



HAL
open science

Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice polypropylène et renforcés par des fibres végétales : de la fibre à la pièce automobile

Morgane Tanguy

► To cite this version:

Morgane Tanguy. Contribution à l'étude de matériaux composites à matrice polypropylène et renforcés par des fibres végétales : de la fibre à la pièce automobile. Matériaux. Université de Bretagne Sud, 2016. Français. NNT : 2016LORIS425 . tel-03510269

HAL Id: tel-03510269

<https://theses.hal.science/tel-03510269>

Submitted on 4 Jan 2022

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.



THESE / UNIVERSITE DE BRETAGNE-SUD
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE-SUD

Mention : Sciences pour l'ingénieur
Ecole doctorale SICMA

Présentée par

Morgane Tanguy

Préparée à l'unité FRE CNRS 3744
Université de Bretagne Sud
Institut de Recherche Dupuy de Lôme

Contribution à l'étude de
matériaux composites à
matrice polypropylène et
renforcés par des fibres
végétales - de la fibre à la
pièce automobile extrudée.

Thèse soutenue le 07 décembre 2016
devant le jury composé de :

Nadia Bahlouli

Professeur, Université de Strasbourg / *Rapporteur*

Françoise Berzin

Maitre de conférence, HDR, INRA de Reims / *Rapporteur*

Pierre Ouagne

Professeur, LGP - ENI Tarbes / *Examineur*

Vincent Keryvin

Professeur, Université de Bretagne-Sud / *Examineur*

Jean-Marc Veillé

Directeur R&D, Cooper Standard France / *Invité*

Thierry Gaudry

Responsable thermoplastique Europe, Cooper Standard France / *Invité*

Christophe Baley

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

Alain Bourmaud

Ingénieur de recherche, Université de Bretagne-Sud / *Encadrant*

On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres ; mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.

La Science et l'hypothèse, Henri Poincaré.

Remerciements

Les travaux de recherche présentés ont été réalisés dans le cadre d'une thèse CIFRE entre l'Institut de recherche Dupuy de Lôme (IRDL) à Lorient et la société Cooper Standard France à Vitré.

Je remercie sincèrement Christophe Baley, directeur de thèse, pour sa confiance et de m'avoir transmis un peu de sa passion. Je tiens également à remercier Alain Bourmaud, qui par sa disponibilité et son aide a contribué à l'aboutissement de ces travaux. Je vous remercie tout les deux pour votre présence, votre enthousiasme et votre bonne humeur.

Je remercie Jean-Marc Veillé de m'avoir accueilli chez Cooper Standard et d'avoir soutenu les travaux. Mes remerciements à Thierry Gaudry pour le suivi de mes travaux et pour son aide. J'associe naturellement les membres du laboratoire de Vitré à ces remerciements et plus particulièrement Bruno Loez, Eric Josso pour leurs renseignements ou aide d'urgence sur la ligne d'extrusion !

J'adresse toute ma reconnaissance à Mesdames Nadia Bahlouli et Françoise Berzin d'avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteuses. Je tiens également à remercier les examinateurs Messieurs Pierre Ouagne et Vincent Keryvin.

Ces trois années de thèse auront été ponctuées de rencontres à l'IRDL, je remercie tous les doctorants, post-doctorants, stagiaires, techniciens ou ingénieurs pour la bonne ambiance de travail qui y règne. Pour leurs aides techniques je remercie Antoine Kervoelen, Françoise Péresse, Anthony Magueresse, Hervé Bellegou et Isabelle Pillin. Merci à mes co-bureaux Marianne, David, Antoine, Apparna et Clara. Mention spéciale à l'équipe féminine de longe-côte, Clara, Marine, Morgan et Camille, pour ces séances mi-sportive et mi-détente ! Merci également aux « anciens », Laetitia, Anaële, Nicolas, Marie-Aline, et aux « nouveaux », Clément, Justin ; Camille, Samuel, Antoine (Smartinel), Pierre, Mickaël. Enfin je remercie tous ceux qui m'ont apporté conseils, aides ou qui ont tout simplement participé à la bonne ambiance du laboratoire (Antoine Le Duigou, Yves-Marie Corre, Kevin Henry, Benjamin Saulnier, Mickaël Castro).

Je remercie mes amis de Paimpol, de Lorient ou d'ailleurs et ma coloc' pour être toujours présents quand il s'agit de passer une bonne soirée mais aussi dans les moments plus délicats. Enfin je remercie mes parents et mes sœurs pour leur soutien, leurs encouragements et leur curiosité. A Anaëlle qui m'a suivi de la poussette au laboratoire comme frangine et collègue de labo.

Enfin merci à Adrien pour m'avoir soutenue et remonté le moral lors des moments de doute. Je te remercie pour tes encouragements et ta compréhension.

Contributions scientifiques

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

Publications en revues internationales :

- Morgane Tanguy, Alain Bourmaud, Christophe Baley, "Plant cell walls to reinforce composite materials: Relationship between nanoindentation and tensile modulus" *Materials Letters*, 167, 2016, 161-167
- Soumis en juillet 2016 à *Polymer Testing*, Morgane Tanguy, Alain Bourmaud, Johnny Beaugrand, Thierry Gaudry, Christophe Baley "Polypropylene reinforcement with flax or jute fiber ; influence of microstructure and constituents properties on the performance of composite."

Conférence internationale avec comité de lecture :

- Nature of plant fibers influence on the final properties of composites, 2nd International Conference on Natural Fibers (ICNF), Ponta Delgada-Açores-Portugal, 27-29 avril 2015, présentation orale.

Conférences nationales avec comité de lecture :

- Optimisation de formulations de polypropylène renforcées par des fibres végétales et transformées par extrusion, colloque MECAMAT, Aussois, 20-24 janvier 2014, affiche.
- Influence de la nature des fibres végétales sur les propriétés des composites injectés à matrice PP, 19^{èmes} Journées Nationales sur les Composite, Lyon, 29 juin - 01 juillet 2015, affiche.

Conférences nationales sans comité de lecture :

- Comparaison des fibres végétales pour le renforcement de polymère, journée MECAMAT-AMAC groupe de travail biocomposites, Lorient, 25 septembre 2015, présentation orale.

Introduction 15

Chapitre I : De la fibre à la pièce automobile. Eléments bibliographiques.... 23

1. Caractéristiques des fibres végétales.....	25
1.1. Présentation des fibres	25
1.2. Structure et morphologie d'une fibre végétale.....	27
1.3. Composition d'une fibre végétale.....	30
1.4. Propriétés mécaniques des fibres végétales	32
1.4.1. Comportement des fibres élémentaires en traction.....	32
1.4.2. Caractérisation des parois végétales par nanoindentation	35
1.5. Paramètres influençant les propriétés mécaniques des fibres.....	37
1.5.1. Influence de la composition biochimique.....	37
1.5.2. Influence de l'angle microfibrillaire.....	39
1.5.3. Influence du diamètre des fibres	40
1.5.4. Influence de la teneur en eau.....	42
1.5.5. Influence de la température sur les propriétés mécaniques des fibres végétales	43
1.6. Dilatation thermique des fibres.....	45
1.7. Odeurs émises par les fibres	46
2. Transformation de thermoplastiques renforcés par des fibres végétales	48
2.1. Compoundage d'un mélange d'une matrice thermoplastique et de fibres végétales.....	48
2.1.1. Techniques de compoundage.....	48
2.1.5. Difficultés liées à l'ajout des fibres	53
2.1.6. Influence du compoundage sur les fibres	53
2.2. Injection de biocomposite	57
2.2.1. Principe de la technique	57
2.2.2. Impact du cycle d'injection sur les fibres	59
2.3. Extrusion de biocomposite	60
3. Composites renforcés par des fibres végétales	63
3.1. Définition d'un composite	63
3.2. Choix de la matrice.....	64
3.2.1. Matrices compatibles.....	64
3.2.2. Matrice polypropylène	65
3.3. Interface fibre végétale/matrice.....	67
3.3.1. Mouillage	67
3.3.2. L'adhérence	68
3.3.3. Compatibilisation de l'interface fibre matrice avec du PPgMA.....	70
3.4. Composites renforcés par des fibres végétales.....	72
3.4.1. Influence des constituants.....	72
3.4.2. Influence des modes de transformation.....	76

Chapitre II : Méthodes expérimentales	81
1. Caractérisation des fibres.....	83
1.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	83
1.2. Mesure des propriétés mécaniques des fibres unitaires par traction.....	83
1.3. Mesure du comportement mécanique des parois végétales par nanoindentation.....	85
1.3.1. Préparation des échantillons.....	85
1.3.2. Mesure des modules par nanoindentation sur fibres végétales.....	85
1.3.3. Mesure du caractère visco élastique des fibres.....	87
1.4. Observation par microscopie optique.....	88
1.5. Densité.....	88
2. Méthodes de mise en œuvre des composites	89
2.1. Étape de compoundage.....	89
2.1.1. Préparation des constituants.....	89
2.1.2. Échelle laboratoire.....	89
2.1.3. Échelle industrielle.....	89
2.2. Évaluation du comportement rhéologique.....	89
2.3. Injection des biocomposites.....	91
2.4. Réalisation de biocomposite par extrusion.....	923
2.5. Réalisation de biocomposite à renfort uni-directionnel.....	93
3. Analyse de la microstructure.....	94
3.1. Microscopie électronique à balayage.....	94
3.2. Outils d'analyse d'image.....	94
3.2.1. Orientation des fibres.....	94
3.2.2. Facteur d'homogénéité.....	95
3.3. Évaluation de la fraction volumique de fibres.....	966
3.4. Mesure du rapport d'aspect des fibres après transformation.....	97
3.4.1. Première technique (comptage manuel).....	97
3.4.2. Deuxième technique (Morfiscan).....	97
4. Caractérisation des propriétés mécaniques des composites.....	98
4.1. Validation des essais de traction.....	98
4.2. Détermination des propriétés en traction.....	100
4.2.1. UD.....	100
4.2.2. Composites injectés.....	100
4.3. Détermination des propriétés en flexion.....	100
4.4. Détermination des propriétés aux chocs.....	100
4.5. Détermination des propriétés en découpe.....	101
5. Évaluation des propriétés thermiques des composites.....	102
5.1. Stabilité dimensionnelle après vieillissement.....	102
5.2. Coefficient de dilatation thermique.....	103
5.2.1. Stabilisation.....	103
5.2.2. Dilatation.....	103

Chapitre III : Analyses des différentes fibres végétales utilisables comme renforts.	107
1. Introduction	109
2. Description des fibres	110
2.1. Le lin	110
2.2. Le chanvre	111
2.3. Le sisal	111
2.4. Le coco	112
2.5. Jute.....	113
2.6. Bois.....	113
2.7. Le bambou	117
3. Propriétés des fibres végétales sélectionnées.....	118
3.1. Propriétés mécaniques	118
3.1.1. <i>Essais de traction sur fibres élémentaires et faisceaux</i>	118
3.1.2. <i>Essai de nanoindentation</i>	122
3.1.3. <i>Estimation des propriétés mécaniques en traction des fibres de bois</i>	126
3.2. Propriétés thermiques des fibres végétales	128
4. Bilan du chapitre	130

Chapitre IV : Choix du renfort et de la technique de compoundage pour l'élaboration de composites extrudés. 133

1. Introduction	135
2. Matériaux et Méthodes	137
2.1. Matériaux.....	137
2.2. Méthodes de compoundage	138
3. Influence de la nature de fibre	139
3.1. Paramètres de compoundage	139
3.2. Morphologie des fibres	141
3.3. Caractéristiques microstructurelles	143
3.3.1. <i>Observations au microscope électronique</i>	143
3.3.2. <i>Les porosités en extrusion</i>	145
3.3.3. <i>Homogénéité des composites</i>	146
3.3.4. <i>Orientation des fibres</i>	147
3.4. Propriétés mécaniques en traction	149
3.5. Propriétés mécaniques en flexion.....	152
3.6. Tenue aux chocs	153
3.7. Propriétés en découpe	154
3.8. Propriétés thermiques	155
3.8.1. <i>Stabilité dimensionnelle après vieillissement</i>	155
3.8.1. <i>Coefficient de dilatation thermique longitudinal</i>	156
3.9. Bilan.....	156
4. Influence du type de compoundage	157
4.1. Paramètres de compoundage	157
4.2. Morphologie des fibres	158
4.4. Caractéristiques microstructurelles	160
4.5. Propriétés mécaniques en traction	161
4.6. Coefficient de dilatation thermique longitudinal.....	162
4.7. Bilan.....	162
5. Bilan du chapitre	163

Chapitre V : Focus sur les matériaux composites extrudés et renforcés par des fibres de bois.	165
1. Introduction	167
2. Cahier des charges matériau	168
3. De la difficulté de réaliser des matériaux composites acceptable : cas des porosités.....	170
3.1. Analyses des porosités	171
3.2. Impact des porosités sur les propriétés mécaniques des composites PP-bois.....	174
3.3. Influence des porosités sur la stabilité dimensionnelle des composites PP-bois	176
3.4. Une voie d'optimisation : usage d'une extrudeuse dégazeuse	177
4. Apport d'un élastomère pour l'amélioration de la fragilité à la découpe	179
4.1. Comportement en découpe.....	179
4.2. Influence de l'élastomère sur les propriétés thermiques.....	183
4.3. Bilan sur l'apport de l'élastomère.....	183
5. Optimisation du taux de fibres.....	185
5.1. Allègement de matière	186
5.2. Renforcement mécanique	187
5.3. Propriétés thermiques	188
6. Perspectives	190
7. Bilan du chapitre	191

Chapitre VI : Compréhension du renforcement par des fibres végétales avec des composites modèles (unidirectionnels).	195
1. Introduction	197
2. Matériaux de l'étude	203
3. Résultats	204
3.1. Microstructures des composites	204
3.2. Traction longitudinale	207
3.2.1. <i>Comportement en traction longitudinale</i>	207
3.2.2. <i>Propriétés mécaniques en traction longitudinale</i>	209
3.3. Traction transverse	214
3.3.1. <i>Comportement en traction transverse</i>	214
3.3.2. <i>Propriétés mécaniques en traction transverse</i>	215
4. Bilan du chapitre	216

Chapitre VII : Paramètres prépondérants sur les propriétés des composites injectés : propriétés des constituants ou microstructure ?	219
1. Introduction	221
2. Matériaux de l'étude	224
2.1. Sélection des fibres	224
2.2. Matrices et agents de couplage	224
2.3. Biocomposites réalisés	225
3. Influence de la nature du renfort	226
3.1. Propriétés mécaniques en traction de composites injectées	226
3.2. Morphologies des fibres après process	229
3.3. Microstructure	231
3.4. Comportement rhéologique	235
3.5. Bilan	237
4. Influence du taux de renfort	238
5. Bilan du chapitre	242
Conclusions	245
Bibliographie	251

