant cependant pas été déterminée. On retrouve également de la porosité au sein des mèches de Nattex, du fait d'une moins bonne dispersion des faisceaux (Figure IV.11 c). Nous manquons malheureusement d'informations sur le procédé d'élaboration des préformes Nattex échantillonnées en début de projet, sur la présence ou non d'un liant pouvant freiner l'imprégnation des mèches.

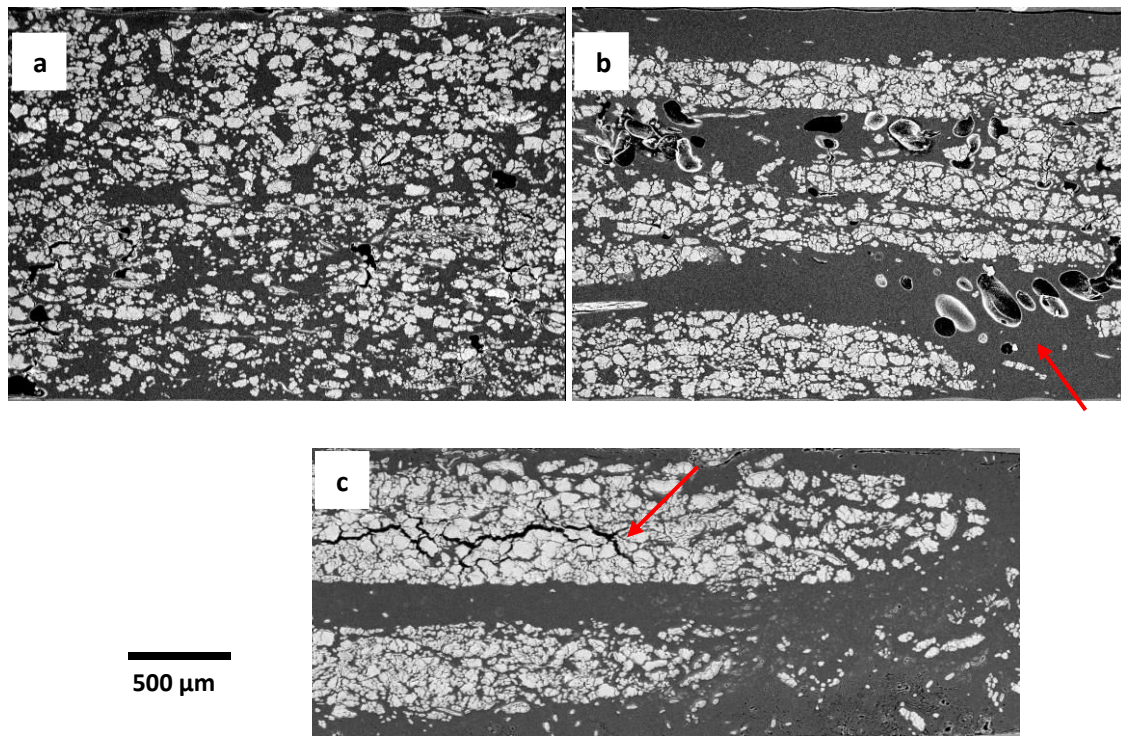


Figure IV.11 - Zoom sur les images MEB en coupe des UD : (a) PA11/Flaxtape, (b) PA11/Nattex Labo, (c) PA11/Nattex Industriel. Les flèches rouges indiquent la présence de porosités dans la matrice (b) et dans les mèches (c) de Nattex

À l'exception donc des propriétés mécaniques différentes entre les composites PA11/lin, induites principalement par les structures des préformes, les propriétés intrinsèques de leurs constituants ainsi que la qualité des interfaces sont identiques. Ni l'interface fibre/matrice ni les propriétés des fibres ne peuvent donc être responsables des faibles propriétés à rupture en traction de l'UD PA11/Nattex. De même que les techniques d'élaboration en laboratoire ou en milieu industriel (section 2) n'ont pas de répercussions importantes sur les propriétés mécaniques en traction longitudinale des PA11/Nattex (Tableau IV.6).

De plus, l'usage de fils de trame en coton dans le Nattex, pour maintenir les mèches de la préforme entre elle, affaiblit les performances du stratifié durant des tests de traction longitudinale. En effet, l'ensemble des ruptures en traction des éprouvettes PA11/Nattex s'est déroulé à hauteur d'un fil de trame (Figure IV.12).

Ces observations ont conduit à sélectionner la préforme Flaxtape pour les travaux à suivre afin d'obtenir un matériau composite de référence. L'architecture de la préforme Nattex échantillonnée en début de projet n'est pas optimale pour le renforcement d'une plaque composite UD, sollicitée en traction longitudinale. Cependant, la question du moulage d'une

forme non développable, avec du Flaxtape ou du Nattex, pourra être étudiée dans le futur. Car dans ce cas de figure, la déformabilité du renfort est un paramètre à prendre en compte.

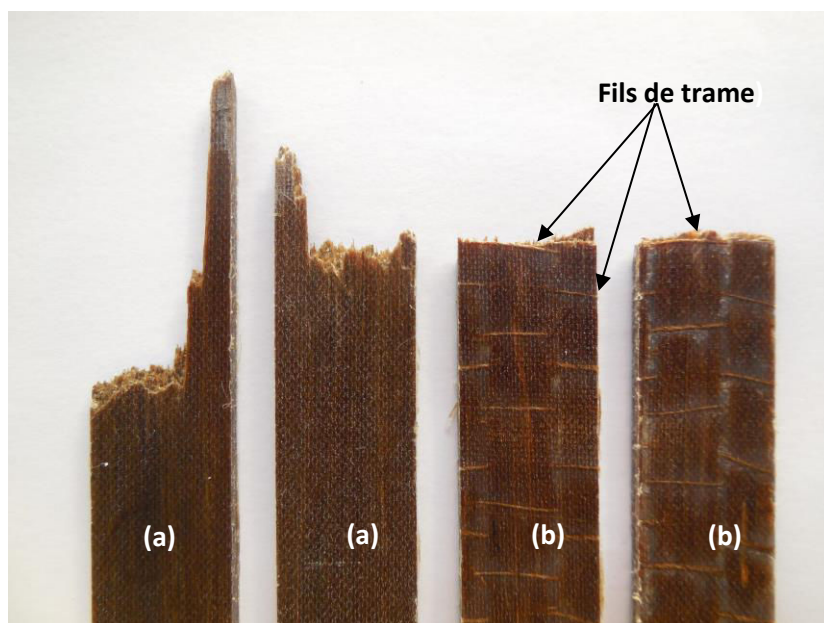


Figure IV.12 - Faciès de rupture de composites UD lin: (a) PA11/Flaxtape, (b) PA11/Nattex

3.5. Évolution des propriétés longitudinales des UD PA11/Flaxtape en fonction du taux de fibres

Les résultats présentés par la suite traitent des propriétés des composites PA11/Flaxtape en fonction du taux volumique de fibres. La mise en œuvre de ces composites a permis d'obtenir un taux volumique de fibres maximal de 70,3%, équivalent à un taux massique de 77,8%. Cette valeur est d'autant plus intéressante qu'un tel taux de fibres est habituellement une limite atteinte par les fibres synthétiques [50, 51]. Madsen [52] a montré que par thermocompression les fibres de verre pouvait atteindre 72% de fraction volumique contre 57% pour les fibres de lin dans les mêmes conditions de mise en œuvre. Le lin présente en effet des faisceaux qui ne permettent pas un arrangement optimum [53]. Aslan et al. [50] sont parvenus à mettre en œuvre des UD lin/PET à des taux volumiques supérieurs à 60%, mais au prix d'une importante porosité et de propriétés en traction à peine plus élevées qu'un composite à 55%vf. Comme nous le verrons ensuite, nos composites PA11/lin ont des propriétés qui augmentent avec le taux de fibres, et pour des porosités inférieures à 1,5% (Figure IV.13).

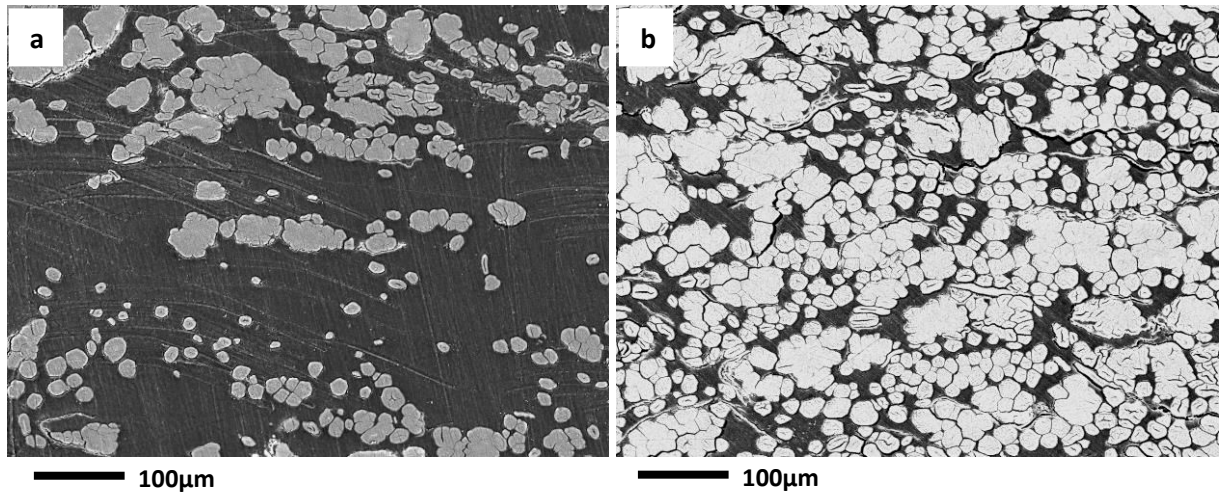


Figure IV.13 - Sections transverses observées au MEB des UD PA11/lin pour les taux volumiques de fibres de 27,0% (a) et 64,0% (b)

La Figure IV.14 montre les courbes contrainte-déformation de ces composites UD en fonction du taux de fibres, chaque courbe étant représentative des 6 échantillons testés par fraction volumique. Comme déjà observé dans la littérature pour des biocomposites [14, 54, 55], les comportements en traction sont non linéaires, avec une perte de linéarité à environ 0,2% de déformation. Autre constat attendu : la contrainte à rupture et le module d'Young augmentent avec le volume de fibres (Figure IV.14), les propriétés des composites unidirectionnels étant principalement influencées par les propriétés du renfort et leur fraction volumique. Cependant, aucune tendance ne ressort pour la déformation à rupture en fonction du taux de fibres (Figure IV.15). Malgré la déformation à rupture très élevée de la matrice (Tableau IV.1), les ruptures des composites se font avant même que la déformation à rupture des fibres unitaires ne soit atteinte. Même si nous avons montré dans le précédent chapitre que des fibres de lin chauffées à 250°C ont une déformation à rupture de 0,9%, dans le cas présent les fibres du Flaxtape chauffées à 210°C n'ont qu'une baisse modérée de leur déformation qui atteint $2,3 \pm 0,4\%$.

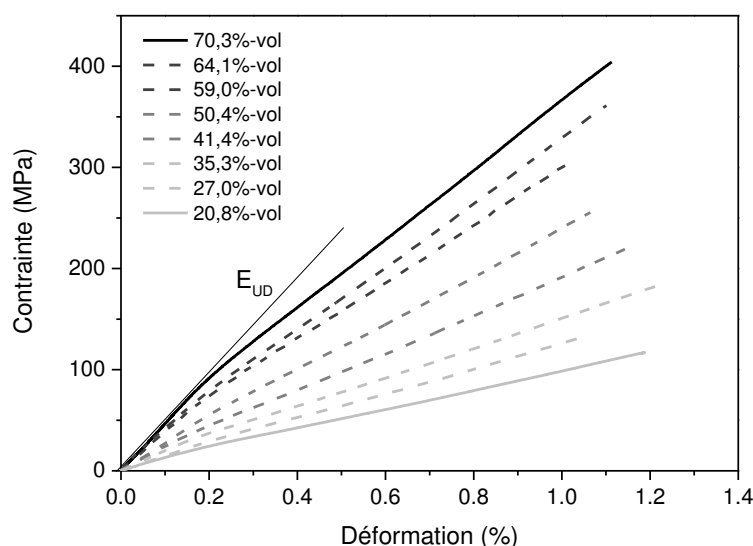


Figure IV.14 - Courbes contrainte-déformation des UD PA11/Flaxtape en fonction du taux volumique de fibres

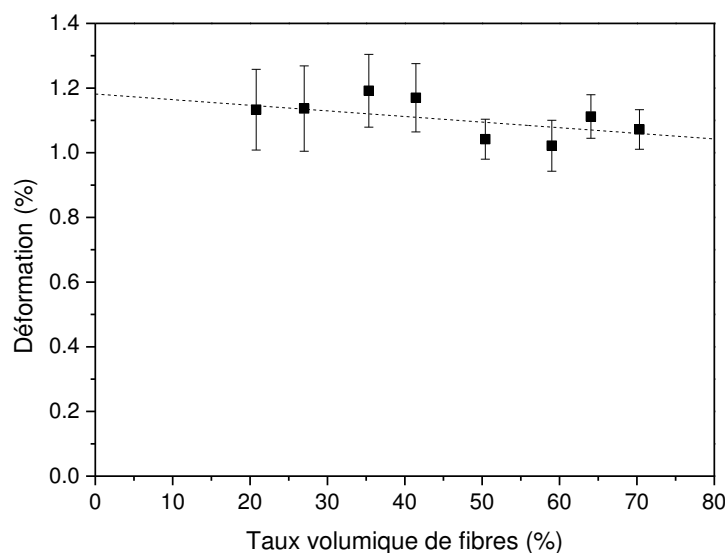


Figure IV.15 - Déformation à rupture des UD PA11/Flaxtape en fonction du taux volumique de fibres. Les pointillés noirs représentent la régression linéaire ($R=0,99$)

La Figure IV.16 compare le module d'Young (a) et la contrainte à rupture (b) des composites PA11/lin avec la littérature [12, 13, 15, 47, 56-63]. En général, dans le cas des composites unidirectionnels, il y a une bonne corrélation entre le module d'Young et le taux de fibre, quelle que soit la matrice [64]. En effet, c'est la rigidité du renfort fibreux qui prime sur la rigidité finale du composite car le module de la fibre est beaucoup plus élevé que celui de la matrice. Les propriétés mécaniques en fonction du taux de fibres de nos biocomposites PA11 suivent une tendance similaire aux autres biocomposites (Figure IV.16). Cependant les valeurs de module d'Young du PA11/lin sont supérieures lorsque le taux volumique de fibres dépasse les 50%. À

contrario, lorsque les fibres de lin sont associées à des matrices de faibles propriétés comme par exemple l'amidon (triangles noirs dans la Figure IV.16), le composite UD montre des propriétés bien plus faibles, même à des taux de fibres élevés.

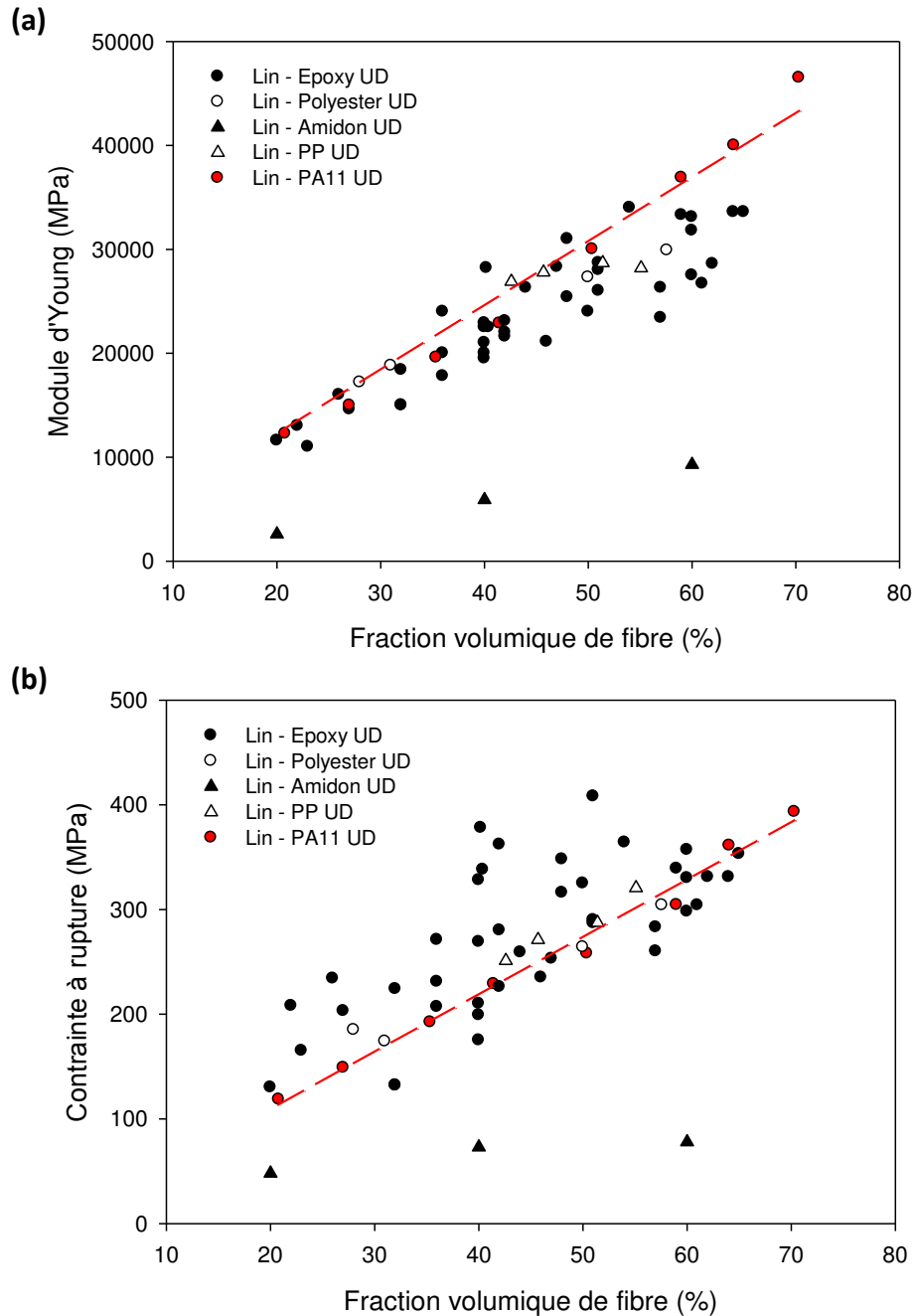


Figure IV.16 - Module d'Young (a) et contrainte à rupture (b) des UD PA11/Flaxtape comparés à la littérature. Les pointillés rouges représentent les régressions linéaires

Les composites PA11/lin développés ici ont donc des propriétés intéressantes, avec des modules d'Young au moins équivalents à ceux d'autres biocomposites de la littérature ayant des taux de fibres proches. Néanmoins, les contraintes à rupture plutôt moyennes du PA11/lin sont sans

doute à mettre en lien avec la dégradation des propriétés à ruptures des fibres unitaires par le cycle thermique à 210°C (section 3.3), tandis que les températures de mise en œuvre des autres biocomposites cités sont inférieures du fait de la plus faible température de fusion de la matrice. Un autre paramètre pouvant expliquer les contraintes à rupture du PA11/lín est l'individualisation incomplète des fibres de lín dans le Flaxtape (Figure IV.11 (a) et Figure IV.13). En effet, Coroller et al. [13] ont montré que, contrairement à la rigidité, la contrainte à rupture d'un composite est très largement influencée par l'individualisation des faisceaux, c'est-à-dire de la surface de contact entre fibre et matrice. D'autres paramètres interviennent, comme l'alignement imparfait des fibres et la dispersion de leurs propriétés mécaniques. La contrainte à rupture est aussi influencée par la distribution du renfort, et dans une moindre mesure par la qualité de l'interface fibre/matrice.

Pour aller plus loin dans la comparaison avec d'autres composites UD de la littérature, la Figure IV.17 présente les modules et contraintes à ruptures spécifiques de composites dont le taux volumique de renfort est compris entre 40 et 60% [12, 13, 47, 58, 61-68]. Cela permet de mettre en perspectives les propriétés mécaniques du point de vue de la masse du composite. En effet, deux des principaux marchés visés par le développement du biocomposite PA11/lín dans le cadre du projet Fiabilin sont l'automobile et l'aéronautique, des domaines où la masse du composite est un paramètre essentiel dans le choix d'un matériau.

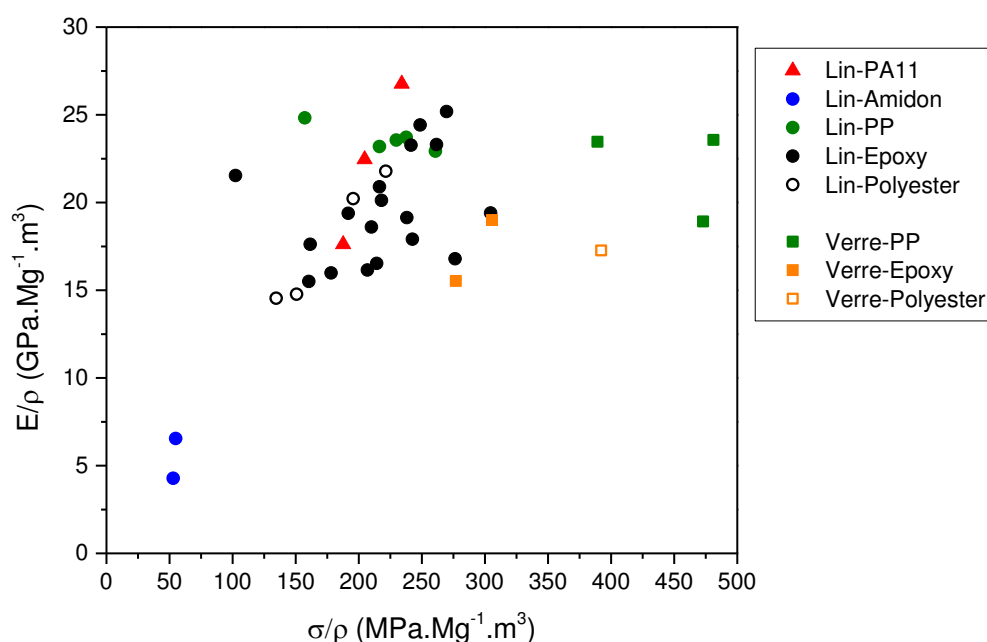


Figure IV.17 - Module d'Young spécifique et contrainte à rupture spécifique des UD PA11/Flaxtape comparés à la littérature. Les données ne concernent que des UD ayant un taux volumique de fibre compris entre 40 et 60% [12, 13, 15, 47, 56-63]

Les résultats présentés montrent que le biocomposite PA11/lin Flaxtape de cette étude est compétitif avec d'autres biocomposites à matrices thermodurcissables (lin-époxy et lin-polyester) au niveau de la rigidité spécifique. Les valeurs du PA11/lin varient entre 22,5 et 28,5 GPa.Mg⁻¹.m³, et entre 14,6-25,2 GPa.Mg⁻¹.m³ pour les lin/thermodurcissables.

Plus intéressant encore, les composites thermodurcissables avec fibres de verre (verre-époxy et verre-polyester) ne sont pas supérieurs, leurs bonnes propriétés mécaniques intrinsèques étant contrebalancées par des densités élevées. Si le PP/lin [63] a des propriétés proches du PA11/lin, la matrice PP est pétrosourcée. Concernant la rigidité spécifique, pour des taux de fibres équivalents, le PA11/lin est donc similaire aux autres composites les plus performants, mais c'est le seul étant à la fois 100% biosourcé et recyclable (voir Chapitre 6). Pour la contrainte à rupture spécifique, le PA11/lin reste performant vis-à-vis du lin-époxy et du lin-polyester ainsi que du PP/lin, avec des valeurs entre 187 et 234 MPa.Mg⁻¹.m³. Cependant, les trois composites à fibres de verre lui sont supérieurs (valeurs entre 277 et 481 MPa.Mg⁻¹.m³) (Figure IV.17).

Le composite UD PA11/lin possède donc des propriétés en traction très intéressantes et profite des faibles densités de ses constituants qui lui donnent un avantage sur d'autres systèmes non biosourcés. Sa rigidité spécifique élevée lui permet donc de venir concurrencer des composites d'usage, dans des domaines porteurs comme l'automobile et l'aéronautique. Par contre, sa plus faible contrainte à rupture impliquera de redimensionner les pièces en biocomposites, afin de satisfaire le cahier des charges si un composite verre/époxy doit être substitué. L'évaluation environnementale d'une telle approche sera évoquée dans le dernier chapitre.

3.6. Détermination des propriétés mécaniques des UD PA11/lin

Pour chaque matériau composite, il est possible de comparer les modules d'Young et les contraintes à rupture obtenus expérimentalement avec les valeurs estimées par la loi des mélanges. Pour le calcul du module d'Young longitudinal, nous utilisons l'équation suivante :

$$E_{L,UD} = (E_{L,f} \cdot V_f) + (1 - V_f) \cdot E_m$$

avec $E_{L,UD}$, $E_{L,f}$ et E_m respectivement les modules d'Young du composite UD, de la fibre élémentaire et du PA11. Le modules d'Young du composite est mesuré entre les valeurs de déformation 0,05% et 0,15% (Figure IV.14) tandis que celui de la fibre est pris en fin de courbe en accord avec la norme NFT 25-501-2. E_m correspond au module d'Young de la matrice PA11 tandis que V_f est le taux volumique de fibres.

Pour la loi des mélanges appliquée à la contrainte à rupture, il faut tenir compte de l'élément, la matrice ou la fibre, qui possède la déformation à rupture la plus élevée. Ici, la matrice PA11 ayant la plus haute déformabilité, la loi des mélanges s'écrit donc sous la forme suivante [13]:

$$\sigma_{L,UD} = k_1 \cdot k_2 \cdot \sigma_{L,f} \cdot V_f + (1 - V_f) \cdot \sigma_{L,f} \cdot \frac{E_m}{E_{L,f}}$$

avec $\sigma_{L,UD}$ la contrainte à rupture de l'UD et $\sigma_{L,f}$ la contrainte à rupture de la fibre unitaire. Le facteur d'efficacité k_1 et le facteur d'orientation k_2 sont introduits afin de faire correspondre les valeurs calculées à une loi idéale, qui admet une distribution uniforme, une continuité et un alignement optimal des fibres. La préforme Flaxtape utilisée comprend uniquement des fibres unidirectionnelles, ce faisant le facteur d'orientation k_2 est égal à 1. Le facteur d'efficacité k_1 permet alors de quantifier la perte de contrainte à rupture entre la théorie et les valeurs expérimentales, une perte essentiellement liée à la qualité de l'individualisation, la distribution des fibres et à l'interface fibre/matrice. Le facteur k_1 n'est égal à 1 que dans le cas parfait où les fibres sont continues, avec une adhésion optimale de la matrice, un comportement élastique linéaire des fibres et de la matrice ainsi que la constance de leurs propriétés mécaniques [69].

3.6.1. Détermination avec les propriétés des fibres unitaires brutes, non traitées en température

La Figure IV.18 montre qu'à l'exception des taux volumiques de fibres supérieures à 40%, la rigidité estimée avec le module d'Young des fibres brutes (droite verte) suit les valeurs obtenues expérimentalement. Cela n'est cependant pas observé pour la contrainte à rupture (Figure IV.19) car les propriétés expérimentales des UD sont très inférieures à la loi des mélanges « idéale » (k_1 et k_2 valant 1) calculée avec la contrainte à rupture des fibres brutes. Même en modélisant à nouveau avec la contrainte à rupture des fibres chauffées à 210°C, plus faible que celle des fibres brutes, les valeurs expérimentales restent inférieures à la modélisation (droite rouge).

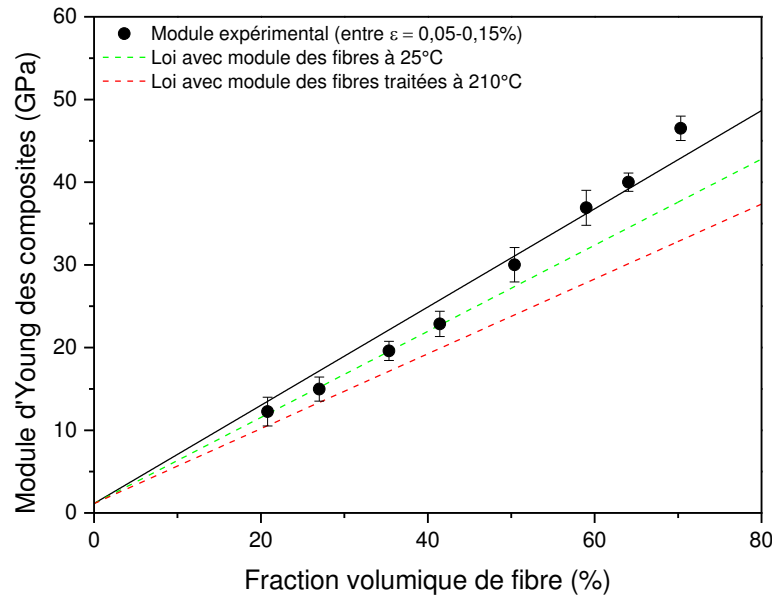


Figure IV.18 - Comparaison entre valeurs expérimentales et loi des mélanges du module d'Young des UD PA11/lin

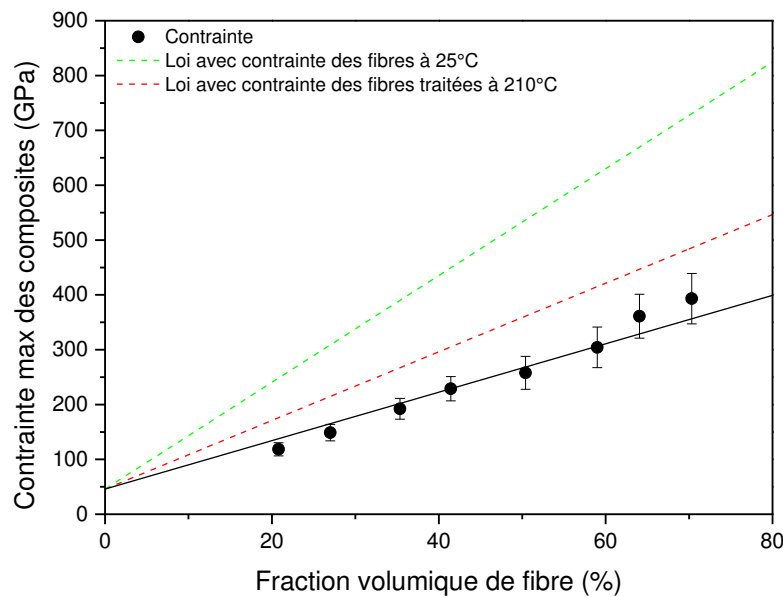


Figure IV.19 - Comparaison entre valeurs expérimentales et loi des mélanges pour la contrainte à rupture des UD PA11/lin

Pour comprendre ce phénomène, nous faisons intervenir le calcul du facteur k_1 permettant de faire correspondre la modélisation aux valeurs mesurées expérimentalement. Dans le cas de l'estimation avec la contrainte des fibres brutes (droite verte sur la Figure IV.19), les valeurs de k_1 varient entre 0,46 et 0,53. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues pour des composites UD lin-époxy (entre 0,54 et 0,84) dans deux études réalisées au laboratoire [13, 61]. Il est normal pour des biocomposites que le facteur k_1 soit différent de 1 car à l'échelle du

composite les fibres de lin sont discontinues et, malgré la petitesse des échantillons, des désalignements peuvent apparaître. De même, des observations au MEB montrent que coexistent dans les composites des fibres individualisées et des faisceaux de fibres (Figure IV.13). Par conséquent, des concentrations de déformations localisées peuvent venir de la variation locale du volume de fibres ainsi que de la présence de kink-bands le long des fibres [70, 71]. Ici, en dépit d'une bonne imprégnation des faisceaux et d'une faible porosité des composites (entre 0,7 et 1,5%) ainsi que d'une bonne interface fibre/matrice (Figure IV.20), le facteur d'efficacité reste particulièrement bas. De plus, les contraintes à rupture des fibres sont dispersées, et à l'échelle de l'UD intervient la notion de cumul d'endommagement ainsi que l'hétérogénéité de la microstructure.

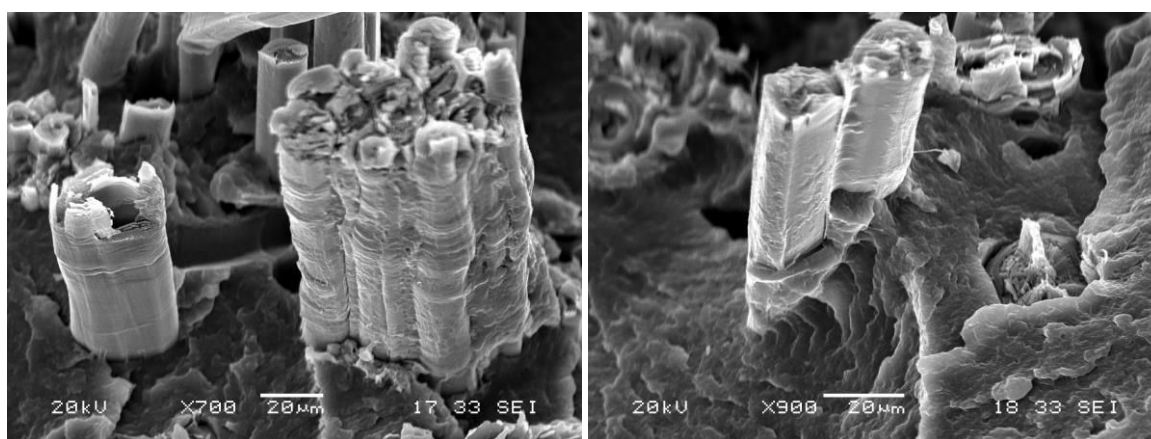


Figure IV.20 - Observations MEB de l'interface fibre/matrice du composite PA11/lin à 27,0%vf

Une autre explication à cela pourrait être la surestimation de la contrainte à rupture des fibres utilisée dans le modèle. En effet, la droite verte de la Figure IV.19 représente le modèle calculé avec la contrainte à rupture des fibres brutes, alors que le cycle thermique à 210°C n'est pas sans conséquence sur les propriétés mécaniques des fibres de lin (Figure IV.8). Nous modélisons donc le module d'Young et la contrainte à rupture avec les propriétés mécaniques des fibres de lin traitées en température.

3.6.1. Détermination avec les propriétés des fibres unitaires traitées à 210°C

En vue d'une estimation cohérente des contraintes à rupture des composites, la loi des mélanges est appliquée avec la valeur des fibres unitaires chauffées à 210°C, le cycle thermique subit étant identique à celui de la mise en œuvre des UD, bien que l'environnement des fibres soit différent lors de la phase de chauffage. La droite ainsi obtenue, représentée en rouge sur la

Figure IV.19, est plus proche des valeurs expérimentales. Le facteur d'efficacité k_1 recalculé de nos UD PA11/lin varie alors entre 0,70 et 0,74 selon la fraction de fibres considérée, des valeurs en accord avec certains travaux [13, 61].

La même approche se doit donc d'être appliquée à l'estimation du module d'Young en prenant en compte la baisse du module des fibres avec le cycle thermique (Tableau IV.2). Mais la loi des mélanges alors calculée s'éloigne des valeurs expérimentales (Figure IV.18) alors que l'utilisation du module des fibres brutes est plus proche des valeurs des UD. Ce résultat est problématique car nous avons montré jusqu'à présent que le cycle thermique est impactant sur les propriétés mécaniques des fibres de lin (baisse de la rigidité, de la contrainte et de la déformation à rupture).

3.6.2. Détermination avec différents modules de la fibre

Se pose alors la question de la pertinence de la valeur du module d'Young de la fibre unitaire tel qu'il a été mesuré jusqu'à présent, et de la cohérence de son implémentation dans la loi des mélanges. En effet, la norme NFT 25-501-2 précise que le module d'Young de la fibre unitaire est mesuré en fin de courbe de traction (Figure IV.21) donnant le module $E_{f,Norme}$. Ce module est donc mesuré à des déformations proches de 2% pour les fibres chauffées à 210°C. Cela pose problème compte tenu de la rupture des UD PA11/lin se déroulant à environ 1,1% (Figure IV.15). De plus, le comportement en traction de la fibre de lin n'est pas linéaire (Chapitre 3), et le module varie beaucoup en fonction de la déformation. C'est pourquoi sur chaque fibre unitaire traitée à 210°C et testée en traction sont mesurés deux autres modules $E_{f,1}$ et $E_{f,2}$ à des déformations clés. Le module $E_{f,1}$ est pris en début de courbe, où les microfibrilles de cellulose sont mises en tension tandis que le module $E_{f,2}$ est mesuré à 0,9% de déformation, après que les microfibrilles se soient partiellement réorientées dans la matrice polysaccharide.

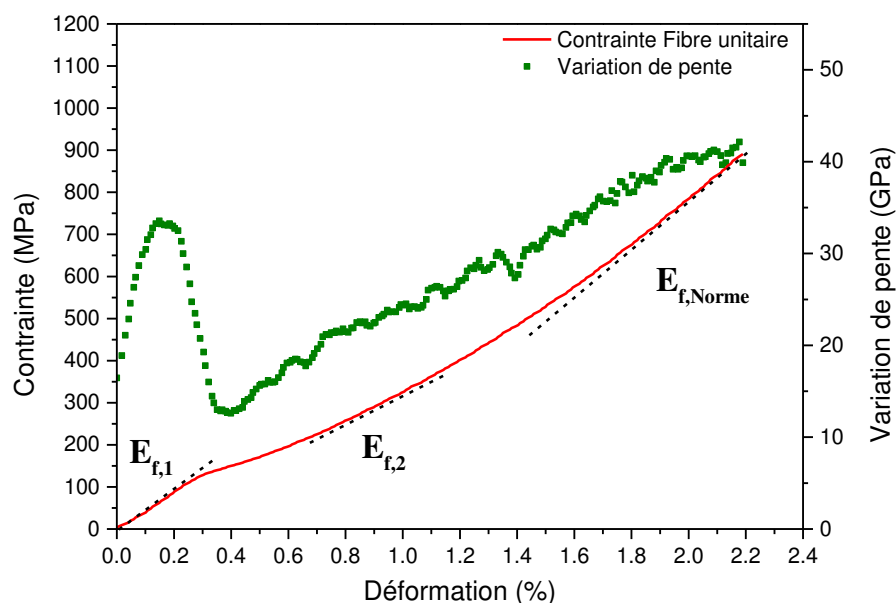


Figure IV.21 - Comportement en traction d'une fibre unitaire de lin chauffée à 210°C, avec la dérivée en vert de sa courbe contrainte-déformation

Les valeurs moyennes des rigidités de la fibre chauffée à 210°C sont donc $E_{f,1} = 39,0 \pm 13,3$ GPa et $E_{f,2} = 35,8 \pm 12,8$ GPa. Pour mémoire $E_{f,Norme} = 46,3 \pm 10,6$ GPa. Il est donc possible d'établir de nouvelles lois des mélanges en tenant compte de ces nouvelles valeurs. Les droites verte ($E_{f,1}$) et bleue ($E_{f,2}$) présentes dans la Figure IV.22 ne montrent cependant pas un rapprochement des nouvelles estimations avec les résultats expérimentaux. Ni la rigidité de la fibre brute, ni les différentes valeurs de modules de la fibre chauffée à 210°C ne permettent d'obtenir des valeurs théoriques proches des valeurs expérimentales, notamment lorsque le taux volumique de fibre excède 40%.