INTRODUCTION

Les travaux de thèse présentés s'inscrivent dans un contexte industriel, celui de l'automobile. C'est un secteur fortement concurrentiel où l'innovation permet le développement et le maintien de l'emploi. Cooper Standard est un équipementier automobile de rang 1 et l'un des leaders mondiaux sur ses 4 secteurs d'activités :

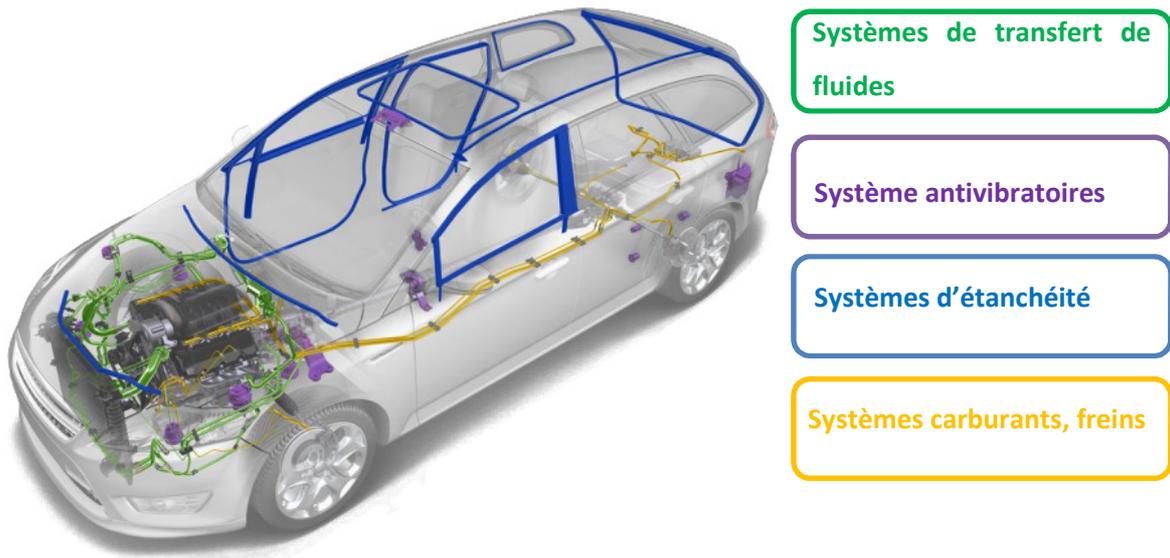


Figure 0-1 Différents équipements automobiles produits par Cooper Standard

Depuis sa création en 1960 aux USA, le groupe Cooper Standard s'est développé sur les 5 continents, grâce à de nombreuses fusion-acquisitions. Actuellement, le groupe comporte 97 sites différents répartis dans 20 pays différents pour un total d'environ 27 000 personnes employées. Le chiffre d'affaire de l'année 2014 est de 3,24 milliards de dollars dont 35% produit par l'Europe. L'entité Cooper Standard France a un chiffre d'affaires de 250 millions d'euros et emploie 2200 personnes sur les sites de Rennes, Vitry et Lillebonne.

Les travaux réalisés durant cette thèse se sont déroulés au sein de la division « système d'étanchéité », qui génère 50 % du chiffre d'affaire du groupe. Ils ont été réalisés en collaboration avec l'Institut de Recherche de Dupuy de Lôme (IRDL), rattaché à l'Université Bretagne Sud (UBS) qui a pour objectif de fédérer les compétences et de mutualiser les moyens dans le domaine des sciences de l'ingénieur, en particulier sur l'ensemble du cycle de vie des matériaux. Ce travail de thèse a été en partie soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche et de la technologie dans le cadre d'une bourse CIFRE. Ce dispositif a pour objectif de favoriser le développement de la

recherche entre des partenaires publiques et privées et de placer les doctorants dans des conditions d'emploi.

Il y a deux grandes familles de systèmes d'étanchéité dans un véhicule, les joints statiques et les joints dynamiques. Ces derniers garantissent l'étanchéité entre la carrosserie et un élément mobile comme une portière ou un coffre. Ils sont réalisés en caoutchouc. Les joints statiques réalisés soit en caoutchouc, soit en TP assurent l'étanchéité du vitrage et permettent le coulissement de la vitre. Ils sont divisés en deux familles, les lécheurs et les coulisses (Figure 0.2).

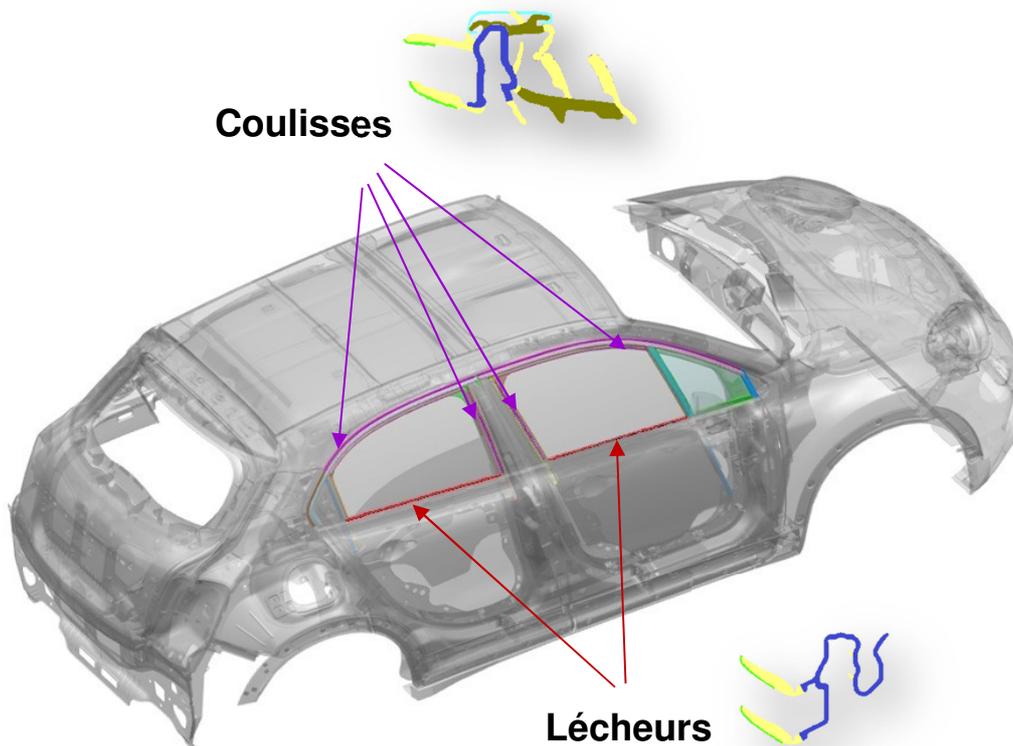


Figure 0-2 Différents systèmes d'étanchéité vitre/carrosserie Fiat 500

La Figure 0.3 présente la section d'une coulisse. Ces pièces sont réalisées par la coextrusion de plusieurs matières afin de réaliser les trois parties. La structure (Figure 0.3) est réalisée en polypropylène renforcé par des particules de talc. Son rôle principal est d'assurer la fixation du joint sur la porte. Les lèvres (Figure 0.3), partie fonctionnelle, sont quant à elles réalisées en thermoplastique élastomère (TPE) et leur rôle est d'assurer l'étanchéité de l'habitacle et de faire coulisser la vitre. Le thermoplastique glissant (Figure 0.3) permet de faciliter le déplacement de la vitre. Ces pièces ont pour fonction d'assurer une étanchéité à l'eau, au bruit et à l'air. Elles doivent pouvoir être montées sur la carrosserie et doivent rester en place. Une bonne stabilité

dimensionnelle est aussi nécessaire afin de conserver leur longueur initiale et ainsi de pérenniser l'étanchéité dans le temps. Par ailleurs elles ne doivent pas libérer d'odeur dans l'habitacle.

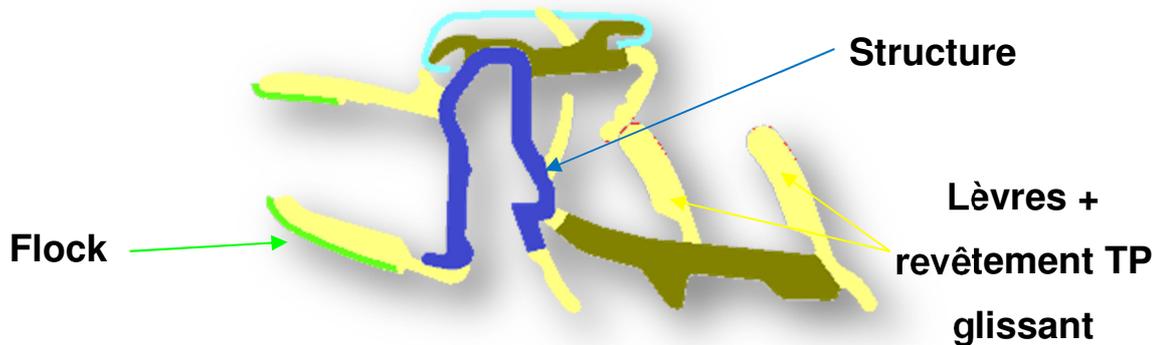


Figure 0-3 Section coulisse

Dans les années 1990, les systèmes d'étanchéité étaient initialement produits en caoutchouc vulcanisé avec une armature aluminium. Il a fallu une dizaine d'année de recherche pour pouvoir les substituer par des thermoplastiques (figure 0-4). Ces développements sont à l'origine du maintien de lignes de production sur le bassin de Vitry (35). Le caoutchouc reste néanmoins incontournable dans les applications pneumatiques et antivibratoires. Les thermoplastiques étant recyclables, leur utilisation a permis de réutiliser les rebuts de production. De plus, la suppression de l'armature en aluminium a permis d'alléger la pièce. Mais a en parallèle abaissé la stabilité dimensionnelle des pièces car l'aluminium a un coefficient de dilatation thermique bien plus faible que celui d'un grade polypropylène chargé talc. Afin de remédier à ce défaut et d'obtenir de nouvelles parts de marché, Cooper Standard Automotive souhaite donc développer au travers de cette thèse des composites PP qui possèdent des propriétés thermiques et dimensionnelles améliorées par rapport aux PP talc. Les PP fibres de verres ne peuvent pas être utilisés car leur caractère abrasif endommage les outillages.

Les fibres naturelles dont le coefficient de dilatation thermique longitudinal (CLTE) est plus faible que le talc seront étudiées. Par ailleurs les fibres contribueront également à alléger les pièces et donc diminuer les émissions de CO₂ associé.

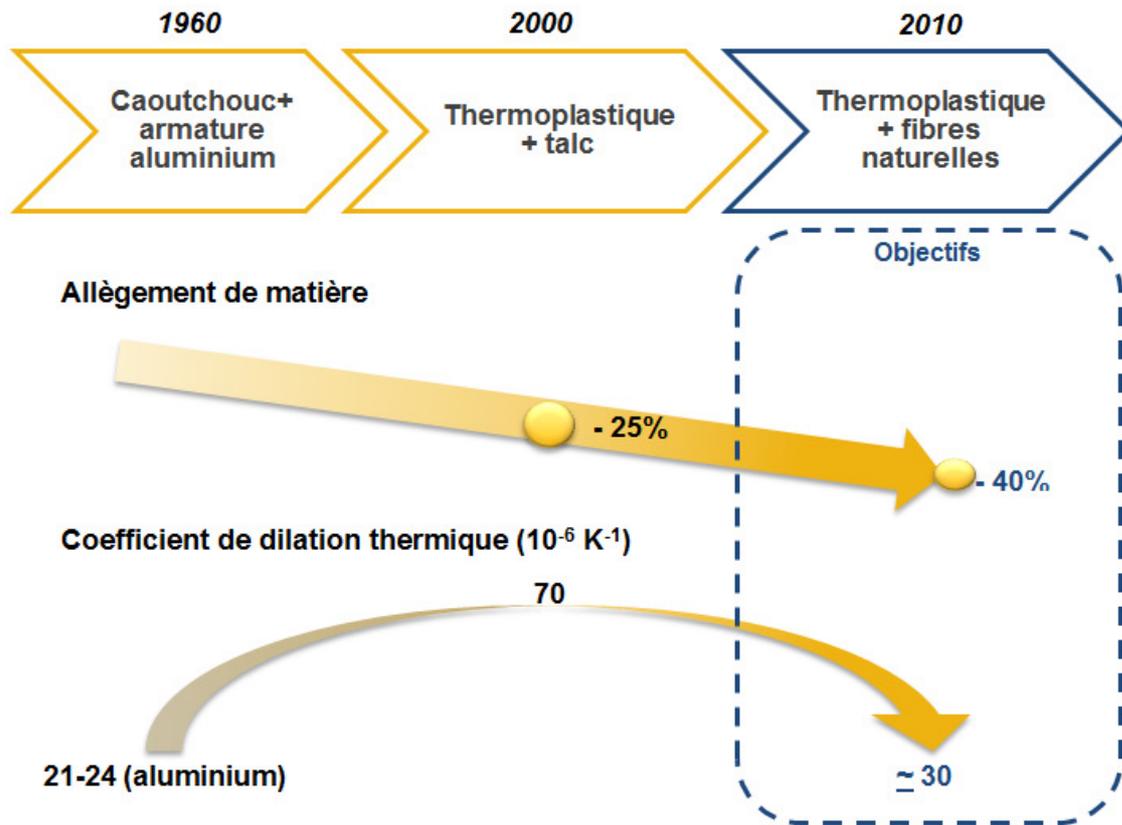


Figure 0-4 Historique du développement des pinces avec l'évolution de la densité des matières et de leur CLTE.

Les composites extrudés renforcés par des fibres végétales ont déjà été étudiés et développés par Cooper Standard. Ces recherches, menées depuis 2008 en collaboration avec l'IRDL (anciennement LIMATB) ont permis l'industrialisation depuis 2012, de profilés de lécheurs intérieurs, intégrant des fibres de chanvre (figure 0-5). Ces travaux initiés par un programme collaboratif FUI (CELASTOFIB), ont été depuis poursuivis par deux autres programmes collaboratifs financés par l'ADEME (FLEXOFIB et AUTOFLAX) ainsi que par une thèse CIFRE, soutenue par Guillaume Coroller en 2013.