En adoptant une démarche inverse consistant à déterminer un module de fibres à partir des valeurs expérimentales des UD, avec l'aide de la régression linéaire (droite noire de la Figure IV.22), on obtient un module de fibre théorique de 60,5 GPa. Ce module calculé est donc très supérieur aux différents modules extraits des fibres unitaires.

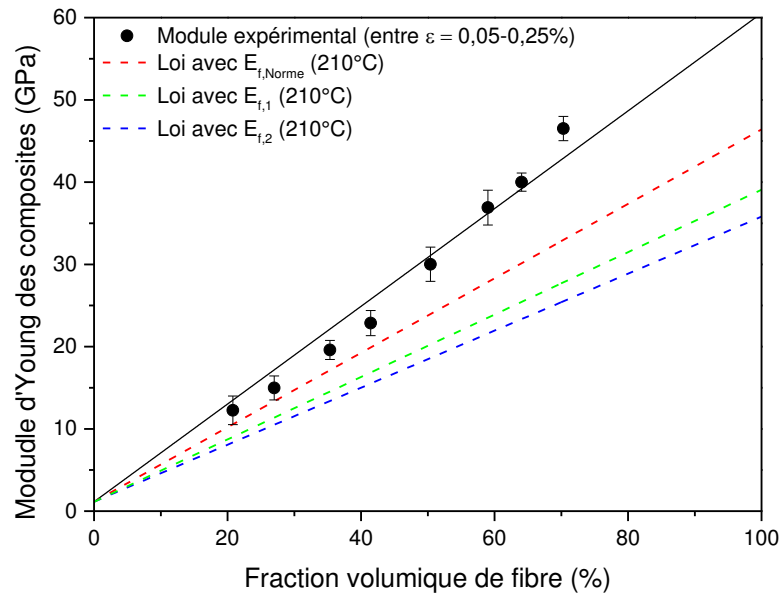


Figure IV.22 - Comparaison entre les modules d'Young expérimentaux des UD PA11/lin et les lois de mélanges calculées avec les différents modules de la fibre chauffée à 210°C

Nous posons alors l'hypothèse que le comportement et les propriétés mécaniques de la fibre sont différents, selon qu'elle soit libre ou insérée dans une matrice à cause de l'état de contrainte au sein du composite (contraintes résiduelles liées à la différence de retrait entre fibre et matrice). Des travaux dans ce sens ont été menés sur la fibre de bois et la fibre de chanvre [72-74]. Ils montrent par modélisation par éléments finis qu'une fibre libre possède un module d'Young apparent plus faible que celui d'une fibre contrainte, i.e le couplage traction/rotation est bloqué. Pour Neagu et Gamstedt [74], une fibre de bois ayant un angle microfibrillaire de 10° a un module apparent de 37 GPa à l'état libre et un module de 53 GPa à l'état contraint (Figure IV.23). Dans les travaux de Joffre et al. [73], les valeurs sont de 35 GPa et 60 GPa. D'après les modélisations de Placet et al. [72], la fibre de chanvre libre possède un module de 42,4 GPa tandis que celui de la fibre contrainte est de 60 GPa, des valeurs similaires à celles de nos fibres unitaires (entre 35,8 et 46,3 GPa) et celle calculée à partir des composites (60,5 GPa). C'est pourquoi les fibres sollicitées dans les composites PA11/lin, sans rotation possible, auraient une plus grande rigidité apparente, expliquant ainsi la différence observée entre les résultats de la traction de fibres et l'estimation micromécanique.

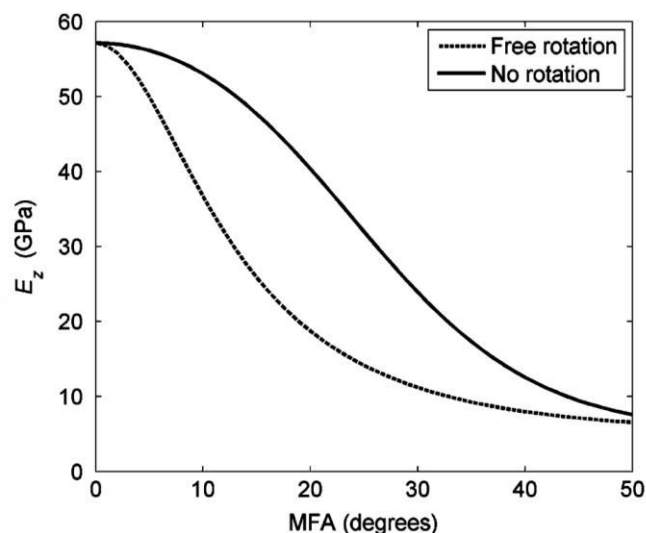


Figure IV.23 – Modélisation du module élastique de la fibre de bois en fonction de l'angle microfibrillaire et selon son état (libre ou contrainte) [74]

3.6.3. Détermination de la rigidité des stratifiés UD PA11/lin

Une autre explication à la difficulté d'estimer la rigidité des biocomposites UD est liée à l'évolution de la rigidité du matériau composite aux faibles déformations. Plusieurs travaux ont lié ce comportement à l'utilisation des fibres végétales comme renfort [14, 55, 75]. Shah [75] a observé une diminution progressive du module d'un UD lin-polyester jusqu'à 0,4% de déformation. Il affirme alors que mesurer la rigidité d'un biocomposite UD en début de courbe n'est pas approprié, notamment si l'on souhaite utiliser la rigidité comme critère de dimensionnement de structure. Comme le montre la Figure IV.24, la rigidité de nos UD évolue de la même manière que dans les travaux cités, avec une réduction initiale d'environ 30% de la rigidité jusqu'à 0,4% de déformation. Puis la rigidité se stabilise avant d'augmenter très légèrement.

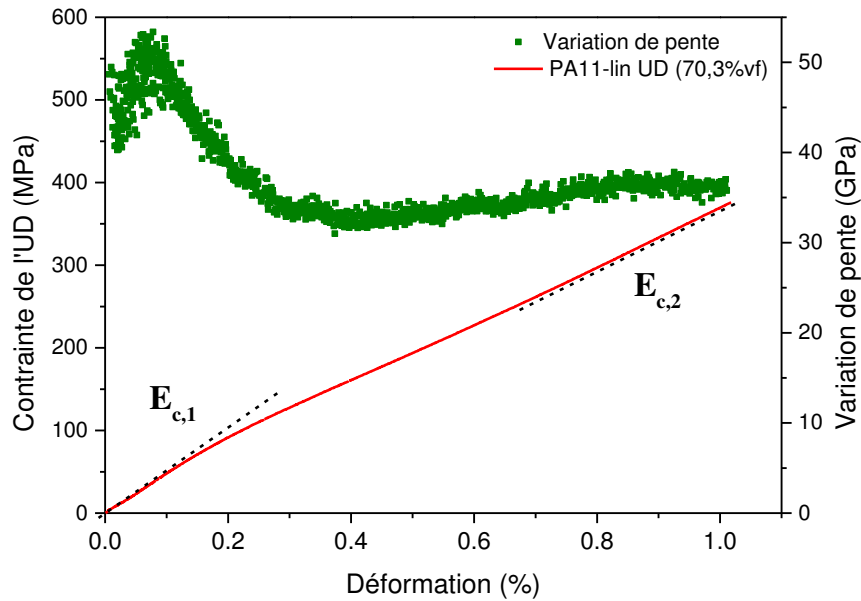


Figure IV.24 - Comportement en traction d'un UD PA11/lin (70,3%vf) avec la dérivée de la courbe contrainte-déformation est représentée en vert

C'est pourquoi la rigidité $E_{c,2}$ de nos UD PA11/lin a été mesurée dans cette partie de courbe relativement stable, à environ 0,9% de déformation. Ainsi, une dernière comparaison avec la loi des mélanges peut être faite, en prenant en compte les propriétés des fibres chauffées à 210°C. Cette fois, les valeurs expérimentales sont plus en accord avec les estimations de la loi des mélanges, en particulier lorsque la rigidité $E_{f, Norme}$ des fibres est utilisée dans le calcul (Figure IV.25). Ces résultats sont cohérents avec le principe de comparer le module des fibres de lin et celui des composites UD lorsqu'ils sont mesurés en fin des courbes contrainte-déformation respectives. En effet, l'évolution du module des fibres varie énormément avec la déformation, à cause d'un effet conjoint de réalignement microfibrillaire à l'échelle de la fibre et d'endommagement à l'échelle du stratifié (Figure IV.21). La mesure du module dans la dernière partie de courbe est justifiée puisque que c'est une zone relativement stable. La situation est identique pour nos UD PA11/lin, il est donc plus pertinent de considérer les modules des composites en fin de courbe lorsqu'il est nécessaire de caractériser la rigidité. La norme ISO 527-5, qui précise que le module d'un composite UD doit être mesuré entre 0,05 et 0,25% de déformation, n'est pas donc pas particulièrement adaptée aux biocomposites avec des fibres végétales.

Une alternative proposée par Shah [75] est de caractériser la rigidité un biocomposite UD une première fois entre 0,025% et 0,10% de déformation, avant la perte de rigidité débutant à environ 0,2% de déformation (Figure IV.24). Puis une deuxième mesure est aussi faite au-delà de 0,4% de déformation, seuil à partir duquel la rigidité du composite se stabilise après une baisse

de 30-50% [75] (Figure IV.24). Il convient donc d'être prudent quant au dimensionnement de structures en biocomposites, la rigidité en traction du matériau dépendant de la déformation appliquée.

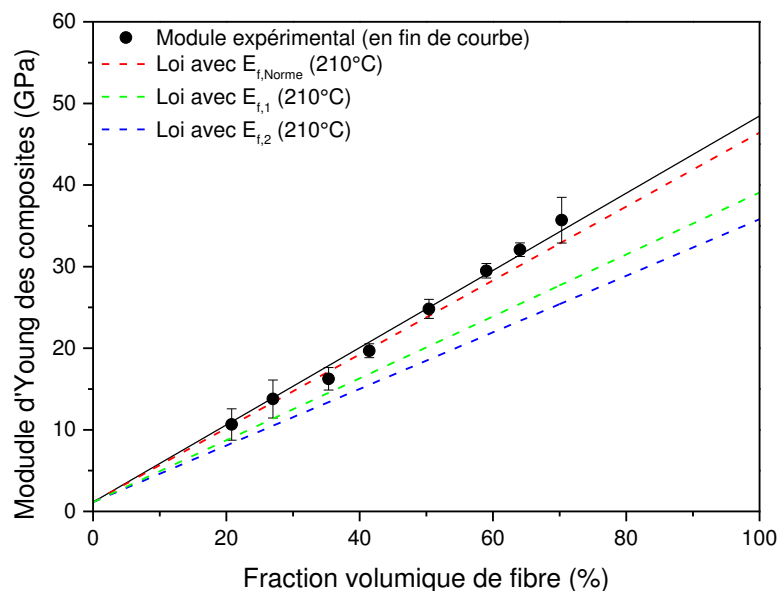


Figure IV.25 - Comparaison entre les valeurs de rigidité des UD PA11/lin relevées en deuxième partie de courbe et la loi des mélanges calculée avec différents modules de fibre

4. Bilan

Dans la suite du Chapitre traitant de l'influence de la température sur la fibre de lin, des conditions de mise en œuvre du PA11/lin ont été déterminées, en particulier la température. Ensuite, une préforme de lin Flaxtape a été sélectionnée comme renfort de référence, du point de vue des propriétés mécaniques apportées à un UD, pour réaliser des composites PA11/lin.

Par la suite, la mise en œuvre des UD PA11/lin a permis d'atteindre des taux volumiques de renfort élevés, jusqu'à 70%. Les propriétés mécaniques spécifiques en traction de ces composites sont comparables et même supérieures à certains composites thermodurcissables/fibres de verre (Figure IV.17). Ces résultats confirment ainsi le bon potentiel du système PA11/lin dans des utilisations industrielles, avantage par sa légèreté en plus de son caractère 100% biosourcé.

L'effet du cycle de mise en œuvre sur les propriétés des fibres n'a pas été négligé, et la traction de fibres unitaires subissant le même cycle de mise en œuvre a montré une baisse de la rigidité et de la contrainte à rupture. L'impact potentiel de cette baisse des propriétés du renfort durant

le cycle a été donc estimé. Nous avons alors observé que les contraintes à rupture en traction des UD, estimées par une loi des mélanges, sont plus en accord avec les résultats expérimentaux lorsque la contrainte à rupture des fibres unitaires chauffées est prise en compte.

Cependant, il est autrement plus complexe d'estimer la rigidité des composites. Que la modélisation soit faite avec le module d'Young des fibres brutes (mesuré en début de courbe) ou celui des fibres traitées en température (mesuré en fin de courbe), les résultats ainsi calculés sont largement inférieurs aux données expérimentales. Il en est de même pour des modules de fibre mesurés dans la gamme de déformation du composite UD, les résultats restent inférieurs. Une explication à ce phénomène réside dans le fait que l'état de contrainte subit par la fibre unitaire testée en traction et la fibre dans le composite sont différents. Il en résulte, d'après plusieurs travaux de modélisation, que la fibre incluse aurait une résistance apparente à la déformation plus élevée que si elle était libre du fait du blocage du couplage traction/rotation. Ceci peut expliquer la sous-estimation de nos modélisations faisant appel aux propriétés des fibres unitaires.

Dans une autre approche, les modélisations de la rigidité du stratifié s'avèrent cohérentes lorsque les modules des UD sont mesurés en fin de courbe. En effet, le comportement des composites est très instable aux faibles déformations, à la manière de la fibre unitaire de lin, et son module décroît fortement avant de se stabiliser. Il apparaît donc plus pertinent d'évaluer la rigidité d'un UD biocomposite sur des déformations plus élevées que ce que préconise la norme ISO 527-5, plutôt adaptée à des matériaux synthétiques.

5. Références bibliographiques

- [1] Xu M., Shi X., Chen H., Xiao T. "Synthesis and enrichment of a macromolecular surface modifier PP-b-PVP for polypropylene". *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 3240-3244, 2010.
- [2] Chow C. P. L., Xing X. S., Li R. K. Y. "Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites". *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 306-313, 2007.
- [3] Castagnet S., Grandidier J.-C., Comyn M., Benoît G. "Effect of long-term hydrogen exposure on the mechanical properties of polymers used for pipes and tested in pressurized hydrogen". *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol. 89, pp. 203-209, 2012.
- [4] Pethrick R. A., Banks W. M., Brodesser M. "Ageing of thermoplastic umbilical hose materials used in a marine environment II - Nylon". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, Vol. 228, pp. 63-88, 2014.
- [5] Jolly L., Tidu A., Heizmann J. J., Bolle B. "Microstructure evolution in polyamide PA11 under small uniaxial extension". *Polymer*, Vol. 43, pp. 6839-6851, 2002.
- [6] Lafitte G., Espuche E., Gérard J.-F. "Polyamide 11/poly(hydroxy amino ether) blends: Influence of the blend composition and morphology on the barrier and mechanical properties". *European Polymer Journal*, Vol. 47, pp. 1994-2002, 2011.
- [7] Wypych G. "Handbook of polymers". Toronto: ChemTec Pub; 2012.
- [8] Rhee S., White J. L. "Investigation of structure development in polyamide 11 and polyamide 12 tubular film extrusion". *Polymer Engineering & Science*, Vol. 42, pp. 134-145, 2002.
- [9] Okamba-Diogo O., Richaud E., Verdu J., Fernagut F., Guilment J., Fayolle B. "Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 108, pp. 123-132, 2014.
- [10] Bourmaud A., Morvan C., Baley C. "Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber". *Industrial Crops and Products*, Vol. 32, pp. 662-667, 2010.
- [11] Martin N., Mouret N., Davies P., Baley C. "Influence of the degree of retting of flax fibers on the tensile properties of single fibers and short fiber/polypropylene composites". *Industrial Crops and Products*, Vol. 49, pp. 755-767, 2013.
- [12] Van de Weyenberg I., Ivens J., De Coster A., Kino B., Baetens E., Verpoest I. "Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites". *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 1241-1246, 2003.
- [13] Coroller G., Lefeuve A., Le Duigou A., Bourmaud A., Ausias G., Gaudry T., et al. "Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 51, pp. 62-70, 2013.
- [14] Shah D. U., Schubel P. J., Clifford M. J., Licence P. "The tensile behavior of off-axis loaded plant fiber composites: An insight on the nonlinear stress-strain response". *Polymer Composites*, Vol. 33, pp. 1494-1504, 2012.
- [15] Baets J., Plastria D., Ivens J., Verpoest I. "Determination of the optimal flax fibre preparation for use in unidirectional flax-epoxy composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 33, pp. 493-502, 2014.
- [16] Khalfallah M., Abbès B., Abbès F., Guo Y. Q., Marcel V., Duval A., et al. "Innovative flax tapes reinforced Acrodur biocomposites: A new alternative for automotive applications". *Materials & Design*, Vol. 64, pp. 116-126, 2014.
- [17] "Method for producing a continuous web of fibers comprising long natural fibers, and associated apparatus and web".
- [18] Ibos L., Maraval C., Bernès A., Teyssèdre G., Lacabanne C., Wu S. L., et al. "Thermal behavior of ferroelectric Polyamide 11 in relation to pyroelectric properties". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 37, pp. 715-723, 1999.
- [19] Frübing P., Kremmer A., Gerhard-Multhaupt R., Spanoudaki A., Pissis P. "Relaxation processes at the glass transition in polyamide 11: From rigidity to viscoelasticity". *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 125, pp. 214701, 2006.
- [20] Patel R., Ruehle D. A., Dorgan J. R., Halley P., Martin D. "Biorenewable blends of polyamide-11 and polylactide". *Polymer Engineering & Science*, Vol. 54, pp. 1523-1532, 2014.
- [21] Martino L., Basilissi L., Farina H., Ortenzi M. A., Zini E., Di Silvestro G., et al. "Bio-based polyamide 11: Synthesis, rheology and solid-state properties of star structures". *European Polymer Journal*, Vol. 59, pp. 69-77, 2014.

- [22] Romão W., Castro E. V. R., Filho E. A. S., Guimarães R. C. L., Silva A. L. N., Teixeira S. C. S., et al. "Ageing of polyamide 11 used in the manufacture of flexible piping". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, pp. 1777-1783, 2009.
- [23] Kohan M. I., Mestemacher S. A., Pagilagan R. U., Redmond K. "Polyamides". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
- [24] Gaudefroy V. "Influence de la mise en forme et des traitements thermiques sur le polyamide 11". Chasseneuil-du-Poitou, Vienne, département, France. Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique. 2003.
- [25] Chocinski-Arnault L., Gaudefroy V., Gacougnolle J. L., Rivière A. "Memory Effect and Crystalline Structure in Polyamide 11". *Journal of Macromolecular Science, Part B*, Vol. 41, pp. 777-785, 2002.
- [26] Xenopoulos A., Wunderlich B. "Thermodynamic properties of liquid and semicrystalline linear aliphatic polyamides". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 28, pp. 2271-2290, 1990.
- [27] Common A. "Développement d'un procédé propre assisté par CO2 supercritique pour la production de particules de polyamide: caractérisation et faisabilité" 2011.
- [28] Mollova A., Androsch R., Mileva D., Schick C., Benhamida A. "Effect of Supercooling on Crystallization of Polyamide 11". *Macromolecules*, Vol. 46, pp. 828-835, 2013.
- [29] Ricou P., Pinel E., Juhasz N. "Temperature experiments for improved accuracy in the calculation of polyamide-11 crystallinity by X-ray diffraction". *Advances in X-ray Analysis International Centre for Diffraction Data*, Vol., pp., 2005.
- [30] Hafsaoui S. L. "Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage": Paris, ENSAM; 2013.
- [31] Riedel U., Nickel J. "Applications of Natural Fiber Composites for Constructive Parts in Aerospace, Automobiles, and Other Areas". Biopolymers Online: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005.
- [32] Jespersen S. T., Wakeman M. D., Michaud V., Cramer D., Månson J. A. E. "Film stacking impregnation model for a novel net shape thermoplastic composite preforming process". *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 1822-1830, 2008.
- [33] Agarwal G. S., Reyes G., Mallick P. K. "Study of compressibility and resin flow in the development of thermoplastic matrix composite laminates by film stacking technique". *Manufacturing of Composites*. DEStech Publications ed: Loos A.; 2013. p. 215-227.
- [34] Oliveira M. J., Botelho G. "Degradation of polyamide 11 in rotational moulding". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp. 139-146, 2008.
- [35] Acierno S., Van Puyvelde P. "Rheological behavior of polyamide 11 with varying initial moisture content". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, pp. 666-670, 2005.
- [36] Boisot G. "Mécanismes et modélisation mécanique de la déformation, de l'endommagement et de la rupture du PolyAmide 11 pur et renforcé choc". École Nationale Supérieure des Mines de Paris. 2009.
- [37] Jacques B., Werth M., Merdas I., Thominet F., Verdu J. "Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water". *Polymer*, Vol. 43, pp. 6439-6447, 2002.
- [38] Destaing F. "Contribution à l'étude du comportement mécanique de matériaux composites biosourcés Lin/PA11 élaborés par thermocompression". Caen. Université de Caen Bass-Normandie. 2012.
- [39] Baley C., Bourmaud A. "Average tensile properties of French elementary flax fibers". *Materials Letters*, Vol. 122, pp. 159-161, 2014.
- [40] Baley C., Morvan C., Grohens Y. "Influence of the Absorbed Water on the Tensile Strength of Flax Fibers". *Macromolecular Symposia*, Vol. 222, pp. 195-202, 2005.
- [41] Altaner C. M., Jarvis M. C. "Modelling polymer interactions of the 'molecular Velcro' type in wood under mechanical stress". *Journal of theoretical biology*, Vol. 253, pp. 434-445, 2008.
- [42] Astley O. M., Donald A. M. "A Small-Angle X-ray Scattering Study of the Effect of Hydration on the Microstructure of Flax Fibers". *Biomacromolecules*, Vol. 2, pp. 672-680, 2001.
- [43] Gorshkova T., Ageeva M., Chemiksova S., Salnikov V. "Tissue-specific processes during cell wall formation in flax fiber". *Plant Biosystems - An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, Vol. 139, pp. 88-92, 2005.
- [44] Morvan C., Andème-Onzighi C., Girault R., Himmelsbach D. S., Driouch A., Akin D. E. "Building flax fibres: more than one brick in the walls". *Plant Physiology and Biochemistry*, Vol. 41, pp. 935-944, 2003.
- [45] Lefeuvre A., Bourmaud A., Lebrun L., Morvan C., Baley C. "A study of the yearly reproducibility of flax fiber tensile properties". *Industrial Crops and Products*, Vol. 50, pp. 400-407, 2013.
- [46] Bos H. L. "The Potential of Flax Fibres as Reinforcement for Composite Materials": Technische Universiteit Eindhoven %@ 9789038630052; 2004.

- [47] Romhány G., Karger-Kocsis J., Czigány T. "Tensile Fracture and Failure Behavior of Thermoplastic Starch with Unidirectional and Cross-Ply Flax Fiber Reinforcements". *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 288, pp. 699-707, 2003.
- [48] Le Moigne N., van den Oever M., Budtova T. "Dynamic and capillary shear rheology of natural fiber-reinforced composites". *Polymer Engineering & Science*, Vol. 53, pp. 2582-2593, 2013.
- [49] Rask M., Madsen B., Sørensen B. F., Fife J. L., Martyniuk K., Lauridsen E. M. "In situ observations of microscale damage evolution in unidirectional natural fibre composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 43, pp. 1639-1649, 2012.
- [50] Aslan M., Mehmood S., Madsen B. "Effect of consolidation pressure on volumetric composition and stiffness of unidirectional flax fibre composites". *Journal of Materials Science*, Vol. 48, pp. 3812-3824, 2013.
- [51] Shah D. U. "Characterisation and optimisation of the mechanical performance of plant fibre composites for structural applications" 2013.
- [52] Madsen B., Danmarks Tekniske U., Byg.Dtu. "Properties of plant fibre yarn polymer composites: an experimental study". [Lyngby]. BYG. DTU. 2004.
- [53] Madsen B., Lilholt H. "Compaction of plant fibre assemblies in relation to composite fabrication". *Sustainable natural and polymeric composites - science and technology. Proceedings*, Vol., pp. 239-250, 2002.
- [54] Andersons J., Modniks J., Sp rni E. "Modeling the nonlinear deformation of flax-fiber-reinforced polymer matrix laminates in active loading". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 34, pp. 248-256, 2015.
- [55] Baets J., Plastria D., Ivens J., Verpoest I. "Determination of the optimal flax fibre preparation for use in UD flax-epoxy composites". *Status: published*, Vol., pp., 2011.
- [56] Marais S., Gouanvé F., Bonnesoeur A., Grenet J., Poncin-Epaillard F., Morvan C., et al. "Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 36, pp. 975-986, 2005.
- [57] Cherif Z. E., Poilane C., Moyamez L., Chen J. "Optimisation d'un préimprégné lin/époxy industriel. Influence de l'orientation des fibres". *Revue des composites et des matériaux avancés*, Vol. 21, pp. 119-128, 2011.
- [58] Hughes M., Carpenter J., Hill C. "Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites". *Journal of Materials Science*, Vol. 42, pp. 2499-2511, 2007.
- [59] Oksman K. "High Quality Flax Fibre Composites Manufactured by the Resin Transfer Moulding Process". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 20, pp. 621-627, 2001.
- [60] Baley C., Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P. "Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 43, pp. 1226-1233, 2012.
- [61] Marrot L., Bourmaud A., Bono P., Baley C. "Multi-scale study of the adhesion between flax fibers and biobased thermoset matrices". *Materials & Design*, Vol. 62, pp. 47-56, 2014.
- [62] Martin N., Davies P., Baley C. "Comparison of the properties of scutched flax and flax tow for composite material reinforcement". *Industrial Crops and Products*, Vol. 61, pp. 284-292, 2014.
- [63] Madsen B., Lilholt H. "Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites—an evaluation of the influence of porosity". *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 1265-1272, 2003.
- [64] Baley C., Kervoëlen A., Lan M., Cartié D., Le Duigou A., Bourmaud A., et al. "Flax/PP manufacture by automated fibre placement (AFP)". *Materials & Design*, Vol. 94, pp. 207-213, 2016.
- [65] Charlet K., Baley C., Morvan C., Jernot J. P., Gomina M., Bréard J. "Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 1912-1921, 2007.
- [66] Poilâne C., Cherif Z. E., Richard F., Vivet A., Ben Doudou B., Chen J. "Polymer reinforced by flax fibres as a viscoelastoplastic material". *Composite Structures*, Vol. 112, pp. 100-112, 2014.
- [67] Hagstrand P. O., Bonjour F., Månson J. A. E. "The influence of void content on the structural flexural performance of unidirectional glass fibre reinforced polypropylene composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 36, pp. 705-714, 2005.
- [68] Rijdsdijk H. A., Contant M., Peijs A. A. J. M. "Continuous-glass-fibre-reinforced polypropylene composites: I. Influence of maleic-anhydride-modified polypropylene on mechanical properties". *Composites Science and Technology*, Vol. 48, pp. 161-172, 1993.

- [69] Coroller G. "Contribution à l'étude de matériaux composites renforcés par des fibres végétales - Cas des composites extrudés à matrice polypropylène". Lorient, France. Université de Bretagne Sud. 2013.
- [70] Eichhorn S. J., Young R. J. "Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets". *Composites Science and Technology*, Vol. 64, pp. 767-772, 2004.
- [71] Hughes M., Sèbe G., Hague J., Hill C., Spear M., Mott L. "An investigation into the effects of micro-compressive defects on interphase behaviour in hemp-epoxy composites using half-fringe photoelasticity". *Composite Interfaces*, Vol. 7, pp. 13-29, 2000.
- [72] Placet V., Trivaudey F., Cisse O., Gucheret-Retel V., Boubakar M. L. "Diameter dependence of the apparent tensile modulus of hemp fibres: A morphological, structural or ultrastructural effect?". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 43, pp. 275-287, 2012.
- [73] Joffre T., Neagu R. C., Bardage S. L., Gamstedt E. K. "Modelling of the hygroelastic behaviour of normal and compression wood tracheids". *Journal of Structural Biology*, Vol. 185, pp. 89-98, 2014.
- [74] Neagu R. C., Gamstedt E. K. "Modelling of effects of ultrastructural morphology on the hygroelastic properties of wood fibres". *Journal of Materials Science*, Vol. 42, pp. 10254-10274, 2007.
- [75] Shah D. U. "Damage in biocomposites: Stiffness evolution of aligned plant fibre composites during monotonic and cyclic fatigue loading". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 83, pp. 160-168, 2016.

CHAPITRE V :

**CARACTÉRISATION DE L'ADHÉRENCE FIBRE DE
LIN/MATRICE PA11 : ANALYSE MULTI-ÉCHELLE**

CHAPITRE V: CARACTÉRISATION DE L'ADHÉRENCE FIBRE DE LIN/MATRICE PA11 : ANALYSE MULTI-ÉCHELLE

1. INTRODUCTION.....	221
2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES	222
3. RÉSULTATS	223
3.1. Évolution de l'angle de contact de la microgoutte de PA11 en fonction de la température.....	223
3.2. Caractérisation de l'adhérence fibre/matrice par déchaussement de microgouttes.....	225
3.3. Contribution des contraintes résiduelles radiales à l'IFSS du PA11/lin	230
3.4. Caractérisation de l'adhérence fibre/matrice : échelle macroscopique	232
3.5. Relation micro-macro du système PA11/lin	235
4. BILAN.....	237
5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	239

1. Introduction

Dans le Chapitre 4 nous avons déterminé les propriétés mécaniques en traction longitudinale de composites UD PA11 et mis en corrélation les propriétés des fibres et celles des composites. Il s'est avéré que les performances mécaniques de ces composites sont très satisfaisantes, cependant il n'existe pas à ce jour de données disponibles sur l'adhérence entre une fibre de lin et le PA11. Pourtant, l'interface joue un rôle important dans les propriétés mécaniques des composites puisqu'elle assure, entre autre, le transfert de charge entre les constituants. Dans le cas de matrices thermoplastiques, l'adhérence résulte principalement d'interactions physiques tandis que l'usage de matrices thermodurcissables fait intervenir des liaisons chimiques entre composants [1-3]. De plus, la transformation des composites à matrice thermoplastique se fait en température ($\approx 200^{\circ}\text{C}$) ce qui conduit à des retraits lors du refroidissement. Compte tenu des différences entre les coefficients de dilatation thermique des constituants, des contraintes compressives résiduelles peuvent se développer lors du refroidissement [4, 5]. Le retrait du polymère étant plus important que le retrait des fibres de lin, les contraintes résiduelles participent au transfert de charge entre fibre et matrice par des phénomènes de friction [3].

Dans un composite renforcé par des fibres de verre, trois phases sont en présence : le renfort isotrope, la matrice et l'interface (interphase). Dans les biocomposites renforcés par des fibres végétales, les choses sont plus complexes, la structure des éléments de renfort induisant des interfaces multiples. En premier lieu, les biocomposites sont renforcés par des fibres élémentaires et des faisceaux. Au sein des faisceaux, le transfert de charge entre fibres est assuré par les lamelles mitoyennes. Par ailleurs, une fibre de lin est constituée d'un empilement de parois et de couches renforcées par des fibrilles de cellulose [6, 7]. Plusieurs interfaces coexistent donc dans un biocomposite et la notion d'interface ne se résume pas à la liaison entre la fibre et la matrice. Au sein d'un faisceau, Charlet et al. [8] ont montré expérimentalement la faible résistance au cisaillement de la lamelle mitoyenne ($\tau = 2,9 \text{ MPa}$). On note que les performances mécaniques des lamelles mitoyennes dépendent du rouissage mais l'impact de ce dernier n'a pas été évalué pour ces travaux ; cette valeur de contrainte de cisaillement de la lamelle mitoyenne est donc un premier résultat bibliographique. À cela s'ajoute la structure des fibres, avec des fibrilles de cellulose orientées à 10° par rapport à l'axe de la fibre dans la couche S2 de la paroi secondaire, qui induit une forte anisotropie des propriétés mécaniques et thermiques [7, 9]. Il est donc intéressant de caractériser ces matériaux à l'échelle des composites mais également à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif, c'est-à-dire pour une fibre unitaire et un volume de matrice.

Pour mesurer les propriétés interfaciales, plusieurs techniques sont disponibles, mais le test par déchaussement de microgoutte est sélectionné dans cette étude pour plusieurs raisons. La préparation des éprouvettes est délicate et nécessite un contrôle de la géométrie de la goutte avant l'essai, mais la technique ne nécessite pas de connaître les propriétés mécaniques de la fibre pour déterminer l'IFSS. De plus, l'usage de ce test permet la comparaison de propriétés interfaciales grâce aux multiples études effectuées au laboratoire selon le même protocole [3, 10-13]. En effet, des différences d'IFSS sont observées entre différentes techniques appliquées à un même système fibre/matrice, à l'exemple de l'IFSS du PP/verre déterminé par 4 méthodes [14]. En outre, l'observation de la microgoutte apporte des informations sur la mouillabilité à partir des angles de contact entre fibre et matrice.

Dans ce chapitre, nous étudierons dans un premier temps la formation d'une goutte de PA11 sur une fibre unitaire de lin. L'évolution de l'angle de contact au cours du process sera ensuite investigué, afin d'identifier la présence de contraintes résiduelles d'origine thermique. L'adhérence fibre/matrice ainsi que la friction post-déchaussement seront caractérisées au moyen du test de la microgoutte. Ensuite, les propriétés en cisaillement plan à l'échelle macroscopique seront caractérisées au moyen d'essais de traction de composites [$\pm 45^\circ$] selon la norme ISO 14129. Par rapport à d'autres techniques, la traction en cisaillement plan est simple puisque les outils de mise en œuvre (film-stacking et thermocompression) et d'essai (banc de traction et mors simples) sont identiques à ceux des éprouvettes UD. La mesure des déformations peut se faire avec un extensomètre bi-axial et est beaucoup moins sensible au désalignement que le test à [$+10^\circ$] [15]. Comme pour l'IFSS, la mesure sur composite PA11/lin à [$\pm 45^\circ$] est aussi privilégiée en raison de la banque de données de résultats présente au laboratoire. Alors, une comparaison pertinente peut être faite avec d'autres composites.

2. Matériaux et méthodes

Le renfort Flaxtape, sélectionné pour les bonnes propriétés mécaniques qu'il assure à un UD PA11/lin (Chapitre 4), va servir de préforme pour étudier les propriétés en cisaillement du PA11/lin à plusieurs échelles :

- Des fibres unitaires, directement extraites de la préforme, vont servir de support à la préparation de microgouttes de PA11, pour en observer l'angle de contact et effectuer un déchaussement.

- Le renfort UD Flatxape est utilisé en l'état pour réaliser des composites orientés à $[\pm 45^\circ]$ par film-stacking (Chapitre 2), et observer cette fois ci les propriétés en cisaillement plan à l'échelle du composite.

À noter que le cycle de chauffe de la microgoutte est identique à celui utilisé à l'échelle macroscopique pour la mise en œuvre des composites $[\pm 45^\circ]$ (8min à 210°C puis refroidissement).

3. Résultats

3.1. Évolution de l'angle de contact de la microgoutte de PA11 en fonction de la température

La Figure V.1 montre la géométrie d'une goutte en fonction du temps (chauffe et refroidissement) et de la température. À l'état fondu, les dimensions de la goutte ne varient pas durant le cycle de chauffe. Les résultats des analyses d'images (Figure V.2), montrent l'absence de variation du rapport d'aspect et de l'angle de contact fibre/matrice durant les 8 minutes de chauffe.

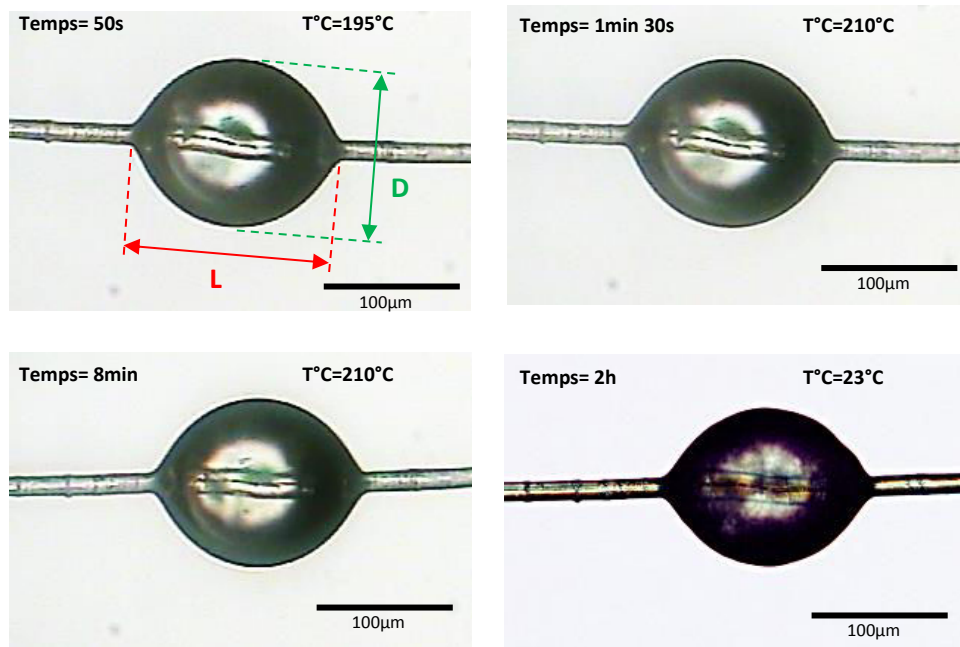


Figure V.1 - Observation au microscope d'une microgoutte pendant et après le processus de chauffe

La valeur de l'angle de contact formé par le polymère sur la fibre dépend fortement des propriétés thermodynamiques de la surface de la fibre et de la surface du polymère. Faisant

l'hypothèse de la stabilité thermique du PA11 du point de vue des énergies de surface, vérifiée par des mesures de mouillage à chaud, nous pouvons affirmer que les propriétés de surface de la fibre n'évoluent pas. Par conséquent, les propriétés de l'interface ne sont pas altérées par le cycle thermique de 8 min à 210°C. Cela est particulièrement intéressant car si dans les Chapitres 3 et 4 nous avons montré une diminution des propriétés mécaniques en traction des fibres en fonction de la température, les interactions potentielles avec le PA11 demeurent inchangées. De même, les modifications de la structure et des composés de la fibre avec la température (Chapitre 3) ne semblent pas avoir d'influence sur l'interface à cette échelle d'observation, ou ne se déroulent tout simplement pas à la surface de la fibre.