Figure 0-5 Profilé de lécheur intérieur PP/chanvre

Le renforcement de matrices thermoplastique par des fibres végétales présente un certain nombre d'objectifs présentés ci-dessous :

- Le remplacement du PP / talc pour la réalisation de la partie structurelle en utilisant les lignes d'extrusion existantes
- Le respect du cahier des charges
- L'allègement de matière
- L'amélioration de la stabilité dimensionnelle
- L'amélioration du comportement en découpe

L'introduction des fibres végétales dans des pièces d'habitacle automobile n'est pas sans difficultés. De nombreux freins à leur utilisation massive existent toujours malgré un important travail de la communauté scientifique. Dans le cas de thermoplastiques renforcés par des fibres végétales pour des applications dans l'habitacle de l'automobile, ces freins sont essentiellement : la faible tenue en température, la sensibilité à l'eau, l'émission d'odeurs, la disponibilité des ressources et la variabilité des propriétés et le cout important des fibres. Dans le cas de l'extrusion de profilés, technologie peu développée dans la littérature, la processabilité sur des outillages conventionnels peu aussi constituer un verrou technologique. Les travaux de cette thèse portent sur le développement de nouveaux compounds à base de matrice PP renforcés par des fibres végétales pour réaliser la partie structurelle des pièces d'étanchéité. Il s'agit de contribuer à la compréhension des paramètres clés pour développer l'industrialisation de ces matériaux composites.

Le **premier chapitre** présente une étude bibliographique portant sur les éléments significatifs pour la compréhension de ces travaux de thèse. Il présente les caractéristiques des fibres végétales en termes de propriétés mécaniques, morphologiques et de leurs compositions biochimiques. Les techniques de transformation des thermoplastiques renforcés par des fibres végétales seront également exposées en insistant sur les problématiques et spécificités de ces matériaux lors de leur compoundage ou extrusion. Les propriétés mécaniques et physiques ainsi que la microstructure des composites renforcés par des fibres végétales seront décrites dans un dernier temps.

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 caractérisations mécaniques et physico-chimiques des fibres. Ensuite, les différentes méthodes de mise en œuvre des matériaux composites sont présentées ainsi que les différents techniques de caractérisations mécaniques des composites et les mesures rhéologiques réalisés. Les différentes techniques d'observation microscopique telles que la microscopie optique ou électronique à balayage sont définies, ainsi que

les traitements d'images effectués. Enfin, le protocole de caractérisation de la stabilité dimensionnelle des bandes extrudées est précisé.

Le **troisième chapitre** porte sur la caractérisation des parois végétales. En effet pour analyser le comportement des composites renforcés par des fibres végétales il s'avère nécessaire de connaître celui de chacun des constituants. C'est pourquoi dans ce chapitre, la morphologie de différentes fibres végétales est analysée ainsi que leurs propriétés mécaniques en traction et en nano-indentation. Enfin, la dégradation thermique des fibres a été mesurée par analyse thermogravimétrique. Les parois végétales étudiées lors de ce chapitre sont les fibres de lin, chanvre, sisal, jute, bambou, coco et bois.

Le **quatrième chapitre** présente l'influence de divers paramètres tels que la nature du renfort, du mode de compoundage ou des procédés de transformation. Dans un premier temps trois types de fibres (lin, bois et cellulose) sont testées pour renforcer des composites injectés ou extrudés. La deuxième partie compare deux procédés de compoundage afin de déterminer leurs influences sur l'homogénéisation de la matière. La microstructure, la morphologie des fibres et les propriétés mécaniques des composites sont évaluées.

Le **cinquième chapitre** se concentre sur le contexte industriel de cette thèse et présente les problématiques rencontrées lors de l'extrusion de composites renforcés par des fibres végétales telles que la présence de porosités et la fragilité lors d'une découpe par guillotine. Les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle des composites renforcés par des fibres de bois sont comparés à celles du polypropylène/talc qui est le matériau de référence utilisé par l'entreprise.

Le **sixième chapitre** présente les caractérisations en traction de composites modèles, unidirectionnels renforcés par des fibres techniques continues de lin et de jute. Ces composites, mis en œuvre par thermocompression, ont été testés en traction à la fois dans le sens longitudinal (sens des fibres) et transverse. Le comportement en traction et les propriétés mécaniques ont été étudiés ainsi que la microstructure des composites. Une corrélation entre les propriétés des fibres en traction et celles des composites dans le sens longitudinal a été menée grâce à la loi des mélanges.

Enfin les travaux du septième et **dernier chapitre** consistent à caractériser les propriétés mécaniques d'un composite à matrice polypropylène renforcé par des fibres végétales courtes et transformé par injection. Le comportement en traction de ces matériaux est analysé ainsi que la morphologie des fibres après process. Une analyse fine de leur microstructure sera ensuite conduite afin de comprendre quels sont les paramètres les plus influents sur les performances mécaniques des biomatériaux injectés.

Chapitre I De la fibre à la pièce automobile-Éléments bibliographiques

Ce premier chapitre présente un état de l'art des connaissances sur les éléments importants à la compréhension de ces travaux de thèse. Il présente les caractéristiques des fibres végétales comme leurs propriétés mécaniques, leurs spécificités en termes de structure de leurs compositions. Les techniques de transformation de thermoplastiques renforcés par des fibres végétales seront également exposées en insistant sur les problématiques liées au compoundage et à l'extrusion. Les propriétés et la microstructure des composites renforcés par des fibres naturelles sont décrites dans un dernier temps.

1. Caractéristiques des fibres végétales

1.1. Présentation des fibres

Les fibres utilisables pour le renforcement des polymères peuvent être synthétiques ou naturelles. Sous le terme « fibres naturelles » se trouvent des fibres organiques, d'origine végétale et animale, et des fibres minérales. La figure 1-1 présente une classification [5].

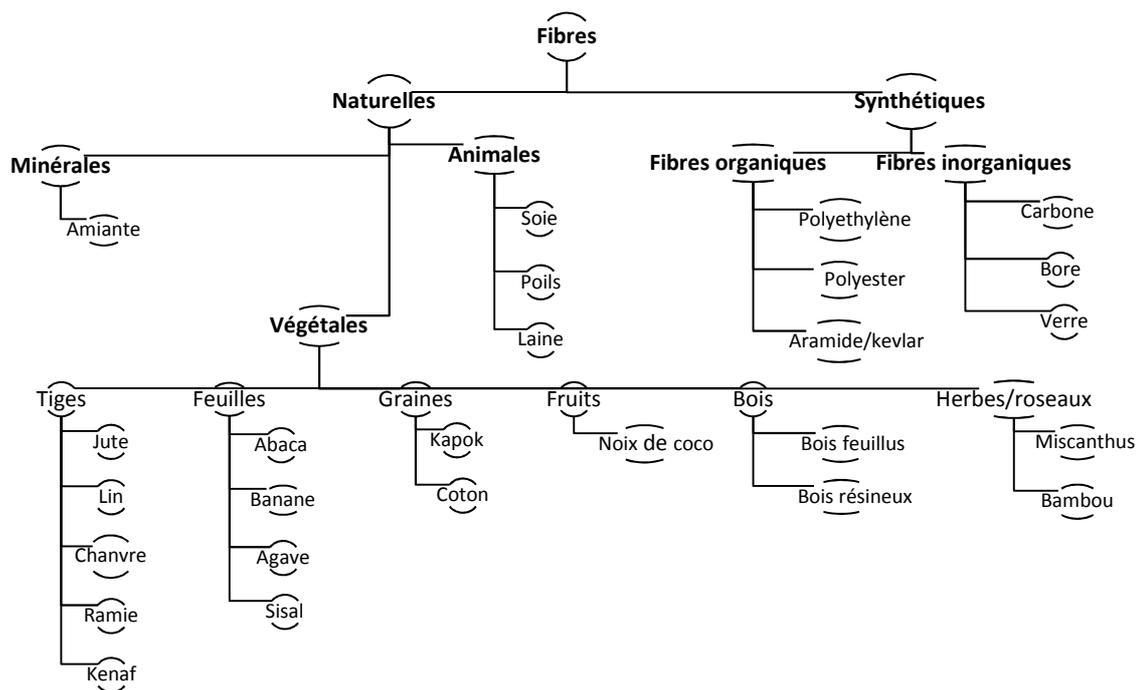


Figure 1-1 Classification des fibres selon leurs origines inspiré de Jawaïd [5]

Malgré une grande diversité, toutes les fibres naturelles ne sont pas exploitables. La principale fibre minérale est l'amiante. Malgré de bonnes propriétés thermiques et électriques elle n'est plus utilisée en raison de sa très forte toxicité humaine.

Les fibres animales sont multiples, elles peuvent être issues des poils d'animaux (cachemire, laine, angora) ou des sécrétions (soies de vers ou d'araignées). Certaines possèdent des propriétés mécaniques très intéressantes comme les soies d'araignée. Cependant il n'est pas envisageable de les utiliser à l'échelle industrielle par manque de disponibilité. Les fibres végétales sont l'objet de ce chapitre.

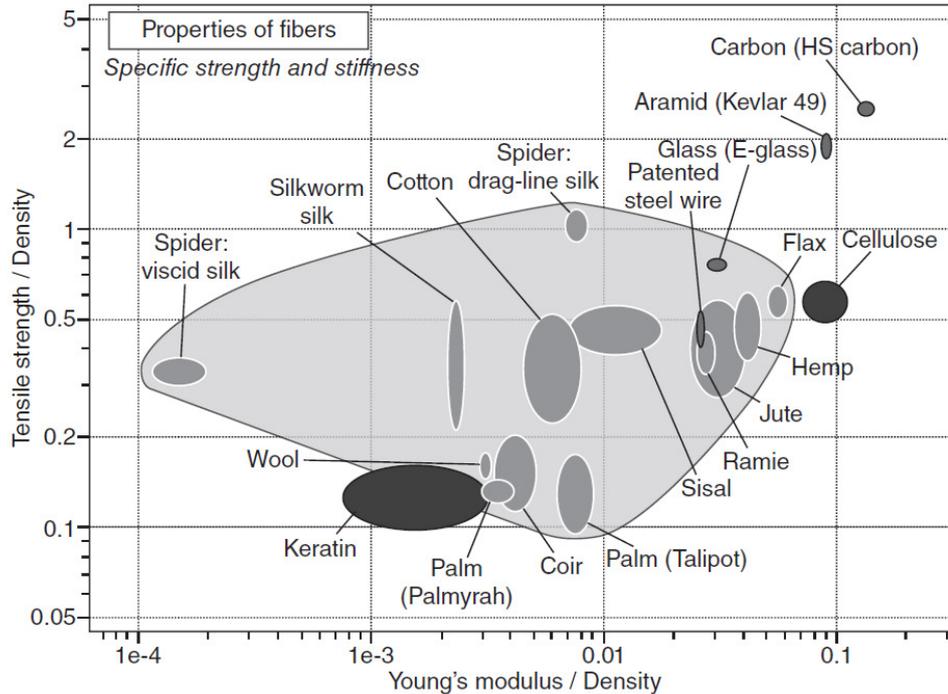


Figure 1-2 Module d'Young et contrainte spécifique de fibres naturelles comparés aux fibres synthétiques [6]

Les fibres végétales sont utilisées depuis des millénaires et partout sur la planète. Il existe différentes ressources végétales disponibles pouvant être utilisées comme renforts. Ces fibres peuvent être issues des feuilles (sisal), de l'enveloppe du fruit (coco), des graines (coton, kapok) ou encore des tiges (lin, chanvre ou jute) ou de bois de troncs. Cette diversité de ressources rend les fibres végétales intéressantes pour l'industrie automobile qui impose une sécurisation de ses approvisionnements en matières premières. De plus l'utilisation des fibres végétales dans ce secteur est intéressant grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques spécifiques qui peuvent rivaliser avec celles des fibres de verre comme le montre la figure 1- 2 [6].

Le choix d'une fibre de renfort se fait en fonction de ses propriétés mécaniques et de sa disponibilité mais pas seulement. Par ailleurs la logique de valorisation d'un l'ensemble des coproduits (pailles, fibres, bois, feuilles, graines) permet à l'agriculteur de s'assurer des revenus pérennes et réguliers.

Dans une démarche environnementale et de modération des énergies consommées, les coûts de transport doivent être impérativement pris en compte. Pour cette raison il est important de privilégier les productions locales [7].

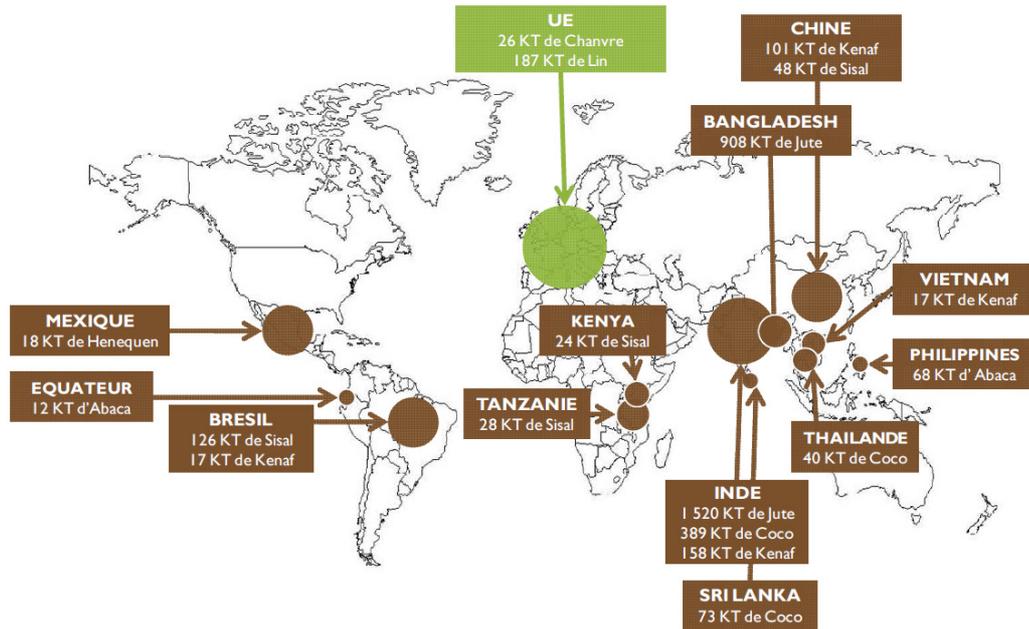


Figure 1-3 Répartition de la production mondiale de fibres végétales hors bois et coton [7]

1.2. Structure et morphologie d'une fibre végétale

En anatomie du végétal une fibre est une cellule individuelle plus ou moins longue selon les espèces. Généralement le terme fibre végétale désigne indifféremment une fibre unitaire ou un faisceau. Dans cette étude les fibres isolées seront appelées unitaires ou élémentaires et les faisceaux seront appelés fibres techniques ou faisceaux. Dans certains cas l'extraction de ces fibres élémentaires est impossible ou très complexe en raison d'une longueur trop faible ou de faisceaux très cohésifs.

Les fibres sont des cellules élémentaires divisées en deux parois : une paroi primaire à l'extérieur et une paroi secondaire. Ces couches sont organisées de manière concentrique autour d'un vide appelé lumen qui est plus ou moins important selon les fibres. La paroi primaire assure la tenue mécanique lors de la croissance de la fibre. La paroi secondaire assure la tenue mécanique de la fibre, elle est plus épaisse que la paroi primaire et est divisée en 3 couches (S1, S2 et S3). Dans la couche S2, qui compose majoritairement la section de la fibre, la cellulose est cristallisée sous forme de microfibrilles disposées en spirales dans une matrice amorphe constituée d'hémicelluloses, de pectines et éventuellement de lignine selon la nature des fibres. L'orientation des fibrilles de cellulose par rapport à l'axe de la fibre est appelé angle microfibrillaire (MFA).

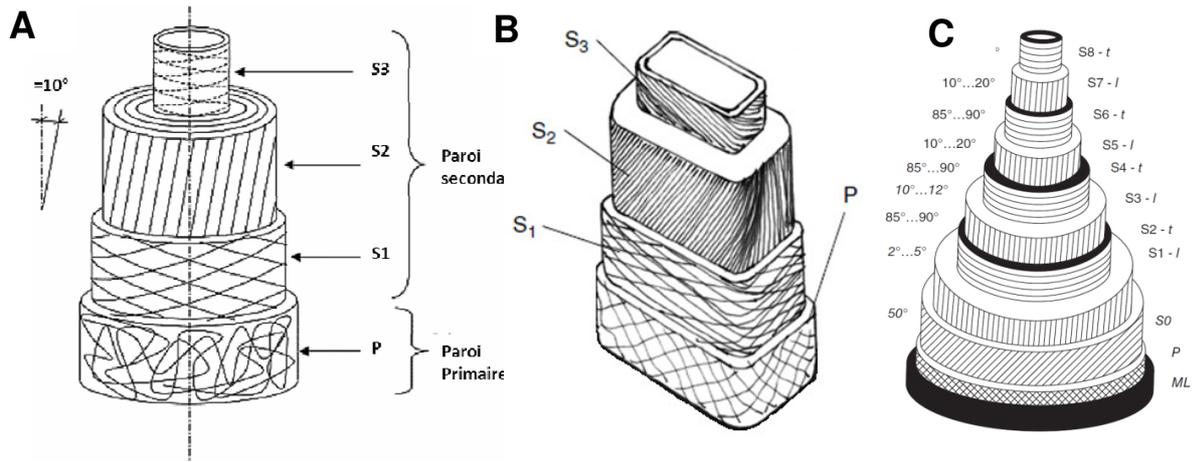


Figure 1-4 Structure d'une fibre de lin (A) d'après Baley [8] et d'une fibre de bois (B) d'après Hill [9] et d'une fibre de bambou (C) d'après Liese [10]

Selon les espèces les structures peuvent être différentes. Par exemple en figure 1-4 sont présentées la structure d'une fibre de lin [8], de bois [9] et de bambou [10]. On peut constater des différences de microstructure. Ces différences sont liées à la fonction de la fibre dans la plante. Ainsi les fibres issues des tiges, telles que le lin ou le chanvre, sont plus sollicitées par les mouvements des plantes et jouent un rôle de tissu de soutien [11] et présentent de meilleures propriétés mécaniques.

Par ailleurs les fibres et les faisceaux ont des longueurs et des diamètres différents comme présenté en tableau 1-1. Ces différences de propriétés morphologiques ont des conséquences sur les choix de caractérisation utilisés pour mesurer les propriétés mécaniques, en traction notamment. Chez le lin, cette longueur importante s'explique par une forte croissance intrusive des fibres entre les cellules déjà en place [12], [13]. La longueur des fibres dépend de la capacité des parois cellulaires à produire plusieurs noyaux ou non et par conséquent d'avoir une élongation modérée ou importante. Dans le cas de cellule comportant plusieurs noyaux comme le lin, il y a une importante élongation, et dans le cas de cellule mono noyau la cellule végétale s'allonge peu [14].

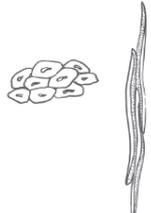
Forme	Espèces	Longueur	Diamètre	Rapport d'aspect
		(mm)	(μm)	L/D
Fibre 	Lin	9-70	5-38	1687
	Chanvre	5-55	3-51	960
	Jute	1-6	5-30	110
	Coco	0.3-1.2	12-24	35
	Bois	3.3	33	100
Faisceau 	Lin	100-1500	40-620	-
	Chanvre	650-4000	25-500	-
	Jute	150-3600	25-200	-
	Coco	36-330	50-460	-

Tableau 1-1 Longueurs et diamètres de différentes espèces végétales sous forme de fibre élémentaires ou de faisceau [2]

La figure 1-5 illustre bien les différences existant entre les sections de fibres.

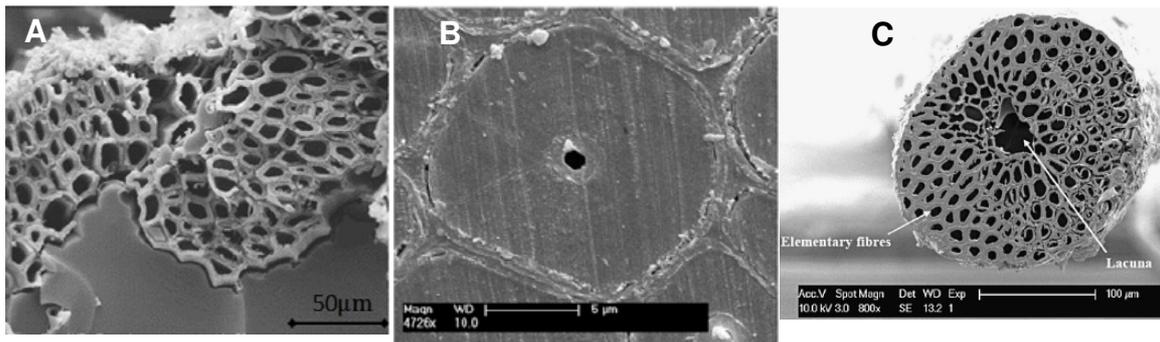


Figure 1-5 Sections transversales de fibre de A sisal [15], B bambou [16], C coco [17]

1.3. Composition d'une fibre végétale

La cellulose : C'est le constituant majoritaire chez les fibres végétales. Il s'agit du composé organique renouvelable le plus abondant sur terre qui compose environ la moitié de la biomasse. La cellulose est un homopolymère linéaire composé d'unités de β -D-glycopyranose. Ce polysaccharide forme des chaînes linéaires grâce à la présence de nombreuses liaisons hydrogènes entre les chaînes de cellulose. Cet assemblage permet de former des structures cristallines sous forme de microfibrilles. La cellulose contenue dans les parois végétales est fortement cristallisée (environ 75% [18]) mais il existe des zones amorphes où l'agencement des chaînes est plus irrégulier. Le degré de cristallinité varie selon les espèces. Cette forte cristallisation associée aux propriétés mécaniques élevées de la cellulose dont le module d'Young est d'environ 137 GPa [19], confère une très haute rigidité aux microfibrilles de cellulose des parois secondaires.

Les hémicelluloses : Les hémicelluloses sont des polysaccharides hétérogènes composés d'unités de glucose, xylose, mannose, etc.. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses possèdent des ramifications le long de leurs chaînes principales. Ces ramifications, différentes selon les unités qui les composent, ont donc des longueurs et des fréquences différentes d'où une grande diversité d'hémicelluloses. Ces ramifications empêchent également la formation de zones cristallines. Les hémicelluloses sont liées aux microfibrilles par des liaisons hydrogènes. Ainsi dans le cas du lin, elles servent de liant en jouant le rôle de transfert de charge entre les fibrilles de cellulose et la matrice pectique. Elles ont donc un rôle structural et contribuent à la résistance de la fibre[20], [21]. Les hémicelluloses jouent un rôle important dans le stockage de l'eau [22] et leurs propriétés mécaniques dépendent fortement de la teneur en eau de la fibre. Le module d'Young, pour les hémicellulose de bois, peut aller de 0.01 à 8 GPa selon les conditions environnementales [23].

Les pectines : Les pectines sont des polysaccharides hydrophyles qui assurent la cohésion des tissus végétaux [21],[24]. Ces polysaccharides sont surtout des homogalacturonanes, des rhamnogalacturonanes et des galactanes. Ces chaînes de pectines peuvent se lier entre elles par liaisons ioniques. Ceci va conduire à la formation d'un gel et contribuer au stockage de l'eau dans les parois. L'eau s'insère entre les chaînes de pectines et d'hémicelluloses. Elle va ainsi jouer le rôle de plastifiant au sein des parois végétales [25]. Le rouissage a pour but d'éliminer une partie des pectines de la lamelle mitoyenne pour faciliter l'extraction des fibres.

Les lignines : Ce sont des polymères hydrophobes qui ont une rigidité comprise entre 2 et 4 GPa[26], [27]. La lignine est l'un des composants majoritaires des fibres de bois, mais est peu présent chez les autres fibres. Dans le cas des fibres de lin elles se situent dans les lamelles mitoyennes [28]. Elles y jouent un rôle de cohésion et diminuent fortement la perméabilité des tissus et accentuent leur caractère hydrophobe [29].

L'eau : L'eau est présente dans les fibres végétales à des taux variables, elle représente. 6 à 10% de la masse d'une fibre de lin à une température de 23°C et une humidité de 48% [30]. L'eau absorbée est principalement localisée dans la matrice pectique et en surface des fibres selon le degré de rouissage.

Les compositions chimiques de plusieurs fibres végétales sont présentées en tableau 1-2.

Fibre	Cellulose (%)	Hemi-celluloses (%)	Lignine (%)	Pectines (%)	Références
Jute	61-75	12-14	11-15	0,2-4,4	[31-33]
Lin	64-85	10-21	1-5	1,8-2	[34-37]
Chanvre	55-75	16-22	2-5.7	0,8	[38-40]
Sisal	65.8	12	9.9	0,8	[41, 42]
Coco	32-43	0.15-0.25	40-45	3-4	[43]
Bambou	42-58	16-20	10-22	8-10	[44-48]
Bois résineux	37-41	20-30	21-37	-	[49]

Tableau 1-2 Composition chimique des fibres végétales

Comme le propose Mikshina et al.[50], il est possible de séparer les parois secondaires des fibres issues des plantes en deux grandes familles. La première regroupe les parois de type xylane, riches en xylane et fortement lignifiées. Elles se caractérisent par des couches présentant des MFA très différents et une épaisseur de paroi secondaire généralement comprise entre 1 et 4 microns. Parmi ces fibres nous pouvons citer le bois, le kénaf, le coir ou encore le jute. La seconde famille est formée par les fibres ayant des parois de type gélatineuses. Le terme « gélatineux » provient des performances des parois qui sont semblables à celle d'un gel lors du séchage (retrait, rigidification), de sa structure de type hydrogel et la présence de mésoporosités. Ce sont des fibres très peu lignifiées, présentant des taux élevés de cellulose très cristalline et des MFA faibles. Par ailleurs, ces parois se caractérisent par une composition spécifique de la matrice polysaccharide avec la présence de galactoses, pectines et rhamnogalacturonanes prépondérants pour une bonne rigidité des parois [51]. Cette couche G présente des propriétés mécaniques supérieures aux parois secondaires de type xylane. Parmi ces fibres nous trouvons la ramie, le chanvre, le bois de tension et le lin qui sont des tissus de soutien issus des tiges ou du tronc dans le cas du bois.

Ces deux classifications sont présentées ci-dessous en figure 1-6.

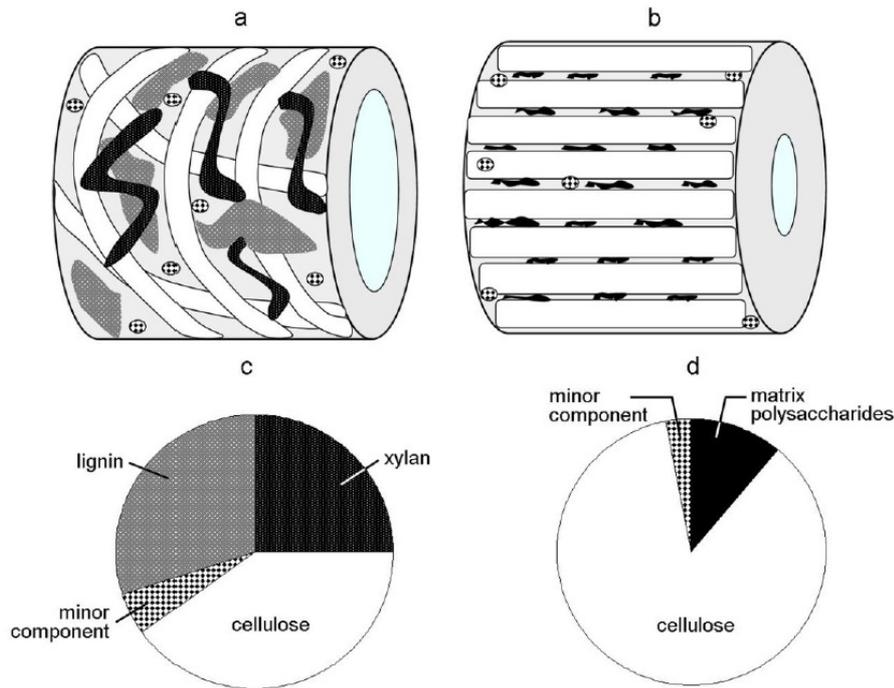


Figure 1-6 Schéma de la nanostructure (a,b) des deux types de parois secondaires et de leur composition (c,d): a,c parois du type xylane et b,d parois du type gélatineux [50]