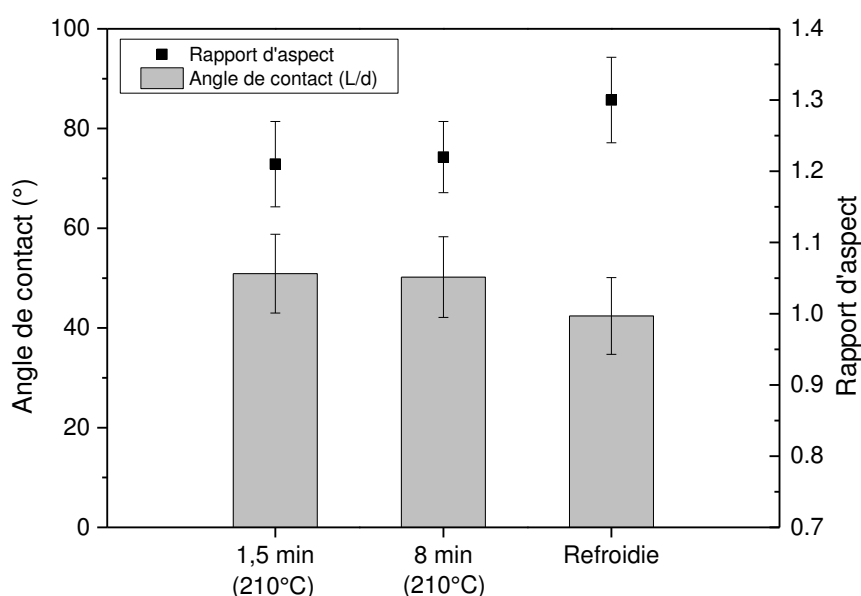


Figure V.2 - Évolution de l'angle de contact et du rapport d'aspect (L/d) des microgouttes de PA11 pendant le cycle thermique (1min30s et 8 min à 210°C) et après refroidissement

Cependant, lors du refroidissement on remarque que l'angle de contact formé par la microgoutte diminue significativement, alors que son rapport d'aspect augmente. En effet, une fois la matrice à l'état solide, l'angle a baissé de $17,1 \pm 4,6\%$ tandis que le rapport L/D a augmenté de $7,7 \pm 1,1\%$. Ce comportement laisse à penser que des contraintes résiduelles radiales s'appliquent sur la fibre de lin à cause du retrait différentiel entre la fibre et le polymère ($\alpha_{\text{fT}} = 79,8 \mu\text{m.mK}^{-1}$ pour la fibre de lin contre $\alpha_{\text{m}} = 95 \mu\text{m.mK}^{-1}$ pour le PA11 : voir Tableau V.2). Nous étudierons donc l'effet de ces contraintes résiduelles dans la partie suivante.

3.2. Caractérisation de l'adhérence fibre/matrice par déchaussement de microgouttes

La technique de la microgoutte constitue ici la plus petite échelle pour évaluer les propriétés en cisaillement d'un système fibre/matrice. Une fois les microgouttes de PA11 formées puis refroidies par trempe sur la fibre de lin, leur sollicitation par un montage particulier peut être réalisée. La Figure V.3.a est un exemple typique d'une courbe charge-déplacement du déchaussement lors des tests réalisés sur du PA11/lin. La courbe présente un comportement quasi-linéaire jusqu'à la rupture rapide de l'interface, comme ce fut déjà observé pour une matrice PLA [11] et pour une matrice époxy [16]. Étant donné le comportement quasi-linéaire, nous pouvons considérer F_{max} comme étant égale à la force de déchaussement F_d . Ensuite, une évolution quasi-constante de la force est observée ; ce phénomène correspond à la friction entre la surface de la fibre et le polymère. Cette force $F_{friction}$ dépend fortement des contraintes résiduelles et de la rugosité de surface de la fibre [3].

L'étude de la force de déchaussement en fonction de la surface de contact entre fibre et la goutte de matrice (Figure V.3.b) montre une évolution linéaire de la force de déchaussement avec la surface de contact. Ainsi il est possible de déterminer la contrainte de cisaillement apparente (IFSS) τ_{app} en considérant une répartition uniforme des contraintes le long de la surface enchâssée. Il s'agit d'une hypothèse, puisque plusieurs travaux ont montré une concentration des contraintes localisée au niveau des couteaux et fortement influencée par les contraintes résiduelles d'origine thermique [4, 17-19]. Différents formalismes existent, mais requièrent des données d'entrée dont la fiabilité est actuellement discutable (coefficient d'expansion de la fibre de lin par exemple). La contrainte de cisaillement apparent sera utilisée ici à titre de comparaison. Il en est de même pour la contrainte de friction $\tau_{friction}$.

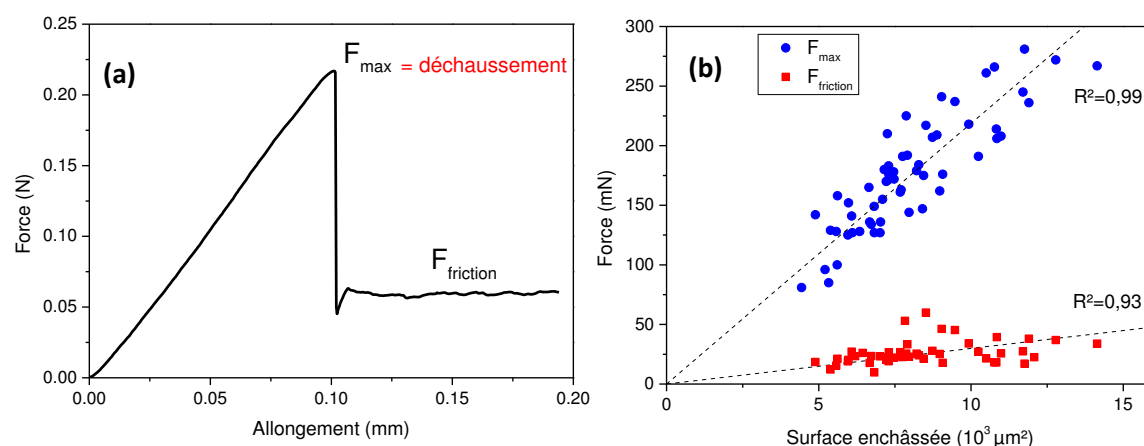


Figure V.3 - (a) Courbe typique de déchaussement, (b) forces de déchaussement et forces de friction en fonction de la surface de contact fibre/matrice pour le Flaxtape/PA11

On obtient pour le PA11/Flaxtape les résultats suivants : $\tau_{app} = 22,2 \pm 3,0$ MPa et $\tau_{friction} = 3,20 \pm 1,14$ MPa. Les propriétés du Nattex/PA11 sont proches : $\tau_{app} = 23,3 \pm 3,6$ MPa et $\tau_{friction} = 4,65 \pm 2,72$ MPa. Ces valeurs sont présentées dans la Figure V.4 ainsi que tous les résultats obtenus précédemment au laboratoire pour d'autres systèmes fibre/matrice, avec en Figure V.4.a les systèmes à fibres de lin et en Figure V.4.b les systèmes à fibres de lin et fibres de verre. Toutes les mesures ont été réalisées avec le même appareillage et la même procédure. Une telle comparaison est plus pertinente que celle que l'on peut faire avec d'autres résultats de la littérature, car plusieurs travaux ont émis des réserves sur la reproductibilité entre techniques (pull-out, microgoutte, fragmentation) [20] et entre les opérateurs de plusieurs équipes de recherche [14].

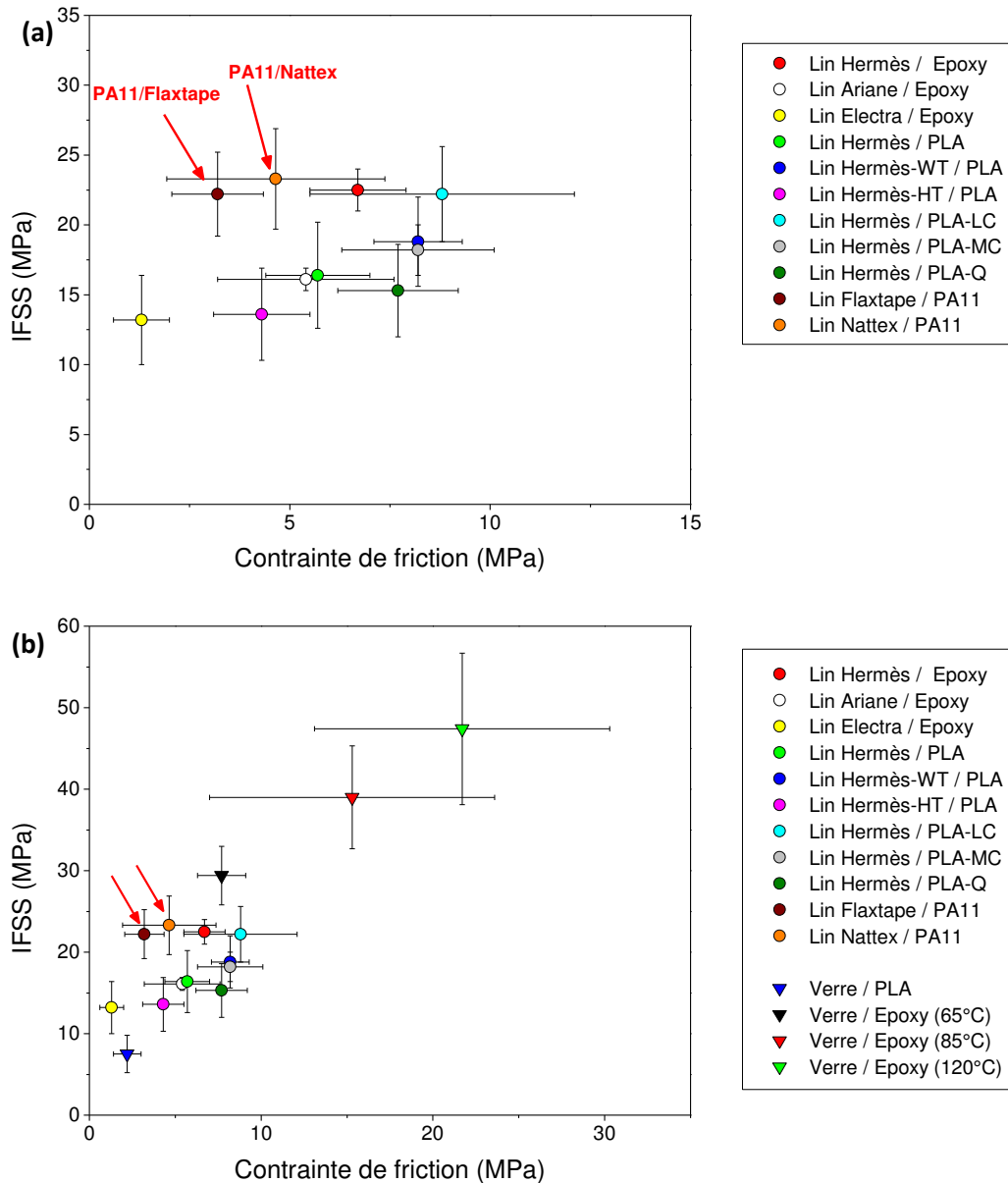


Figure V.4 - Contrainte de cisaillement interfaciale (IFSS) en fonction de la contrainte de friction pour différents systèmes fibre/matrice, évaluée par déchaussement de microgouttes. (a) systèmes avec fibres de lin ; (b) systèmes avec fibres de lin et fibres de verre. WT = traitement à l'eau; HT = traitement thermique; LC = refroidissement lent; MC = refroidissement moyen; Q = trempe [3, 10, 11, 21]

Les systèmes PA11/lin (fibres Nattex et Flaxtape) signalés par des flèches rouges (Figure V.4 a) révèlent une contrainte interfaciale de cisaillement relativement élevée vis-à-vis des autres systèmes à fibres végétales, faisant jeu égal avec les plus hautes valeurs du PLA/lin ainsi que celles de l'époxy/lin. Les IFSS du PA11/lin sont également bien plus élevées que celui du PLA/verre ($7,5 \pm 2,3$ MPa) [11] et celui du PP/lin ($4,9 \pm 0,8$ MPa) et PPgMA/lin ($10,6 \pm 2,8$ MPa) [22]. Cependant, la contrainte de friction du PA11/lin est plus faible que celles du lin avec du PLA et de l'époxy, suggérant une contribution moins importante des mécanismes de friction à

l'adhérence fibre/matrice que pour les deux autres systèmes. La Figure V.4.b montre que les valeurs pour le PA11/lin sont plus ou moins inférieures aux valeurs de l'époxy/verre selon la température de recuit. L'époxy/verre (65°C) présente les valeurs les plus proches du PA11/lin : $\tau_{app} = 29,4 \pm 3,6$ MPa et $\tau_{friction} = 7,7 \pm 1,4$ MPa [21].

Une analyse statistique de la rupture interfaciale de type Weibull est réalisée sur plusieurs systèmes étudiés au sein du laboratoire [10, 11] en complément de nos résultats du PA11/lin. Cette approche est basée sur la théorie du « maillon le plus faible » (Chapitre 3) et suppose qu'un seul type de défaut mène au déchaussement de la microgoutte. La probabilité de Weibull est donnée par l'équation suivante :

$$P(\tau_{app}) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\tau_{app}}{\tau_{app0}}\right)^m\right)$$

où $P(\tau_{app})$ est la probabilité de rupture interfaciale, τ_{app} est la contrainte interfaciale en cisaillement, τ_{app0} est le paramètre d'échelle de Weibull et m est le module de Weibull. Ces paramètres τ_{app0} et m sont déterminés graphiquement sur la Figure V.5 par la méthode de régression linéaire (LR) [23], à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln(-\ln(1 - P)) = m \cdot \ln(\tau_{app}) - m \cdot \ln(\tau_{app0})$$

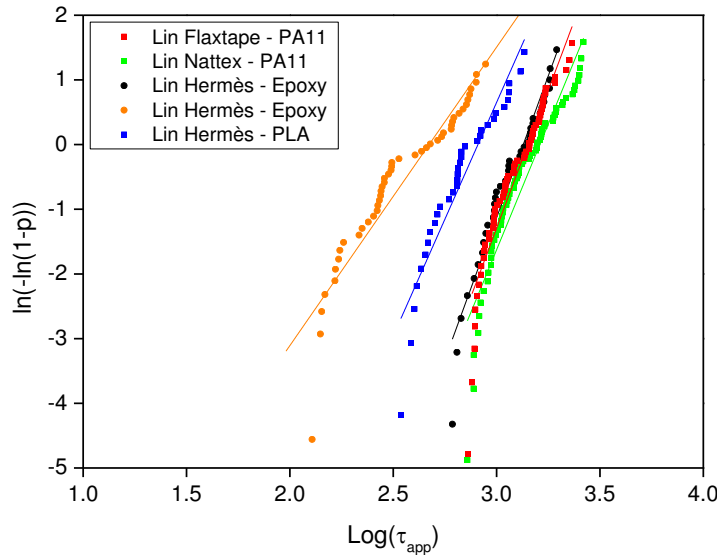


Figure V.5 – Courbes de Weibull en fonction de la contrainte en cisaillement pour différents systèmes microgouttes-lin [10, 11]. Les fibres de lin Hermès étudiées avec les matrices époxy et PLA sont issues du même lot (même année, lieu de culture...)

Le Tableau V.1 présente les résultats de l'analyse statistique Weibull. Une valeur élevée du module de Weibull m traduit une faible dispersion du type de défaut (origine, taille, localisation), alors qu'une faible valeur de R^2 souligne la coexistence de plusieurs populations de défauts menant à la rupture de l'interface [24]. Concernant les fibres végétales, ces défauts présents à la surface peuvent inclure des kink-bands ou des restes de lamelles mitoyennes [11, 25, 26]. Les modules de Weibull sont proches entre les systèmes PA11/Flaxtape ($m = 8,53$), PA11/Nattex ($m = 7,78$), Époxy/Hermès ($m = 8,78$) et PLA/Hermès ($m = 7,22$). Ces valeurs pour le PA11/lin sont nettement plus élevées que celles observées sur le système lin Époxy/Electra qui présente également une IFSS plus faible, en lien avec une présence accrue de défauts à l'interface (résidus de lamelle mitoyenne sur la surface des fibres par exemple) [10]. Ainsi, la rupture de l'interface du PA11/lin, en particulier du PA11/Flaxtape, est pilotée par des défauts liés à l'état de surface des fibres. Cet effet lié à la qualité de l'interface est certainement maîtrisé par un rouissage adéquat.

Fibre/polymère	m	R^2	τ_{app0}	Référence
Lin Flaxtape/PA11	8,53	0,95	23,5	-
Lin Nattex/PA11	7,78	0,89	24,5	-
Lin Electra/Epoxy	4,03	0,88	14,5	[10]
Lin Hermès/Epoxy	8,78	0,94	22,8	[10]
Lin Hermès/PLA	7,22	0,90	18,3	[11]

Tableau V.1 - Paramètres de Weibull du PA11/lin et d'autres systèmes microgouttes-lin en fonction de la contrainte en cisaillement, ainsi que les coefficients de détermination R^2 des régressions linéaires

On notera qu'à l'échelle du MEB, les surfaces de fibres Flaxtape avant la dépose de microgoutte ne montre pas de restes de lamelles mitoyennes (Figure V.6 a) tandis que le déchaussement des microgouttes se déroule essentiellement par rupture adhésive (interfaciale) (Figure V.6 b).

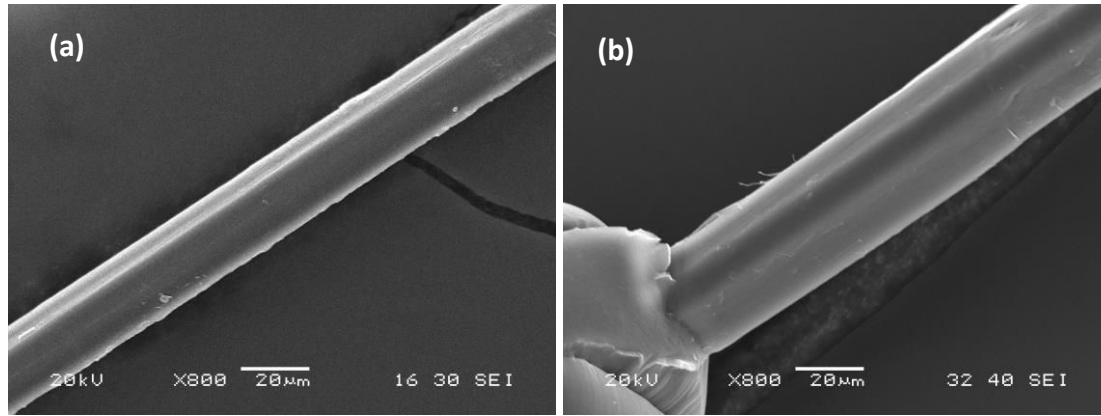


Figure V.6 - Observations MEB de la surface d'une fibre Flaxtape (a) et d'une zone de déchaussement interfacial d'une microgoutte PA11 sur fibre Flaxtape (b)

3.3. Contribution des contraintes résiduelles radiales à l'IFSS du PA11/lin

La présence de ces contraintes radiales participe au transfert de charge [1, 27, 28]. Ces contraintes de compression contribuent directement à la contrainte de friction $\tau_{friction}$ après déchaussement [3]. Les contraintes radiales σ_{rr} qui s'exercent alors sur la surface de la fibre peuvent être estimées par l'expression suivante [29] :

$$\tau_{friction} = \mu \cdot \sigma_{rr}$$

avec $\tau_{friction}$ la contrainte de friction, σ_{rr} la contrainte radiale et μ le coefficient de friction. Les contraintes radiales σ_{rr} appliquées à la surface de la fibre par la matrice refroidie sont estimées par le modèle de Nairn [30] qui tient compte de l'anisotropie de la fibre de lin (Tableau V.2). À partir de la valeur de contrainte de friction mesurée par déchaussement (section 3.1), il est ensuite possible de calculer le coefficient de friction μ .

Paramètre	Valeur	Référence
E_{fl} brute	$53,2 \pm 12,7$ GPa	Chapitre 4
E_{fl} 210°C	$49,5 \pm 16,2$ GPa	Chapitre 4
E_{fT}	7 ± 2 GPa	[7]
v_{fLT}	0,131	[31]
v_{fTL}	0,01	[31]
α_{fL}	$2,8 \mu m.mK^{-1}$	[9]
α_{fT}	$79,8 \mu m.mK^{-1}$	[9]
V_f	0,04	Calculé ici
V_m	0,96	Calculé ici
E_m	1144 ± 78 MPa	Chapitre 4
v_m	0,35	Arkema
T_c	155,4°C	Chapitre 4
α_m	$95 \mu m.mK^{-1}$	Arkema

Tableau V.2 - Paramètres utilisés dans le calcul des contraintes résiduelles des microgouttes PA11/lin

La valeur de σ_{rr} ainsi calculée pour les microgouttes de PA11/lin est d'environ 4 MPa, proche de la valeur obtenue pour le PP/jute ($\sigma_{rr} \approx 3$ MPa) [5]. Le coefficient de friction μ calculé pour le PA11/lin ($\mu \approx 0,55$) est comparable à la littérature pour le PP-verre ($\mu = 0,4$) et le PPgMA-verre ($\mu = 0,7$) [32] ainsi que pour de la fibre de verre non traitée en surface avec de la matrice polyester ($\mu = 0,70$) [33]. Mais le coefficient est inférieur à celui obtenu avec la fibre de verre classique couplée avec du polyester ($\mu = 1,22$) [33] ou de l'époxy ($\mu = 1,2$) [34]. On note cependant que le comportement mécanique des matrices thermoplastiques (d'abord quasi-linéaire puis non linéaire) est différent de celui des matrices thermodurcissables, ce qui peut expliquer en partie ces différences.

La contribution des contraintes de friction au transfert de charge du PA11/lin est donc relativement basse comparée à d'autres systèmes comme le verre/époxy et le PLA/lin (Figure V.4). Finalement, même si comme la plupart des polymères thermoplastiques la pression

adhésive générée par le différentiel de retrait des composants a un rôle important sur les propriétés d'adhérence de l'interface fibre/matrice, l'hypothèse est faite que la matrice PA11 est d'avantage génératrice d'interactions fortes (acide-base et liaisons hydrogènes) que le PP par exemple, notamment par la présence de groupements amines [35].

L'analyse de l'adhérence fibre/matrice à l'échelle microscopique montre un réel potentiel d'interactions entre le PA11 et les fibres de lin. Une analyse mécanique complémentaire à l'échelle du composite stratifié [$\pm 45^\circ$] dans le paragraphe suivant va venir compléter ces observations.

3.4. Caractérisation de l'adhérence fibre/matrice : échelle macroscopique

L'intérêt ici est de comparer et d'établir une corrélation entre les propriétés de l'interface à l'échelle microscopique et les propriétés en cisaillement plan du stratifié à l'échelle macroscopique. Ces propriétés sont sensibles à la fois à l'interface fibre/matrice et aux propriétés mécaniques de la matrice, à la microstructure et aux propriétés des fibres [36]. Ces tests de cisaillement dans le plan de stratification ont été menés sur des composites présentant trois taux volumiques de fibres différents (31%, 48% et 59%).

La Figure V.7 présente le comportement en cisaillement du composite PA11/lin en fonction du taux de fibres. Les composites montrent tous une courbe non-linéaire, avec pour le taux volumique de 48% un niveau de contraintes en cisaillement plus élevé. Le comportement non linéaire pour les taux à 38% et 48% a déjà été observé sur du PLA/lin [36], du PP/lin [37] et de l'époxy-lin [38, 39]. Pour le PA11/lin, une forte perte de linéarité apparaît autour de 4% de déformation en cisaillement, indépendamment du taux de renfort. Cependant les éprouvettes avec le taux de fibres le plus élevé (59%) montrent systématiquement une baisse de la contrainte en cisaillement à partir de $\gamma_{12} = 5\%$. Ce comportement bien spécifique n'a pas été observé dans d'autres études concernant des composites [$\pm 45^\circ$] renforcés avec des fibres de lin [36-39]. Mais aucun composite étudié dans les références citées ne dépasse 43%vf, alors que le taux de fibres de notre composite PA11/lin est de 59%vf. Le fort taux de fibres influence peut-être le cumul d'endommagements par décohesion des faisceaux de fibres lors de l'essai, le Flaxtape ne présentant pas une individualisation parfaite de ses fibres (voir Chapitre 4).

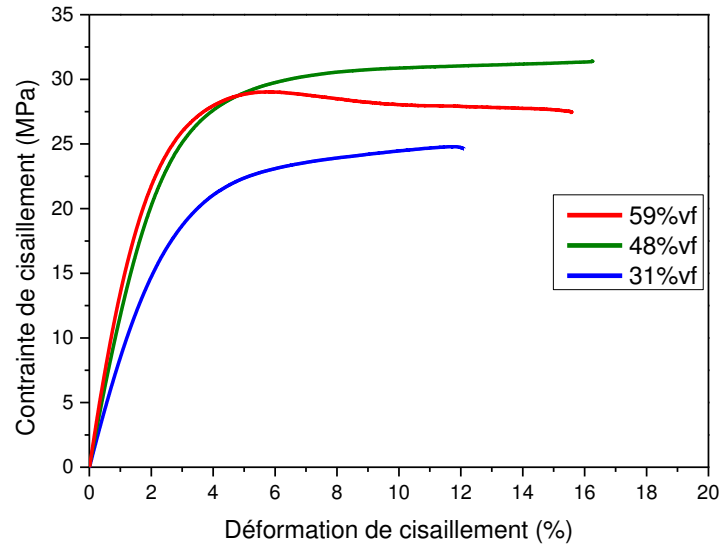


Figure V.7 - Comportement en cisaillement plan du PA11/lin [±45°]

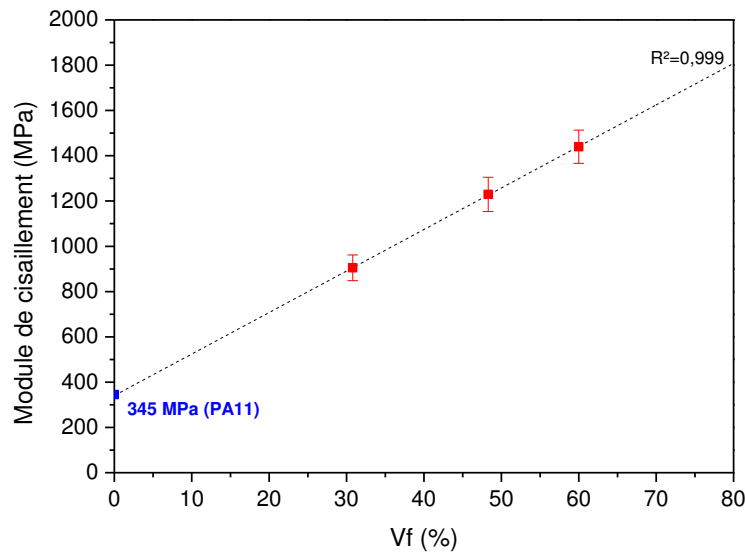


Figure V.8 - Évolution du module en cisaillement du PA11/lin [±45°] en fonction du taux volumique de fibre

Les propriétés en cisaillement des composites PA11/lin sont présentées dans le Tableau V.3 ainsi que des valeurs extraites de la littérature pour d'autres systèmes [12, 36-39]. Le module en cisaillement G_{12} du PA11/lin augmente linéairement avec le taux de fibres (Figure V.8 et Tableau V.3), à des valeurs toutes supérieures au module $G_m = 440$ MPa de la matrice PA11 calculé à partir de l'équation suivante :

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)}$$

avec E_m le module d'Young du polymère et ν_m son coefficient de Poisson [40]. Les contraintes en cisaillement des composites PA11/lin sont proches de celle du PA11 seul (26,5 MPa), calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\tau_m = \frac{\sigma}{\sqrt{3}}$$

En comparaison de données de la littérature pour des gammes de taux de fibres équivalentes (Tableau V.3), la rigidité en cisaillement du PA11/lin est inférieure à celle de tous les autres systèmes, à l'exception du PP/lin [37]. La rigidité en cisaillement plan des composites étant gouvernée par les propriétés de la matrice, il est attendu que le module G_{12} du PA11/lin soit inférieure à celui des composites avec PLA et matrices thermodurcissables en raison du plus faible module de la matrice PA11. Vis-à-vis du PP ($G_{PP} = 550$ MPa [37]), le PA11 a un module proche, expliquant ainsi les rigidités du même ordre entre les composites $[\pm 45^\circ]$ respectifs.

Composite	Vf%	G_{12} (MPa)	τ_{12} (MPa)	Référence
Lin/PA11	31%	905 ± 57	$26,0 \pm 1,1$	-
	48%	1229 ± 76	$29,2 \pm 2,2$	-
	59%	1440 ± 73	$28,2 \pm 0,5$	-
Lin/PLA	26%	1989 ± 159	$22,6 \pm 3,1$	[36]
Lin/PP	40%	804 ± 62	$11,2 \pm 0,4$	[37]
Lin/Époxy	27%	2405 ± 117	48 ± 8	[12]
Lin/Polyester	26%	2032 ± 117	39 ± 4	[12]
Lin/Époxy	38%	2070 ± 60	$45,6 \pm 1,9$	[38]
Lin/Époxy	43%	1960 ± 170	$39,7 \pm 3,3$	[39]
Verre/Époxy	43%	3440 ± 260	$51,4 \pm 4,2$	[39]

Tableau V.3 - Propriétés mécaniques en cisaillement (modules et contrainte) du PA11/lin comparées à d'autres composites $[\pm 45^\circ]$

Les contraintes en cisaillement du PA11/lin (Tableau V.3) sont inférieures à celles des systèmes à matrice thermodurcissable, du fait d'une IFSS du PA11/lin plus faible que celle les thermodurcissables/lin. En ce qui concerne les matrices thermoplastiques, les valeurs de

contrainte du PA11/lin sont supérieures à celles du PP/lin ($\tau_{12} = 11,2 \pm 0,4$ MPa) et du PLA/lin ($\tau_{12} = 22,6 \pm 3,1$ MPa). La position du PP/lin s'explique notamment par l'IFSS la plus faible ainsi qu'une contrainte à rupture de la matrice modeste ($\tau_{12} = 27$ MPa) [37]. Cependant, si la contrainte à rupture du PLA est d'environ 60 MPa [3] contre 44 MPa pour le PA11 et que les IFSS sont comparables (Figure V.4), le composite PA11/lin profite de la très haute déformation à rupture du PA11 ($\varepsilon_{rupture} = 283 \pm 23\%$). Cette dernière minimise les concentrations de déformation aux interfaces fibre/matrice responsables d'endommagements précoces.

3.5. Relation micro-macro du système PA11/lin

Les propriétés en cisaillement des composites PA11 renforcés par des fibres de lin, résultent des contributions de chacun des composants, c'est-à-dire du renfort, de la matrice et de l'interface fibre/matrice, auxquelles s'ajoutent la microstructure et la présence de faisceaux. Au contraire de la tendance observée pour la rigidité en cisaillement, l'ajout de fibres n'augmente pas la résistance en cisaillement du matériau. Les contraintes en cisaillement mesurées ou estimées séparément pour le composite, le PA11 seul et l'interface peuvent être classées dans l'ordre suivant

$$\tau_{composite} (26,0 \text{ à } 29,2 \text{ MPa}) \geq \tau_{PA11} (26,5 \text{ MPa}) > \tau_{interface} (22,2 \text{ MPa})$$

Pour les composites PA11/lin à $[\pm 45]$ l'endommagement sous sollicitation mécanique se ferait en premier lieu par rupture de l'interface puis de la matrice PA11. Cela est confirmé par les observations post-mortem des stratifiés (Figure V.9). Des glissements intra-faisceaux peuvent également contribuer aux endommagements à cause des faibles propriétés de la lamelle mitoyenne séparant les fibres dans un faisceau, avec une première estimation de la contrainte en cisaillement des lamelles mitoyennes à 2,9 MPa [41].

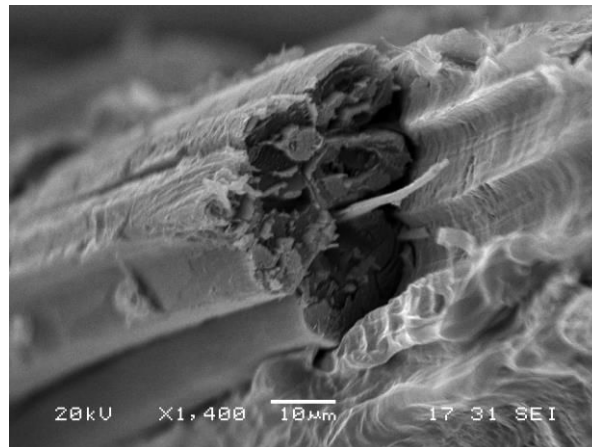


Figure V.9 - Observation au MEB du faciès de rupture du composite PA11/lin $[\pm 45]$

On peut observer également des phénomènes de pelage des fibres sur les faciès de rupture des composites [$\pm 45^\circ$] (Figure V.10.a et Figure V.10.b) et sur des déchaussements de microgouttes (Figure V.10.c). Reste donc à mieux définir la contrainte en cisaillement de la fibre de lin. Pour ce faire, on suppose que le comportement mécanique de la fibre de lin est contrôlé par la couche S2 de la paroi secondaire. Cette dernière est assimilée en une succession de plis orientés à 10° (valeur de l'angle microfibrillaire) par rapport à l'axe de la fibre, dont les microfibrilles constituent le renfort inclus dans les polysaccharides matriciels. Il est alors possible d'estimer la contrainte de cisaillement à rupture de la fibre suivant l'expression suivante [42] :

$$\tau_{LT} = \frac{F \cdot \sin 2\theta}{2 \cdot S}$$

avec F la force appliquée, S la section de la fibre et θ l'angle microfibrillaire (estimé à 10° pour le lin [43, 44]). La distribution des contraintes de cisaillement dans la direction radiale n'est pas prise en compte ici. Les propriétés en traction des fibres de Flaxtape ont été étudiées dans le Chapitre 4, sur des fibres brutes et des fibres ayant subi le même cycle thermique que les composites PA11/lin. Les contraintes à rupture en cisaillement sont donc de 173 MPa pour les fibres brutes et de 123 MPa pour les fibres traitées en température, des valeurs supérieures à celles du composite, de la matrice et de l'interface.

Gardons à l'esprit que la contrainte à rupture en cisaillement de la fibre a été estimée à partir de la structure de la paroi secondaire, du fait de son rôle prédominant dans les propriétés mécaniques. Cependant, le pelage des fibres apparaît sur des couches extérieures plus ou moins fines (ou paroi primaire). Ce pelage des parois superficielles a également été observé sur des microgouttes PLA-lin [45] et époxy-lin [10, 46]. Les contributions de chacune de ces parois sur les propriétés en cisaillement restent à explorer, de même que les effets sur le comportement du biocomposite. Le Duigou et al. [10] ont par ailleurs mis en évidence, pour de l'époxy/lin, l'existence d'une « interphase complexe » liée à la pénétration de la résine jusqu'à $2,2 \mu\text{m}$ dans la paroi de la fibre, remettant en cause le principe d'une interface fibre/matrice simple.

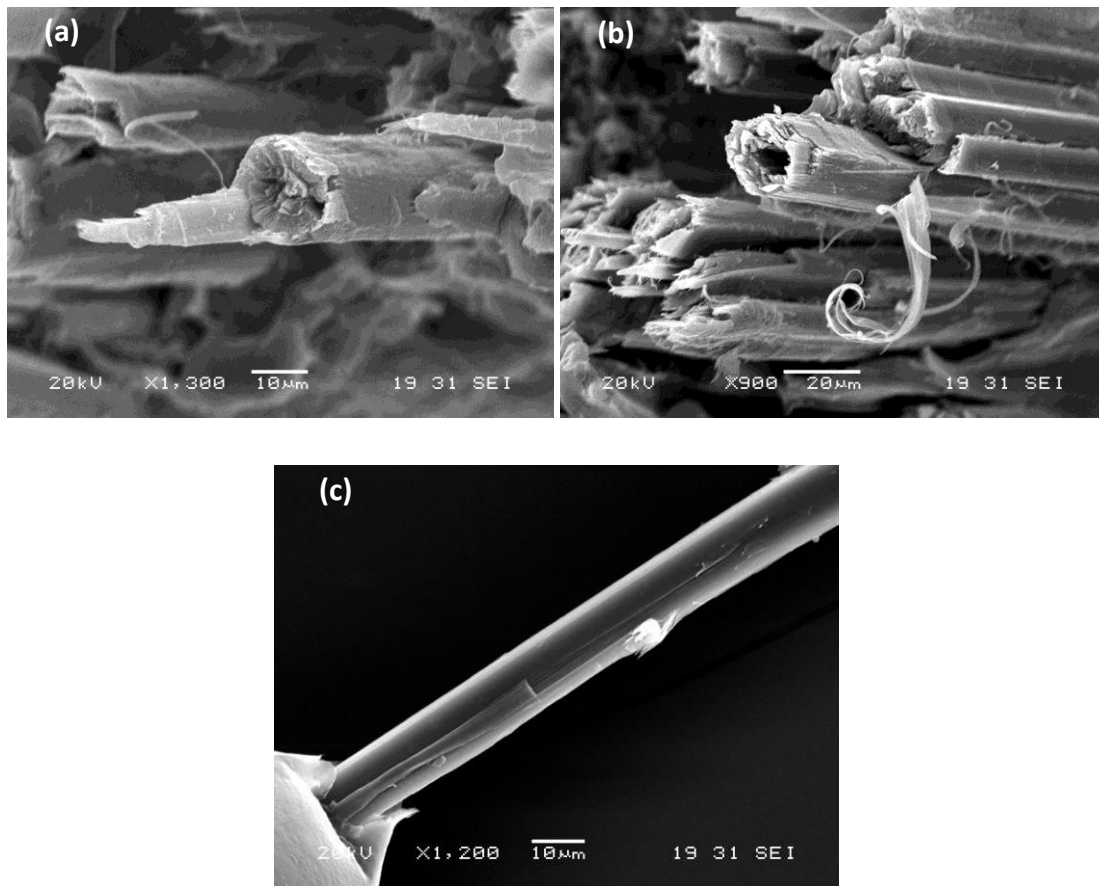


Figure V.10 - Observation au MEB du phénomène de pelage des fibres sur les composites (a et b) et sur le déchaussement de microgoutte (c)

4. Bilan

Après avoir déterminé les propriétés en traction de composites UD PA11/lin dans le Chapitre 4, une analyse multi-échelles a été menée sur les propriétés en cisaillement du même matériau. Pour cela, à l'échelle micro, des tests de microgouttes ont été conduits afin de quantifier directement la contrainte interfaciale de cisaillement alors que des essais de traction sur stratifiés $[\pm 45]$ sont effectués à l'échelle macro.

L'analyse des angles de contact et des rapports d'aspect des microgouttes à chaud a montré la stabilité des propriétés interfaciales en température. Cette observation est à mettre en opposition avec la baisse des propriétés mécaniques de la fibre unitaire de lin induite par le même cycle thermique (Chapitre 4).

Si le composite PA11/lin possède une rigidité en cisaillement plus faible que d'autres biocomposites de la littérature, sa contrainte en cisaillement est au contraire parmi les plus élevées. Ces caractéristiques s'expliquent par les propriétés de la matrice PA11, qui possède un

module modeste mais une déformation particulièrement élevée limitant les concentrations de déformation. La haute valeur d'IFSS du PA11/lin mesurée par déchaussement de microgouttes est aussi un facteur important pour la bonne contrainte en cisaillement à l'échelle macroscopique.

Une analyse de la friction post-déchaussement a permis de préciser le rôle des contraintes résiduelles, inhérentes à un système fibre de lin/thermoplastique, sur la haute valeur d'IFSS du PA11/lin. À l'échelle de la microgoutte, il s'avère que l'adhérence fibre/matrice est essentiellement gouvernée par les interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogènes, plutôt que par les contraintes résiduelles induites par les conditions de mise en œuvre

Outre les ruptures de l'interface qui apparaissent en premier lieu, l'observation des faciès de rupture des composites révèle des endommagements de la paroi extérieure (ou primaire) de la fibre de lin. L'approche consistant jusqu'alors à définir l'interface comme une simple limite fibre/matrice n'est peut-être pas la plus adaptée pour les biocomposites, car les différentes parois de la fibre forment également des interfaces. Cependant, l'effet du pelage de la paroi primaire sur le comportement du composite n'est pas encore bien défini.

Pour conclure, les biocomposites PA11/lin à fibres longues possèdent des propriétés mécaniques et interfaciales très compétitives vis-à-vis d'autres couples fibre/matrice. Le chapitre suivant traitera du recyclage de PA11/lin à fibres longues, un point important pour le projet Fiabilin et la gestion de la fin de vie des pièces envisagées.

5. Références bibliographiques

- [1] Thomason J. L., Yang L. "Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass-fibre polypropylene composites". *Composites Science and Technology*, Vol. 71, pp. 1600-1605, 2011.
- [2] Thomason J. L., Yang L. "Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass-fibre epoxy composites". *Composites Science and Technology*, Vol. 96, pp. 7-12, 2014.
- [3] Le Duigou A., Davies P., Baley C. "Interfacial bonding of Flax fibre/Poly(l-lactide) bio-composites". *Composites Science and Technology*, Vol. 70, pp. 231-239, 2010.
- [4] Nairn J. A., Liu C.-H., Mendels D.-A., Zhandarov S. "Fracture mechanics analysis of the single-fiber pull-out test and the microbond test including the effects of friction and thermal stresses". Citeseer.2001.
- [5] Thomason J. L. "Dependence of interfacial strength on the anisotropic fiber properties of jute reinforced composites". *Polymer Composites*, Vol. 31, pp. 1525-1534, 2010.
- [6] Baley C., Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P., Nardin M., Morvan C. "Reinforcement of Polymers by Flax Fibers: Role of Interfaces". In: Smitthipong W, Chollakup R, Nardin M, editors. *Bio-Based Composites for High-Performance Materials*: CRC Press; 2014. p. 87-112.
- [7] Baley C., Perrot Y., Busnel F., Guezenoc H., Davies P. "Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres". *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2984-2987, 2006.
- [8] Charlet K., Béakou A. "Mechanical characterization and modeling of interfacial lamella within a flax bundle". *Procedia Engineering*, Vol. 10, pp. 906-911, 2011.
- [9] Gentles F., Anderson J., Thomason J. "Characterisation of the transverse thermoelastic properties of natural fibres used in composites". 14th European Conference on Composite Materials, ECCM14,2010.
- [10] Le Duigou A., Kervoelen A., Le Grand A., Nardin M., Baley C. "Interfacial properties of flax fibre-epoxy resin systems: Existence of a complex interphase". *Composites Science and Technology*, Vol. 100, pp. 152-157, 2014.
- [11] Le Duigou A., Bourmaud A., Balnois E., Davies P., Baley C. "Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle". *Industrial Crops and Products*, Vol. 39, pp. 31-39, 2012.
- [12] Marrot L., Bourmaud A., Bono P., Baley C. "Multi-scale study of the adhesion between flax fibers and biobased thermoset matrices". *Materials & Design*, Vol. 62, pp. 47-56, 2014.
- [13] Coroller G., Lefeuvre A., Le Duigou A., Bourmaud A., Ausias G., Gaudry T., et al. "Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 51, pp. 62-70, 2013.
- [14] Pitkethly M. J., Favre J. P., Gaur U., Jakubowski J., Mudrich S. F., Caldwell D. L., et al. "A round-robin programme on interfacial test methods". *Composites Science and Technology*, Vol. 48, pp. 205-214, 1993.
- [15] Hodgkinson J. M. "Mechanical testing of advanced fibre composites". Boca Raton, FL : Cambridge, England: CRC Press ; Woodhead; 2000.
- [16] Marrot L. "Contribution au développement de matériaux composites à matrices thermodurcissables biosourcées et renforcées par des fibres végétales". Lorient. 2014.
- [17] Liu C.-H., Nairn J. A. "Analytical and experimental methods for a fracture mechanics interpretation of the microbond test including the effects of friction and thermal stresses". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 19, pp. 59-70, 1999.
- [18] Wang C. C., Thomason J., Jones F. R. "The role of the thermal induced residual stresses in a single fibre thermoplastic model composite". 17th International Conference on Composite Materials, ICCM17,2009.
- [19] Zhandarov S. F., Mäder E., Yurkevich O. R. "Indirect estimation of fiber/polymer bond strength and interfacial friction from maximum load values recorded in the microbond and pull-out tests. Part I: local bond strength". *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 16, pp. 1171-1200, 2002.
- [20] Graupner N., Rößler J., Ziegmann G., Müssig J. "Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP: A critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 63, pp. 133-148, 2014.
- [21] Baley C., Grohens Y., Busnel F., Davies P. "Application of interlaminar tests to marine composites. Relation between glass fibre/polymer interfaces and interlaminar properties of marine composites". *Applied Composite Materials*, Vol. 11, pp. 77-98, 2004.
- [22] Travaux de thèse de Justin Merotte, essais réalisés par Antoine Kervoelen. Lorient. 2016.

- [23] Zafeiropoulos N. E., Baillie C. A. "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, pp. 629-638, 2007.
- [24] Zinck P. "De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxyde - fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel: relations entre les échelles micro et macro". Lyon, France. Institut national des sciences appliquées. 1999.
- [25] Hughes M. "Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites". *Journal of Materials Science*, Vol. 47, pp. 599-609, 2012.
- [26] Joffe R., Andersons J., Wallström L. "Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 34, pp. 603-612, 2003.
- [27] Yang L., Thomason J. L. "Interface strength in glass fibre-polypropylene measured using the fibre pull-out and microbond methods". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, pp. 1077-1083, 2010.
- [28] Yang L., Thomason J. L., Zhu W. "The influence of thermo-oxidative degradation on the measured interface strength of glass fibre-polypropylene". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, pp. 1293-1300, 2011.
- [29] Dilandro L., Dibenedetto A. T., Groeger J. "The effect of fiber-matrix stress transfer on the strength of fiber-reinforced composite materials". *Polymer Composites*, Vol. 9, pp. 209-221, 1988.
- [30] Nairn J. A., Zoller P. "Matrix solidification and the resulting residual thermal stresses in composites". *Journal of Materials Science*, Vol. 20, pp. 355-367, 1985.
- [31] Baley C. "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 33, pp. 939-948, 2002.
- [32] Thomason J. L. "Interfaces and interfacial effects in glass reinforced thermoplastics". Proceedings of the 28th Risø International Conference on Materials Science: Elsevier Science Ltd; 2007.
- [33] Ash J. T., Kjerengtroen L., Cross W. M., Kellar J. J. "Estimation of the true interfacial shear strength for composite materials with the microbond test". American Society of Mechanical Engineers. 2013.
- [34] Pegoretti A., Accorsi M. L., Dibenedetto A. T. "Fracture toughness of the fibre-matrix interface in glass-epoxy composites". *Journal of Materials Science*, Vol. 31, pp. 6145-6153, 1996.
- [35] Thomason J. L. "Structure-property relationships in glass-reinforced polyamide, part 1: The effects of fiber content". *Polymer composites*, Vol. 27, pp. 552-562, 2006.
- [36] Le Duigou A., Davies P., Baley C. "Macroscopic analysis of interfacial properties of flax/PLLA biocomposites". *Composites Science and Technology*, Vol. 70, pp. 1612-1620, 2010.
- [37] Baley C., Kervoëlen A., Lan M., Cartié D., Le Duigou A., Bourmaud A., et al. "Flax/PP manufacture by automated fibre placement (AFP)". *Materials & Design*, Vol. 94, pp. 207-213, 2016.
- [38] Gning P. B., Liang S., Guillaumat L., Pui W. J. "Influence of process and test parameters on the mechanical properties of flax/epoxy composites using response surface methodology". *Journal of Materials Science*, Vol. 46, pp. 6801-6811, 2011.
- [39] Liang S., Gning P.-B., Guillaumat L. "Quasi-static behaviour and damage assessment of flax/epoxy composites". *Materials & Design*, Vol. 67, pp. 344-353, 2015.
- [40] Hu Y., Shen L., Yang H., Wang M., Liu T., Liang T., et al. "Nanoindentation studies on Nylon 11/clay nanocomposites". *Polymer Testing*, Vol. 25, pp. 492-497, 2006.
- [41] Charlet K., Béakou A. "Mechanical properties of interfaces within a flax bundle – Part I: Experimental analysis". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 31, pp. 875-881, 2011.
- [42] Pierron F., Vautrin A. "The 10 ° off-axis tensile test: A critical approach". *Composites Science and Technology*, Vol. 56, pp. 483-488, 1996.
- [43] Bledzki A. K., Gassan J. "Composites reinforced with cellulose based fibres". *Progress in Polymer Science*, Vol. 24, pp. 221-274, 1999.
- [44] Bourmaud A., Morvan C., Bouali A., Placet V., Perré P., Baley C. "Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers". *Industrial Crops and Products*, Vol. 44, pp. 343-351, 2013.
- [45] Le Duigou A., Baley C., Grohens Y., Davies P., Cognard J.-Y., Créach'cadec R., et al. "A multi-scale study of the interface between natural fibres and a biopolymer". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 65, pp. 161-168, 2014.
- [46] Le Duigou A., Davies P., Baley C. "Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 48, pp. 121-128, 2013.

CHAPITRE VI :
RECYCLAGE DE COMPOSITES À FIBRES LONGUES
PA11/LIN ET PPGMA/LIN

CHAPITRE VI: RECYCLAGE DE COMPOSITES À FIBRES LONGUES PA11/LIN ET PPGMA/LIN

1. INTRODUCTION.....	247
2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES	249
2.1. Choix des matrices et renforts.....	249
2.2. Élaboration des composites UD à fibres longues	249
2.3. Protocole de recyclage des différents matériaux.....	250
3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	250
3.1. Propriétés mécaniques des fibres de lin, des matrices et des composites unidirectionnels	250
3.1.1. <i>Propriétés mécaniques en traction des fibres et des matrices</i>	<i>250</i>
3.1.2. <i>Propriétés mécaniques en traction des composites unidirectionnels.....</i>	<i>251</i>
3.2. Influence du recyclage sur les propriétés rhéologiques et thermiques	252
3.2.1. <i>Évolution des propriétés viscoélastiques du PA11/Lin en comparaison du PPgMA/lin.....</i>	<i>252</i>
3.2.2. <i>Propriétés rhéologiques du PA11 recyclé.....</i>	<i>255</i>
3.2.3. <i>Propriétés thermiques des composites PA11/Lin et du PA11 seul.....</i>	<i>256</i>
3.3. Évolution de la morphologie des fibres dans les composites recyclés.....	257
3.3.1. <i>Comparaison entre viscosité et longueur des fibres.....</i>	<i>257</i>
3.3.2. <i>Morphologie des fibres et longueur critique pour le PA11/Lin.....</i>	<i>260</i>
3.3.3. <i>Observation des écarts entre défauts de la fibre unitaire avant recyclage.....</i>	<i>262</i>
3.4. Propriétés mécaniques longitudinales des fibres mesurées par nanoindentation.....	264
3.5. Propriétés mécaniques en traction des composites recyclés	266
3.5.1. <i>Évolution du module d'Young des composites</i>	<i>266</i>
3.5.2. <i>Comparaison des modules du PA11/Lin avec un modèle micromécanique</i>	<i>267</i>
3.5.3. <i>Évolution de la contrainte et de la déformation à rupture en traction des composites.....</i>	<i>269</i>
3.5.4. <i>Tests de Choc Charpy sur les éprouvettes de PA11/Lin recyclées.....</i>	<i>271</i>
3.6. Propriétés mécaniques en traction du PA11 recyclé.....	272
4. BILAN.....	275
5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	277

1. Introduction

Une très forte majorité des matériaux utilisés dans l'élaboration de composites sont issus de l'industrie pétrochimique, que ce soit pour les renforts (fibre de verre, fibre de carbone) ou les matrices (thermodurcissables et thermoplastiques). La volonté de ne plus dépendre d'une ressource dont les réserves s'épuisent et dont le prix peut rapidement fluctuer motive l'usage de biomatériaux biosourcés [1, 2]. Les fibres végétales comme le lin sont donc des remplaçants de choix de la fibre de verre.

Pour les composites renforcés par des fibres longues, une grande majorité des matrices sont des thermodurcissables issus de la pétrochimie. Les résines thermodurcissables dites « biosourcées » récemment développées ne le sont que partiellement [3, 4], tandis que d'autres résines 100% biosourcées sont encore au stade du développement. Cependant, les biocomposites thermoplastiques à fibres longues peuvent présenter des propriétés mécaniques spécifiques comparables à celles d'un composite thermodurcissable. Les précédents chapitres montrent que le renforcement d'une matrice biosourcée PA11 par des UD de lin en est un bon exemple, grâce aux bonnes propriétés mécaniques des fibres, de la matrice ainsi que de l'interface.

En parallèle de la possibilité d'utiliser des ressources renouvelables compétitives d'un point de vue mécanique, apparaît la problématique de la fin d'usage du matériau. L'un des exemples les plus frappants de l'utilisation des composites d'origine pétrochimique menant à une grande production de déchets est le nautisme [5]. Des organismes tentent d'organiser la déconstruction des navires de plaisance [6] et une loi récemment votée prévoit de réglementer à ce sujet dès 2017 [7].

Des normes et directives européennes promeuvent également la recyclabilité des matériaux industriels, notamment dans le milieu automobile [8], ce qui ne permet pas l'usage de polymères thermodurcissables. En effet, par nature les résines thermodurcissables ne peuvent être réutilisées directement en tant que matrice polymère, une transformation chimique ou une thermolyse est nécessaire pour en extraire certains composés [9]. L'incinération du composite ne saurait être considéré comme du recyclage, de même que l'introduction de composite thermodurcissable broyé comme simple charge [10]. De plus, son apport comme charge est très limité, voir négatif d'un point de vue mécanique [11].

La directive européenne 200/53/EC est particulièrement intéressante car elle imposait pour 2015, dans le secteur de l'automobile, le recyclage de 85% d'un véhicule en fin de vie. La conception de composites recyclables favorise donc le développement des matrices

thermoplastiques plutôt que thermodurcissables [12]. Sous réserve de la stabilité de ses composants, un composite thermoplastique peut être remoulé en l'état, sans autre procédé qu'un broyage préalable. De plus, l'intérêt économique est réel si le composite recyclé peut conserver ses propriétés vis-à-vis d'un matériau vierge de même composition. Du point de vue économique, les solutions quant à la gestion de fin de vie d'un composite thermodurcissable sont discutables [13, 14]. Le recyclage d'un composite reste cependant tributaire d'une collecte et d'un tri efficace.

Se pose donc la question du comportement au recyclage des biocomposites à fibres longues. Le programme Fiabilin concourt au développement de biocomposites PA11/Lin en tant que composite haute performance dans le nautisme (SPBI groupe Bénéteau), l'aéronautique (Zodiac Aérospace) et l'automobile (Magna Steyr). Il est donc pertinent de se pencher sur ses capacités à être recyclé et d'obtenir des données sur ses propriétés mécaniques afin d'envisager des utilisations futures, qu'elles soient motivées par intérêt économique, respect des normes actuelles ou par anticipation de réglementations à venir, notamment dans l'aéronautique [15].

À partir de plaques de PA11/Lin fournies par les acteurs du programme Fiabilin, responsables de leur production, nous appliquons une méthodologie éprouvée au laboratoire, à savoir le suivi des propriétés au cours de plusieurs cycles de broyage-injection. Ces résultats seront comparés à un autre biocomposite PPgMA/Lin pour tenir compte de l'influence de la matrice. Le PA11 seul est lui aussi recyclé afin de décorrélérer les mécanismes de dégradation des fibres de ceux de la matrice.

Dans un premier temps nous étudions les propriétés mécaniques en traction des différents matériaux (matrices et fibres de lin) ainsi que celles des composites UD avant broyage et recyclage.

Ensuite sont analysées les propriétés rhéologiques des deux composites et celles du PA11 seul en fonction du nombre de cycles. Les propriétés thermiques du PA11/Lin et du PA11 seul viendront compléter ces premières observations.

Une troisième partie traite des évolutions de la morphologie du lin dans les composites au fur et à mesure des cycles.

Enfin nous nous intéressons à l'évolution des propriétés mécaniques de chacun des matériaux recyclés, révélant des variations de comportement et de propriétés bien différentes selon le matériau.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Choix des matrices et renforts

Le polypropylène utilisé ici est de grade PPC 10642 fourni par Total Petrochemicals ; il possède un MFI de 44 g/10 min (à 230°C et 2,16 kg). Un PP greffé à l'anhydride maléique est utilisé comme agent de couplage pour améliorer l'adhérence fibre/matrice [16, 17]. Ce polymère (Orevac CA 100) fourni par Arkema et d'un MFI de 10 g/10min (à 190°C et 0,325 kg) est ajouté à la matrice PP à un taux massique de 4%. Ce mélange de PP et de PP greffé est appelé « PPgMA » dans la suite des travaux présentés. Le renfort de lin est un tape Flaxtape d'un grammage de 200 g.m⁻² fournit par Linéo, le même matériau que pour les chapitres 4 et 5.

Le PA11 utilisé dans ce chapitre se trouve initialement à l'état de poudre fine (D30Nat) produite par Arkema. Cette poudre est intégrée à sec de façon homogène au renfort de lin par la technologie D-Preg de Fibroline. Le renfort de lin utilisé dans ce procédé est un tissu unidirectionnel Nattex également à 200 g.m⁻², délivré par Dehondt. La mise en œuvre du PA11/Lin a été faite en thermocompression par Dedienne.

Les deux renforts de lin ont des architectures différentes : le Nattex se présente sous la forme d'un alignement de mèches fines tenues entre elles par des fils de trame en coton, tandis que le Flaxtape est un voile de fibres, sans fil de trame. L'étude des propriétés mécaniques de ces différents renforts a été faite dans le Chapitre 4.

En ce qui concerne le recyclage et les analyses du PA11 seul, le polymère se présente sur la forme de granulés (grade LMFO), également fournis par Arkema.

2.2. Élaboration des composites UD à fibres longues

Les deux composites comparés ici n'ont donc pas la même origine. Le PA11/Lin est directement issu du projet Fiabilin, c'est-à-dire que la matrice PA11 et le tissu Nattex ont été produits et fournis par les partenaires. Le taux volumique de fibres, imposé par la technologie de dépose de poudre PA11, est de 40% (soit 50% massique). Les propriétés mécaniques de ce composite Nattex/PA11 mis en œuvre par Dedienne ont été étudiées dans le Chapitre 4 et comparées à celles d'un Nattex-PA11 ainsi qu'un Flaxtape-PA11 mis en œuvre au laboratoire.

Le composite PPgMA/Lin est lui mis en œuvre au sein du laboratoire par film-stacking et thermocompression, dans un cycle temps-pression similaire à celui des composites PA11/Lin des

chapitres 4 et 5 mais cette fois à 190°C. Le taux volumique de fibres des composites est de 49%, soit 61% massique.

2.3. Protocole de recyclage des différents matériaux

Les composites unidirectionnels PPgMA/Flaxtape (48%vf) et PA11/Nattex (40%vf) sont broyés et une partie de chaque broyat est injectée une fois pour obtenir une série d'échantillons nommés « non dilués ». Ensuite, les restes d'UD broyés sont respectivement dilués par ajout de polymère pour atteindre un taux volumique de fibres de 21% après une première injection. Cette fraction de fibres est choisie car elle est du même ordre que celles des composites précédemment étudiés au laboratoire, ainsi que celles d'autres études présentes dans la littérature [18-22].

Dix éprouvettes des composites dilués à 21%vf puis injectés sont extraites pour les analyses, tandis que les autres éprouvettes sont broyées pour le cycle d'injection suivant. Les composites dilués subiront sept cycles de broyage-injection au total. Le PA11 seul, déjà sous forme de granulés, subira lui aussi sept injections.

Avant chaque injection, la matière est séchée à 80°C durant 3 heures. Le PA11/Lin et le PA11 sont injectés à une température de fourreau et de moule de 210°C et 50°C respectivement. Le PPgMA/Lin est injecté à une température de fourreau de 190°C.

3. Résultats et discussions

3.1. Propriétés mécaniques des fibres de lin, des matrices et des composites unidirectionnels

3.1.1. *Propriétés mécaniques en traction des fibres et des matrices*

Les propriétés mécaniques en traction des fibres unitaires de chaque tissu ont été mesurées dans le Chapitre 4 et sont rappelées dans le Tableau VI.1. À cette échelle de mesure, les propriétés sont similaires entre les deux préformes de lin et sont représentatives des propriétés moyennes observées dans d'autres variétés de lin [23].

Lin	E_{Nome} (GPa)	σ_{max} (MPa)	ε_{max} (%)	Diamètre (μm)
Flaxtape	$53,2 \pm 12,7$	1043 ± 273	$2,45 \pm 0,54$	$16,92 \pm 3,68$
Nattex	$49,5 \pm 16,2$	1069 ± 442	$2,79 \pm 0,84$	$18,24 \pm 4,16$

Tableau VI.1 - Propriétés mécaniques en traction des fibres unitaires de lin extraites des tissus Nattex 200 et Flaxtape 200 selon la norme NFT 25-501 [24]

Le Tableau VI.2 présente les propriétés mécaniques en traction des matrices non recyclées PPgMA et PA11 utilisées dans ce chapitre. On remarque que la contrainte et la déformation à rupture du PA11 sont respectivement 75% et 90% supérieures au PPgMA.

Matrice	E (GPa)	σ_{max} (MPa)	ε_{max} (%)
PPgMA	$1,66 \pm 0,03$	$26,1 \pm 0,40$	148 ± 4
PA11	$1,14 \pm 0,08$	$45,9 \pm 1,80$	283 ± 28

Tableau VI.2 - Propriétés mécaniques en traction d'éprouvettes haltères de PPgMA et de PA11 non recyclées

3.1.2. Propriétés mécaniques en traction des composites unidirectionnels

Les propriétés mécaniques en traction des composites UD PPgMA-Flaxtape et PA11/Nattex sont présentées dans le Tableau VI.3.

Le composite PPgMA/Lin de cette étude possède de bonnes propriétés mécaniques, proches des valeurs d'un composite UD lin à matrice PP non modifiée [25]. Le PA11/Nattex possède un module d'Young inférieur à celui du PPgMA/Lin, une différence pouvant s'expliquer par la différence de rigidité des matrices ainsi que par le taux volumique de fibres plus faible (49% pour le composite PPgMA et 40 % le PA11/Nattex).

Pour une comparaison plus juste, le tableau intègre les propriétés du PA11/Flaxtape (Chapitre 4) d'un taux de fibre équivalent au composite PPgMA-Flaxtape et montre que les deux composites ont des propriétés proches. Un léger écart entre les modules peut se justifier par le module d'Young du PPgMA supérieur à celui du PA11 (Tableau VI.2).

Composites	Vf%	Mf%	$E_{0,05-0,15\%}$ (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)
PPgMA/Flaxtape	49%	61%	$32,9 \pm 1,4$	266 ± 13	$1,18 \pm 0,04$
PA11/Nattex	40%	50%	$21,4 \pm 2,5$	104 ± 8	$0,75 \pm 0,12$
PA11/Flaxtape	50%	59%	$30,0 \pm 2,1$	258 ± 12	$1,05 \pm 0,07$

Tableau VI.3 - Propriétés mécaniques en traction des différents composites UD avant broyage et recyclage. Les propriétés du PA11/Flaxtape étudié dans le Chapitre 4 sont rappelées

Après avoir défini les propriétés mécaniques en traction des différents composants ainsi que des UD destinés au recyclage, nous nous intéressons aux propriétés des matériaux recyclés.

3.2. Influence du recyclage sur les propriétés rhéologiques et thermiques

3.2.1. Évolution des propriétés viscoélastiques du PA11/Lin en comparaison du PPgMA/lin

Après le broyage des deux composites UD PA11/Nattex et PPgMA/Flaxtape, ceux-ci sont mélangés avec des granulés de leur matrice native respective pour atteindre un taux volumique de fibres de 21%. Ensuite, ils sont injectés puis recyclés jusqu'à subir 7 cycles d'injection successifs. Du broyat de chaque cycle est extrait puis testé par rhéométrie capillaire.

La Figure VI.1 présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et du nombre de cycles pour le PA11/Lin et pour le PPgMA/lin. On observe que le PA11/Lin a un comportement newtonien aux faibles taux de cisaillement (entre 10 et 100 s^{-1}) comme cela a été mesuré sur du PA11 seul [26] et du PA6 [27], ainsi que sur nos analyses du PA11 seul recyclé (section 3.2.2). Pour des taux de cisaillement élevés, le composite PA11/Lin a un comportement rhéofluidifiant. Le PPgMA/Lin a lui un comportement non-Newtonien sur l'ensemble des taux de cisaillement imposés, un comportement également observé pour du PPgMA seul [28] et du PPgMA/jute [29].

Les forts taux de cisaillement sont représentatifs des conditions du procédé d'injection. À un taux de cisaillement de 10^4 s^{-1} , la viscosité du PA11/Lin est plus élevée que celle du PPgMA/Lin, respectivement $73,0 \pm 4,7 \text{ Pa.s}$ et $19,7 \pm 1,2 \text{ Pa.s}$. Une forte viscosité peut être préjudiciable au maintien d'une bonne morphologie des fibres en réduisant notamment leur longueur, une problématique que nous aborderons plus en détails dans la section 3.3.1.

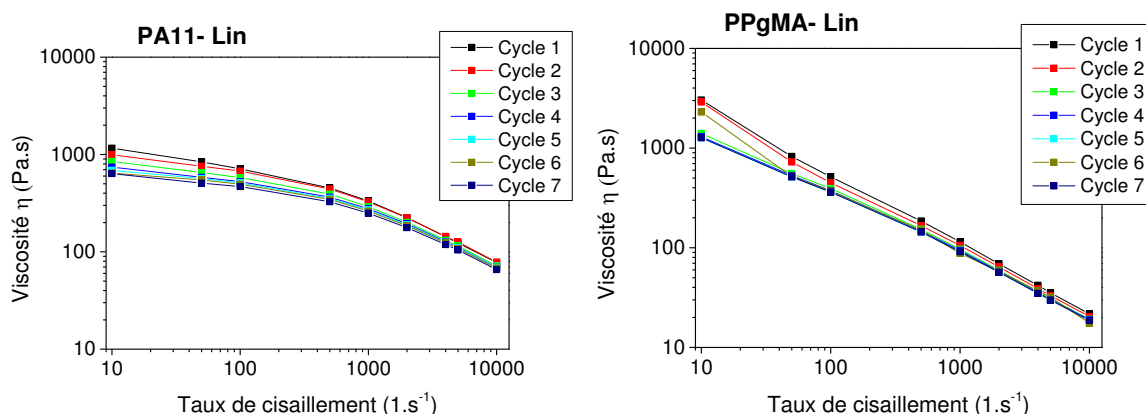


Figure VI.1 - Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et du recyclage pour le PA11/Lin et le PPgMA/Lin

Nous avons observé dans le Chapitre 4 que par rhéologie plan-plan, le PA11 voit sa viscosité augmenter avec le temps lorsqu'il est fondu, ce qui reflète une modification de la morphologie du polymère par réorganisation des chaînes [30, 31]. Cependant les résultats de rhéologie capillaire sur le composite PA11/Lin recyclé montrent une tendance inverse. En effet, la viscosité du composite aux faibles taux de cisaillement baisse avec les cycles d'injection, passant de 712 Pa.s à 469 Pa.s (-34%) (Figure VI.2). Il en est de même pour le PPgMA/lin, où la viscosité à 10 s^{-1} diminue de 514 Pa.s à 362 Pa.s (-30%).

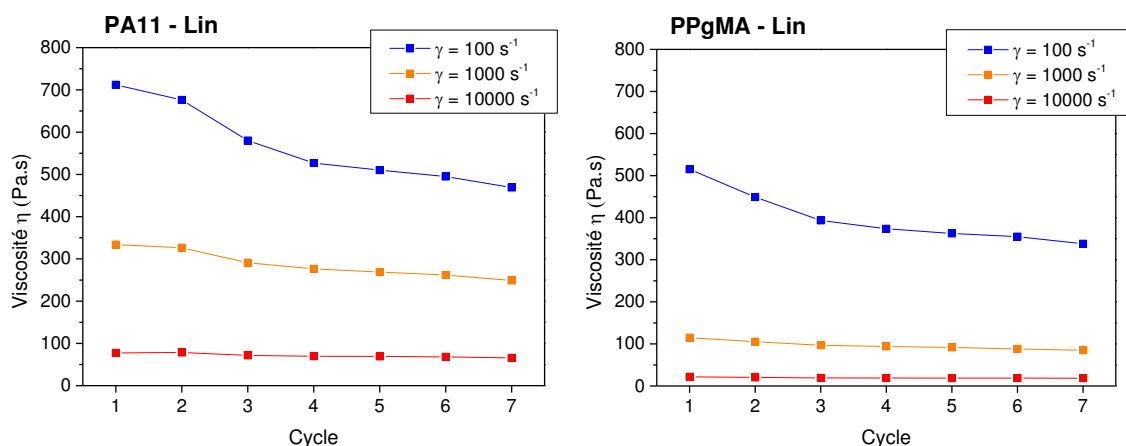


Figure VI.2 - Évolution de la viscosité pour des taux de cisaillement spécifiques en fonction du recyclage pour le PA11/Lin et le PPgMA/Lin

Deux hypothèses peuvent expliquer une diminution de la viscosité du composite PA11/Lin avec le nombre de cycles d'injection-broyage. La première est une modification de la structure du polymère par réduction de la taille des chaînes, entraînant la baisse de la viscosité, un effet contraire à celui observé par rhéologie isotherme en fonction du temps. La seconde hypothèse

étant une évolution de la morphologie des fibres de lin, en particulier une baisse de leur longueur.

Dans un premier temps, nous nous focalisons sur l'hypothèse de la modification du PA11. Des résultats existent à propos du PA6, qui possède des mécanismes de dégradation thermo-mécaniques identiques à ceux du PA11 [32]. Des analyses rhéologiques effectuées par rhéométrie plan-plan ont montré une augmentation de la viscosité du PA6 avec le temps grâce à une augmentation de la masse moléculaire par polycondensation [33, 34].

Cependant, lorsque le PA6 est recyclé (cycles répétés de broyage-injection), sa viscosité tend à diminuer au fur et à mesure des cycles par dégradation thermo-mécanique qui vient dans ce cas diminuer la longueur des chaînes de polymère. Peydro et al. [35], après 6 cycles d'injection, observent sur du PA6 une baisse de la viscosité de plus de 50% à faible taux de cisaillement, et une variation plus modérée à 10^4 s^{-1} . Ce phénomène de baisse de la viscosité est expliqué par des scissions le long des chaînes du polymère qui viennent réduire la masse moléculaire du PA6. Su et al. [36] ont également montré une baisse de la viscosité du PA6 tout au long de 16 cycles par mesure MFI. Des analyses par chromatographie par perméation de gel confirment la baisse de la masse moléculaire du PA6 avec le nombre de cycles.

Il convient donc de discerner deux mécanismes de dégradation des polyamides, avec d'une part une dégradation dépendante du temps et se déroulant à des taux de cisaillement faible, et de l'autre une dégradation induite par action thermo-mécanique et un fort cisaillement des chaînes. En se basant sur les travaux traitant du PA6, il est donc possible qu'une diminution de la viscosité de la matrice PA11 soit à l'origine de la baisse de viscosité du composite PA11/lín (Figure VI.2).

À faible taux de cisaillement, il est aussi admis que la viscosité d'un composite est influencée par la morphologie du renfort fibreux [37, 38] tandis qu'à haut taux de cisaillement les composites se comportent comme des polymères purs [39]. On remarque sur la Figure VI.2 que la viscosité à 10^4 s^{-1} du PA11/Lin n'évolue pas avec le nombre de cycles, cela n'étant donc pas signe de changement particulier de la matrice induit par la répétition des cycles d'injection. Au contraire, la baisse de viscosité du composite au faible taux de cisaillement de 100 s^{-1} conforte plutôt l'hypothèse de la variation de morphologie des fibres.

Pour aller plus loin dans les effets du recyclage sur les composites PA11/Lin, les sections suivantes traitent de l'évolution de la viscosité du PA11 seul en fonction du recyclage (3.2.2)

ainsi que de la morphologie des fibres (3.3.1). À notre connaissance, aucune étude ne traite de l'évolution des propriétés du PA11 sur plusieurs cycles d'injection successifs.

3.2.2. Propriétés rhéologiques du PA11 recyclé

Afin d'étayer l'hypothèse qu'une variation de la morphologie des fibres de renfort est la cause principale de la baisse de viscosité du PA11/Lin, des mesures de rhéologie capillaire sur du PA11 recyclé seul sont réalisées dans les mêmes conditions que pour les composites.

L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et du nombre de cycles est présentée dans la Figure VI.3. On remarque que le comportement est identique à celui du composite PA11/Lin (Figure VI.1). La principale différence réside dans les valeurs de viscosité aux faibles taux de cisaillement, à cause de la présence des fibres dans le PA11/Lin recyclé: entre 712 Pa.s à 469 Pa.s pour le PA11/Lin à 100 s^{-1} (Figure VI.1) et environ 370 Pa.s pour le PA11 seul à 100 s^{-1} (Figure VI.4).

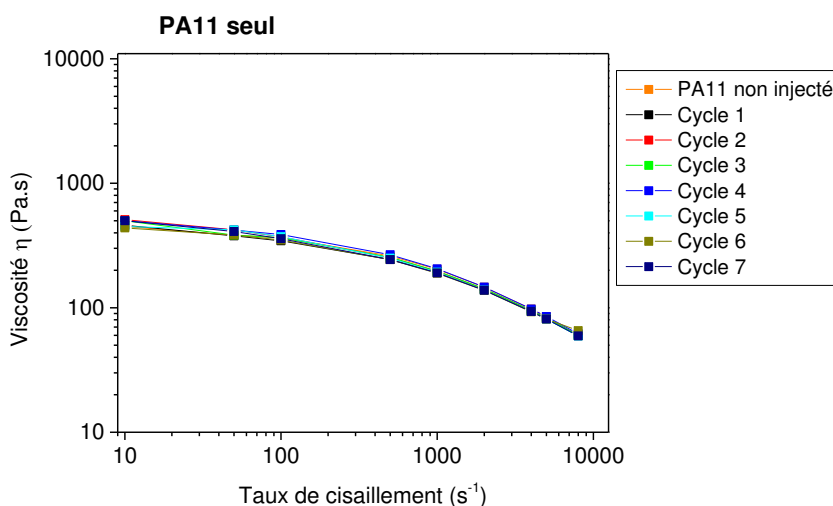


Figure VI.3 - Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et du recyclage pour le PA11 seul

Il apparaît clairement sur les Figures VI.3 et VI.4 que la viscosité du PA11 n'évolue pas avec le nombre de recyclages, quel que soit le taux de cisaillement. Cela nous amène à conclure que les deux mécanismes de dégradation du PA11 se compensent. Il y a un équilibre entre recombinaison de chaînes ou réactions de post-condensation, la rupture des chaînes provoquant une baisse de la masse moléculaire. Il résulte de cette observation que la baisse de viscosité du PA11/Lin est attribuée essentiellement à l'évolution de la morphologie du renfort.

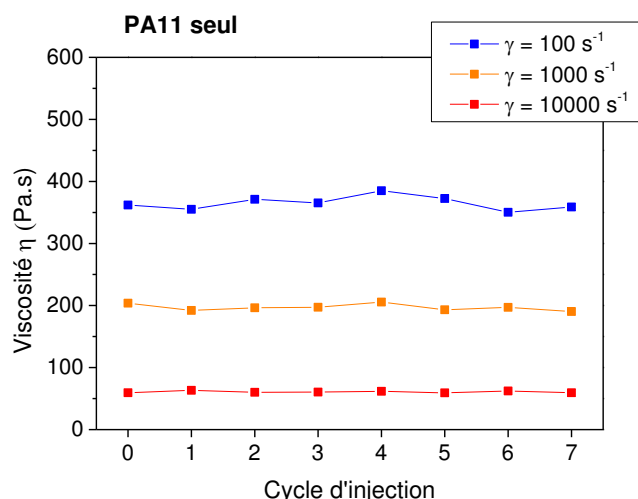


Figure VI.4 - Évolution de la viscosité pour des taux de cisaillement spécifiques en fonction du recyclage pour le PA11 seul

Cependant, la présence de fibres de lin a pour effet l'augmentation de la viscosité du composite par rapport à la matrice seule, ce qui provoque un cisaillement plus fort de la matrice lors du procédé de mise en œuvre et donc une diminution de sa masse moléculaire [22, 40]. On ne tient pas compte ici de la possible dégradation du PA11 induite par la présence de fibres.