1.4. Propriétés mécaniques des fibres végétales

1.4.1. Comportement des fibres élémentaires en traction

Les propriétés mécaniques des fibres végétales sont généralement étudiées en traction. Les essais de tractions peuvent être effectués sur fibres unitaires ou sur faisceaux [52]. Lors d'un essai de traction d'un faisceau de fibres, il est délicat d'obtenir des caractéristiques mécaniques réelles par la difficulté d'obtenir la section réelle. Dans le cas d'un faisceau l'influence de la lamelle mitoyenne est très importante et il est compliqué de différencier les phénomènes de cisaillements au sein de cette lamelle mitoyenne (ou à son interface avec les fibres) des mécanismes de déformation au sein de la fibre elle-même [53]. Charlet et al. [52] ont étudié l'influence de la longueur de jauge sur la contrainte en traction de faisceaux de lin. Il apparaît que, pour une longueur de jauge de 10mm, la plupart des fibres de lin sont sollicitées simultanément et l'on obtient une contrainte voisine de celle des fibres unitaires de lin. Lorsque la longueur de jauge augmente, on observe des cisaillements des fibres les unes par rapport aux autres d'où une diminution de la contrainte. Ce phénomène est illustré en figure 1-7 [6]

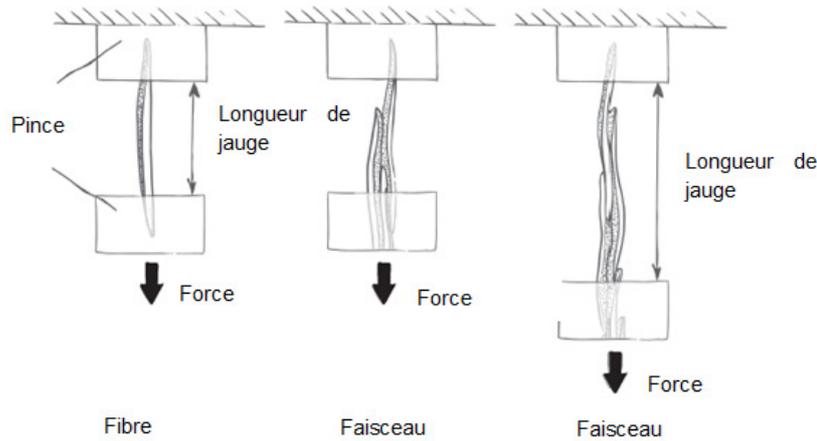


Figure 1-7 Glissement des fibres dans le faisceau au cours de la traction [6]

Comme décrit précédemment les fibres végétales ont une structure assimilable à un composite multicouches renforcé par des microfibrilles de cellulose. Le comportement en traction est alors gouverné par des interactions entre et au sein des différentes couches. En conséquence, les courbes de contraintes/déformations enregistrées pour les fibres végétales en traction sont complexes [8] comme illustré en figure 1-8.

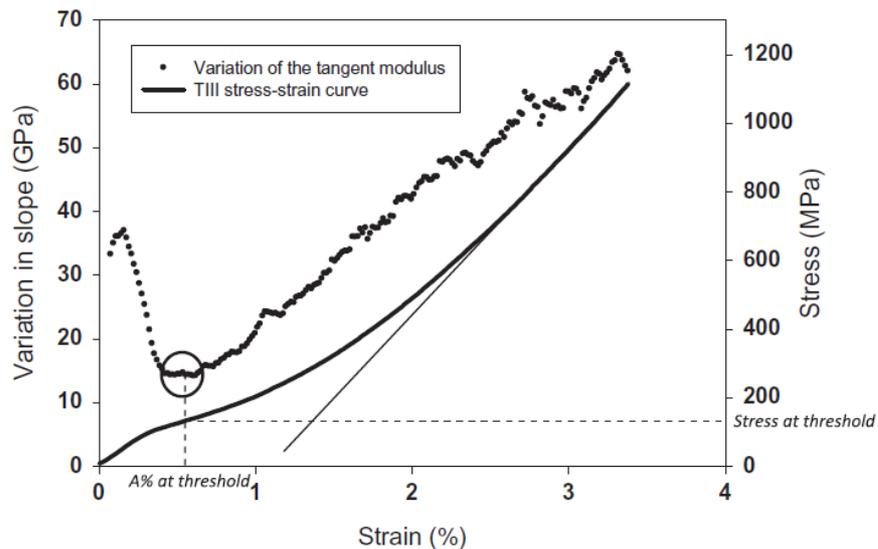


Figure 1-8 Courbe de déformation pour une fibre de lin et variation du module tangent en fonction de l’allongement[54]

Des courbes de contraintes/déformations non linéaires ont été observées dans le cas du lin [54, 55] (figure 1-8), mais aussi dans le cas du chanvre [56] ou du jute[57]. Le comportement en traction d’une fibre végétale peut être divisé en trois parties contrairement à la fibre de verre qui présente un comportement linéaire. La première zone située en pied de courbe correspond à la mise sous tension de la fibre. Ensuite le module d’Young augmente progressivement jusqu’à atteindre une valeur presque constante avant rupture.

Lors de la traction, à partir d'un certain seuil de contrainte interviendrait la rupture de liaisons hydrogènes permettant un glissement et une rotation des fibrilles [58]. Une fois la contrainte de cisaillement dissipée, les microfibrilles se verrouilleraient dans une nouvelle position par la reformation de liaisons hydrogènes. Ce mécanisme de type « stick and slip » (velcro) a déjà été décrit dans la littérature pour le bois [59-61] et a été repris par Placet pour le chanvre [62].

La rigidification de la fibre est attribuée à la réorientation partielle des microfibrilles de cellulose selon l'axe de sollicitation. En effet l'angle microfibrillaire, pour le lin initialement de 10° par rapport à l'axe principal de la fibre diminuerait pendant la traction jusqu'à environ 4° [62]. En effet l'application de cycles de charge-décharge met en avant la disparition de la non linéarité en pied de courbe avec le nombre de cycles [8].

La dernière partie de la courbe a une allure quasi-linéaire qui correspond à la réponse élastique de la fibre avec des fibrilles de cellulose partiellement réalignées. Le module d'Young mesuré est plus important dans cette dernière partie due à l'alignement des microfibrilles.

Fibre	Densité	Module d'Young	Contrainte à la rupture	Allongement à la rupture	Module d'Young spécifique	Références
Unités	(g/cm3)	(Gpa)	(MPa)	(%)	(GPa .cm3/g)	
Jute	1.3	26.5	393-773	1.5-1.8	20	[32], [63]
Lin	1.54	46-85	600-2000	1-4	7.8-55	[8], [64, 65]
Chanvre	1.58	17-44	368-800	1.8-3	10.8-28	[38], [41], [66]
Sisal	1.45	7-25	530-700	2.3-9	5-17	[41, 42]
Coco	1.25-1.4	6	220	15-25	4.2-4.8	[67]
Bambou	0.6-1.1	10-40	340-510	1.4-1.7	16.6-36.3	[36], [44]
Bois	1.44	11.9-25.4	-	-	9.1-19.5	[68-70]
Verre	2.5	72-73	3200-3400	4.6-4.8	29	[71]

Tableau 1-3 Propriétés mécaniques de fibres végétales comparativement aux fibres de verre.

Comme nous pouvons le voir dans le tableau 1-3, les fibres végétales présentent la plupart du temps des propriétés mécaniques dispersées. Cette dispersion peut être engendrée par les manipulations de fibre qui sont délicates ou par des variations de composition ou de remplissage des cellules. De plus le mode de prélèvement des fibres peut aussi avoir une incidence importante sur ces propriétés en générant des défauts [53]. Cependant Baley et al. [72] ont synthétisé les propriétés mécaniques de 50 lots de fibres de lin sur une période de 18 ans. Il apparaît que les performances mécaniques sont relativement homogènes et indépendantes des conditions de culture ou des variétés. Lefeuvre et al. [73] ont comparé les propriétés en traction de 13 lots de lin textile (variété Marilyn), récoltés sur quatre années consécutives avec des conditions climatiques différentes, avec 4 lots de fibres de verre. Les propriétés mécaniques des fibres unitaires sont reproductibles malgré la sécheresse ou l'excès d'eau. Les valeurs de résistance et d'allongement à la rupture des fibres de verre ne sont pas plus dispersées que celles du lin.

1.4.2. Caractérisation des parois végétales par nanoindentation

Un essai de nanoindentation consiste à pénétrer un matériau avec une pointe de petite taille et d'étudier la réaction à l'enfoncement de cette pointe dans le matériau. La nanoindentation permet de caractériser de très petits objets et elle est bien adaptée aux dimensions des parois végétales. Elle permet de mesurer les propriétés mécaniques longitudinales ou transverses des fibres végétales telles que le module d'indentation et la dureté [41], [74].

La nanoindentation a été utilisée par plusieurs auteurs afin de caractériser des parois végétales de bois ; ainsi, Gindl et al [75] ont mesuré des modules d'Young transverses et longitudinaux de différentes fibres cellulosiques (Bocell, Lyocell, Viscose) par des essais de traction mais aussi par nanoindentation. Dans le cas des modules d'Young longitudinaux, Gindl et al [75] ont mis en évidence d'importantes différences entre les modules d'Young mesurés en traction sur fibres élémentaires et ceux obtenus par nanoindentation. Le tableau 1-4 présente des propriétés mécaniques mesurées en nanoindentation.

Fibre	Module longitudinal (GPa)	Dureté longitudinale (GPa)	Références
Jute	39.4		[76]
Lin	17.9 -22.1	0.46	[74], [77]
Chanvre	12.1-15.6	0.31-0.44	[38], [74]
Sisal	8.52	0.28	[74]
Bois	10.8-16.4	0.26	[78-81]
Bambou	3.4-10.4	0.43-0.44	[82]

Tableau 1-4 Propriétés mécaniques de fibres végétales en nanoindentation

En effet pour un matériau anisotrope, l'inclinaison des flancs de l'indentateur de forme pyramidale à 3 côtés engendre une sollicitation complexe, ce qui fait que la rigidité mesurée prend non seulement en compte le module d'Young longitudinal de la fibre mais aussi la rigidité transverse (plus faible). C'est pourquoi le module longitudinal mesuré par nanoindentation est plus bas que celui obtenu par traction sur fibres élémentaires. Bourmaud et al. [41] ont mesuré par nanoindentation les modules longitudinaux en traction et transverses en nanoindentation sur des fibres de chanvre, sisal, lin, jute. On retrouve cette forte anisotropie pour toutes ces fibres. De plus lors de l'enfoncement de l'indentateur dans la paroi on peut supposer un écartement local des microfibrilles (phénomène de clivage), ce qui pourrait amplifier la sous-estimation du module longitudinal par nanoindentation [83].

La nanoindentation peut aussi permettre de mesurer les propriétés mécaniques des fibres présentes à l'intérieur du composite. Ainsi, certains auteurs ont suivi l'évolution du module et de la dureté de fibres en fonction du nombre de cycles de recyclage. Soccalingame et al. [78] ont ainsi mesuré les propriétés de particules de fibre de bois et constaté une diminution du module et une augmentation de la dureté. Le module d'indentation renvoie aux propriétés des microfibrilles de cellulose tandis que la dureté dépend des propriétés de la matrice. Bourmaud et al. [84] ont utilisé la nanoindentation pour mesurer les modules et dureté de fibre de lin avant transformation et après transformation par injection et film stacking. Les fibres de lin subissent une forte dégradation pendant le process avec une forte diminution du module et de la dureté pour les matériaux étudiés (figure 1-9). Le procédé d'injection entraîne la plus forte baisse de propriétés par l'effet du cisaillement [84].

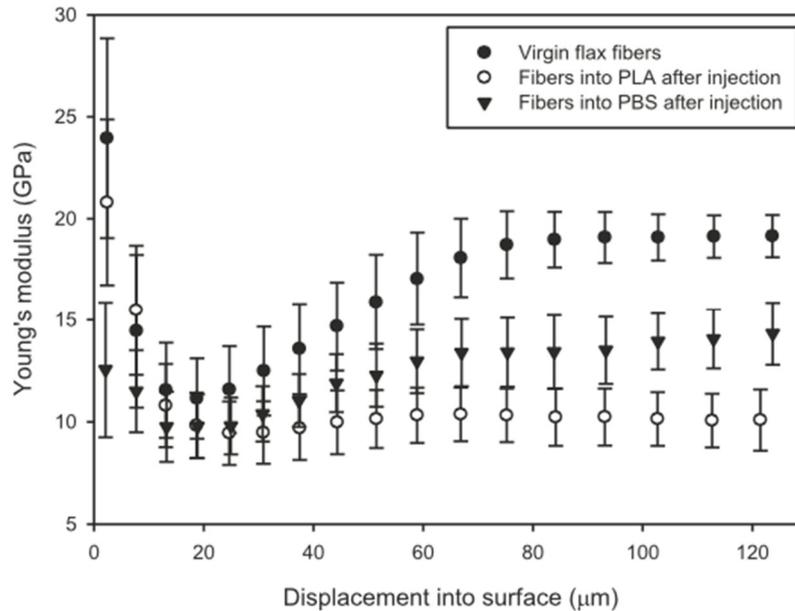


Figure 1-9 Module de nano indentation sur les fibres de lin avant et après process [84].

Ces mesures de modules par nanoindentation sont intéressantes pour évaluer la réponse mécanique des fibres, ou des différentes parois, mais ne fournissent pas une valeur absolue de module.

1.5. Paramètres influençant les propriétés mécaniques des fibres

1.5.1. Influence de la composition biochimique

La cellulose est le composant des parois végétales qui présente les meilleures propriétés mécaniques. Le module d'Young de la cellulose cristallisée est compris entre 134 -136 GPa [85]. La rigidité de la cellulose amorphe est de seulement 6 GPa [86]. Grâce à ces hautes performances mécaniques, le taux de cellulose cristallisée conditionne fortement la raideur des parois végétales. Les autres constituants ont des propriétés mécaniques beaucoup plus faibles (2000 Mpa pour les hémicelluloses [19]).

Le tableau 1-5 présente le taux de cellulose présent dans les principales fibres végétales ainsi que leurs angles micro-fibrillaires et leurs propriétés mécaniques.

Fibre	Cellulose (%)	Angle micro-fibrillaire (°)	Module d'Young (Gpa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Références
Coton	82-99	30-40	3.5-8	287-597	[42], [67]
Lin	64-85	10	46-85	600-2000	[34-37]
Jute	61-75	8	26.5	393-773	[31-33]
Sisal	65.8	20	7-25	530-700	[36], [41, 42]
Chanvre	55-75	11	17-44	368-800	[38-40]
Bambou	42-50	2-10	10-40	340-510	[44-47]
Coco	32-43	30-49	6	220	[43], [67]
Bois résineux	37-41	3-50	12-27	100-200	[49], [69, 87]

Tableau 1-5 Taux de cellulose et angles micro-fibrillaires des principales fibres végétales de renfort

Les fibres présentant les taux de celluloses les plus élevés comme le lin et le jute sont celles qui ont les meilleures propriétés mécaniques. Cependant le taux de cellulose n'est pas l'unique paramètre à prendre en compte.