Par la suite, nous confirmons l'hypothèse du maintien de la structure du PA11 par l'analyse des propriétés thermiques du PA11 dans le composite et du PA11 seul en fonction du recyclage.

3.2.3. Propriétés thermiques des composites PA11/Lin et du PA11 seul

La Figure VI.5 montre l'évolution de la température de cristallisation et le taux de cristallinité du PA11 des composites PA11/Lin recyclés, tandis que la Figure VI.6 traite des mêmes propriétés pour le PA11 seul recyclé. On constate que l'ajout de fibres de lin dans le PA11 a pour conséquence d'augmenter d'environ 4% le taux de cristallinité, un effet constaté sur d'autres biocomposites thermoplastiques [21, 22] et du PA11/nanofibres de cellulose [41].

En analysant les propriétés thermiques du PA11/Lin recyclé, on observe qu'il n'y a pas d'évolution notable avec le nombre de cycles imposés. Nos résultats ne semblent donc pas révéler une dégradation thermo-mécanique du PA11, seul ou en tant que matrice de biocomposites, au cours du processus répété d'injection-broyage.

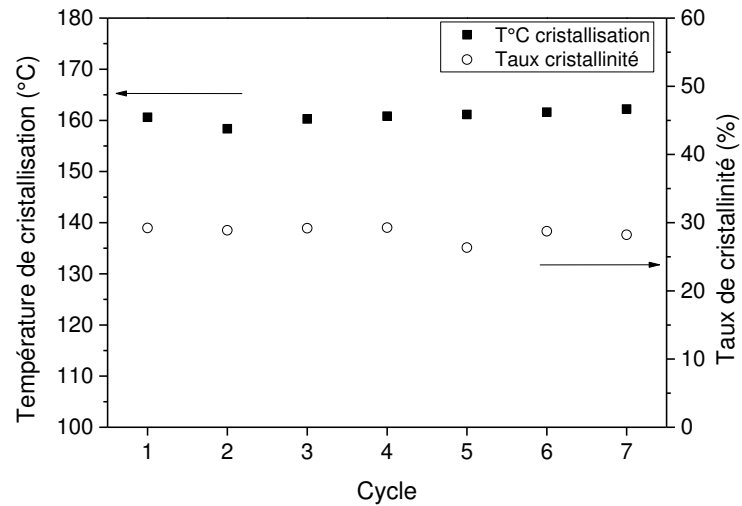


Figure VI.5 - Évolution de la température de cristallisation et du taux de cristallinité du PA11 des composites recyclés

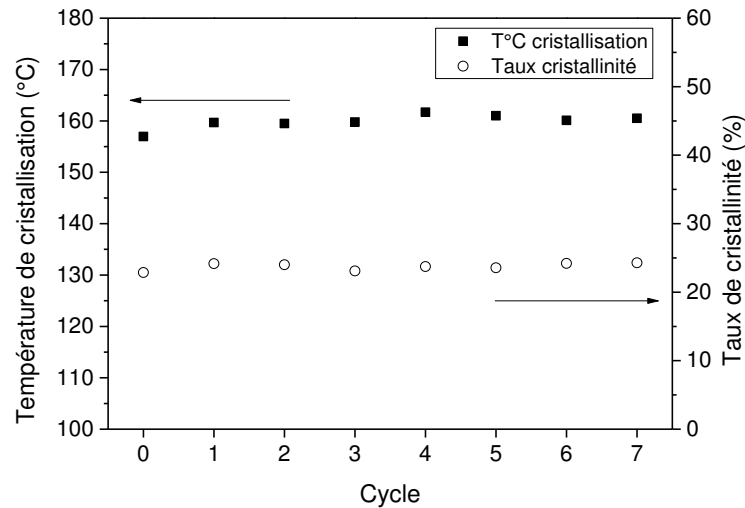


Figure VI.6 - Températures de cristallisation et taux de cristallinité du PA11 seul en fonction du cycle d'injection

Les analyses rhéologiques et thermiques du PA11/Lin et du PA11 seul n'ont pas révélé de modification de la matrice, malgré une baisse de la viscosité du PA11/Lin avec le recyclage. La section suivante traite de l'évolution de la morphologie des fibres de lin dans le composite.

3.3. Évolution de la morphologie des fibres dans les composites recyclés

3.3.1. Comparaison entre viscosité et longueur des fibres

La Figure VI.7 montre l'évolution de la longueur (a), du diamètre (b) et du rapport d'aspect L/D (c) des fibres dans les composites broyés (plaques broyées et matières recyclées). La

morphologie des fibres dans les différents matériaux a été mesurée au moyen d'images prises au microscope à lumière polarisée (exemple du PA11/Lin dans la Figure VI.8).

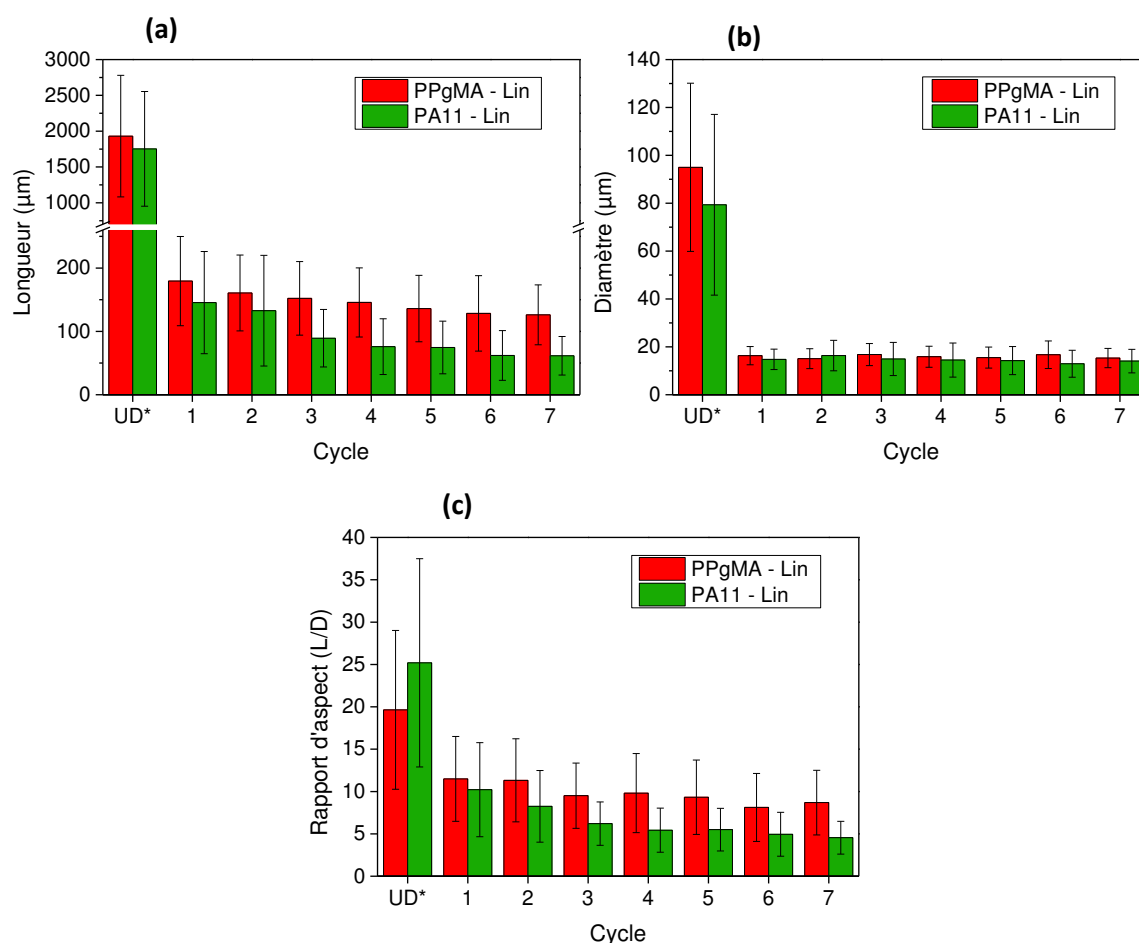


Figure VI.7 - Évolution de la morphologie des fibres de lin dans les composites recyclés: (a) longueur, (b) diamètre, (c) rapport d'aspect. Les valeurs pour "UD*" correspondent à la morphologie du renfort dans les composites UD broyés non dilués

La longueur des fibres des composites PA11/Lin recyclés ($145 \pm 80 \mu\text{m}$) est significativement inférieure aux valeurs de la littérature pour d'autre biocomposites injectés, particulièrement du PP/lin injecté après différents compoundages [42] ou du PLLA/lin [22]. Berzin et al. [43] ont étudié l'évolution de longueur des fibres de lin à différents stades d'extrusion d'une bi-vis avec du polycaprolactone (PCL) et leurs résultats montrent une baisse de la longueur jusqu'à $400 \mu\text{m}$ en sortie d'extrudeuse. Cependant, Arbelaiz et al. [18] ainsi que Bos et al. [44] obtiennent pour du PP/lin injecté des valeurs proches de celles des fibres du cycle 1 ($145 \pm 80 \mu\text{m}$). Il en est de même pour les fibres du PPgMA/Lin ici, puisque la longueur moyenne du Cycle 1 est de $179 \pm 70 \mu\text{m}$. Par ailleurs, les longueurs de fibres pour le PPgMA sont supérieures à celles du PA11. Cet écart augmente avec le recyclage car au Cycle 7 la longueur moyenne dans le PPgMA est $126 \pm 47 \mu\text{m}$, tandis que dans le PA11 la longueur des fibres n'est que de $61 \pm 30 \mu\text{m}$.

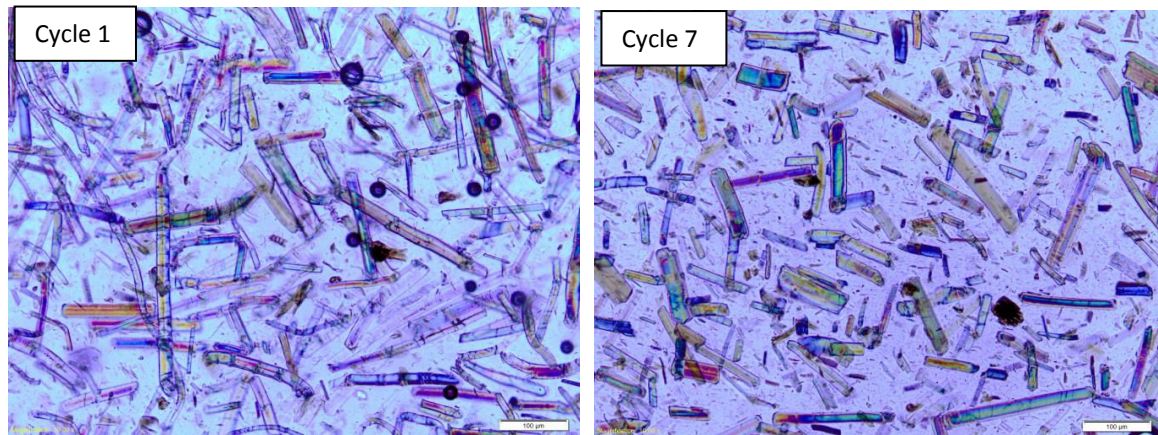


Figure VI.8 - Images prises au microscope à lumière polarisée de broyat PA11/Lin fondu du Cycle 1 et du Cycle 7

Les résultats de rhéologie capillaire (section 3.2.1) montrent que la viscosité des composites PA11/Lin pour un taux de cisaillement proche de l'injection est près de quatre fois supérieure à celle du PPgMA/Lin. Cette importante viscosité du PA11/Lin peut expliquer la faible longueur des fibres dans les derniers cycles, le taux de cisaillement lié provoquant des ruptures de fibres plus importantes [45]. En confrontant pour chaque cycle la viscosité du PA11/Lin à 100 s^{-1} et la longueur des fibres (Figure VI.9), on remarque une corrélation entre l'évolution des deux propriétés. Les analyses de rhéologie et par DSC ayant montré une absence de modification du PA11, on peut donc attribuer la baisse de la viscosité du PA11/Lin à la baisse de la longueur des fibres.

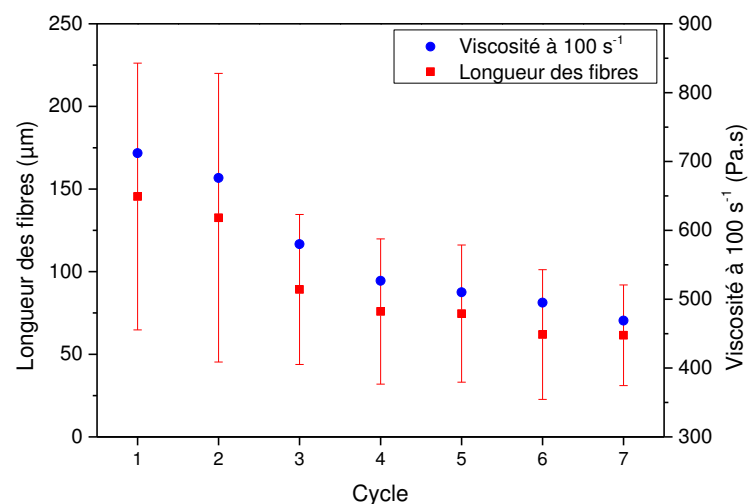


Figure VI.9 - Comparaison entre l'évolution de la viscosité du PA11/Lin mesurée par rhéométrie capillaire à 100 s^{-1} et l'évolution de la longueur des fibres observées au microscope

3.3.2. *Morphologie des fibres et longueur critique pour le PA11/Lin*

Au cours des cycles d'injection du PA11/Lin, après une baisse régulière entre les cycles 1 et 3, la longueur moyenne des fibres se stabilise et atteint un plateau autour de la valeur de 60 μm pour les cycles suivants. Il apparaît donc une longueur « ultime », au-delà de laquelle le processus de recyclage n'a plus d'influence. Cette valeur est bien inférieure à celle des fibres de chanvre après 7 cycles avec du PP ($\approx 340 \mu\text{m}$) [37] ou du lin avec du PLLA après 6 cycles ($114 \pm 65 \mu\text{m}$) [22].

Le diamètre des éléments fibreux est inchangé entre les cycles 1 et 7 (Figure VI.7.b). Dans le composite PA11/Lin UD avant le recyclage, la majorité des fibres de lin est organisée en faisceaux, comme le montre la forte moyenne des diamètres relevés dans le broyat du composite UD ($78 \pm 38 \mu\text{m}$). Le procédé d'injection vient donc diviser ces faisceaux en fibres élémentaires tout en réduisant leur longueur comme observé précédemment. En effet, le diamètre moyen des éléments de renfort dans les composites PA11/Lin injectés est très proche de celui des fibres élémentaires extraites du tissu de renfort (Tableau VI.1). Nous pouvons donc conclure que, dès la première injection, les fibres sont individualisées, tandis que 6 cycles d'injection sont nécessaires pour obtenir le même résultat dans le cas du PLLA/lín (Le Duigou et al. 2008). Encore une fois, cette différence peut être attribuée à la forte viscosité de la matrice.

Les rapports d'aspects sont calculés en divisant la longueur de chaque objet par son diamètre (Figure VI.7.c). Comme le diamètre ne varie pas avec les cycles, les rapports d'aspects suivent l'évolution de la longueur des fibres avec des valeurs allant de $10,0 \pm 5,5$ (cycle 1) à $4,6 \pm 1,9$ (cycle 7), valeur similaire au lin dans du PLLA recyclé 6 fois [22]. Le rapport d'aspect est un paramètre important, un bon compromis entre grande longueur de fibre et faible diamètre permet d'augmenter la surface interfaciale. Ainsi on améliore les propriétés mécaniques des composites injectés, particulièrement pour les propriétés à rupture (déformation et contrainte) [44, 46, 47]. Un rapport d'aspect de 10 est considéré comme un minimum pour assurer un renforcement par l'ajout de fibres [48]. Dans notre cas, les fibres dans le PA11 injecté ont un rapport L/D égal ou inférieur à cette valeur, tandis que le rapport d'aspect de l'UD broyé avant recyclage est de 27 ± 15 (Figure VI.7.c).

De plus, Nechwatal et al. [49] considèrent que la longueur minimale du renfort pour améliorer la contrainte à rupture d'un polymère est bien plus grande que celle jugée nécessaire pour renforcer la rigidité. Les auteurs ont montré que pour un composite PP/Lin, la longueur de fibre nécessaire pour obtenir une contrainte à rupture maximale est proche de 10 mm tandis qu'une longueur comprise entre 0,1 et 1 mm suffit à obtenir un module optimal. D'autres études concernant du PPgMA/Lin concluent qu'une longueur de faisceau de 10 mm est requise pour

accroître la contrainte à rupture, mais que cette valeur descend à 3 mm si uniquement des fibres unitaires composent les éléments de renfort [42]. Cependant, ces longueurs sont dépendantes des contraintes de cisaillement interfaciales et donc une bonne adhérence fibre/matrice implique une longueur critique moindre, comme le montre l'étude à suivre de la longueur critique.

Le calcul de la longueur critique l_c permet d'estimer la longueur minimale de la fibre pour renforcer le PA11. Cette valeur l_c est la longueur à laquelle la charge appliquée à l'interface fibre/matrice atteint la contrainte de rupture de la fibre. C'est à cette condition que la contrainte de cisaillement de la matrice est maximale. La longueur critique peut être approchée en se basant sur les travaux de Kelly et Tyson [50] :

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \cdot \tau_{app}}$$

où σ_f est la contrainte à rupture de la fibre, d est le diamètre de la fibre and τ_{app} est la contrainte interfaciale de cisaillement. Pour ces calculs, les propriétés des fibres élémentaires de Nattex sont utilisées (Tableau VI.1) car les observations morphologiques montrent que les fibres sont individualisées dès la première injection : la contrainte en traction est de 1069 MPa tandis que le diamètre est de 18,2 μm . De plus, la contrainte interfaciale de cisaillement IFSS a été mesurée de la même manière qu'au Chapitre 5: 23,3 MPa. Il en résulte que la longueur de fibre estimée pour un transfert de charge optimale entre fibre et matrice est d'environ $l_c = 418 \mu\text{m}$.

Les longueurs de fibre des composites infectés mesurées au microscope sont inférieures à 150 μm , ce qui est bien en dessous de la valeur de l_c calculée ici. À partir de la même formule, on peut calculer le rapport d'aspect critique qui est de 22,9 tandis que les rapports d'aspects mesurés dans les composites recyclés ne dépassent pas 10 (Figure VI.7.c). Le potentiel de renfort de la fibre de lin n'est pas pleinement exploité dans les composites injectés.

Néanmoins, la valeur de l_c calculée pour le PA11/Lin est inférieure à celles pour le PP/Lin et le PPgMA/Lin (entre 1,2mm et 0,6mm [42, 51, 52]) grâce à une bonne adhérence entre le lin et la PA11 (Chapitre 5). En conséquence le rapport d'aspect critique calculé pour le PA11/Lin (22,9) est également plus faible que pour les matériaux des mêmes références (entre 31 et 96). Une étude paramétrique pourrait être utile afin de déterminer les conditions optimales du processus d'injection et obtenir ainsi des fibres élémentaires avec des longueurs plus élevées, supérieures à la longueur critique.

3.3.3. Observation des écarts entre défauts de la fibre unitaire avant recyclage

La stabilisation de la longueur moyenne des fibres à $60 \pm 30 \mu\text{m}$ dans les composites PA11/Lin recyclés reste à expliquer (Figure VI.7.a), ce phénomène n'ayant d'ailleurs pas été observé dans la littérature. Est-ce que le procédé habituel d'injection n'est pas assez sévère pour entraîner une fragmentation plus poussée, ou est-ce que ce phénomène dépend d'une propriété intrinsèque à la fibre de lin ou de la matrice ?

Différents paramètres de procédés viennent influencer la morphologie des fibres végétales dans un composite thermoplastique, par une modification souvent concomitante de la longueur et du diamètre des éléments de renfort. Une viscosité élevée liée à une faible température [53, 54], le temps de passage de la matière et la vitesse de rotation de la vis [55], l'introduction des fibres avant-après la fonte du polymère [56], la dureté du profil de vis [43] et le taux de fibre [17, 57] sont autant de paramètres process pouvant influencer la morphologie du renfort.

Peu d'auteurs se sont intéressés à l'endroit auquel la fibre se fracture durant le procédé de mise en œuvre. Il apparaît, dans des observations in situ de composite PP/Lin fondu, que la rupture s'opère systématiquement sur ce qu'on appelle les « défauts » ou « kink-bands » [58]. Ces défauts présents tout le long de la fibre unitaire constituent des points de faiblesse qui vont rompre sous l'action de sollicitations de compression, de traction et de torsion induites par le procédé de mise en œuvre.

La Figure VI.10 présente les observations de ces défauts sur une fibre de Nattex selon deux techniques. La microscopie électronique à balayage permet d'observer les kink-bands bien visibles sur la surface de la fibre (Figure VI.10.b). Cependant, tous les défauts ne sont pas aisément observables à la surface de la fibre, la microscopie optique révèle un nombre plus important de défauts sur les fibres végétales [59]. Ces défauts transversaux présentant une discontinuité dans l'alignement des microfibrilles [60], ils sont très facilement repérés en microscopie optique polarisée par des bandes claires (Figure VI.10.a).

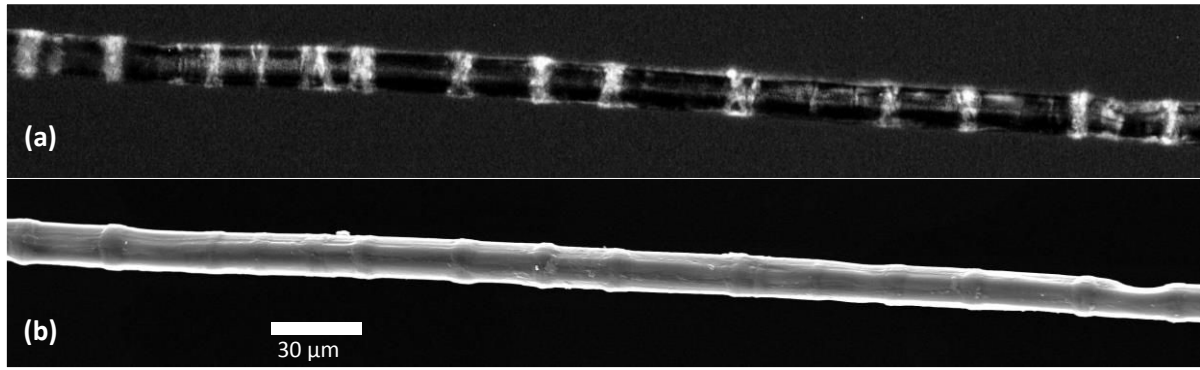


Figure VI.10 – Observation des défauts de la même section de fibre unitaire par deux techniques: (a) microscopie optique à lumière polarisée, (b) microscopie électronique à balayage

C'est à partir d'observations au microscope de 20 fibres de lin Nattex que nous déterminons un écart moyen entre défauts égal à $59 \pm 30 \mu\text{m}$, une valeur très similaire à la longueur moyenne des fibres dans le composite PA11/Nattex du Cycle 7 : $61 \pm 30 \mu\text{m}$ (section 3.3.1). Un parallèle évident apparaît dans la Figure VI.11 entre la distribution de la longueur des fibres dans le composite recyclé (Cycle 7) et la distribution des écarts entre défauts, les deux distributions étant très proches.

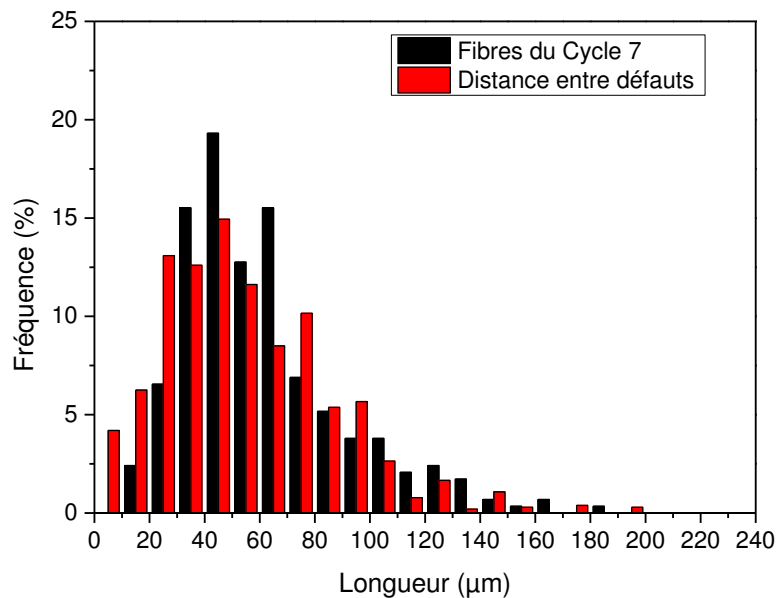


Figure VI.11 - Comparaison entre la distribution des longueurs des fibres dans le composite PA11/Lin du Cycle 7 et la distance entre défauts des fibres unitaires de lin

Tous ces éléments viennent confirmer que lorsque les paramètres du procédé sont sévères, dans le cas d'une matrice visqueuse où les forces de cisaillement sont supérieures aux forces de cohésion de la fibre dans la zone des kink-bands, ou lorsque le composite subit un recyclage

multiple, le critère régissant la longueur moyenne minimale d'une fibre dans un composite injecté est sa distance moyenne entre défauts. L'influence de cet écart a été étudiée dans le cadre de caractérisation des propriétés mécaniques en traction de fibres de lin et de chanvre [61-64], sans pour autant qu'un consensus apparaisse sur l'effet négatif ou non du nombre de défauts sur les propriétés mécaniques.

Cependant, nos résultats montrent que l'écart entre défauts est un paramètre important dans la mise en œuvre de composites à fibres courtes. Il serait intéressant d'étudier le recyclage, dans les mêmes conditions que le PA11/Nattex, d'un PA11 avec des fibres longues dont l'écart moyen entre défauts soit plus élevé que celui du Nattex. Cela permettrait d'établir l'influence des étapes d'extraction des fibres et d'élaboration de la préforme sur la morphologie des fibres après injection. Car l'extraction des fibres est source de défauts [61, 62, 65], mais à notre connaissance aucune étude à ce jour ne traite de l'impact du teillage et du tissage sur la présence de défauts.

3.4. Propriétés mécaniques longitudinales des fibres mesurées par nanoindentation

Les mesures de nanoindentation des fibres permettent d'obtenir des informations sur l'influence des cycles sur les propriétés mécaniques sur leurs parois. En effet, les cycles répétés d'injection exposent les fibres à des températures critiques ainsi qu'à des cisaillements mécaniques pendant un temps cumulé non négligeable.

La Figure VI.12 montre l'évolution des propriétés mécaniques (module longitudinal et dureté) des fibres de lin, à l'état brut, dans le composite UD avant broyage ainsi que dans les composites injectés et recyclés. Un coefficient de Poisson de 0,32 a été utilisé pour le calcul du module. Les valeurs obtenues sont comparables à celles de la littérature traitant des fibres de lin bruts avec des valeurs comprises entre 15 et 22 GPa [66-69].

Bourmaud et Baley [70] ont étudié l'influence d'un cycle d'extrusion-injection sur les propriétés micromécaniques de fibres de lin dans du PLLA. Ils observent une baisse importante du module longitudinal mesuré par nanoindentation entre les fibres brutes ($18,4 \pm 1,9$ GPa) et les fibres après injection ($9,78 \pm 2,37$ GPa), de même que pour la dureté qui diminue de 527 ± 79 MPa à 246 ± 82 MPa. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'effet du fort taux de cisaillement induit par l'injection ainsi que par la température du cycle sur les composés des parois de la fibre. Dans les travaux présentés ici (Figure VI.12), les propriétés mécaniques longitudinales

mesurées par nanoindentation ne varient pas entre les fibres brutes avant processus de mise en œuvre, celles présentes dans le composite UD ni celles du composite injecté au Cycle 1.

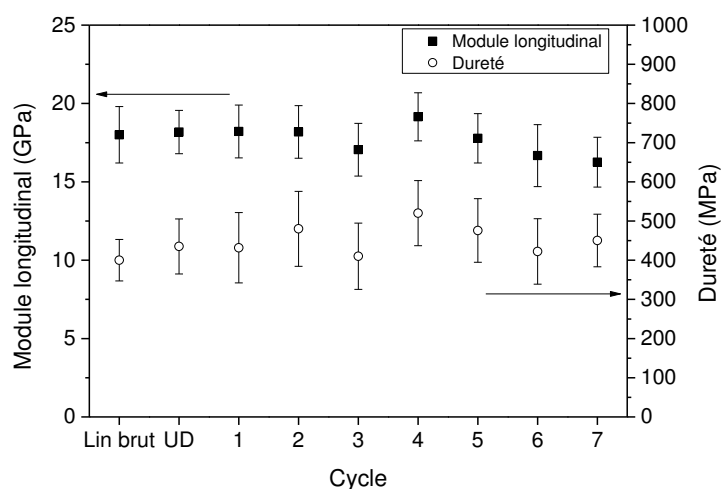


Figure VI.12 - Module longitudinal et dureté mesurés en nanoindentation des fibres de lin Nattex brutes, des fibres dans le composite UD PA11/Lin ainsi que des fibres dans les composites PA11/Lin injectés

En se basant sur le temps de passage de la matière lors d'une injection mesuré à 5 min [70], de l'introduction dans la presse jusqu'à l'injection de l'éprouvette, le temps total d'exposition des fibres à 210°C est donc estimé à 35 min pour les composites PA11/Lin recyclés 7 fois. Dans ses travaux de thèse, Destaing [71] a exposé des fibres de lin à des cycles thermiques de différents temps et différentes températures, montrant une chute des propriétés mécaniques en traction des fibres traitées à 210°C pendant 30 min. Gassan et Bledzki [72] obtiennent des résultats similaires pour le même cycle que Destaing, tandis que les propriétés mécaniques en traction ne varient pas pour un cycle de 30 min à 170°C. On a montré par ailleurs que l'influence d'un cycle thermique de 8 min à 210°C (Chapitre 4) provoque une baisse de la contrainte à rupture de la fibre unitaire.

Nos résultats de nanoindentation montrent au contraire que les propriétés longitudinales à l'échelle des fibres de lin ne sont pas influencées par les injections successives. Même si le lien entre les propriétés mécaniques (module et dureté) à l'échelle des parois (micro) et à l'échelle de la fibre (macro) est sujet à débat, on suppose ici que les fibres de lin recyclées avec le PA11 ne sont pas endommagées, ni par un taux de cisaillement élevé, ni par une exposition prolongée à une température critique.

La contrainte des fibres ne peut être déterminée par nanoindentation. Cependant, les longueurs moyennes des fibres recyclées (entre $145 \pm 80 \mu\text{m}$ au Cycle 1 et $61 \pm 30 \mu\text{m}$ au Cycle 7) étant

bien inférieures à la longueur critique calculée (418 μm), on suppose qu'une rupture de l'interface fibre-matrice se déroule bien avant que la fibre ne rompt lors d'une sollicitation mécanique. Alors, même si la question d'une baisse de la contrainte à rupture des fibres injectées se pose, la contrainte à rupture des composites n'en sera pas affectée.

3.5. Propriétés mécaniques en traction des composites recyclés

3.5.1. *Évolution du module d'Young des composites*

La Figure VI.13 présente les propriétés mécaniques en traction des matériaux injectés tout au long des différents cycles, c'est-à-dire les polymères purs, les composites broyés non dilués et les composites recyclés.

Premièrement, on observe une importante augmentation du module d'Young avec l'ajout de fibres de lin pour les composites PPgMA/Lin et PA11/Lin (Figure VI.13.a). Pour le PPgMA/Lin, le module du composite non dilué (49%vf) et le module du premier cycle du composite dilué sont équivalents aux valeurs de la littérature [42, 51, 73, 74]. Concernant le PA11/Lin, les valeurs sont du même ordre qu'un composite PA11-fibres de bois traitées pour des taux massiques de renforts proches [75]. On remarque que les composites dilués (21%vf) ont un module d'Young plus faible que ceux non dilués. Cela a déjà été observé pour un composite PP/lin où la rigidité évolue de manière linéaire en fonction du taux de renfort [17].

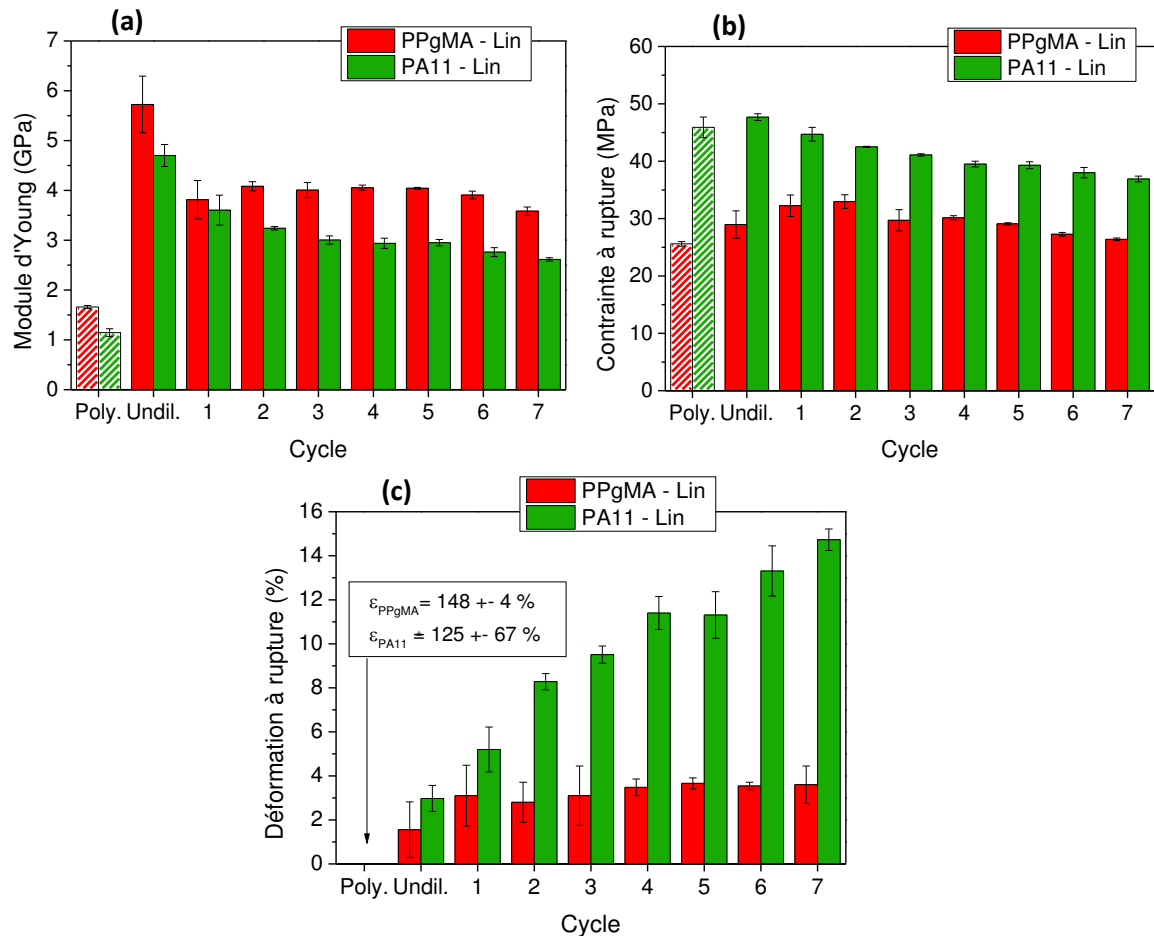


Figure VI.13 - Propriétés mécaniques des composites injectés et recyclés (PPgMA/Lin et PA11/Lin): (a) module d'Young, (b) contrainte à rupture, (c) déformation à rupture. Les valeurs sur le terme « Poly. » correspondent aux propriétés des polymères seuls, tandis que les valeurs liées au terme « Undil. » sont les propriétés des composites injectés non dilués

Avec le recyclage, le module reste stable pour le PPgMA/Lin, sa valeur ne diminuant que de 5% entre le cycle 1 et le cycle 7. Bourmaud et Baley [21] ont également noté un maintien du module pour du PPgMA-chanvre recyclé. Par contre, le module du PA11/Lin recyclé diminue de 28% entre le premier et le dernier cycle d'injection. La majeure partie de cette baisse se déroule entre le cycle 1 et le cycle 3 puis se stabilise dans les cycles suivants. Cette tendance est corrélée avec l'évolution de la longueur des fibres (section 3.3).

3.5.2. Comparaison des modules du PA11/Lin avec un modèle micromécanique

Afin d'apprécier la corrélation longueur de fibre – module d'Young du composite PA11/Lin, nous utilisons des modèles micromécaniques classiques afin d'estimer le module du matériau composite à partir des propriétés mécaniques de la fibre, de la matrice et du rapport d'aspect du

renfort. On prend comme hypothèse que les fibres de lin sont aléatoirement dispersées dans la matrice PA11.

Dans un premier temps, nous considérons des fibres courtes alignées, afin d'utiliser le modèle d'Halpin-Tsai [76] pour estimer les modules longitudinaux et transverses d'un composite UD au moyen des équations suivantes :

$$\frac{M}{M_m} = \frac{1 + \zeta \cdot \eta \cdot V_f}{1 - \eta \cdot V_f}$$

$$\eta = \frac{\frac{M_f}{M_m} - 1}{\frac{M_f}{M_m} + 1}$$

avec $M=E_L$ ou E_T les modules du composite, $M_f = E_{fL}$ ou E_{fT} avec E correspondant au module d'élasticité et les indices m, f, L et T correspondent respectivement à la matrice, à la fibre, à la composante longitudinale ou transversale. V_f est le taux volumique de fibre et ζ est un facteur de forme. Pour le calcul du module longitudinal E_L du composite, $\zeta = 2 \cdot L/d$ avec L/d le rapport d'aspect des fibres observées en section 3.3.1, tandis que pour le calcul du module transversal E_T , nous utilisons $\zeta = 2$ [77]. Le module longitudinal de la fibre de lin est celui caractérisé par traction sur fibre unitaire (Tableau VI.1), la rigidité du PA11 est calculée sur les éprouvettes de matrice recyclée (section 3.6). Cependant, une des sources d'incertitude dans l'application des modèles est la valeur du module transverse de la fibre de lin. Baley et al. [78] ont estimé le module transverse du lin à 8 GPa par des modèle micromécaniques appliqués à des UD polyester-lin, une valeur retenue pour l'utilisation des modèles de cette étude.