En comparant un lin oléagineux (variété Oliver) et un lin textile (variété Hermès), Alix et al. [88] ont mis en relation la composition des parois avec les propriétés mécaniques des fibres. Il a été observé que les propriétés mécaniques des fibres étaient dépendantes du taux de cellulose et de polysaccharides incrustants dans les parois. Outre le taux de cellulose, les auteurs ont souligné l'importance du ratio entre la quantité de polysaccharides structurants et matriciels dans les parois. La cohésion entre les microfibrilles de cellulose est optimisée lorsque le rapport entre polysaccharides structurants (pectines et hémicelluloses) et polysaccharides matriciels (pectines) est élevé. En effet la présence de polysaccharides structurants permet la présence de pontages d'hémicelluloses entre les microfibrilles de cellulose ce qui permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques. Bourmaud et al. [18] ont confirmé l'importance de ce ratio sur les valeurs du module d'Young en étudiant 7 variétés de lin à la fois oléagineux et textiles.

Le cas du coton est intéressant car bien qu'ayant un taux de cellulose élevé, il affiche de faibles propriétés en traction. En effet l'angle micro-fibrillaire a également de l'importance dans la rigidité des parois végétales.

1.5.2. Influence de l'angle microfibrillaire

L'angle micro-fibrillaire désigne l'orientation des fibrilles de cellulose par rapport à l'axe principal de la fibre. Cet angle peut être mesuré par microscopie optique [89] ou par AFM mais cela reste difficile. Une autre technique utilisée est la diffraction des rayons X notamment utilisée par des équipes du domaine du bois. Burgert [90] a montré que la diminution de l'angle micro-fibrillaire conduit à l'augmentation de la contrainte lors d'un essai de traction. Toujours sur les fibres de bois, Keckes [61] a montré des résultats similaires. Ceci va dans le sens de l'hypothèse de réaligement des micro-fibrilles pendant le test de traction conduisant à une diminution de l'angle micro-fibrillaire et donc une augmentation du module. Trivaudey et Placet [91] ont mesuré un angle microfibrillaire initial de 11° sur des fibres de chanvre. Suite à l'essai de traction cet angle est passé à $7,2^\circ$ confirmant l'hypothèse du réaligement partiel.

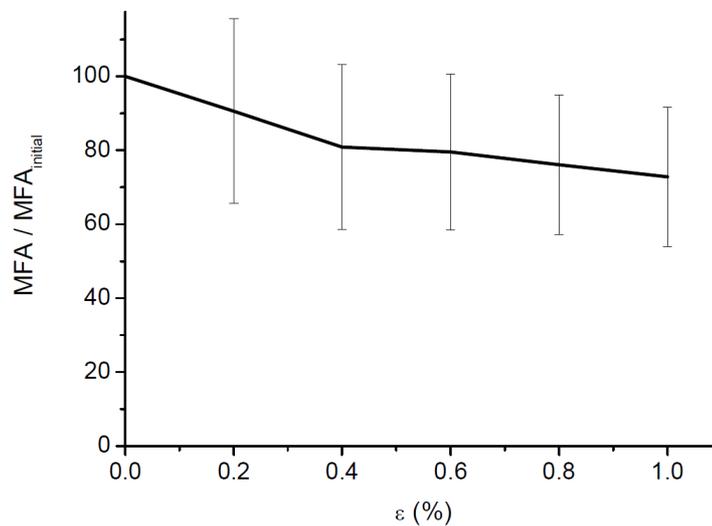


Figure 1-10 Représentation de l'évolution relative de l'angle microfibrillaire moyen en fonction de la de la déformation d'une fibre de lin lors d'un essai de traction [92].

La figure 1-10 montre l'évolution de l'angle microfibrillaire des fibres de lin en fonction de la déformation. On constate un réaligement des microfibrilles au cours de l'essai de traction.

L'angle micro-fibrillaire a une influence sur le module d'Young des fibres. En effet les fibres ayant les angles micro-fibrillaires les plus faibles ($8-11^\circ$ pour le lin et le chanvre), sont celles qui présentent également les modules d'Young les plus importants (tableau 1-5). A contrario les fibres de bois et de coton ont des angles micro-fibrillaires importants (entre 20° et 40°) et de plus faibles propriétés mécaniques. Dans le cas du bois il est difficile de connaître le module réel du bois. En effet les arbres produisent des bois différents selon leur âge (juvénile, vieux), la saison (bois de printemps ou d'été) ou des sollicitations auxquelles ils sont soumis (bois de tension, bois de compression). Ces bois n'ont pas les mêmes caractéristiques morphologiques (proportion du lumen et MFA) et chimiques ce qui influence les propriétés mécaniques [93-95].

1.5.3. Influence du diamètre des fibres

De nombreuses études en traction menées sur des fibres élémentaires ont montré que les modules d'Young et les contraintes à rupture augmentent lorsque le diamètre des fibres sollicitées diminue (figure 1-11). Ce phénomène a été observé, sur des fibres de lin [8], [64] de chanvre [66] et d'ortie [87].

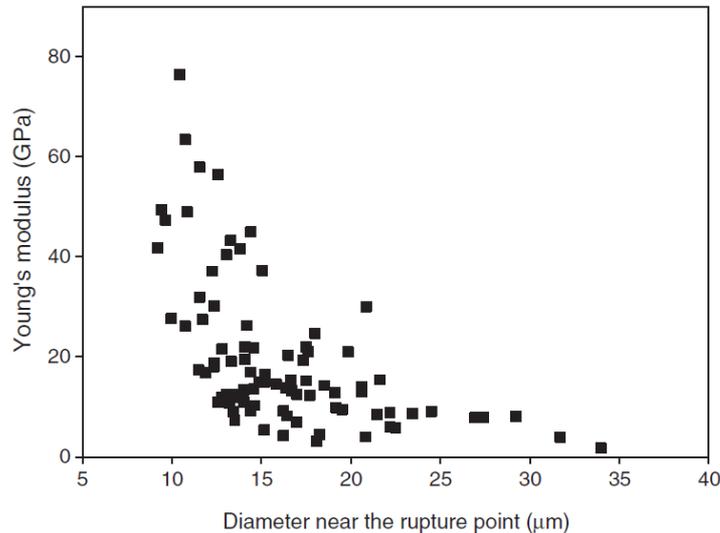


Figure 1-11 Influence du diamètre moyen mesuré sur le module d'Young de fibres élémentaires de lin [66].

Cette baisse de propriétés concerne la rigidité et la résistance mais pas l'allongement à la rupture. Ce phénomène peut s'expliquer par la plus grande probabilité de présence de défauts pour les fibres de diamètre plus important qui risque d'entraîner une rupture prématurée. En revanche, le module d'Young est un paramètre intrinsèque à la fibre qui ne devrait pas être corrélé avec le diamètre. Ainsi, dans le cas des fibres aux plus gros diamètres, il est probable que la tendance observée soit une conséquence d'une surestimation du diamètre mesuré moyen ou de l'existence d'un lumen engendrant une sous-estimation des modules d'Young et des contraintes à rupture.

En effet deux types d'erreurs peuvent être faites lors de l'évaluation des sections de fibres unitaires ou de faisceaux. La première peut provenir des variations de section le long de la fibre ou du faisceau. La deuxième réside dans l'approximation de la forme de la section à un cercle alors qu'elles peuvent être de forme ellipsoïdale ou hexagonale.

Lors du calcul de la section, la mesure de la valeur moyenne du diamètre sur la longueur de la fibre est une étape critique. Dans la plupart des études, la section de fibre utilisée est une moyenne des mesures réalisées dans sa longueur fibre (longueur libre de 10 mm). Or, Charlet [96] a observé, durant sa thèse, une forte variation du diamètre le long d'une fibre de lin (figure 1-12).

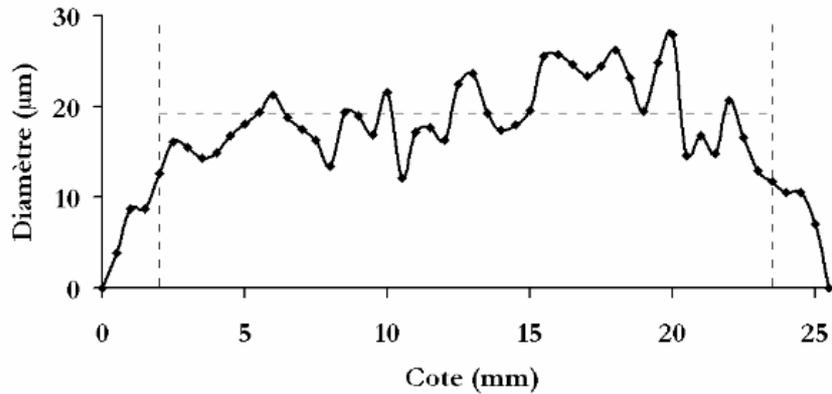


Figure 1-12 Evolution du diamètre de long d'une fibre de lin [96].

Afin d'obtenir une estimation de la section plus fiable, Thomasson et Hu [97] ont réalisé des coupes transversales de faisceaux de fibres observées par MEB. Les images MEB furent ensuite traitées grâce à un logiciel d'imagerie afin d'estimer l'aire de la section sur plusieurs coupes le long de la fibre. Cette dernière méthode est un bon moyen d'estimer de façon fiable la valeur moyenne de la section. Cependant la microscopie à balayage prend beaucoup de temps et ne peut pas être la méthode usuelle lors de la caractérisation de dizaines de fibres.

C'est pourquoi l'usage d'un microscope optique reste le plus utilisé. Selon la précision voulue sur la valeur moyenne du diamètre, on peut augmenter le nombre de points de mesures le long de la fibre. Dans cette étude, nous réalisons les essais de traction sur des fibres élémentaires d'une longueur de jauge de 10 mm avec 6 points de mesures du diamètre. En cas de variation de diamètre importante, la fibre est rejetée. Ceci permet d'améliorer la précision par rapport à une longueur plus faible. L'extraction de fibres longues et le recouvrement entre les extrémités de fibres rendent difficile le choix d'une longueur plus importante. Lefeuvre [98] a déterminé le nombre de mesures de diamètre nécessaire pour avoir la mesure la plus fiable possible. Il apparaît qu'à partir de 5 mesures le diamètre moyen est proche de celui obtenu avec 120 mesures. Lefeuvre préconise 6 mesures de diamètres répartis à équidistance le long de la fibre.

1.5.4. Influence de la teneur en eau

Selon les compositions chimiques des parois, la teneur en eau des espèces végétales est différente [36] pour les mêmes conditions de stockage (tableau 1-6).

Fibre	Taux d'humidité à l'équilibre (%)
Jute	12
Lin	7
Chanvre	9
Sisal	11
Coco	10
Bambou	8.9

Tableau 1-6 Taux d'humidité à l'équilibre de différentes fibres végétales à 65% d'humidité relative (HR) et 21°C [30].

Cette eau absorbée dans les parois a une influence importante sur les propriétés mécaniques des fibres végétales. En effet, lorsque la teneur en eau augmente dans les parois le module d'Young des fibres végétales diminue. D'après Hearle [99], l'eau ne peut pas être absorbée par la cellulose cristallisée, c'est donc dans les régions amorphes des microfibrilles que l'eau pénètre, en modifiant au passage les constituants inters fibrillaires. En effet, l'eau peut pénétrer dans le réseau de polysaccharides et entraîner un écartement des fibrilles de cellulose [100]. En étant absorbée par la matrice de polysaccharides, l'eau joue le rôle de plastifiant en permettant la création d'un gel entre les microfibrilles. Comme évoqué précédemment, ce sont les pectines hydrophiles qui sont majoritairement responsables de l'absorption d'eau par les fibres, la teneur en eau va donc être conditionnée par le taux de pectines présent mais également par le taux de lignine qui est le composé hydrophobe des parois végétales.

La saturation d'eau dans les parois a donc des effets négatifs sur leurs propriétés mécaniques. L'absence d'eau est également pénalisante. Ainsi Baley and al [30] ont montré que des fibres de lin ayant subi un premier séchage (14h à 105°) subissent une chute de propriétés mécaniques par rapport à l'état initial. Ces fibres ont ensuite été placées 5h à l'air ambiant pour recouvrer leur teneur initiale d'humidité. Il apparaît qu'elles ne récupèrent pas complètement leurs performances mécaniques initiales. La perte d'eau entraîne une moins bonne cohésion entre les mésosfibrilles et la matrice pectique dans la paroi S2, ce qui diminue la capacité de transfert de charge entre les fibrilles. Une partie des dommages créés par la perte d'eau est irréversible. Ceci se retrouve dans les performances des composites qui diminuent [30].

Des observations au MEB (figure 1-13) ont également été menées sur des nœuds réalisés sur une fibre avant et après son étuvage. Pour une fibre étuvée, il y a une altération de la cohésion visible sous forme de craquelures et déchirements. Ceci montre bien le rôle de plastifiant et de liant joué par l'eau dans les parois (figure 1-13 B).

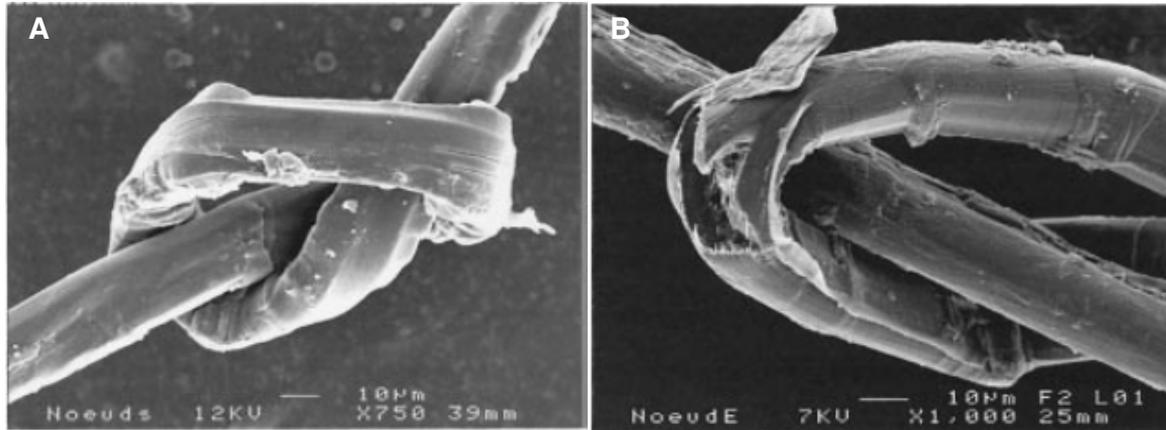


Figure 1-13 Endommagements lors de la réalisation d'un nœud avant étuvage (A) et après étuvage (B) [30]

La teneur en eau absorbée est donc un paramètre important à maîtriser notamment en extrusion où sa présence d'eau entraîne la formation de porosités [101]. L'extrusion de composites renforcés par des fibres végétales nécessite donc une adaptation du process avec l'utilisation de zones de dégazage.