Connaissant ainsi le module longitudinal et transverse d'un composite aux fibres unidirectionnelles, le module d'Young du même matériau renforcé par des fibres aléatoirement dispersées est estimé à l'aide de l'expression de Tsai-Pagano [77] :

$$E_{mat} = \frac{3}{8}E_L + \frac{5}{8}E_T$$

L'utilisation de ces modèles nécessite de poser plusieurs hypothèses. Le comportement mécanique des fibres est supposé élastique et linéaire tandis que leur rigidité est supposé constant tout au long du recyclage. L'individualisation des fibres (absence de faisceaux) dès le premier cycle d'injection a été observée en section 3.3. De même, le module d'Young du PA11 seul n'évolue pas au cours du recyclage (section 3.6), ni celui de la fibre de lin mesuré par

nanoindentation (section 3.4). La seule variable de nos calculs est donc la baisse de la longueur moyenne des fibres avec le recyclage du PA11/Lin.

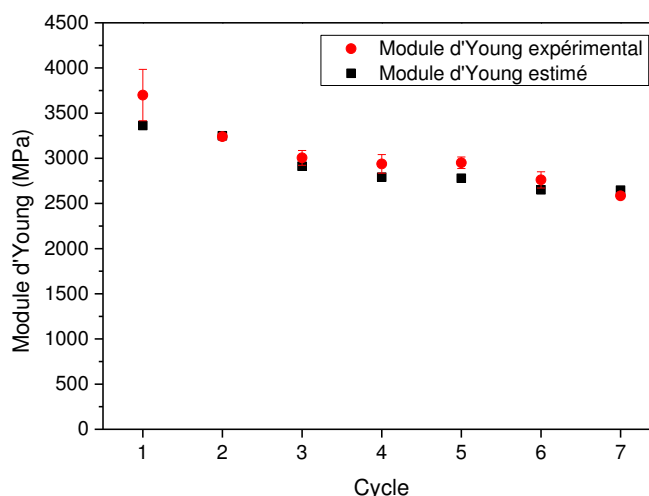


Figure VI.14 – Évolution des modules expérimentaux et modélisés pour les composite PA11/Lin recyclés

La Figure VI.14 représente les évolutions du module d'Young expérimental du PA11/Lin et du module modélisé en fonction du cycle, montrant une cohérence entre les deux modules. En effet, l'écart entre les deux valeurs est compris entre 9,1% (Cycle 1) et 0,3% (Cycle 2). En ne prenant en compte uniquement la variation de la longueur des fibres avec les cycles, on observe que le module estimé suit la baisse du module expérimental, montrant clairement l'influence de la morphologie du renfort sur la rigidité du matériau.

3.5.3. Évolution de la contrainte et de la déformation à rupture en traction des composites

La Figure VI.13.b montre l'évolution de la contrainte à rupture des différents échantillons. Pour le PPgMA/Lin, l'ajout des fibres améliore la valeur de la contrainte à rupture. Sa valeur augmente de 26,1 MPa pour le polymère seul, à 32,2 MPa pour le composite du cycle 1, un effet constaté pour le PP/chanvre [21]. Dans la suite du recyclage, la contrainte à rupture baisse jusqu'à 26,4 MPa, valeur proche de celle du PPgMA pur.

Le PA11/Lin a dans son ensemble des contraintes à rupture plus élevées que les composites PPgMA/Lin grâce aux meilleures propriétés du PA11 vis-à-vis du PPgMA. En se focalisant sur l'évolution des propriétés mécaniques du PA11/Lin, on remarque une similarité de la valeur de contrainte à rupture entre le PA11 pur, le composite non dilué et le composite du cycle 1. Avec les cycles suivants la contrainte diminue légèrement jusqu'à 37,0 MPa (-17%). Cependant, nous

pouvons noter qu'il n'y a pas de renforcement significatif de la matrice PA11 par l'introduction de fibres de lin : la longueur limitée des fibres fait que la contrainte de rupture du PA11/Lin injecté est proche de celle du PA11 pur.

La Figure VI.13.c présente l'évolution de la déformation à rupture en fonction du nombre de recyclage des différents échantillons, les valeurs des polymères purs et des composites non dilués également présents à titre de comparaison. L'addition de fibres produit une diminution importante de la déformation à rupture des cycles 1 vis-à-vis des matrices pures respectives : de 148% à 1,6% pour le PPgMA/Lin et de 283% à 5,2% pour le PA11/Lin. La déformation à rupture des composites PPgMA/Lin n'évolue pas avec le recyclage, tandis que Bourmaud et Baley [21] montrent une diminution de 40% de la déformation au bout de 7 cycles sur du PPgMA/chanvre, expliquée par une perte de l'effet compatibilisant du PPgMA.

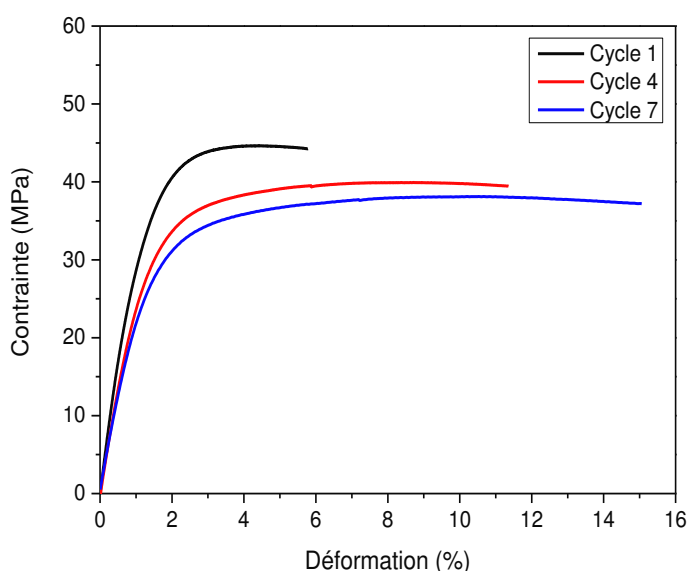


Figure VI.15 – Courbes de contrainte-déformation de composites PA11/lin recyclés

Le résultat le plus intéressant est l'augmentation progressive de la déformation à rupture du PA11/Lin au fur et à mesure du recyclage. Il croît de 5,2% à 14,7%, comme l'illustre la Figure VI.15. À notre connaissance, une telle évolution n'est pas référencée dans la littérature, que ce soit pour le PA11 seul ou les composites. Les différents biocomposites à fibre de lin étudiés dans la littérature ne présentent pas une déformation à rupture aussi élevée [22, 73, 79, 80]. Comme le montrent les résultats de DSC (section 3.2.3), cette augmentation ne s'explique pas par une modification du taux de cristallinité de la matrice PA11. L'amélioration de la déformation à rupture trouve peut-être son origine dans l'évolution de la longueur des fibres, qui est inférieure à la longueur critique. La Figure VI.16 montre la déformation à rupture des composites en

fonction des longueurs de fibres. On observe une corrélation entre les deux paramètres. La diminution des longueurs de fibre peut donc expliquer l'augmentation de la déformation à rupture des composites.

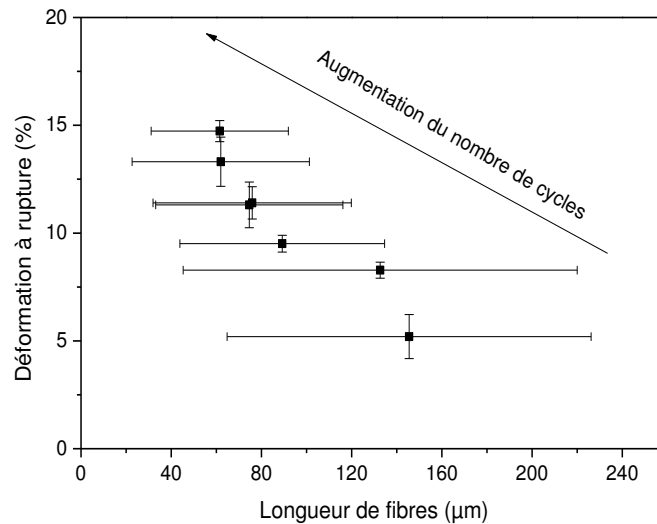


Figure VI.16 – Comparaison entre les déformations à rupture en traction des composite PA11/Lin injectés et les longueurs de fibres respectives mesurées au microscope

3.5.4. Tests de Choc Charpy sur les éprouvettes de PA11/Lin recyclées

Les résultats des tests de choc Charpy de la Figure VI.17 révèlent une amélioration de l'énergie à rupture, très bien corrélée avec la déformation à rupture et le nombre de cycles d'injection. Ce comportement a été observé pour du PP/chanvre recyclé [37]. Il est habituellement induit par une détérioration de l'interface fibre-matrice ou de la longueur des fibres, ce qui corrobore ici l'existence d'une longueur critique de fibre requise pour développer une contrainte maximale dans la matrice. Lorsque la fibre devient plus courte que cette valeur critique à cause du processus d'injection, elle se déchausse de la matrice plus facilement. De plus, la concentration de contrainte est réduite entre la fibre et la matrice et induit une augmentation de la déformation à rupture et de l'énergie à rupture.

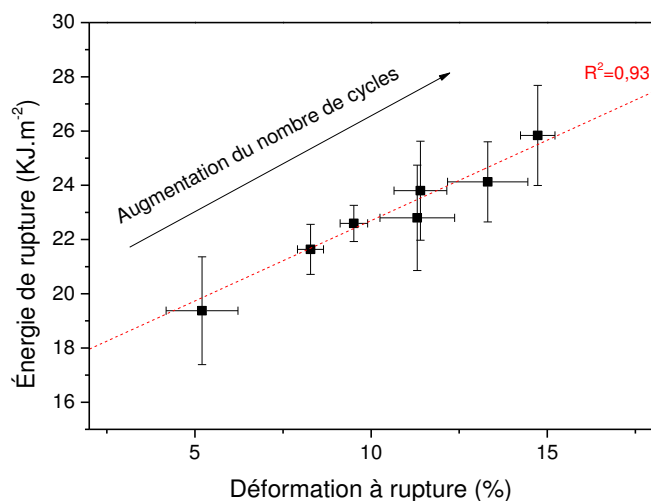


Figure VI.17 - Évolution de l'énergie de rupture des éprouvettes de PA11/Lin recyclées en fonction de leurs déformations à rupture en traction respectives

Les propriétés à rupture du PPgMA/Lin recyclé (Figure VI.18) sont similaires à celles de la littérature [81, 82]. Pour le PPgMA/Lin, aucun changement n'apparaît avec le recyclage, une tendance déjà observée pour la déformation à rupture des composites. De plus, même la plus petite énergie de rupture à l'impact du PA11/Lin recyclé ($9.4 \pm 2.0 \text{ kJ.m}^{-2}$) est plus grande que n'importe quel résultat du PPgMA/Lin (maximum à $11.8 \pm 0.8 \text{ kJ.m}^{-2}$).

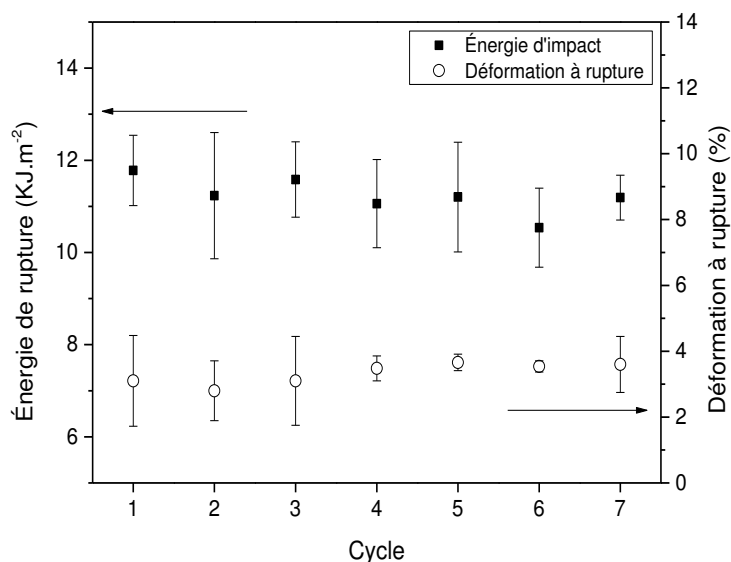


Figure VI.18 – Énergies de rupture et déformation à rupture en traction du PPgMA/Lin recyclé

3.6. Propriétés mécaniques en traction du PA11 recyclé

Bien que les analyses rhéologiques et thermiques par DSC n'aient pas montré d'évolution de la matrice PA11 avec le recyclage, il est important de confirmer cette stabilité du point de vue des

propriétés mécaniques en traction. Les comportements en traction du PA11 après sa première, quatrième et septième injection sont présentés dans le Figure VI.19.

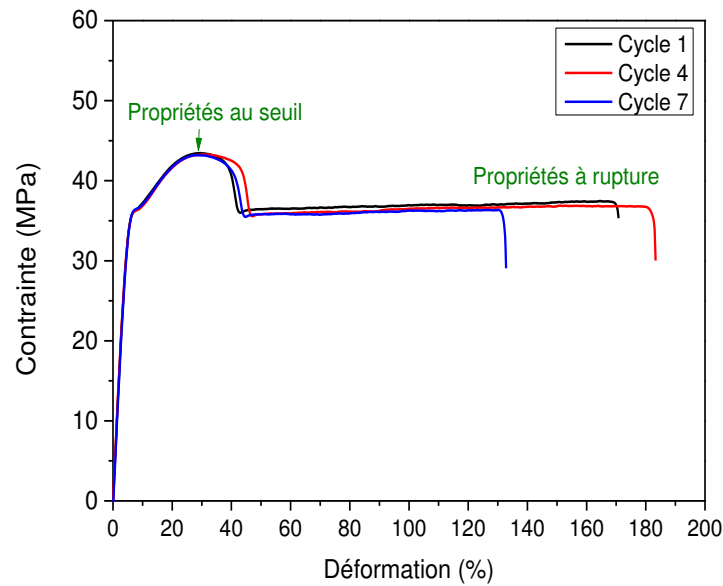


Figure VI.19 - Courbes de contrainte-déformation du PA11 après plusieurs injections

Il s'avère que le module d'Young des éprouvettes de PA11 ne varie que très peu avec le recyclage (Figure VI.20), les valeurs sont comprises entre 1360 ± 69 MPa (Cycle 3) et 1285 ± 100 MPa (Cycle 7). Il en est de même pour les propriétés au seuil (Figure VI.21), avec une contrainte proche de 43 MPa et une déformation de 30% pour tous les cycles. La contrainte au seuil est équivalente à la valeur de Jacques et al. [83] (42 MPa) mais supérieure à celle de Liu et al. [84] (27 MPa).

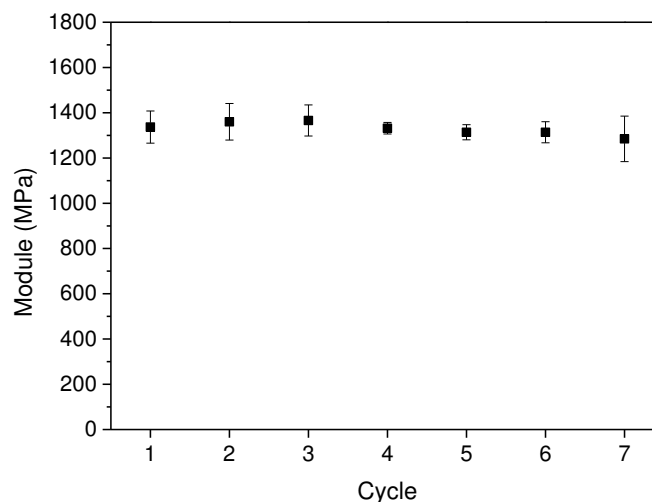


Figure VI.20 – Module du PA11 en fonction du nombre d'injections

Les propriétés à rupture (Figure VI.22) ne présentent pas non plus de variations avec le nombre d'injections. Cependant, les dispersions des déformations à rupture sont particulièrement grandes. De plus, les valeurs de déformations et de contrainte à rupture sont plus faibles que celles d'un précédent lot d'éprouvettes du même grade de PA11 étudié dans le Chapitre 4 (Tableau VI.2). Bien que la contrainte et la déformation au seuil soient identiques entre les deux lots, la rupture des éprouvettes de PA11 recyclées apparaît plus tôt que pour celles observée dans le Chapitre 4, et aucune augmentation de la contrainte en fin de traction n'est observée (Figure VI.23). Les cycles d'injection et les paramètres de traction étant strictement identiques, l'origine de cette différence dans les propriétés à rupture n'a pu être identifiée.

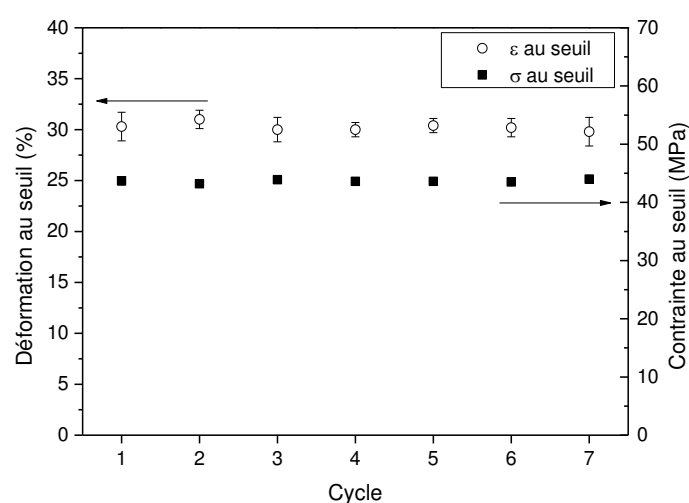


Figure VI.21 – Déformation et contrainte au seuil du PA11 en fonction du nombre d'injections

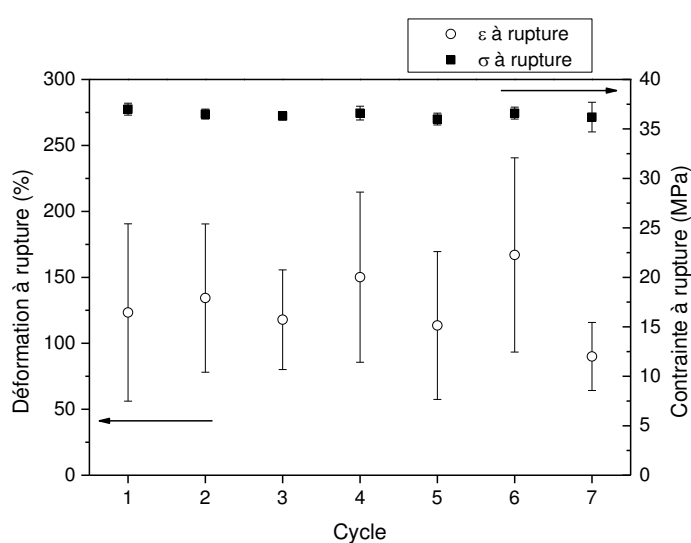


Figure VI.22 – Déformation et contrainte à rupture du PA11 en fonction du nombre d'injection

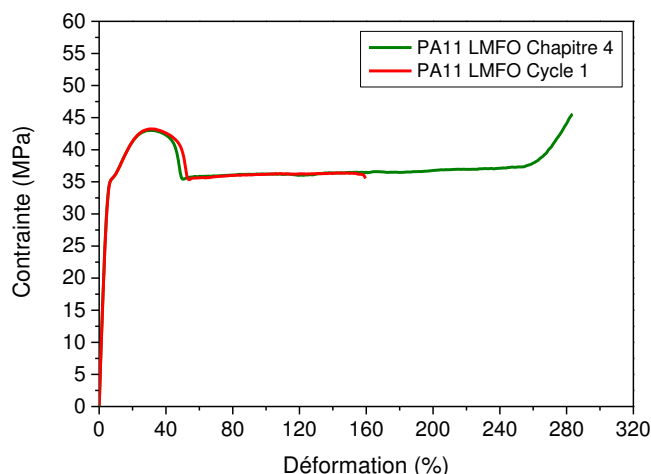


Figure VI.23 - Différence de comportement en traction du PA11 LMFO entre celui étudié dans le Chapitre 4 et celui étudié dans ce Chapitre 6

Retenons que la mesure des propriétés mécaniques en traction du PA11 recyclé n'a pas permis de déceler une modification du polymère avec le recyclage. Il en est de même avec les propriétés thermiques. En conséquence, les variations de propriétés des composites PA11/Lin, telles que l'augmentation de la déformation à rupture, ne peuvent être expliquées que par la modification de la morphologie de renfort et/ou de la qualité de l'interface.

4. Bilan

Au cours de ce chapitre nous avons étudié l'influence d'injections répétées sur les propriétés de biocomposites, de fibres de lin et du PA11 seul. En comparaison d'un PPgMA/Lin, on remarque une viscosité plus importante du PA11/Lin lorsque sa température de mise en œuvre est de 210°C.

Cette viscosité élevée amène à une individualisation des faisceaux de fibres de lin dès la première injection. En parallèle de cette individualisation, se déroule une fragmentation progressive des fibres sur leur longueur. On remarque que dès le troisième cycle d'injection du PA11/lin, la longueur moyenne des fibres se stabilise à environ 60 μm . Cette valeur est très proche de l'écart moyen entre défauts des fibres extraites du Flaxtape, et les distributions des deux paramètres sont identiques. La longueur entre défauts semble donc un critère de choix pour l'intégration de fibres de lin dans le renforcement de polymères thermoplastiques à fibres courtes.

Les propriétés mécaniques en traction des composites recyclés PA11/Lin sont intéressantes vis-à-vis d'autres biocomposites injectés. Le module d'Young est certes inférieur à celui du PPgMA/Lin recyclé, mais ses valeurs de contrainte à rupture sont plus élevées. De plus, la déformation à rupture du PA11/Lin est 80% supérieure à celui du PPgMA/Lin du Cycle 1. Mais elle va surtout augmenter progressivement jusqu'à +283% pour le Cycle 7, soit une déformation à rupture de 14,7%. Cette valeur est parmi les plus élevées des biocomposites injectés au même taux de fibre.

L'étude du PA11 seul recyclé apporte des données nouvelles dans le cadre de revalorisation de la matière. Les résultats ont montré la stabilité de ses propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques au cours du recyclage. Cela montre également que l'évolution des propriétés du composite PA11/Lin est liée aux propriétés des fibres ou à l'interface fibre-matrice.

Pour conclure, nous avons montré que le recyclage de PA11/Lin est un mode de revalorisation viable d'un point de vue mécanique, mais que des ajustements de procédés doivent être déterminés pour profiter des avantages de chacun des composants. Un choix des fibres dotées de moins de défauts et des paramètres d'injection moins agressifs en taux de cisaillement, pourraient permettre de conserver une longueur de renforts plus propice à un renforcement élevé.

5. Références bibliographiques

- [1] Philp J. C., Bartsev A., Ritchie R. J., Baucher M.-A., Guy K. "Bioplastics science from a policy vantage point". *New Biotechnology*, Vol. 30, pp. 635-646, 2013.
- [2] Biron M. "Material Selection for Thermoplastic Parts: Practical and Advanced Information": William Andrew; 2015.
- [3] Raquez J. M., Deléglise M., Lacrampe M. F., Krawczak P. "Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review". *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, pp. 487-509, 2010.
- [4] Marrot L., Bourmaud A., Bono P., Baley C. "Multi-scale study of the adhesion between flax fibers and biobased thermoset matrices". *Materials & Design*, Vol. 62, pp. 47-56, 2014.
- [5] Nieutin M. "Bateaux de plaisance hors d'usage, quelles solutions face au gisement ?". *Blog Economie Circulaire*, Vol., pp., 2015.
- [6] L'APER - APER, la filière de déconstruction des bateaux de plaisance. <http://www.aper.asso.fr/l-aper/>
- [7] "LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte - Article 89". 2015.
- [8] Kushwaha G. S., Sharma N. K. "Green initiatives: a step towards sustainable development and firm's performance in the automobile industry". *Journal of Cleaner Production*, Vol., pp., 2015.
- [9] Bardet R. R. "A life cycle assessment method for alternative material selection strategies in boat structures". University of Southampton. 2010.
- [10] Pompidou S., Prinçaud M., Adriankaja H., Sonneman G., Perry N. "Viabilisation du recyclage de composites à renfort carbone et matrice thermodurcissable. Premiers éléments d'étude". 2013. p. 1-6.
- [11] Pickering S. J. "Recycling technologies for thermoset composite materials—current status". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, pp. 1206-1215, 2006.
- [12] Maffezzoli A., Gennaro R., Greco A. "Thermoplastic Composite Manufacturing Cost Analysis". *Wiley Encyclopedia of Composites*, Vol., pp., 2012.
- [13] Otheguy M. E., Gibson A. G., Findon E., Cripps R. M., Mendoza A. O., Castro M. T. A. "Recycling of end-of-life thermoplastic composite boats". *Plastics, Rubber and Composites*, Vol. 38, pp. 406-411, 2009.
- [14] Oliveux G., Dandy L. O., Leeke G. A. "Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties". *Progress in Materials Science*, Vol. 72, pp. 61-99, 2015.
- [15] Ribeiro J. S., Gomes J. d. O. "Proposed Framework for End-of-life Aircraft Recycling". *Procedia CIRP*, Vol. 26, pp. 311-316, 2015.
- [16] Hargitai H., Rácz I. "Influence of Water on Properties of Cellulosic Fibre Reinforced Polypropylene Composites". *International Journal of Polymeric Materials*, Vol. 47, pp. 667-674, 2000.
- [17] Ausias G., Bourmaud A., Coroller G., Baley C. "Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, pp. 1216-1224, 2013.
- [18] Arbelaiz A., Fernández B., Cantero G., Llano-Ponte R., Valea A., Mondragon I. "Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 36, pp. 1637-1644, 2005.
- [19] Arbelaiz A., Cantero G., Fernandez B., Mondragon I., Ganán P., Kenny J. M. "Flax fiber surface modifications: Effects on fiber physico mechanical and flax/polypropylene interface properties". *Polymer Composites*, Vol. 26, pp. 324-332, 2005.
- [20] Bourmaud A., Baley C. "Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, pp. 297-305, 2009.
- [21] Bourmaud A., Baley C. "Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, pp. 1034-1045, 2007.
- [22] Le Duigou A., Pillin I., Bourmaud A., Davies P., Baley C. "Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, pp. 1471-1478, 2008.
- [23] Baley C., Bourmaud A. "Average tensile properties of French elementary flax fibers". *Materials Letters*, Vol. 122, pp. 159-161, 2014.
- [24] NF T25-501-2 - Fibres de renfort - Fibres de lin pour composites plastiques - Partie 2 : détermination des propriétés en traction des fibres élémentaires.
- [25] Madsen B., Lilholt H. "Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites—an evaluation of the influence of porosity". *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 1265-1272, 2003.
- [26] Parrini P., Romanini D., Righi G. P. "Melt rheology of some aliphatic polyamides". *Polymer*, Vol. 17, pp. 377-381, 1976.

- [27] Khanna Y. P., Han P. K., Day E. D. "New developments in the melt rheology of nylons. I: Effect of moisture and molecular weight". *Polymer Engineering & Science*, Vol. 36, pp. 1745-1754, 1996.
- [28] Li S., Järvelä P. K., Järvelä P. A. "Melt rheological properties of polypropylene-maleated polypropylene blends. I. Steady flow by capillary". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, pp. 1641-1648, 1999.
- [29] Schemenauer J. J., Osswald T. A., Sanadi A. R., Caulfield D. F., others. "Melt rheological properties of natural fiber-reinforced polypropylene". 2000. p. 7-11.
- [30] Acierio S., Van Puyvelde P. "Rheological behavior of polyamide 11 with varying initial moisture content". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, pp. 666-670, 2005.
- [31] Oliveira M. J., Botelho G. "Degradation of polyamide 11 in rotational moulding". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp. 139-146, 2008.
- [32] Levchik S. V., Weil E. D., Lewin M. "Thermal decomposition of aliphatic nylons". *Polymer International*, Vol. 48, pp. 532-557, 1999.
- [33] Pezzin G., Gechele G. B. "Capillary viscometry of molten polycaprolactam". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 8, pp. 2195-2212, 1964.
- [34] Dijkstra D. J. "Guidelines for rheological characterization of polyamide melts (IUPAC Technical Report)". *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 81, pp., 2009.
- [35] Peydro M. A., Parres F., Juárez Varón D., Amorós C., Enrique J. "Study of rheological behavior of reprocessing polyamide 6". *Annals of The University of OradeaEditura Universitatii din Oradea*. 2011. p. 421-425.
- [36] Su K.-H., Lin J.-H., Lin C.-C. "Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6". *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 192-193, pp. 532-538, 2007.
- [37] Bourmaud A., Le Duigou A., Baley C. "What is the technical and environmental interest in reusing a recycled polypropylene-hemp fibre composite?". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 96, pp. 1732-1739, 2011.
- [38] Arias A., Heuzey M.-C., Huneault M. A. "Thermomechanical and crystallization behavior of polylactide-based flax fiber biocomposites". *Cellulose*, Vol. 20, pp. 439-452, 2012.
- [39] Le Moigne N., van den Oever M., Budtova T. "Dynamic and capillary shear rheology of natural fiber-reinforced composites". *Polymer Engineering & Science*, Vol. 53, pp. 2582-2593, 2013.
- [40] Mantia F. L. "Handbook of Plastics Recycling": iSmithers Rapra Publishing; 2002.
- [41] Panaitecu D. M., Frone A. N., Nicolae C. "Micro- and nano-mechanical characterization of polyamide 11 and its composites containing cellulose nanofibers". *European Polymer Journal*, Vol. 49, pp. 3857-3866, 2013.
- [42] Barkoula N. M., Garkhail S. K., Peijs T. "Effect of Compounding and Injection Molding on the Mechanical Properties of Flax Fiber Polypropylene Composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 29, pp. 1366-1385, 2010.
- [43] Berzin F., Vergnes B., Beaugrand J. "Evolution of lignocellulosic fibre lengths along the screw profile during twin screw compounding with polycaprolactone". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 59, pp. 30-36, 2014.
- [44] Bos H. L., Müssig J., van den Oever M. J. A. "Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, pp. 1591-1604, 2006.
- [45] Peltola H., Madsen B., Joffe R., Nättinen K. "Experimental Study of Fiber Length and Orientation in Injection Molded Natural Fiber/Starch Acetate Composites". *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2011, pp. 1-7, 2011.
- [46] Thomason J. L., Vlug M. A., Schipper G., Krikor H. G. L. T. "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: Part 3. Strength and strain at failure". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 27, pp. 1075-1084, 1996.
- [47] Thomason J. L. "The influence of fibre length, diameter and concentration on the strength and strain to failure of glass fibre-reinforced polyamide 6,6". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, pp. 1618-1624, 2008.
- [48] Mutjé P., López A., Vallejos M. E., López J. P., Vilaseca F. "Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 369-377, 2007.
- [49] Nechwatal A., Reußmann T., Böhm S., Richter E. "The Dependence between the Process Technologies and the Effect of MAH-PP- Adhesives in Natural Fibre Reinforced Thermoplastic Composites". *Advanced Engineering Materials*, Vol. 7, pp. 68-73, 2005.
- [50] Kelly A., Tyson W. R. "Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 13, pp. 329-350, 1965.

- [51] Mattsson J. "Technical Analysis of Flax Fiber Reinforced Polypropylene: Prerequisites for Processing and Recycling". Vol., pp., 2014.
- [52] Oever M. J. A. v. d., Bos H. L. "Critical fibre length and apparent interfacial shear strength of single flax fibre polypropylene composites". *Advanced Composites Letters*, Vol., pp., 1998.
- [53] Joseph P. V., Joseph K., Thomas S. "Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites". *Composites Science and Technology*, Vol. 59, pp. 1625-1640, 1999.
- [54] Joseph P. V., Oommen Z., Joseph K., Thomas S. "Melt rheological behaviour of short sisal fibre reinforced polypropylene composites". *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 15, pp. 89-114, 2002.
- [55] Baiardo M., Zini E., Scandola M. "Flax fibre-polyester composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 35, pp. 703-710, 2004.
- [56] Beaugrand J., Berzin F. "Lignocellulosic fiber reinforced composites: Influence of compounding conditions on defibrization and mechanical properties". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 128, pp. 1227-1238, 2013.
- [57] Puglia D., Terenzi A., Barbosa S. E., Kenny J. M. "Polypropylene-natural fibre composites. Analysis of fibre structure modification during compounding and its influence on the final properties". *Composite Interfaces*, Vol. 15, pp. 111-129, 2008.
- [58] Le Duc A., Vergnes B., Budtova T. "Polypropylene/natural fibres composites: Analysis of fibre dimensions after compounding and observations of fibre rupture by rheo-optics". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, pp. 1727-1737, 2011.
- [59] Thygesen A. "Properties of hemp fibre polymer composites - an optimisation of fibre properties using novel defibration methods and fibre characterisation". Roskilde: Risø National Laboratory; 2006.
- [60] Sparnins E. "Mechanical properties of flax fibers and their composites": Luleå tekniska universitet; 2009.
- [61] Bos H. L., Oever M. J. A. V. D., Peters O. C. J. J. "Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites". *Journal of Materials Science*, Vol. 37, pp. 1683-1692, 2002.
- [62] Baley C. "Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers". *Journal of Materials Science*, Vol. 39, pp. 331-334, 2004.
- [63] Thygesen L. G., Bilde-Sørensen J. B., Hoffmeyer P. "Visualisation of dislocations in hemp fibres: A comparison between scanning electron microscopy (SEM) and polarized light microscopy (PLM)". *Industrial Crops and Products*, Vol. 24, pp. 181-185, 2006.
- [64] Andersons J., Poriķe E., Spārniņš E. "The effect of mechanical defects on the strength distribution of elementary flax fibres". *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp. 2152-2157, 2009.
- [65] Aslan M. "The effect of processing on defects and tensile strength of single flax fibres". 14th European Conference on Composite Materials, 2010.
- [66] Alix S., Lebrun L., Marais S., Philippe E., Bourmaud A., Baley C., et al. "Pectinase treatments on technical fibres of flax: Effects on water sorption and mechanical properties". *Carbohydrate Polymers*, Vol. 87, pp. 177-185, 2012.
- [67] Bourmaud A., Baley C. "Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers". *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, pp. 2861-2866, 2012.
- [68] Bourmaud A., Pimbert S. "Investigations on mechanical properties of poly(propylene) and poly(lactic acid) reinforced by miscanthus fibers". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, pp. 1444-1454, 2008.
- [69] Tanguy M., Bourmaud A., Baley C. "Plant cell walls to reinforce composite materials: Relationship between nanoindentation and tensile modulus". *Materials Letters*, Vol. 167, pp. 161-164, 2015.
- [70] Bourmaud A., Baley C. "Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation". *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, pp. 1488-1494, 2010.
- [71] Destaing F. "Contribution à l'étude du comportement mécanique de matériaux composites biosourcés Lin/PA11 élaborés par thermocompression". Caen. Université de Caen Bass-Normandie. 2012.
- [72] Gassan J., Bledzki A. K. "Thermal degradation of flax and jute fibers". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, pp. 1417-1422, 2001.
- [73] Arbelaiz A., Fernández B., Ramos J. A., Retegi A., Llano-Ponte R., Mondragon I. "Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling". *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 1582-1592, 2005.

- [74] Lafranche E., Oliveira V. M., Martins C. I., Krawczak P. "Prediction of injection-moulded flax fibre reinforced polypropylene tensile properties through a micro-morphology analysis". *Journal of Composite Materials*, Vol. 49, pp. 113-128, 2015.
- [75] Zierdt P., Theumer T., Kulkarni G., Däumlich V., Klehm J., Hirsch U., et al. "Sustainable wood-plastic composites from bio-based polyamide 11 and chemically modified beech fibers". *Sustainable Materials and Technologies*, Vol., pp., 2015.
- [76] Affdl J. C., Kardos J. L. "The Halpin-Tsai equations: a review". *Polymer Engineering & Science*, Vol. 16, pp. 344-352, 1976.
- [77] Gibson R. F. "Principles of Composite Material Mechanics, Third Edition": CRC Press; 2011.
- [78] Baley C., Perrot Y., Busnel F., Guezenoc H., Davies P. "Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres". *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2984-2987, 2006.
- [79] Bodros E., Pillin I., Montrelay N., Baley C. "Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?". *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 462-470, 2007.
- [80] Li X., Tabil L. G., Panigrahi S., Crerar W. J. "The Influence of Fiber Content on Properties of Injection Molded Flax Fiber-HDPE Biocomposites". American Society of Agricultural and Biological Engineers.2006.
- [81] Snijder M. H. B., Bos H. L. "Reinforcement of polypropylene by annual plant fibers: optimisation of the coupling agent efficiency". *Composite Interfaces*, Vol. 7, pp. 69-75, 2000.
- [82] Dickson A. R., Even D., Warnes J. M., Fernyhough A. "The effect of reprocessing on the mechanical properties of polypropylene reinforced with wood pulp, flax or glass fibre". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 61, pp. 258-267, 2014.
- [83] Jacques B., Werth M., Merdas I., ThomINETTE F., Verdu J. "Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water". *Polymer*, Vol. 43, pp. 6439-6447, 2002.
- [84] Liu T., Ping Lim K., Chauhari Tjiu W., Pramoda K. P., Chen Z.-K. "Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites". *Polymer*, Vol. 44, pp. 3529-3535, 2003.

CHAPITRE VII :
ANALYSE DE CYCLE DE VIE DE COMPOSITES
PA11/LIN

CHAPITRE VII: ANALYSE DE CYCLE DE VIE DE COMPOSITES PA11/LIN

1. INTRODUCTION.....	287
2. CHAMP DE L'ÉTUDE.....	288
2.1. Composites étudiés	288
2.2. Unité fonctionnelle	288
2.3. Critère de sélection : indice de performance	289
2.4. Hypothèses	289
2.4.1. <i>Système d'allocation</i>	289
2.4.2. <i>Séquestration du carbone</i>	290
2.5. Méthodes et indicateurs.....	291
3. INVENTAIRES DE CYCLE DE VIE	292
3.1. Fibres de renfort	292
3.2. Matrices	294
3.3. Composites	294
3.3.1. <i>PA11/Flaxtape</i>	294
3.3.2. <i>PA11/Nattex</i>	295
3.3.3. <i>PP/Verre</i>	297
3.3.4. <i>Époxy/Verre et Polyester/Verre</i>	298
4. BIOCOSITES EN COMPARAISON DE STRATIFIÉS USUELS	300
4.1. Propriétés mécaniques des composites : évaluation de la variation de masse pour un critère de rigidité (E/ρ).....	300
4.2. Propriétés mécaniques des composites : évaluation de la variation de masse pour un critère de résistance spécifique (σ/ρ)	301
4.1. Analyse des contributions : influence de la mise en œuvre pour les biocomposites .	303
5. INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE FIBRES.....	305
5.1. Analyse pour une rigidité spécifique (E/ρ).....	305
5.2. Analyse pour une résistance spécifique (σ/ρ).....	307
6. BILAN.....	309
7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	311

1. Introduction

Les biocomposites se développent de manière croissante, en premier lieu pour se substituer aux matériaux d'usage issus de ressources non renouvelables (i.e. pétrole). Cependant, il est délicat de certifier l'intérêt environnemental de l'usage d'un biomatériau par rapport à un autre simplement de par son origine (biosourcé) ou ses fins de vie possibles (biodégradable). Il est tentant, dans le contexte actuel, de favoriser un matériau par rapport à un autre par le biais de l'origine « bio » ou non, ce qui peut mener à un effet de « greenwashing » [1, 2]. Il est donc primordial d'évaluer avec autant de précision que possible les impacts environnementaux d'une pièce en biocomposite de manière impartiale, par une analyse normalisée (ACV), en comparaison d'autres matériaux usuels.

Les précédents chapitres ont permis de caractériser les propriétés mécaniques des biocomposites PA11/lin. Il en ressort que ces nouveaux types de matériaux, développés à travers le programme Fiabilin, possèdent des propriétés mécaniques compétitives vis-à-vis d'autres composites et biocomposites (Chapitres 4, 5 et 6). Il est désormais nécessaire de quantifier leurs impacts environnementaux.

Le cycle de vie d'un matériau comprend plusieurs étapes distinctes : la production des matières premières, la mise en œuvre du produit, la phase d'usage et la fin de vie. L'analyse qui suit s'étend de l'extraction de la matière première, en passant par l'élaboration des composants, jusqu'aux composites mis en œuvre (cycle « from cradle to gate »). Les composites PA11/lin étudiés dans le Chapitre 4, c'est-à-dire le PA11/Nattex et le PA11/Flaxtape, seront modélisés. Une comparaison sera effectuée avec des composites pétrosourcés : PP/Verre, Polyester/Verre et Époxy/Verre.

La première partie de ce bilan environnemental aborde des impacts environnementaux des deux biocomposites PA11/lin en comparaison avec trois autres composites d'usage. Par une analyse de contribution, nous identifierons les leviers d'amélioration des biocomposites étudiés. Enfin, nous évaluerons l'évolution des impacts environnementaux d'un PA11/lin en fonction de son taux volumique de fibres.

2. Champ de l'étude

2.1. Composites étudiés

L'étude suivante compare deux biocomposites PA11/lin et trois composites pétrosourcés. Les deux composites PA11//lin se différencient par les méthodes de mise en œuvre, le PA11/Flaxtape étant élaboré par film-stacking au laboratoire tandis que le PA11/Nattex suit les différentes étapes de mise en œuvre développées dans Fiabilin. Celles-ci sont l'imprégnation par voie sèche (entreprise Fibroline), suivie d'une thermocompression industrielle (entreprise Dedienne). Une analyse des différences d'impacts entre les mises en œuvre des deux biocomposites sera donc faite.

Les trois composites d'usages sont le PP/Verre, l'Époxy/Verre et le Polyester/Verre. Leurs taux de fibres et leurs propriétés mécaniques en traction longitudinale sont présentés dans le Tableau VII.1. Les propriétés des biocomposites PA11/Nattex et PA11/Flaxtape ont été caractérisées dans le Chapitre 4, tandis que les propriétés des autres composites sont extraites de la littérature. Les modules d'Young des biocomposites sont ceux mesurés entre 0,05 et 0,15% de déformation, tandis que ceux des composites de synthèse sont mesurés entre 0,05 et 0,25% de déformation selon la norme ISO 527-5.

Composite	V _{fibre} (%)	E (GPa)	$\sigma_{rupture}$ (MPa)	Référence
PA11/Flaxtape	21-70	11,6-35,7	118-393	Chapitre 4
PA11/Nattex	40	21,4	104	Chapitre 4
PP/Verre	35	28	700	[3]
Époxy/Verre	41	30,6	695	[4]
Polyester/Verre	42	32	703	[5]

Tableau VII.1 - Taux volumiques et propriétés en traction longitudinale des composites UD

2.2. Unité fonctionnelle

Le programme Fiabilin se destine à produire des matériaux biocomposites à usage semi-structurel. Ainsi, la comparaison entre les composites est réalisée selon l'unité fonctionnelle suivante, se concentrant sur les performances mécaniques en traction :

« Une plaque en composite de 25 cm de largeur et de 25 cm de longueur (soit 625 cm²), avec des performances en traction identiques au matériau de référence et permettant de satisfaire un cahier des charge équivalent ».

Cette géométrie est choisie car elle représente la surface d'une plaque-échantillon élaborée au laboratoire. La différence par rapport aux plaques élaborées par Dedienne sera intégrée dans le flux de référence.

2.3. Critère de sélection : indice de performance

Lors de la sélection des matériaux d'une structure, d'autres facteurs que les propriétés en traction peuvent être introduits. Par exemple, le coût ou la densité peuvent être ajoutés pour caractériser l'équivalence entre deux matériaux selon la méthode d'Ashby [6]. La prise en compte de la densité des constituants, en plus de leurs propriétés mécaniques, apparaît comme pertinente dans le cadre du projet Fiabilin puisque l'usage du PA11/lin comme matériau semi-structurel est destiné à des domaines où la réduction de masse est stratégique (aéronautique et automobile). Dans le cas d'un matériau sollicité en traction, les indices de performance I sont alors (E/ρ) et (σ/ρ) où ρ est la densité du matériau.

Pour répondre à l'unité fonctionnelle, le flux de référence intégrera aussi la variation de masse d'un matériau par rapport à un autre selon un indice de performance donné :

$$\text{Variation de masse (\%)} = \left[\left(\frac{I_{\text{référence}}}{I_{\text{nouveau}}} \right) - 1 \right] \cdot 100$$

Ce critère de dimensionnement est utilisé dans cette étude pour comparer les différents matériaux composites entre eux, tant du point de vue des variations de masse induites sur le stratifié que des impacts environnementaux correspondants.

2.4. Hypothèses

2.4.1. Système d'allocation

Le processus d'extraction d'un constituant génère souvent des coproduits. Le cas de la fibre de lin en est un bon exemple. Selon les données de Labouze et al. [7], 6650 kg de tiges de lin rouies doivent être cultivés pour obtenir 1000 kg de fibres de lin peignées, générant ainsi des coproduits comme les graines, les anas, des étoupes à différentes étapes (teillage et peignage) (Figure VII.1). Après tous ces traitements, les fibres peignées destinées au renfort représentent environ 15% de la biomasse au champ, avant le rouissage.

L'appellation même de « coproduit » est soumise à discussion. Il y a en effet une différence de traitement dans l'ACV selon que l'élément soit considéré comme un coproduit ou un déchet, c'est-à-dire si l'élément est valorisable ou s'il a une valeur négative et doit être éliminé. Si les coproduits sont considérés comme des déchets, la totalité des impacts du procédé de production de la fibre est attribuée à la fibre de lin peignée (environ 15% de la masse de la plante). C'est le cas des travaux de thèse de Dissanayake [8]. Le Duigou et al. [9] ont quant à eux comparé les effets d'une allocation massique et d'une allocation économique sur les impacts environnementaux de la production de lin. Il s'agit dans ces méthodes d'allouer une part des impacts environnementaux aux coproduits en fonction de leur taux massique ou de leur valeur marchande. Ainsi, par rapport à l'absence d'allocation des travaux de Dissanayake [8, 10], les impacts de la production de fibres de lin avec allocation sont plus faibles. Néanmoins, des différences non négligeables subsistent entre une allocation économique et une allocation massique, puisque que la fibre de lin ne constitue que 15% en masse de la tige [7] mais plus de 80% du prix de vente [9]. Alors, en considérant une allocation économique, le kilogramme de fibre a un impact environnemental plus élevé qu'avec une allocation massique, une observation également présente dans les travaux de thèse de Deng [11].

Les deux systèmes d'allocation ont leurs désavantages, l'allocation massique étant influencée par le rendement en fibres de la plante par exemple. L'allocation économique est aussi délicate à utiliser puisque les prix peuvent varier d'une année sur l'autre. Par exemple, des efforts sont faits envers les coproduits pour développer de nouvelles applications à plus fortes valeurs ajoutées [12]. De plus, il faut dissocier l'allocation par coûts de production, données difficiles à quantifier ou obtenir, de l'allocation par prix de vente. Qu'en est-il également des subventions inhérentes à la plupart des productions agricoles européennes? Autre problème : les prix de vente sont liés au principe de l'offre à la demande, l'économie va donc influencer et même contrôler l'ACV d'un produit. C'est un effet que l'on peut juger incompatible d'une démarche se voulant impartiale et objective quant à l'évaluation des impacts environnementaux d'un produit.

En conséquence, tous les coproduits de la production de la fibre de lin sont considérés comme tels, et la méthode d'allocation massique est utilisée d'après les données de Labouze [7].

2.4.2. Séquestration du carbone

Durant leur croissance, les plantes utilisent la photosynthèse qui leur permet d'absorber le carbone atmosphérique. Le carbone se retrouve stocké dans la plante tout au long de sa culture

et de son utilisation, ce qui a pour effet de diminuer l'impact de la culture du lin sur le changement climatique.

Les scénarii appliqués dans cette étude tiennent compte de la séquestration de CO₂ par le lin qui est calculée selon l'équation suivante [9]:

$$Q_{CO_2} = (Q_{ms} \cdot \%_C) \left(\frac{M_{CO_2}}{M_C} \right)$$

avec Q_{CO_2} la masse de dioxyde de carbone séquestrée par la plante sèche et Q_{ms} la masse de la plante sèche. $\%_C$ est le pourcentage massique de carbone contenu dans le lin ($\%_C = 45,9\%$ [13]) tandis que M_{CO_2} et M_C sont respectivement les masses molaires du dioxyde de carbone (44 g.mol⁻¹) et du carbone (12 g.mol⁻¹). Ainsi 1,59 kg de dioxyde de carbone sont séquestrés pour produire un kilogramme de fibres de lin sèches.

2.5. Méthodes et indicateurs

Les méthodes et les indicateurs de cette étude sont ceux utilisés par Arkema pour réaliser l'ACV d'un kilogramme de granulés de PA11. Les informations sur le PA11 n'ayant été communiquées au laboratoire que sous la forme de valeurs d'impact pour quelques indicateurs, une ACV comparative entre le PA11/lin et d'autres systèmes n'est possible qu'en faisant appel aux mêmes indicateurs et leurs méthodes associées. Le même logiciel Simapro est également utilisé pour réaliser les analyses des cycles de production de divers matériaux.

Deux méthodes sont donc utilisées, en fonction des indicateurs qu'elles incluent. La première méthode, Cumulative Energy Demand, permet de déterminer la consommation énergétique de biens et de services [14]. L'unique indicateur de cette méthode (CED) est divisé en deux catégories, les ressources non-renouvelables et les ressources renouvelables, elles-mêmes divisées en sous-catégories. Seules les consommations en ressources non-renouvelables sont retenues dans cette étude. La deuxième méthode est la ReCiPe 2008 et comprend plusieurs indicateurs Midpoints et Endpoints [15]. L'indicateur Midpoint utilisé ici est celui du changement climatique (Climate Change).

Les deux indicateurs d'impacts utilisés dans cette étude sont présentés ci-dessous.

- **Consommation énergétique non renouvelable (Cumulative Energy Demand) MJ:**

Cet indicateur regroupe les énergies qui par définition ne se renouvellent pas et puisent dans un stock limité, épuisable. Ces énergies NR sont les combustibles fossiles comme par exemple le

pétrole, le gaz naturel et le charbon. L'énergie nucléaire est également comprise dans des énergies NR puisque que la fission nucléaire est dépendante d'un minerai lui aussi épuisable, l'uranium. Les énergies renouvelables sont quant à elle des énergies de flux (énergie solaire, énergie éolienne, géothermie...).

- **Changement climatique (Climate Change) kg CO₂ eq :**

Il mesure la contribution au réchauffement climatique par effet de serre des émissions dans l'air comme le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄). Pour une quantité de gaz donnée, l'impact est calculé en kg CO₂ eq, c'est-à-dire le potentiel d'effet de serre de la substance par rapport à l'impact d'un kg de CO₂. Cette équivalence est faite à partir des facteurs de l'IPCC 2007 [16].

3. Inventaires de cycle de vie

3.1. Fibres de renfort

Les fibres de renforts considérées dans notre étude sont la fibre de lin et la fibre de verre E. Deux types de préformes de lin ont été mis en œuvre avec du PA11, les UD Nattex et Flaxtape. Même si les fibres de lin qui les constituent ont des origines différentes (lieux de culture et d'extraction), le même scénario leur est appliqué, de la culture jusqu'au peignage des fibres.

Le cycle d'obtention de la fibre de lin peignée, comprenant la culture, l'extraction des fibres et les étapes de transports a été constitué à partir des données présentes dans l'ACV de Labouze [7] et également reprises dans les travaux de thèse de Le Duigou [17] (Figure VII.1).

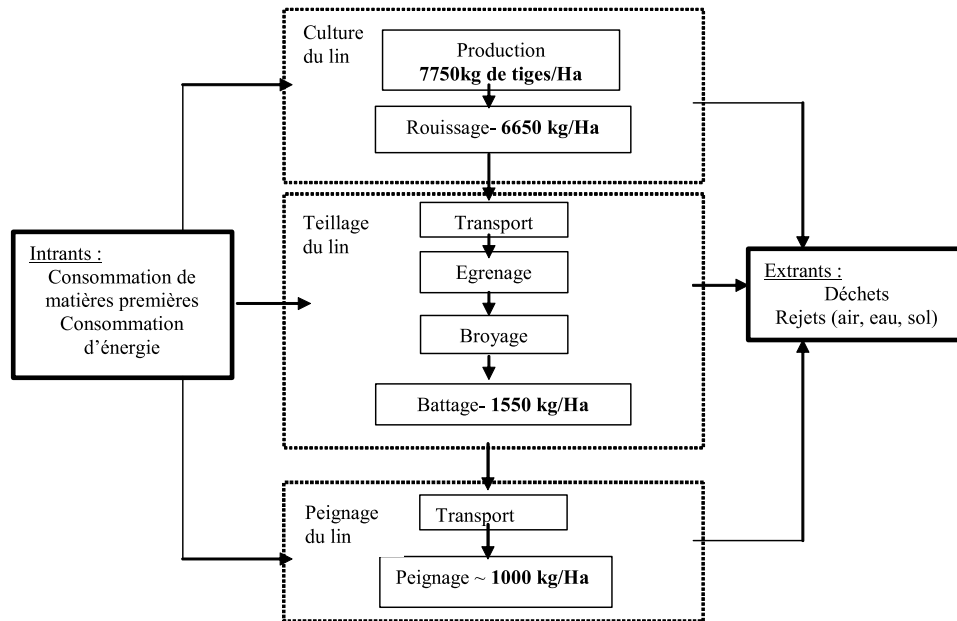


Figure VII.1 – Production de la fibre de lin à partir de la culture des tiges. Les rendements à chaque étape sont indiqués en kg/ha, ici 1000 kg de fibres peignées sont obtenues à partir de 7500 kg de tiges cultivées sur 1 ha [17]

Pour la fibre de verre, son cycle de production est modélisé en utilisant la base de données Ecoinvent (référence « Glass fibre, at plant »).

Peu de données sont disponibles quant à la mise en forme d'un renfort de type UD à partir de fibres de lin peignées. Le Duigou [17] a modélisé la mise en œuvre d'un mat de lin par voie papetière, mais la consommation en eau associée à cette technique est très importante et ne correspond pas aux méthodes de production des tissus Flaxtape et Nattex. Cependant, aucune donnée n'a été fournie par les partenaires du programme Fiabilin quant aux consommations en eau et en énergie des outils de production, malgré nos demandes. Des données de la littérature, correspondant à la mise en forme d'un renfort UD de verre (Tableau VII.2), ont donc été utilisées ici pour tous les renforts de cette étude (Nattex, Flaxtape et Verre) [18] :

Procédé	Unité	Valeur
Électricité	kWh.kg ⁻¹	5,06
Chauffage (gaz)	kJ.kg ⁻¹	9,85

Tableau VII.2 - Consommations énergétiques du tissage des préformes UD Flaxtape, Nattex et Verre. Données de Koç et Çinçik [18]

3.2. Matrices

Plusieurs matrices d'usages sont comparées au PA11 : le polypropylène, la résine époxy et la résine polyester. Les différentes étapes de la production de PA11 à partir de la plante (ricin) avec les intrants et sortants ne nous ont pas été communiquées. Les informations nous ont été transmises par Arkema sous la forme de résultats d'une analyse du cycle de production d'un kilogramme de granulés de PA11 (Tableau VII.3).

Impact	Unité	PA11 (1kg)
Consommation énergétique non-renouvelable	MJ	133
Changement climatique	kg CO ₂ éq	4,4

Tableau VII.3 – Impacts de la production d'un kg de granulés de PA11 par Arkema (Serquigny), calculés par les méthodes ReCiPe Midpoint (H) et Cumulative Energy Demand. Données fournies par Arkema (M. Audenaert, 2015)

Pour le PP, les données de production sont issues de la base de données EcolInvent (référence « Polypropylene, granulate, at plant »). La base de données est également utilisée pour la résine polyester insaturée (« Polyester resin, unsaturated, at plant »). La résine polyester est accélérée par du MEPK, mais celui-ci n'est pas présent dans les données EcolInvent et ne constitue qu'un pourcentage massique très faible ($\approx 1\%$). Il est donc remplacé dans le cycle par une masse équivalente de résine [19]. Pour la matrice époxy, la résine correspondante dans les données EcolInvent est « Epoxy resin, at plant », tandis que son durcisseur amine est « Ethylenediamine, at plant ». Pour la proportion résine/durcisseur, le grade commercial Epolam 2020 (Axson) est pris pour référence avec un ratio 100 : 34.

3.3. Composites

3.3.1. PA11/Flaxtape

Le PA11/Flaxtape a été mis en œuvre par film stacking au laboratoire IRDL. Les pellets de PA11 ont été extrudés sous forme de film pour pouvoir préparer l'empilement du renfort UD Flaxtape et du PA11 (Figure VII.2).

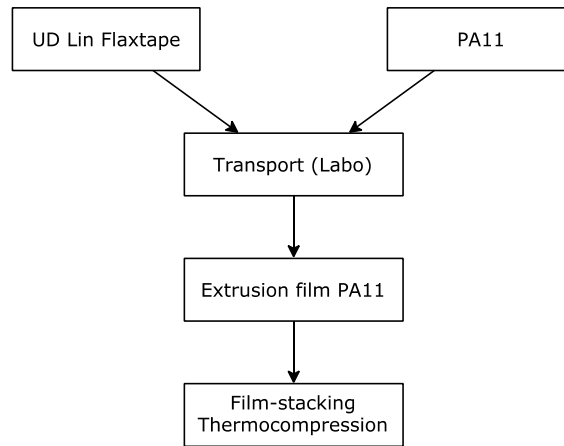


Figure VII.2 - Étape de production du composite UD PA11/Flaxtape

L'inventaire du cycle de production d'un composite UD Flaxtape/PA11 est présenté dans le Tableau VII.4. Les données EcolInvent « Extrusion, plastic film » sont utilisées pour le procédé d'extrusion des films de PA11 avant le film-stacking. Le temps de thermocompression est de 8 minutes.

Produits sortants	Intrants	Unités	Valeurs	Références
UD Flaxtape	Fibres de lin peignées	kg	1	[7]
	Fabrication du renfort - Électricité	kWh.kg ⁻¹	5,06	[18]
	Fabrication du renfort - Chaleur	kJ.kg ⁻¹	9,85	[18]
	Transport Linéo (F) → Labo (F)	km	420	-
Film PA11	Granulés de PA11	kg	1	Arkema
	Transport Arkema (F) → Labo (F)	km	430	-
	Extrusion	kg	1	EcolInvent
Thermocompression Laboratoire	Électricité	kWh	14,7	Données internes

Tableau VII.4 - Inventaire du cycle de production d'un composite UD PA11/Flaxtape

3.3.2. PA11/Nattex

En comparaison du cycle de production du PA11/Flaxtape, il y a plusieurs différences notables pour le PA11/Nattex. En premier lieu, la méthode de préparation de l'empilement est différente puisque pour le PA11/Nattex la matrice est préalablement déposée sous forme de poudre sur le

renfort par le procédé DPreg (entreprise Fibroline). Des plis du semi-produit sont ensuite empilés selon la structure visée.

À noter que les impacts de production du PA11 (Tableau V.1) sous la forme de poudre sont considérés identiques à ceux du PA11 sous forme de granulés. Cela devra être pris en compte dans de futures modélisations, les deux modes de présentation de la matrice n'impliquant pas les mêmes outils.

Les consommations en énergie de l'imprégnation par voie sèche DPreg ont été fournies par la société Fibroline, tandis que les données de la thermocompression ont été communiquées par Dedienne (Tableau VII.5). On remarque que la consommation électrique de l'étape de mise en œuvre par Dedienne (2,79 kWh) est bien inférieure à celle de la mise en œuvre par thermocompression au laboratoire du PA11/Flaxtape (14,7 kWh) (Tableau VII.4). Cette différence significative est principalement liée aux capacités de production des outils respectifs. En effet, des plaques de dimensions 25x25 cm sont réalisées au laboratoire, tandis que les presses utilisées par Dedienne permettent de faire des plaques de 120x90 cm. S'agissant de surface de plaque produite, un cycle de mise en œuvre Dedienne équivaut donc à 17 cycles de mise en œuvre au laboratoire.

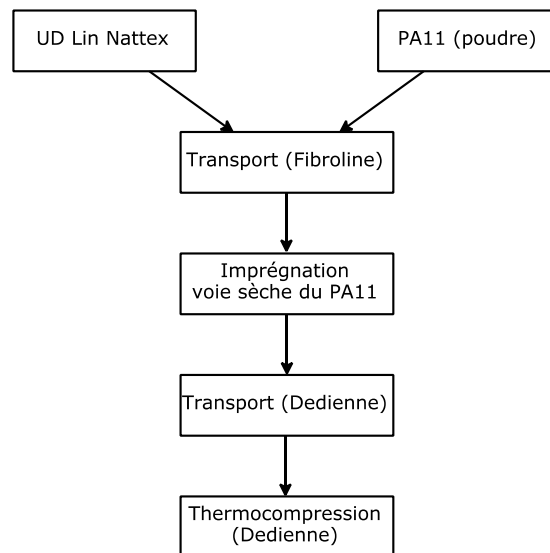


Figure VII.3 - Étape de production du composite UD PA11/Nattex

Produits sortants	Intrants	Unités	Valeurs	Références
UD Nattex	Fibres de lin peignées	kg	1	[7]
	Fabrication du renfort - Électricité	kWh.kg-1	5,06	[18]
	Fabrication du renfort - Chaleur	kJ.kg-1	9,85	[18]
	Transport Linéo (F) → Fibroline (F)	km	600	-
PA11	Poudre de PA11	kg	1	Arkema
	Transport Arkema (F) → Fibroline (F)	km	630	-
Imprégnation voie sèche DPreg	Électricité	kWh.kg-1	0,30	Données Fibroline
	Transport Fibroline (F) → Dedienne (F)	km	540	-
Thermocompression Dedienne	Électricité	kWh	2,67	Données Dedienne

Tableau VII.5 - Inventaire du cycle de production d'un composite UD PA11/Nattex

3.3.3. PP/Verre

Le cycle de production du composite PP/Verre est modélisé à la manière du PA11/Flaxtape. Les consommations énergétiques liées à la mise en forme d'un renfort UD à partir des fibres sont les mêmes [18]. La mise en œuvre du PP/Verre est aussi faite au laboratoire par thermocompression après extrusion de la matrice en film (Figure VII.4 et Tableau VII.6). Les distances de transport entre le laboratoire à Lorient et les fournisseurs de la fibre de verre et du PP sont fixées arbitrairement à 600 km, dans l'hypothèse de sites de production localisés en France.

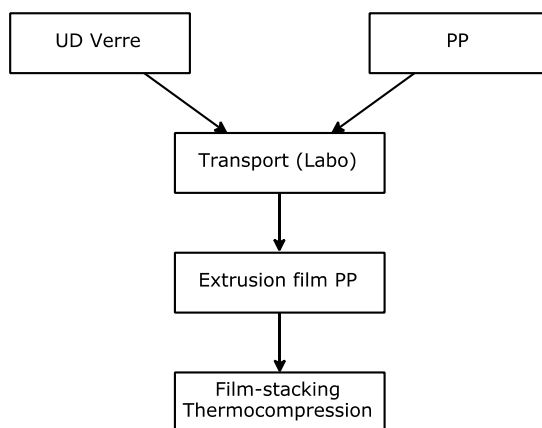


Figure VII.4 - Étape de production du composite UD PP/Verre

Produits sortants	Intrants	Unités	Valeurs	Références
UD Verre	Fibre de verre	kg	1	EcoInvent
	Fabrication du renfort - Électricité	kWh.kg ⁻¹	5,06	[18]
	Fabrication du renfort - Chaleur	kJ.kg ⁻¹	9,85	[18]
	Transport → Labo	km	600	Arbitraire
Films PP	Granulés de PP	kg	1	EcoInvent
	Extrusion	kg	1	EcoInvent
	Transport → Labo	km	600	Arbitraire
Thermocompression Laboratoire	Électricité	kWh	14,7	Données internes

Tableau VII.6 - Inventaire du cycle de production d'un composite UD PP/Verre

3.3.4. Époxy/Verre et Polyester/Verre

Les modélisations des productions des deux composites à fibre de verre et matrices thermodurcissables sont les mêmes (Figure VII.5). La mise en œuvre des composites est faite par infusion suivie d'une post cuisson dont les données (consommations énergétiques, consommables...) sont extraites de Le Duigou et al. [20] et détaillées dans le Tableau VII.7. Les distances pour le transport des composants jusqu'au laboratoire sont fixées à 600 km, comme pour le PP/Verre, dans l'hypothèse de sites de production situés en France.

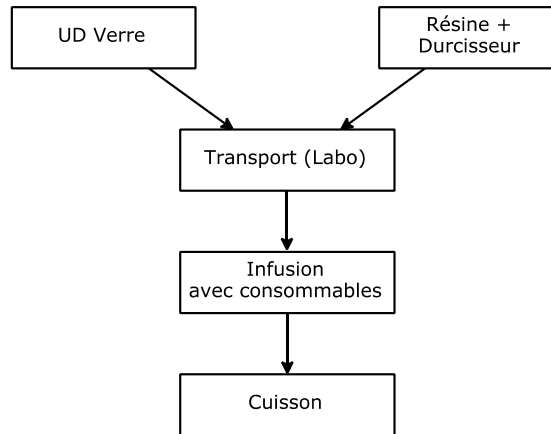


Figure VII.5 - Étape de production des composites UD Époxy/Verre et UD Polyester/Verre

Produits sortants		Intrants	Unités	Valeurs	Références
UD Verre		Fibre de verre	kg	1	EcoInvent
		Fabrication du renfort - Électricité	kWh.kg ⁻¹	5,06	[18]
		Fabrication du renfort - Chaleur	kJ.kg ⁻¹	9,85	[18]
		Transport → Labo	km	600	Arbitraire
Matrice Époxy		Résine Époxy	kg	1	EcoInvent
		Durcisseur EDA	kg	0,34	EcoInvent
		Transport → Labo	km	600	Arbitraire
Matrice Polyester		Résine Polyester	kg	1	EcoInvent
		Transport → Labo	km	600	Arbitraire
Consommables	Joint	Silicone	g	82,2	[20]
	Bâche à vide	Nylon 66		4,2	
	Film délaminage	Nylon 6		5,3	
	Feutre délaminage	PET		9,1	
Infusion		Pompe à vide	Wh	4400	[20]
		Post cuisson		10,1	[20]

Tableau VII.7 - Inventaire du cycle de production d'un composite UD Époxy/Verre et d'un UD Polyester/Verre

4. Biocomposites en comparaison de stratifiés usuels

Cette première partie traite de composites UD ayant des taux volumiques de fibres les plus proches possibles (entre 35 et 42%) et représentatifs de transformations standards.

L'objectif est de comparer les impacts de ces matériaux après un dimensionnement selon deux approches simples. Une première considère les faibles déplacements de la structure sous sollicitation tandis que la seconde concerne l'absence de rupture, en somme un critère de rigidité et un critère de résistance en traction.

4.1. Propriétés mécaniques des composites : évaluation de la variation de masse pour un critère de rigidité (E/ρ)

Un critère de déplacement est souvent choisi pour dimensionner les structures composites. Cela se traduit par le paramètre de résistance à la déformation (i.e. la rigidité). Le Tableau VII.8 regroupe les modules d'Young des matériaux, leur densité ainsi que leurs indices de performance et les variations de masse associées.

Les rigidités des deux PA11/lin sont proches mais légèrement inférieures à celles des composites conventionnels. La faible densité des renforts ($d_{lin} \approx 1,5$ contre $d_{verre} \approx 2,5$) permet d'obtenir des indices de performance du même ordre de grandeur que ceux des composites PP/Verre, Époxy/Verre ou bien Polyester/Verre, aux incertitudes de mesure près. Globalement, pour un critère de rigidité, les biocomposites n'apporteront pas de gain de masse par rapport aux composites concurrents, les biocomposites avec la préforme Nattex seront même légèrement plus lourds (+7%), ce qui apparaît pénalisant pour des applications transportées.

Composite	V_{fibre} (%)	E (GPa)	Densité	Indice de performance	Variation de masse (%)	Masse (kg)
PA11/Flaxtape	41	22,9	1,23	18,6	Référence	1
PA11/Nattex	40	21,4	1,23	17,4	+7	1,07
PP/Verre	35	28	1,46	19,2	-3	0,97
Époxy/Verre	41	30,6	1,67	19,1	-3	0,97
Polyester/Verre	42	32	1,73	17,7	+5	1,05

Tableau VII.8 – Variations de masse des composites par rapport au PA11/Flaxtape pour un critère de performance en rigidité

Le PA11/Nattex a une valeur consommation énergétique faible (152 MJ), proche du minimum (l'Époxy/Verre à 142 MJ) (Figure VII.6). De plus, son potentiel de changement climatique est très en deçà de celui des autres composites. Il représente moins de 45% de l'impact de l'Époxy/Verre. Par rapport au PA11/Nattex, le PA11/Flaxtape est pénalisé par sa mise en œuvre, ayant une consommation électrique, rapportée à la surface produite, très importante (voir l'étude des contributions de la section 4.1). Cela se répercute également sur le changement climatique.

Le PA11/Lin demeure donc compétitif s'agissant de consommation énergétique, voir même le moins impactant pour le changement climatique lorsque la mise en œuvre est faite à l'échelle industrielle.

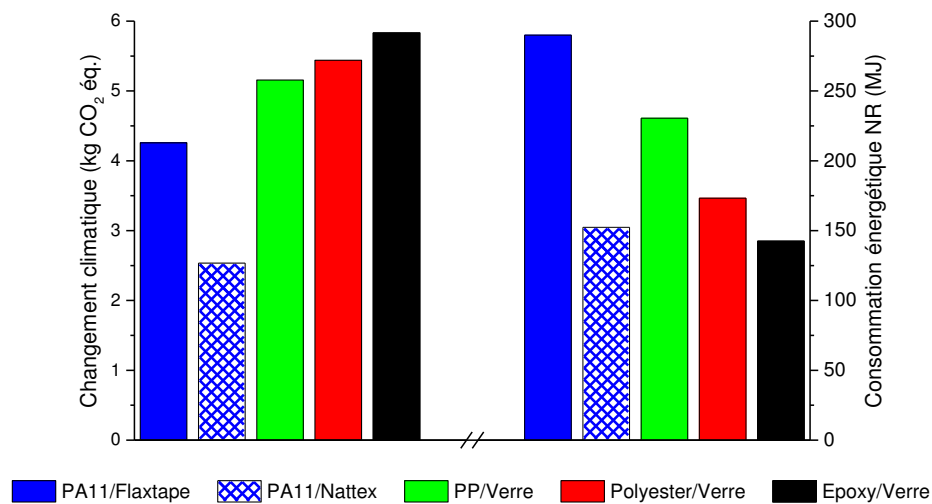


Figure VII.6 - Comparaison des impacts environnementaux (%) pour un critère de rigidité (E/p) entre les cinq composites

4.2. Propriétés mécaniques des composites : évaluation de la variation de masse pour un critère de résistance spécifique (σ/ρ)

Il s'agit ici de vérifier le critère de résistance à la rupture. C'est une première approche puisque normalement la contrainte à la limite élastique est privilégiée, mais les données de chaque matériau ne sont pas toujours accessibles (i.e. les composites pétrosourcés de cette étude).

Le Tableau VII.9 présente les propriétés de résistance à rupture des composites ainsi que l'évaluation de la variation de masse selon la sélection des matériaux. Les contraintes à rupture des biocomposites sont les plus faibles, particulièrement celles du PA11/Nattex. Les raisons à cela sont identifiées dans le Chapitre 4.

Les biocomposites PA11/lin possèdent des propriétés à rupture nettement plus faibles que leurs concurrents synthétiques. Cela engendre, malgré une plus faible densité, des indices de performance moindres (moins de 200 contre plus de 400 pour les pétrosoucsés) et une masse nettement plus élevée (-61% de masse pour le PP/Verre et -56% pour l'Époxy/Verre par rapport à la référence PA11/Flaxtape). En comparant les deux biocomposites, l'utilisation de PA11/Nattex engendrera une augmentation de masse de +120%, démontrant la nécessité d'optimiser la résistance mécanique pour réduire les impacts environnementaux.

Composite	V _{fibre} (%)	$\sigma_{rupture}$ (MPa)	Densité	Indice de performance	Variation de masse (%)	Masse (kg)
PA11/Flaxtape	41	229	1,23	186	Référence	1
PA11/Nattex	40	104	1,23	84	+120	2,20
PP/Verre	35	700	1,46	479	-61	0,39
Époxy/Verre	41	695	1,67	420	-56	0,44
Polyester/Verre	42	703	1,73	402	-54	0,46

Tableau VII.9 – Variations de masse des composites par rapport au PA11/Flaxtape pour un critère de performance en contrainte spécifique

Les impacts environnementaux des masses calculées de chacun des composites sont présentés dans la Figure VII.7. Entre les deux biocomposites, c'est le PA11/Nattex qui affiche les valeurs les plus élevées à cause de sa contrainte à rupture très faible (+22% pour le changement climatique et +8% pour la consommation énergétique). Mais surtout, les performances environnementales des biocomposites sont très faibles face aux composites pétrosourcés. Le potentiel de changement climatique de l'Époxy/Verre ne représente que 60% de celui du PA11/Flaxtape, et la consommation énergétique du PP/Verre n'en est qu'à 32% de celle du PA11/Flaxtape.

Bien qu'il s'agisse d'un bilan environnemental simplifié focalisé du berceau au produit, l'extension de l'analyse sur le cycle complet ne risque pas de modifier la tendance, bien au contraire. En effet, si une application transportée est ciblée, la phase d'utilisation conditionnée par la masse représentera la grande majorité des impacts. Il est donc possible d'affirmer qu'une application statique (non transportée) sera à privilégier pour les biocomposites PA11/Lin si le matériau doit posséder les mêmes performances que celles de référence, en considérant la contrainte à rupture. En effet, l'excès de masse engendrée serait très préjudiciable d'un point de vue environnemental lors de la phase d'utilisation des pièces.

Par ailleurs, on peut envisager de comparer des composites à des taux de fibres différents. Ainsi, l'emploi du biocomposite PA11/Lin pourrait être plus favorable s'il substitue des composites pétrosourcés ayant des taux de fibres plus faibles (donc des performances moindres) que ceux de cette étude.

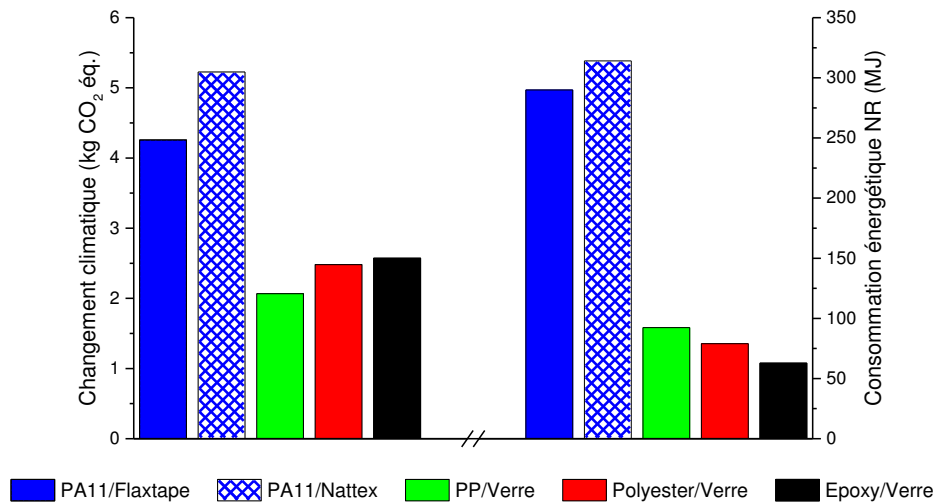


Figure VII.7 - Comparaison des impacts environnementaux (%) pour un critère de résistance (σ/p) entre les cinq composites

4.1. Analyse des contributions: influence de la mise en œuvre pour les biocomposites

Lors de l'analyse pour un critère de rigidité, l'indicateur de changement climatique et la consommation énergétique du PA11/Flaxtape sont très supérieurs aux valeurs du PA11/Nattex (Figure VII.6). Pourtant, les masses calculées sont proches (1kg contre 1,07kg), tout comme les taux de renfort (41 et 40%). Il y donc une ou plusieurs étapes du cycle de production du PA11/Flaxtape qui pénalisent ses performances environnementales. Afin de comprendre ces différences, la Figure VII.8 détaille les impacts des étapes de production d'un kilogramme de chacun des deux composites.