1.5.5. Influence de la température sur les propriétés mécaniques des fibres végétales

La température et la teneur en eau des fibres sont des paramètres liés lors du process. En effet lors des cycles de transformation, que ce soit lors du compoundage, l'injection ou l'extrusion, les hausses de températures entraînent une baisse de la teneur en eau des fibres.

Une analyse thermogravimétrique (ATG) de fibres permet de connaître les étapes de dégradations subies lors des hausses de température. Il existe trois paliers caractéristiques (figure 1-14 a) [55]. Le premier palier correspond à l'évaporation de l'eau et a lieu entre 70 et 130°C environ. Le second palier est attribué à la dégradation des composés cellulosiques à environ 320°C. Le troisième et dernier correspond à la dégradation des composés non-cellulosiques et plus particulièrement les pectines. Gourier et al. [55] ont effectué des ATG sur des fibres de lin ayant subi trois cycles thermiques différents (140, 190 et 250°C) sous air pour une période 8min ce qui est représentatif d'un cycle de transformation comprenant une opération de compoundage suivi d'une injection.

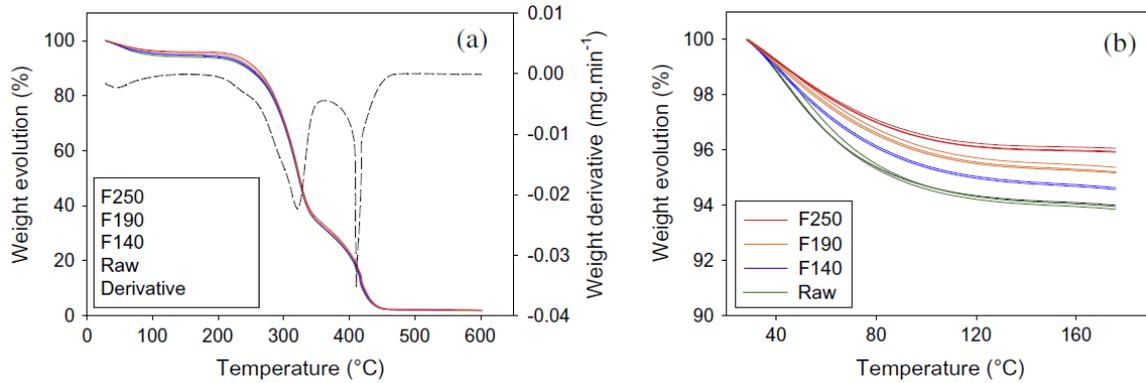


Figure 1-14 Courbes d'ATG pour différentes fibres de lin sous air (a), et focus sur la perte d'eau (b) [55].

On peut voir en figure 1-14 b que les fibres n'ont plus la même perte d'eau selon le cycle thermique subi. En effet plus la température du cycle est élevée et moins la perte d'eau est importante. Ce phénomène peut être dû à une altération de la matrice polysaccharidique. Gassan and Bledzki [102] ont constaté cette même dégradation des propriétés structurales de la cellulose, des hémicelluloses et des pectines après 170°C. Ces dégradations irréversibles ont des conséquences sur les propriétés mécaniques des fibres. Ainsi comme le montre la figure 1-15, les performances mécaniques diminuent à partir d'environ 200°C puis drastiquement à 250°C.

Selon les espèces on ne retrouvera pas le même comportement. Ainsi Soccalingame et al. [78] ont effectué 7 cycles de broyage/injection de composites PP/farine de bois. Des mesures en nanoindentation ont été menées sur les particules de bois après les cycles de recyclage. Ces mesures ont permis d'obtenir les modules longitudinaux et des valeurs de duretés. Les auteurs ont constaté une augmentation de la dureté au fur à mesure des cycles de recyclage. Or le comportement en dureté dépend de la matrice c'est-à-dire des hémicelluloses et de la lignine. Sous l'effet des cycles de recyclages les hémicelluloses contenues dans la matrice se dégradent. La lignine migre alors à la surface des microfibrilles [103] de cellulose en créant des liaisons et donc une réticulation ce qui entraîne un durcissement du bois. C'est une spécificité qui est utilisée pour augmenter la stabilité des fibres de bois au vieillissement lors de la réticulation ou lors du traitement thermique imposée aux fibres de lin pour diminuer leurs tendances hydrophiles [104].

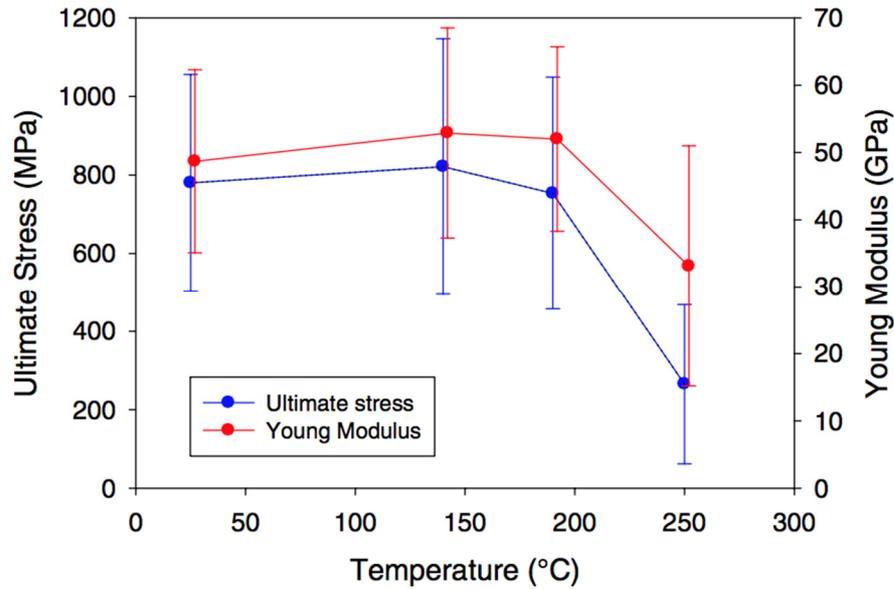


Figure 1-15 Contrainte à la rupture et module d'young de fibre de lin après un cycle thermique (valeurs à 20°C pour les fibres brutes)[55].

La connaissance de la limite de tenue en température permet d'établir une fenêtre de processabilité pour la transformation des composites renforcés par des fibres naturelles. Ainsi George et al. [105] proposent de ne pas dépasser 5 min à 220°C tandis que Baley et al [30] préconisent une limite à 160°C. Le couple temps-température est en réalité un paramètre primordial à prendre en compte pour la préservation des fibres lors du process [106]. Ce n'est cependant pas le seul, le cisaillement subi par les fibres pendant le process est également important.

1.6. Dilatation thermique des fibres

Les fibres végétales ont des coefficients de dilatation thermique (CLTE) très faibles dans le sens longitudinal. Cette stabilité dimensionnelle peut permettre de diminuer la dilatation ou le retrait des composites. En effet, les matrices utilisées usuellement présentent des coefficients de dilatation thermique bien plus importants (Tableau 1-7).

La faible dilatation thermique longitudinale des fibres végétales est liée aux propriétés de la cellulose et à la présence de liaison hydrogène entre les microfibrilles de cellulose.

Les fibres végétales ont une structure anisotrope, elles présentent des propriétés de dilatation thermique différentes selon le sens longitudinal à l'axe de la fibre et le sens transverse. Ainsi les fibres de bois issu de résineux ont un CLTE entre 2.5 et 9 mm/mm/°C x 10⁻⁶ dans le sens longitudinal alors que dans le sens transverse il est situé entre 26 et 36 mm/mm/°C x 10⁻⁶ [107].

Matériau	Coefficient d'expansion thermique longitudinal (mm/mm/°C x 10⁻⁶)	Références
Aluminium	21-24	[107]
PP	68-180	[107, 108]
Epoxy	58-117	[107], [109]
Verre	3.2-5	[107], [110]
Cellulose	0,1	[111]
Lin	(-1)	[112]
Jute	(-0.6) – (-15)	[76], [113]
Bois	2.5-9	[107]
Talc	16,3	[114]

Tableau 1-7 Coefficient de dilatation thermique longitudinale des constituants de matériau composite

L'incorporation de fibres végétales dans du polypropylène peut permettre de réduire le coefficient de dilatation thermique longitudinal du composite à condition d'avoir une bonne adhésion fibre/matrice.

1.7. Odeurs émises par les fibres

Les pièces automobiles utilisées à l'intérieur de l'habitacle doivent répondre à un cahier des charges très strict en termes d'odeur. Celle-ci est quantifiée par des panels de testeurs qui vont lui adjuger une note ainsi que certains descriptifs (sucré, amer..). La dégradation des composants des parois pendant la mise en œuvre des pièces composites libère des composés organiques volatiles (COV) qui vont être à l'origine d'un dégagement d'odeurs. L'émission d'odeurs est donc liée au couple temps-température utilisé pendant la transformation mais également à la température dans l'habitacle du véhicule.

Faruk et al [36] ont constaté une augmentation de l'émission d'odeurs avec l'augmentation du taux volumique de fibres d'abaca dans un composite injecté (figure 1-16). La figure 1-17 compare les émissions d'odeur produites par des PP/abaca, PP/jute et PP/lin avec et sans agent de couplage [115]. Il apparaît que le composite PP/abaca émet plus d'odeurs que les composites PP/jute et PP/lin. Ces COV proviennent de la dégradation des composés ligno-cellulosiques. L'utilisation d'un agent de couplage permet de baisser significativement les émissions d'odeurs avec une baisse de 35% pour le PP/abaca, et de 10% pour les composites PP/jute et PP/lin. L'introduction

d'agent de couplage permet d'améliorer l'interface et donc de diminuer la formation de porosité ce qui limite la formation de chemins permettant aux odeurs de se dégager.

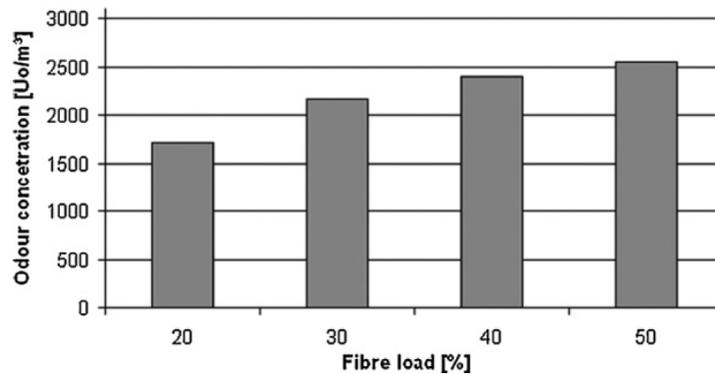


Figure 1-16 Influence du taux de fibre d'abaca sur la concentration en odeur d'un composite PP/abaca [36].

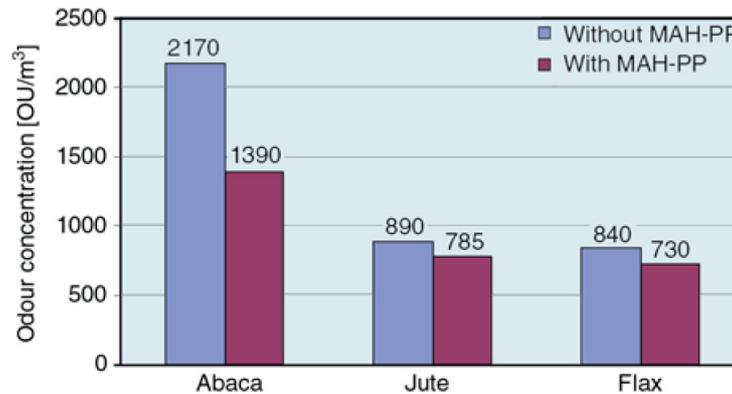


Figure 1-17 Comparaison de l'émission d'odeur de composites PP abaca/jute/lin [115].

Espert et al [116] ont identifié, par micro-extraction solide et chromatographie gazeuse, les produits volatils qui sont émis lors de la dégradation thermique d'un polypropylène renforcé par des fibres de chanvre et de pulpe de papier. Les composants émis majoritairement sont des hydrocarbures aliphatiques, des alcools, des acides carboxyliques et phénoliques. Ceux-ci proviennent de la dégradation thermo-oxidative de la matrice PP et des composés ligno-cellulosiques des fibres. Pour éviter l'émission de ces COV, il faut donc limiter la dégradation des composants des fibres en maîtrisant le couple temps-température lors du process. On peut également optimiser l'interface fibre-matrice ou élaborer des pièces sandwichs permettant d'isoler la partie biocomposite de la pièce.

2. Transformation de thermoplastiques renforcés par des fibres végétales

La transformation des matières plastiques par extrusion ou injection nécessite deux étapes différentes ; le mélange des différents constituants (matrices, renforts, charges, additifs) pour obtenir des granulés et ensuite la mise en forme des pièces.

2.1. Compoundage d'un mélange d'une matrice thermoplastique et de fibres végétales

2.1.1. Techniques de compoundage

L'objectif de cette étape est d'obtenir un compound, c'est-à-dire un granulé mélangeant intimement la matrice et les fibres végétales. Le compoundage consiste à faire fondre la matrice sous l'action de la chaleur, des forces de cisaillement élevées conduisent à une dispersion homogène et à une bonne imprégnation des fibres de renfort par la matrice thermoplastique. Il existe deux principales techniques de compoundage : les procédés discontinus (mélangeurs internes) et les procédés continus (co-malaxeur et extrudeuse bivis).

Ils existent d'autres procédés d'introduction de fibres végétales dans une matrice thermoplastique [117] comme la pultrusion. Ces moyens de transformation trouvent néanmoins leurs limites techniques en raison de la qualité variable des morphologies de fibres, de leurs longueurs ou bien pour des raisons de productivité.

2.1.2. Extrudeuses

La méthode la plus répandue est le compoundage par extrusion. Il existe deux principaux types d'extrudeuses : les mono-vis et les bivis.

Les vis des extrudeuses mono-vis sont généralement constituées de 3 zones : une zone d'alimentation, une zone de fusion et une zone de pompage qui combine compression radiale (diminution de la profondeur des filets) et la compression axiale (transport vers une section réduite). Ces extrudeuses sont surtout utilisées pour la mise en œuvre de matériaux (jonc, profilés, films..).