On constate pour le changement climatique (Figure VII.8 A.), l'effet bénéfique de la séquestration de carbone par la fibre de lin (-0,8 kg CO₂ éq. par kilogramme de composite). La production de PA11 est un contributeur important (2,2 kg CO₂ éq.), sans qu'il soit possible d'en identifier les origines au vu des informations transmises. Les étapes de transports ont un impact négligeable grâce à une implantation à l'échelle nationale des différentes structures de production et de mise en œuvre des matériaux.

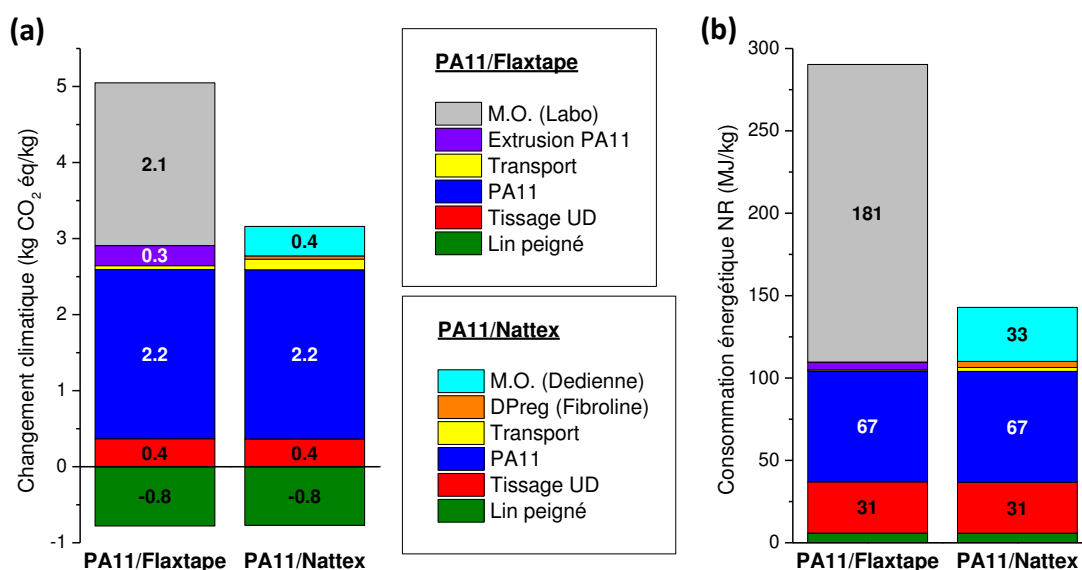


Figure VII.8 – Comparaison des impacts environnementaux « Changement climatique » (A) et « Consommation énergétique NR » (B) en iso-masse (1kg) entre le PA11/Flaxtape et le PA11/Nattex. M.O = mise en œuvre par thermocompression

La principale différence apparaît pour les procédés de mise en œuvre (Figure VII.8). Pour le PA11/Flaxtape, avec des outils à l'échelle expérimentale, l'extrusion du PA11 et surtout la thermocompression ont un impact très important (total de 2,4 MJ/kg). En comparaison, la technique d'imprégnation DPreg de la poudre de PA11 dans les tissus Nattex n'a que très peu d'impact (0,04 kg CO₂ éq/kg.). De plus, la thermocompression par Dedienne est faite sur une presse industrielle à la cadence bien plus importante que la presse de laboratoire, car les plaques produites sont de plus grandes dimensions.

L'écart entre les deux composite est encore plus flagrant en considérant la consommation énergétique des différentes mises en œuvre (Figure VII.8 B.). La thermocompression du PA11/Flaxtape nécessite 181 MJ/kg contre 33 MJ/kg pour le PA11/Nattex. En conséquence, la consommation liée au cycle de thermocompression du laboratoire représente 62% de la consommation totale du PA11/Flaxtape, contre 23% avec la thermocompression Dedienne. Optimiser les méthodes de mise en œuvre est donc primordial pour limiter les impacts environnementaux, à l'image du PA11/Nattex.

Il faut néanmoins noter que la production du PA11 est le deuxième plus grand contributeur pour chacun des deux indicateurs (Figure VII.8). Malgré le caractère renouvelable de la matière première, cette contribution s'explique en raison du fait que le procédé de fabrication du PA11 est relativement complexe. En comparant les impacts d'un kilogramme de chaque matrice (Figure VII.9), on remarque que le PA11 a un potentiel de changement climatique inférieur à

celui des matrices thermodurcissables, mais plus de deux fois supérieur à celui du PP. Pour la consommation énergétique non renouvelable, le PA11 est cette fois au même niveau que les résines thermodurcissables tandis que l'impact du PP est 41% inférieur à celui du PA11. L'origine biosourcée du PA11 ne suffit donc pas à en faire un polymère moins impactant sur les deux indicateurs vis-à-vis d'autres matrices issues de l'industrie pétrochimique. Il est possible de comparer la production de PA11 avec celle PLA, autre polymère biosourcé, dont les données sont disponibles dans les bases Ecoinvent. Le calcul des indicateurs par ReCiPe montre qu'un kilogramme de PLA a un potentiel de réchauffement climatique de 3,1 kg CO₂ éq/kg et un besoin énergétique non renouvelable de seulement 52 MJ/kg, contre 4,4 kg CO₂ éq/kg et 133 MJ/kg pour le PA11.

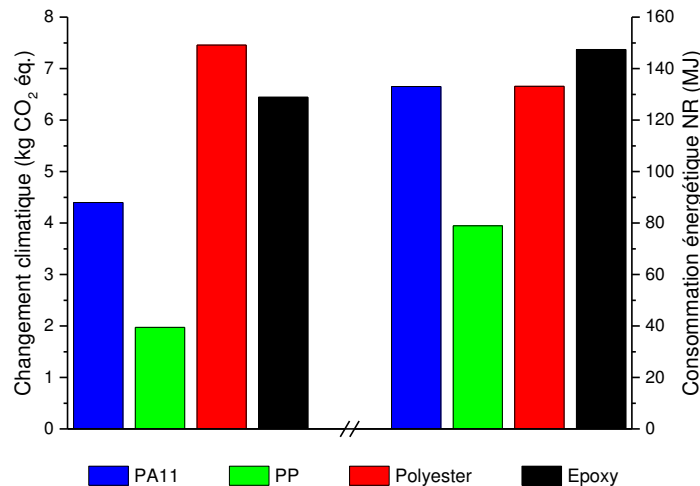


Figure VII.9 – Comparaison des impacts environnementaux (%) en iso-masse (1kg) entre le PA11, le PP, la résine polyester et la résine époxy

5. Influence de la fraction volumique de fibres

Par la suite, une analyse de sensibilité soulignant l'effet de la fraction volumique de fibres est effectuée, comparant le PA11/Flaxtape avec deux composites d'usage PP/Verre et Polyester/Verre. L'unité fonctionnelle est la même que lors des analyses précédentes. Les propriétés du PP/Verre et du Polyester/Verre sont présentes dans le Tableau VII.1, celles du PA11/Flaxtape ont été étudiées dans le Chapitre 4.

5.1. Analyse pour une rigidité spécifique (E/ρ)

Les résultats du calcul de la variation de masse pour un critère de rigidité (Figure VII.10) confortent les précédentes observations. On constate que le PA11/Flaxtape est plus léger que le

PP/Verre dès 40% de taux de fibres de lin. Il est également plus léger que le Polyester/Verre dès 45% de fibres. Pour un critère de rigidité spécifique en traction, le PA11/Lin est donc un matériau intéressant, puisqu'il permet de réduire la masse d'une pièce par rapport à un composite usuel, un atout pour les domaines du transport (automobile, aéronautique...). Mais pour cela, un taux de fibres de lin minimum doit être présent, compris entre 40 et 45% en comparaison des deux composites de référence.

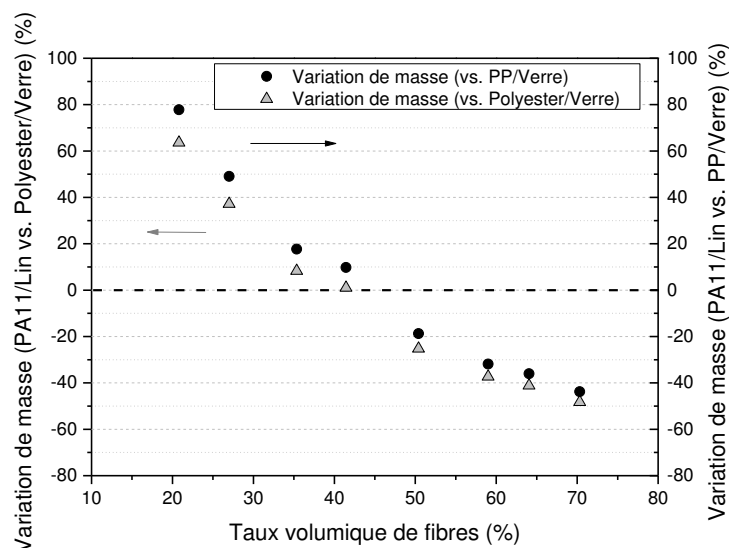


Figure VII.10 - Variations de masse du PA11/Flaxtape en fonction du taux de fibres pour un critère de rigidité spécifique vis-à-vis du PP/verre et du Polyester/Verre

Les Figure 6.12 et 6.13 présentent les consommations énergétiques et les potentiels de changement climatique liés aux variations de masses de la Figure VII.10. Les lignes pointillées à 0% correspondent à un impact équivalent au composite pétrosourcé de référence.

Par rapport au PP/Verre, le potentiel de réchauffement climatique du PA11/Flaxtape devient inférieur dès 35% de fibres. Pour la consommation énergétique, le seuil est à 50% de fibres. Donc au-delà de 50% de fibres, le PA11/Flaxtape est plus léger d'au moins 20% (Figure VII.10) et ses impacts environnementaux sont inférieurs à ceux du PP/Verre (Figure VII.11). Les tendances sont identiques avec le Polyester/Verre, à partir d'environ 47% de fibres, le PA11/Flaxtape est plus léger de 20% (Figure VII.10) et ses impacts inférieurs (Figure VII.12).

Ainsi, si lorsque l'on souhaite obtenir une pièce avec une bonne rigidité en traction, légère et aux impacts environnementaux les plus faibles (consommation énergétique non renouvelable, changement climatique), le PA11/Flaxtape peut remplacer du PP/Verre et du Polyester/Verre. Bien sûr, cela ne peut se faire qu'au-delà d'un certain taux de fibres, mais qui doit rester

atteignable par des techniques de mise en œuvre en thermocompression expérimentale ou industrielle.

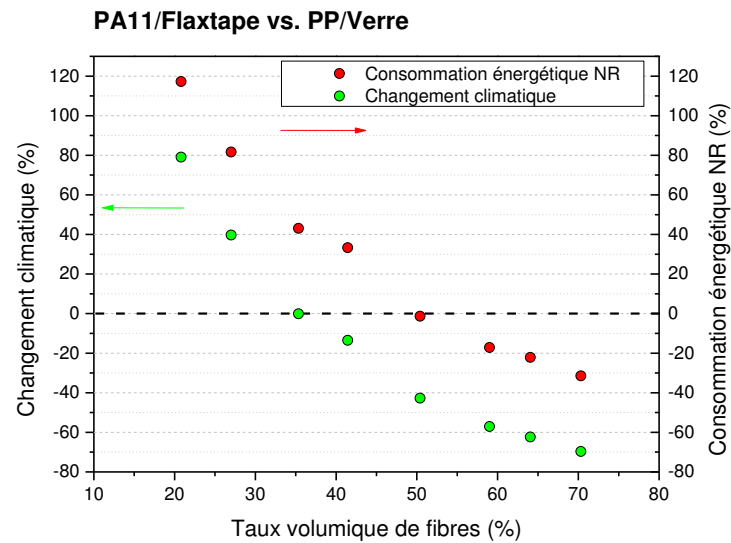


Figure VII.11 - Impacts du PA11/Lin en fonction du taux de fibres. Performance en rigidité spécifique vis à vis du PP/Verre

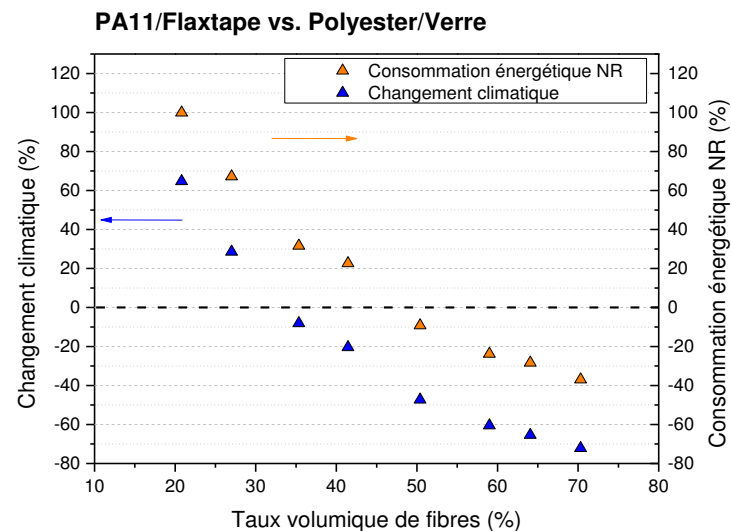


Figure VII.12 - Impacts du PA11/Lin en fonction du taux de fibres. Performance en rigidité spécifique vis à vis du Polyester/Verre

5.2. Analyse pour une résistance spécifique (σ/ρ)

La Figure VII.13 présente les variations de masse du PA11/Flaxtape en fonction du taux de fibres, pour un dimensionnement en terme de contrainte, à la fois en comparaison du PP/Verre et du Polyester/Verre.

Même les plus forts taux de fibres (les contraintes spécifiques les plus élevées) ne permettent pas d'avoir un indice de performance au moins égal à celui des composites d'usage (Polyester/Verre et PP/Verre). Qu'en est-il des impacts environnementaux ?

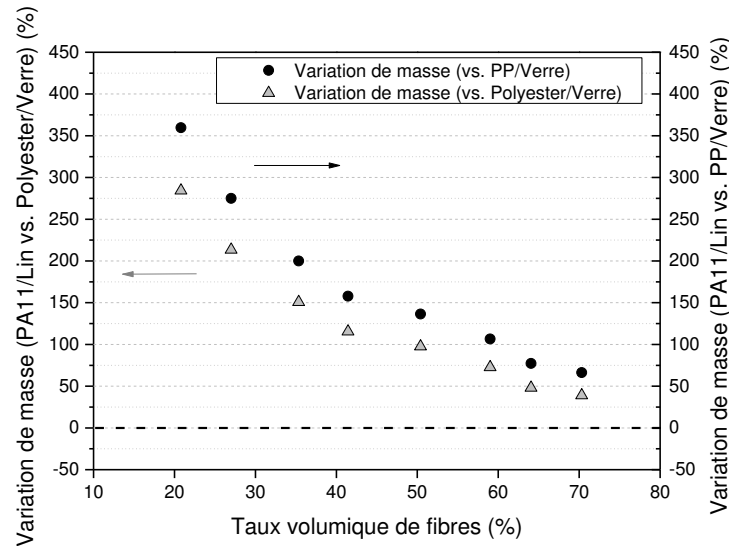


Figure VII.13 - Variations de masse du PA11/Flaxtape en fonction du taux de fibres pour un critère de contrainte spécifique vis-à-vis du PP/verre et du Polyester/Verre

Pour l'analyse à résistance équivalente, les impacts du PA11/Flaxtape diminuent avec le taux de fibres, que ce soit par rapport au PP/Verre (Figure VII.14) ou le Polyester/Verre (Figure VII.15).

Comparé au PP/Verre, la consommation énergétique du biocomposite est toujours supérieure. Mais pour le potentiel de changement climatique, l'impact du PA11/Flaxtape devient inférieur à partir de 65% de volume de fibres. La tendance est identique vis-à-vis du Polyester/Verre, à ceci près que le biocomposite a un potentiel de changement climatique moins important à partir de 60% de volume de fibres.

Malgré les forts taux volumiques de fibres atteints en thermocompression, la contrainte à rupture du PA11/lin est trop faible pour rivaliser avec des composites standards, que ce soit en terme de poids ou d'impacts environnementaux (consommation d'énergie et changement climatique).

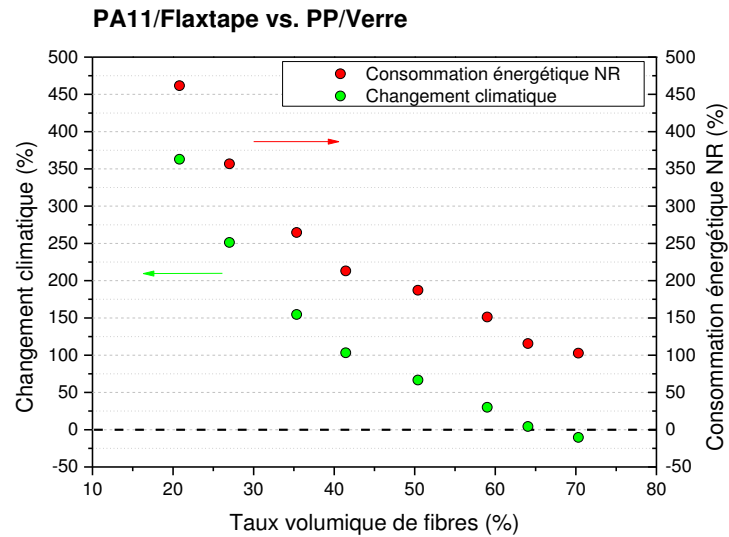


Figure VII.14 - Impacts du PA11/Lin en fonction du taux de fibres. Performance en contrainte spécifique vis à vis du PP/Verre

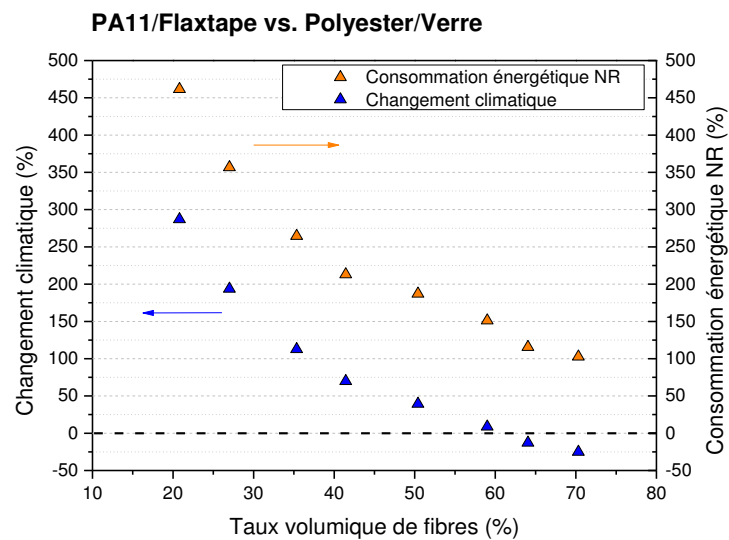


Figure VII.15 - Impacts du PA11/Lin en fonction du taux de fibres. Performance en contrainte spécifique vis à vis du Polyester/Verre

6. Bilan

Les analyses de cycle de vie de ce Chapitre aident à déterminer si deux exemples de composites PA11/lín sont à même de remplacer des composites d'usage, issus de l'industrie pétrochimique. Le cycle se borne du berceau à la sortie d'usine (« from cradle to gate »), c'est à dire sur l'étape de production des différents composites.

L'étude s'est faite sur deux PA11/lin (PA11/Flaxtape et PA11/Nattex) et trois composites d'usage (Époxy/Verre, Polyester/Verre et PP/Verre) suivant une unité fonctionnelle décrivant des performances mécaniques en traction équivalentes. Les résultats montrent que le PA11/lin présente un avantage environnemental lorsque le dimensionnement s'effectue avec un critère de rigidité, alors qu'une comparaison avec un critère de résistance à rupture démontre la limite des biocomposites. Plusieurs informations peuvent être extraites de ces analyses.

- En premier lieu, il y a une relation directe entre les performances mécaniques et les impacts environnementaux des composites. Il est donc nécessaire d'accroître les performances mécaniques à rupture des biocomposites via l'amélioration des préformes de lin (en particulier la division des faisceaux).
- Ensuite, la mise en œuvre industrielle est bien plus respectueuse du point de vue environnemental que la thermocompression à l'échelle du laboratoire. Cependant, l'usage d'une matrice thermoplastique permet le recours à des procédés ayant de plus grandes vitesses de production (i.e. calandrage), de futurs ACV pourront permettre de déterminer si l'impact de la mise en œuvre peut encore être réduit.
- Enfin, le taux de fibres a une grande importance car les propriétés mécaniques du PA11/lin en dépendent. Augmenter le taux de fibres permet d'augmenter la résistance à rupture, réduit la masse du matériau à propriétés mécaniques équivalentes et diminue conjointement les impacts environnementaux. Ainsi, en atteignant des taux de fibres plus élevés que ceux habituellement utilisés sur les composites d'usage, le développement des biocomposites deviendrait plus avantageux d'un point de vue environnemental.

7. Références bibliographiques

- [1] Bowen F., Aragon-Correa J. A. "Greenwashing in corporate environmentalism research and practice: The importance of what we say and do". Vol., pp., 2014.
- [2] Parguel B., Benoit-Moreau F., Russell C. A. "Can evoking nature in advertising mislead consumers? The power of 'executional greenwashing'". *International Journal of Advertising*, Vol. 34, pp. 107-134, 2015.
- [3] Hagstrand P. O., Bonjour F., Månson J. A. E. "The influence of void content on the structural flexural performance of unidirectional glass fibre reinforced polypropylene composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 36, pp. 705-714, 2005.
- [4] Baley C. "Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice organique renforcés par des fibres de lin" [HDR]. Université de Bretagne Sud. Université de Bretagne Sud. 2003.
- [5] Hughes M., Carpenter J., Hill C. "Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites". *Journal of Materials Science*, Vol. 42, pp. 2499-2511, 2007.
- [6] Ashby M. F. "Materials selection in mechanical design". 4th ed ed. Burlington, MA: Butterworth-Heinemann; 2011.
- [7] Labouze E., Le Guern Y., Petiot C. "Analyse de cycle de vie comparée d'une chemise en lin et d'une chemise en coton". *Bio intelligence Service Report*, Vol., pp., 2007.
- [8] Dissanayake N. P. "Life cycle assesement of flax fibres". University of Plymouth. 2011.
- [9] Le Duigou A., Davies P., Baley C. "Environmental Impact Analysis of the Production of Flax Fibres to be Used as Composite Material Reinforcement". *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, Vol. 5, pp. 153-165, 2011.
- [10] Dissanayake N. P. J., Summerscales J., Grove S. M., Singh M. M. "Energy Use in the Production of Flax Fiber for the Reinforcement of Composites". *Journal of Natural Fibers*, Vol. 6, pp. 331-346, 2009.
- [11] Deng Y. "Life cycle assessment of biobased fibre-reinforced polymer composites". University of Geneva. 2014.
- [12] Martin N., Davies P., Baley C. "Comparison of the properties of scutched flax and flax tow for composite material reinforcement". *Industrial Crops and Products*, Vol. 61, pp. 284-292, 2014.
- [13] Sharma H. S. S., Sumere C. F. v. "The Biology and processing of flax". Belfast: M Publications; 1992.
- [14] Frischknecht R., Jungbluth N., Althaus H. J., Bauer C., Doka G., Dones R., et al. "Implementation of life cycle impact assessment methods". *Ecoinvent report*, Vol., pp., 2007.
- [15] Goedkoop M., Heijungs R., Huijbregts M., De Schryver A., Struijs J. "Description of the ReCiPe methodology for life assessment impact assessment". *Retrieved March*, Vol., pp., 2013.
- [16] Goedkoop M., Heijungs R., Huijbregts M., De Schryver A., Struijs J., van Zelm R. "ReCiPe 2008 Main Report, Part 1: Characterisation": Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM); 2013.
- [17] Le Duigou A. "Contribution à l'étude des biocomposites". Lorient. Université de Bretagne Sud. 2010.
- [18] Koç E., Çinçik E. "Analysis of energy consumption in woven fabric production". *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol. 18, pp. 79, 2010.
- [19] Sandra R., Szpieg M. "Life cycle assessment of Z-Bee". Swerea IVF. 2012.
- [20] Le Duigou A., Deux J.-M., Davies P., Baley C. "PLLA/Flax Mat/Balsa Bio-Sandwich—Environmental Impact and Simplified Life Cycle Analysis". *Applied Composite Materials*, Vol. 19, pp. 363-378, 2012.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif du programme Fiabilin est de développer un nouveau biocomposite PA11/lin totalement biosourcé, pour des utilisations semi-structurelles, afin de se substituer aux composites usuels issus de la pétrochimie. Pour ce faire, plusieurs axes d'étude ont été confiés à l'IRDL, sur lesquels se sont basés les travaux de cette thèse :

- Assurer de bonnes propriétés mécaniques des fibres malgré un cycle thermique à température élevée
- Déterminer la compatibilité du PA11 et de la fibre de lin afin de former une interface performante
- Situer par rapport à des matériaux de référence les performances mécaniques des composites à fibres longues PA11/lin
- Étudier la capacité de ces composites à être recyclés
- Vérifier que l'usage des biocomposites PA11/lin s'inscrit bien dans une démarche respectueuse de l'environnement

Bilan des travaux

Dans le **Chapitre 3**, l'influence de cycles thermiques sur les propriétés mécaniques des fibres de lin a été étudiée. Ces cycles, de différentes températures, sont représentatifs des temps de mise en œuvre des composites thermoplastiques. L'intérêt était d'évaluer dans quelles conditions d'exposition thermique la fibre de lin peut garantir un renforcement performant. Il s'est avéré que les propriétés mécaniques en traction des fibres unitaires ne varient pas jusqu'à une exposition à 190°C. Cependant, un cycle à 250°C vient dramatiquement diminuer les performances des fibres (module d'Young, contrainte et déformation à rupture réduits de 32%, 69% et 63% respectivement). De plus, l'analyse des comportements en traction des fibres a montré que les fibres chauffées à 250°C avaient des profils de courbes bien différents de celles exposées à de plus basses températures. En effet, le réalignement microfibrillaire partiel, typique des fibres de lin brut, se retrouve amoindri en raison de la perte de plasticité des composants des parois. Cette modification structurale a été mise en évidence par des analyses thermogravimétriques et biochimiques qui ont montré que la température élevée ne vient pas modifier la composition globale de la fibre, mais qu'elle altère la capacité d'absorption d'eau de la matrice polysaccharide.

Enfin, les analyses statistiques de Weibull sur les fibres chauffées à 250°C ont révélé une hétérogénéité plus grande dans la distribution des défauts menant aux ruptures. À cela s'ajoute l'apparition d'une nouvelle population de défauts, cette dernière reste néanmoins difficile à identifier de manière visuelle sur les fibres.

Dans le **Chapitre 4**, nous avons défini des modalités de mise en œuvre du PA11/lin par thermocompression. L'intérêt était de trouver un compromis entre une viscosité suffisamment basse du PA11, amenée par une température élevée, et le maintien du potentiel des fibres à renforcer la matrice. Le cycle de mise en œuvre retenu (8 min à 210°C) modifie sensiblement les propriétés mécaniques des fibres mais permet une baisse conséquente de la viscosité du PA11, favorable à une imprégnation satisfaisante des renforts.

Ainsi, la mise en œuvre de composites PA11/lin a montré la capacité de la matrice à imprégner le renfort, avec un faible taux de porosités (<1%), pour peu que ce dernier ait une architecture propice (i.e. Flaxtape). De plus, l'utilisation de Flaxtape a permis d'atteindre un taux volumique de fibres de 70%, une valeur importante pour un composite à fibres végétales. En outre, les propriétés spécifiques de ces biocomposites PA11/Flaxtape sont comparables et même supérieures à certains composites thermodurcissable/verre. Cela confirme le bon potentiel du système PA11/lin dans des utilisations industrielles.

Des estimations des propriétés en traction des stratifiés, par la loi des mélanges, ont montré que les contraintes calculées sont cohérentes avec les valeurs expérimentales, compte tenu en particulier de l'état de division des fibres dans les renforts. Cependant, il peut s'avérer complexe d'estimer la rigidité des composites car quel que soit le module des fibres utilisé dans les calculs (module en début, milieu, fin de courbe), les rigidités calculées sont toujours inférieures aux valeurs expérimentales. Afin de modéliser au mieux la rigidité de nos matériaux, le module d'Young des fibres élémentaires après une chauffe à 210°C a été pris en compte, et une hypothèse a été émise quant au comportement des fibres dans un composite, en accord avec des travaux récents : une fibre incluse dans la matrice aura une résistance apparente à la déformation plus élevée que si elle était libre, du fait du blocage du couplage traction/rotation.

Cependant, les modélisations de la rigidité du stratifié s'avèrent cohérentes lorsque les modules expérimentaux des UD sont mesurés en seconde partie de courbe. En effet, le comportement des composites est très instable aux faibles déformations, à la manière de la fibre unitaire de lin, et son module décroît fortement avant de se stabiliser. Évaluer la rigidité d'un composite sur des

déformations plus élevées que celles de la norme ISO 527-5 paraît plus pertinent dans le cas des biocomposites.

Ensuite, le **Chapitre 5** a été consacré à la relation entre les propriétés interfaciales et les propriétés macroscopiques du biocomposite PA11/lin. À l'échelle d'une microgoutte, l'analyse des angles matrice/fibre et des rapports d'aspect des gouttes à chaud a montré la stabilité des propriétés de surface de la fibre au cours du cycle de 8 min à 210°C. Cette information revêt toute son importance lorsqu'en parallèle les propriétés mécaniques de la fibre de lin sont impactées.

À l'échelle macroscopique, le composite PA11/lin [$\pm 45^\circ$] possède une rigidité en cisaillement plus faible que d'autres biocomposites de la littérature, mais sa contrainte en cisaillement est au contraire parmi les plus élevées. Ces caractéristiques s'expliquent par les propriétés de la matrice PA11, qui possède un module d'Young modeste, mais une déformation particulièrement élevée limitant les concentrations de déformation. La haute valeur d'IFSS du PA11/lin, mesurée par déchaussement de microgouttes, est aussi un facteur important pour la bonne contrainte en cisaillement à l'échelle macroscopique. L'IFSS du PA11/lin, mesurée sur deux variétés de fibres, est d'environ 22,5 MPa, une valeur proche et même supérieure à celles de certains systèmes époxy/lin. Il s'avère que l'adhérence fibre-matrice du PA11/lin est essentiellement gouvernée par les interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogènes, plutôt que par les contraintes résiduelles induites par les conditions de mise en œuvre.

Concernant les différentes échelles de caractérisation (traction sur UD, cisaillement plan sur composite [± 45], déchaussement de microgoutte), le système PA11/lin à fibres longues est donc un système très performant.

La fin de vie de ces matériaux par recyclage (broyage et injection) a été abordée dans le **Chapitre 6**. Nous y avons étudié la recyclabilité à l'échelle du laboratoire de composites UD PA11/lin et des composites PPgMA/lin. La forte viscosité du PA11/lin conduit à une individualisation des faisceaux de fibres de lin dès la première injection. En parallèle de cette individualisation, se déroule une fragmentation progressive des fibres sur leur longueur, cette dernière se stabilisant en moyenne à 60 μm dès le troisième cycle. Cette valeur est très proche de l'écart moyen entre défauts des fibres unitaires extraites du tissu, et les distributions des deux paramètres sont identiques. La longueur entre défauts semble donc un critère de choix pour l'intégration de fibres de lin dans le renforcement de polymères thermoplastiques à fibres courtes.

Si les modules des PA11/lin recyclés sont inférieurs à ceux des PPgMA/lin, leurs contraintes à rupture sont supérieures. La déformation à rupture du biocomposite au premier cycle est même 80% supérieure à celle du PPgMA/lin. Mais elle est supérieure de 283% au septième cycle, pour une déformation à rupture de 14,7%. Pourtant, le recyclage du PA11 seul ne montre aucune évolution de ses propriétés mécaniques avec le nombre de cycles. La résistance au choc du biocomposite est également deux fois plus élevée que celle du PPgMA/lin. Le PA11/lin est donc un système stable durant les cycles, à l'exception de la déformation à rupture qui évolue de manière positive. Cette originalité, couplée à une bonne stabilité du module et de la contrainte, peut permettre d'envisager des applications nécessitant de bonnes performances après recyclage.

Le **septième chapitre** a permis d'évaluer les impacts environnementaux de production de deux biocomposites PA11/lin, vis-à-vis de deux composites usuels (époxy/verre et polyester/verre). Pour un critère de rigidité, les biocomposites ont des impacts moindres mais la tendance est inverse pour le critère de résistance. Il en ressort que la diminution des impacts environnementaux passe par l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau, via des préformes de lin plus performantes, lorsque les propriétés mécaniques sont les critères de comparaison.

Les étapes les plus impactantes de la production du PA11/lin sont la mise en œuvre (thermoccompression), et surtout la production de la matrice PA11. Ainsi, augmenter le taux de fibres permet de réduire les impacts environnementaux en substituant la matrice par des fibres, mais permet surtout d'obtenir des propriétés mécaniques plus compétitives avec celles des composites usuels. À iso rigidité, le biocomposite PA11/lin devient plus léger et moins impactant que les composites usuels à partir d'un taux volumique de fibres de 50%.

Perspectives

Le système PA11/lin, tel qu'il a été étudié dans ces travaux, est performant sous de multiples aspects, mais plusieurs axes d'amélioration subsistent. Développer de nouveaux grades de PA11 à plus faibles viscosités permettrait de réduire de quelques degrés Celsius, critiques pour l'intégrité des fibres, la température de mise en œuvre, et faciliter l'imprégnation des faisceaux de fibres. En parallèle, les renforts devront être optimisés, c'est-à-dire augmenter autant que possible la division des faisceaux de fibre lors des procédés d'extraction en amont. L'obtention de préformes de lin performantes est un verrou à un développement de plus large ampleur des biocomposites semi-structurels. Car avec des tissus adaptés, les propriétés des stratifiés

PA11/lin, en particulier les contraintes et déformation à rupture, pourront être améliorées. Sous réserve de procédés moins énergivores, de préformes plus performantes, les composites PA11/lin sont en mesure d'augmenter leurs performances spécifiques et de diminuer leurs impacts environnementaux, pour au final devenir des biomatériaux de choix dans le domaine des transports.

De plus, si à l'aboutissement du projet Fiabilin le PA11/lin parvient à une industrialisation, une gestion de la fin de vie de ces matériaux doit passer par le recyclage, solution la plus prometteuse du point de vue environnemental. Ainsi, la recyclabilité du PA11/lin doit être améliorée avec des paramètres de mise en œuvre moins agressifs pour les fibres. De plus, les longueurs des fibres dans le biocomposite recyclé sont directement corrélées avec les longueurs entre défauts des fibres originelles. Si des discussions demeurent sur les origines de ces défauts, il ne faut pas négliger leur présence dans le cas d'une fin de vie par recyclage. Un peignage et un teillage agressifs, s'ils contribuent à l'obtention de faisceaux de fibres dispersés pour des préformes performantes, n'en sont pas moins créateurs de défauts préjudiciables pour des composites à fibres courtes.

Enfin, des analyses de cycle de vie complémentaires, comprenant des scénarios de transport et de recyclage, permettraient d'élargir notre vision des avantages environnementaux que peut offrir le PA11/lin. De plus, une communication judicieuse des résultats pourrait favoriser l'appui de divers acteurs économiques et politiques, tout en sensibilisant le grand public.

D'autres travaux sont actuellement en cours à l'IRDL pour le programme Fiabilin, notamment l'étude des propriétés en compression de stratifiés UD PA11/lin, de la compréhension de l'influence d'un cycle thermique à l'échelle de la paroi végétale, ainsi que l'étude du placement automatisé de rubans de biocomposites renforcés par du lin en partenariat avec l'entreprise Coriolis. Si cette thèse s'achève, le programme Fiabilin se poursuit jusqu'en 2017. Dans l'année qui vient, de nouvelles avancées techniques et scientifiques sont attendues, propices au développement à grande échelle des biocomposites.

Résumé

Cette thèse de doctorat a été réalisée dans le cadre du projet Fiabilin, qui regroupe 15 partenaires industriels et académiques, et vise à structurer une filière industrielle de production de biocomposites polyamide-11/fibres de lin. Ces travaux ont pour objectif de déterminer des performances multi-échelles de ce composite 100% biosourcé, afin d'envisager son usage en substitution de composites pétrosourcés. Nous avons tout d'abord mis en évidence la sensibilité des fibres de lin aux cycles temps-température des procédés de mise en œuvre, tant du point de vue de leurs propriétés mécaniques que de leur structure biochimique. Ensuite, nous avons montré les capacités du système PA11/lin à produire des performances mécaniques en traction compétitives vis-à-vis d'autres composites pétrosourcés. La qualité de l'interface fibre/matrice du biocomposite a également été étudiée à différentes échelles, montrant une compatibilité supérieure à celles de systèmes lin/résines thermodurcissables. La fin de vie du composite PA11/lin a été envisagée à travers le recyclage par broyages et injections successives. Les propriétés mécaniques du biocomposite à fibres courtes ainsi obtenu sont semblables au composite PPgMA/lin, avec une déformation à rupture accrue et qui augmente significativement avec le nombre de recyclages. Une analyse des cycles de production de plusieurs composites révèle les plus faibles impacts environnementaux du PA11/lin lors d'un dimensionnement des pièces en rigidité équivalentes.

Abstract

This thesis has been carried out as part of the project Fiabilin, which includes 15 different academic and industrial partners, with an aim to develop industrial production of polyamide-11/flax biocomposite. The purpose of this work is to determine multi-scale performances of 100% biosourced composite, in order to substitute composite materials containing glass fibers and/or matrix derived from petroleum. First, we highlighted the flax fiber sensibility toward processing cycles (time and temperature), from mechanical and biochemical structure aspects. Then, we revealed the capacity of PA11/flax association to produce competitive mechanical properties compared to others usual composites. Fiber/matrix interface of the biocomposite was studied at micro and macro scales, showing a higher compatibility than some flax/thermoset resin systems. The end-of-life of the biocomposite was considered by recycling with successive grinding and injections. Then stiffness and strength at break of short fiber biocomposites thus obtained are similar to PPgMA/flax composites, whereas a strong increase of the strain at break according to the number of injection cycles was observed. A life cycle analysis of some composites production steps shows lower environmental impacts of PA11/flax when sizing was made through equivalent material stiffness.