La technologie bivis ajoute du cisaillement grâce à l'ajout d'une deuxième vis par rapport à l'extrudeuse mono-vis ce qui rend plus efficace le mélange. Les deux vis du fourreau peuvent avoir différentes configurations en modifiant deux paramètres [118]:

- **Le sens de rotation**, corotative si les vis tournent dans le même sens, contrarotative si elles tournent dans le sens inversé.
- **L'interpénétration**, le filet d'une vis peut plus ou moins interpénétrer celui de sa voisine. Plus les vis sont interpénétrées, meilleure est la capacité de convoyage. A l'inverse, pour une plus faible interpénétration, les débits de fuite entre les vis et entre les vis et le fourreau augmentent, réduisant la capacité de convoyage mais augmentant celle de

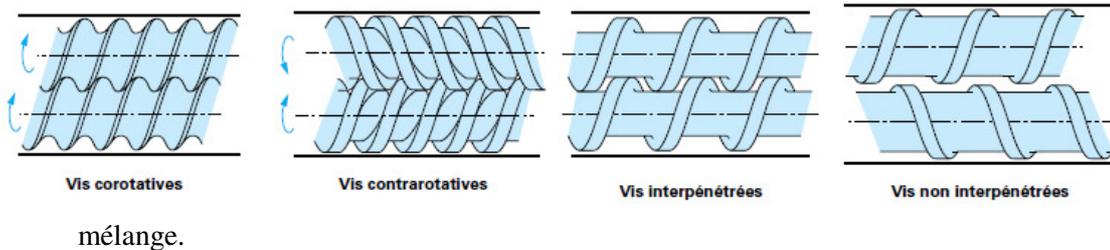


Figure 1-18 Principale configuration d'extrudeuse bavis [118].

Les extrudeuses bavis sont composées des principaux éléments suivants :

- un fourreau modulaire chauffé et refroidi qui forme deux alésages cylindriques lisses et sécants en forme de huit,
- un ou plusieurs doseurs gravimétriques ou volumétriques,
- des arbres cannelés supportant les éléments de vis,
- une filière,
- un granulateur (déporté ou en tête),
- un bac de refroidissement si la granulation est déportée.

Certains modules du fourreau peuvent être équipés de fonctions supplémentaires comme des points d'injections de liquides. Ils sont dans ce cas introduits par l'intermédiaire de pompes, des ouvertures pour une alimentation en solide (par gravitation ou par vis de gavage raccordées latéralement au fourreau de la machine), des ouvertures pour l'évacuation ou l'aspiration de vapeurs ou gaz (puits de dégazage sous air ou sous vide)...

Le procédé de compoundage par extrudeuse bavis consiste à introduire, par l'intermédiaire de doseurs, la matrice à l'entrée d'une chambre cylindrique appelée fourreau. Dans la première zone le polymère fond sous l'effet de la chaleur apportée au fourreau à l'aide de colliers chauffants et sous l'effet du cisaillement produit par les vis. Puis les fibres végétales coupées sont introduites pour être mélangées au polymère fondu. Une telle configuration limite le temps de séjour de la fibre dans l'extrudeuse, ce qui leur évite le passage de la zone de fusion du polymère qui est généralement fortement cisailant en raison du contact entre les granulés solides. Les fibres sont

ainsi mieux préservées. Ces machines permettent d'obtenir des débits de l'ordre de 500 kg à plusieurs tonnes par heure [119].

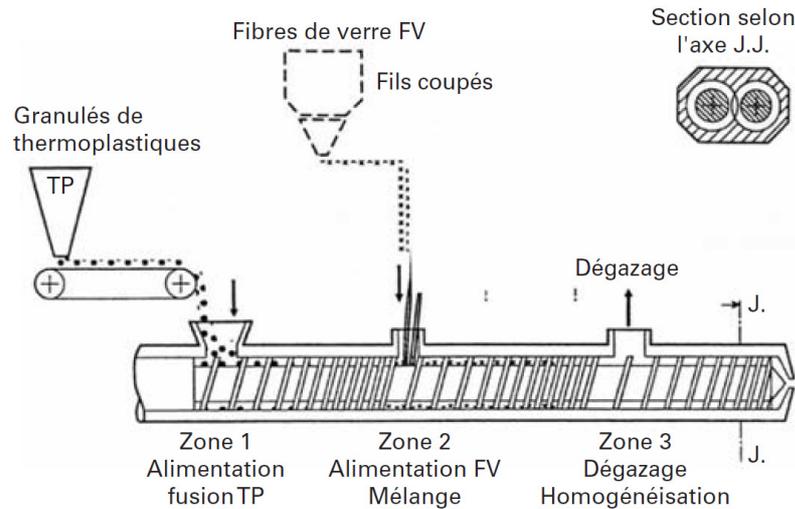


Figure 1-19 Schéma de principe d'une extrudeuse double-vis adaptée aux fibres de verre [119].

C'est l'assemblage des éléments de vis le long des deux arbres de l'extrudeuse qui définit le profil de vis. Ces éléments ont des géométries diversifiées visant à effectuer du mélange, du cisaillement, du convoyage ou une combinaison de ces différentes actions. Les actions de mélange peuvent être divisées en deux types [120] : mélange dispersif ou mélange distributif. Un mélange dispersif dépend du cisaillement et des contraintes élongationnelles. Il réduit la taille des particules et sépare les particules liées entre elles par des forces cohésives importantes (agrégats). Le mélange distributif permet une répartition homogène des particules dans le volume et dépend de la fréquence de réorientation des éléments de flux sous contrainte. Les éléments de vis sont sélectionnés pour obtenir un mélange ayant une bonne dispersion et une bonne distribution, soit un mélange idéal (figure 1-20 [121]).

L'extrudeuse bavis est donc un équipement fortement modulable permettant de couvrir une large gamme de besoins en terme de débit et de cisaillement.

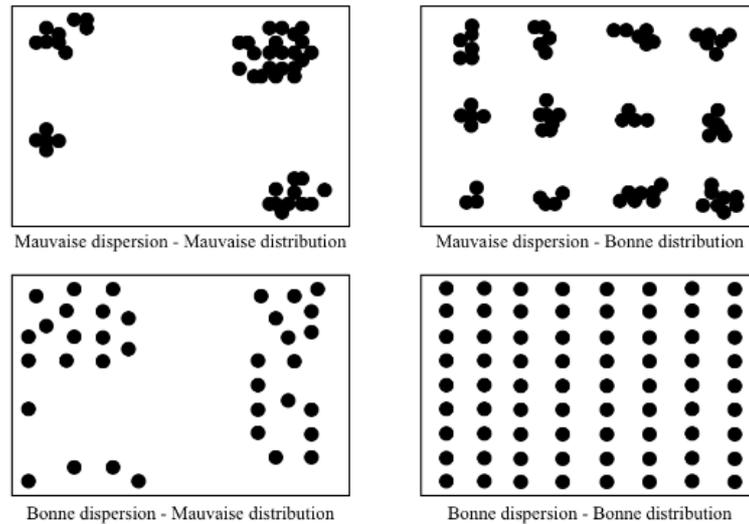


Figure 1-20 Représentation des mélanges dispersif et distributif de particules [120].

2.1.3. Co-malaxeur

Il existe des équipements mono-vis ayant une géométrie particulière permettant le compoundage : les co-malaxeurs de type Buss. Ils sont composés d'un fourreau muni d'ergots (ou doigts de malaxage) sur la face interne (figure 1-21) et d'une vis au filet interrompu tous les 120° pour laisser passer les ergots du fourreau. La vis possède un double mouvement de rotation et de va-et-vient longitudinal. Ces mouvements coordonnés provoquent des écoulements complexes permettant un mélange et une homogénéisation très efficace de la matière et ce sous faible cisaillement. Ce système est donc très adapté aux matériaux thermosensibles mais aussi aux compounds fortement chargés [122]

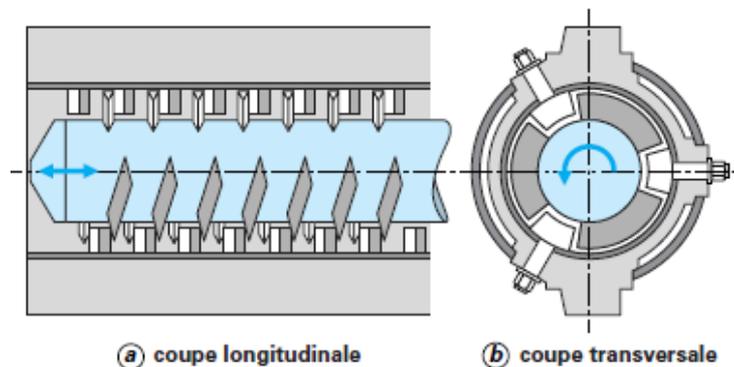


Figure 1-21 Coupe longitudinale et transversale d'un co-malaxeur Buss [118].

La vis est un assemblage de plusieurs types d'éléments (convoyage, malaxage, reflux de matière) dont la combinaison donne une grande liberté de profil de vis en fonction du cisaillement souhaité. Le fonctionnement du malaxeur induit un débit pulsé et non pressurisé en sortie, nécessitant une vis de reprise, qui permet de mettre la matière sous pression et d'alimenter de manière continue la filière de granulation.

2.1.4. Mélangeurs internes

La technologie des mélangeurs internes est le moyen de compoundage standard pour l'industrie des caoutchoucs et élastomères. Cette technologie peut aussi être utilisée pour le compoundage de composites avec des fibres naturelles. En effet le centre de recherche et d'innovation de Ford a développé des compounds PP/sisal et PP/lin à l'aide d'un mélangeur interne [123]. Celui-ci permet l'introduction de tous les constituants ensemble dans la chambre interne de mélange et accepte tout type et forme de matériaux : de la balle aux fibres de toutes tailles. Il n'est pas nécessaire de découper les fibres préalablement. Le dosage et l'alimentation des fibres sont donc aisés ce qui constitue un réel avantage par rapport aux technologies extrudeuses bivis et co-malaxeur. La chambre de mélange renferme deux grosses pièces de métal en forme d'hélice : les rotors. Ceux-ci vont assurer le mélange en tournant dans le sens contra-rotatif qui va disperser et homogénéiser les matières premières. Lorsque le temps de malaxage est atteint, une porte de déchargement située à la base du mélangeur s'ouvre et laisse tomber le bloc de matière. Le mélangeur interne peut être combiné avec une extrudeuse mono-vis de décharge permettant de passer d'un procédé discontinu à un écoulement de matière continu qui est nécessaire pour la production de granulés.

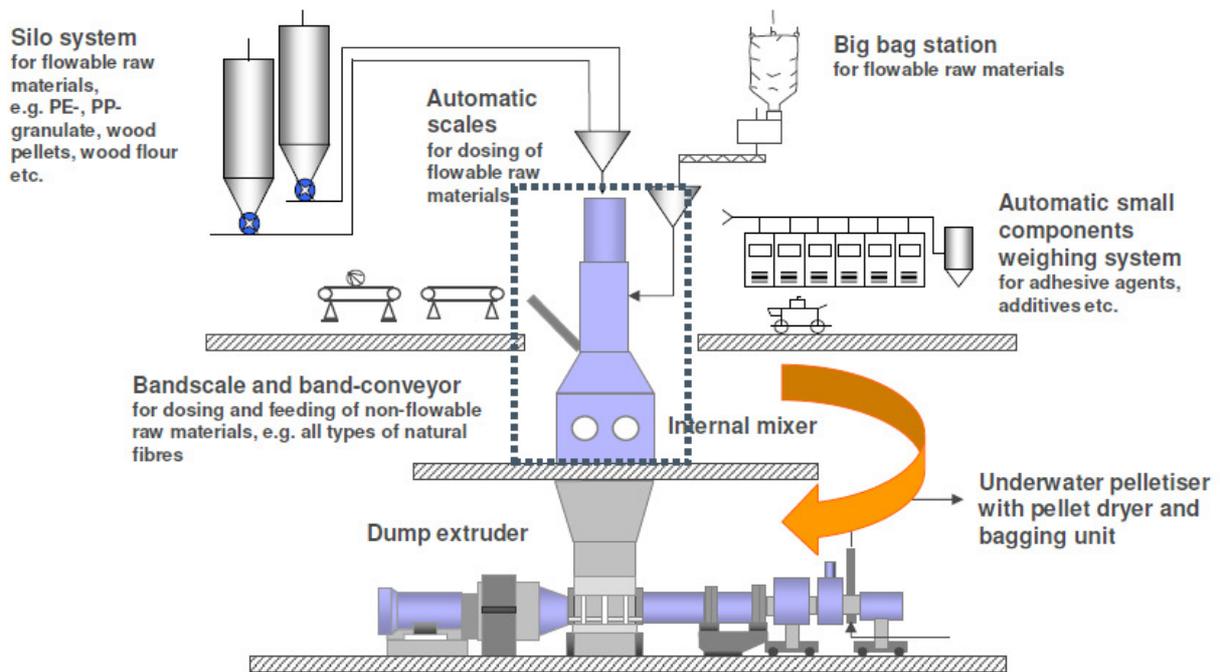


Figure 1-22 Schéma de l'aménagement d'une ligne de mélangeur interne pour la production de polymères renforcés par des fibres naturelles [123].

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés uniquement aux procédés conventionnels de mélange par compoundage (co-malaxeur et extrudeuse bivis) qui sont plus compétitifs économiquement et qualitativement.

2.1.5. Difficultés liées à l'ajout des fibres

L'incorporation des fibres végétales dans les matrices thermoplastiques rencontre un certain nombre de difficultés. En effet, leur faible densité apparente rend leur dosage problématique, même pour des taux de renforcement faibles. Il existe plusieurs paramètres importants, comme la régularité de coupe des fibres dans un même lot, en effet la présence de fibres plus longues peut entraîner la formation de réseaux enchevêtrés qui vont gêner le bon écoulement des fibres dans la trémie. Cette régularité de longueur est apportée par la méthode de coupe utilisée. Les techniques de découpe des fibres synthétiques (verre ou carbone) donnent généralement de bons résultats avec les fibres végétales. Ces coupes sont réalisées à l'aide d'une lame guillotine qui coupe régulièrement les rubans de fibres, qui sont maintenus entre deux plaques pendant la découpe. Certains systèmes ne sont pas équipés de ce dispositif de maintien et donnent des longueurs beaucoup plus dispersées. L'étape de dosage nécessite une adaptation des doseurs, souvent gravimétriques, à la faible densité apparente des fibres. Des doseurs à vis sans fin, ou à parois vibrantes, permettent d'obtenir une régularité de dosage correcte mais là encore des difficultés peuvent survenir selon la morphologie des fibres. Il est primordial de privilégier des longueurs de fibres très homogènes et relativement courtes (au maximum quelques mm) pour éviter la formation d'enchevêtrement des fibres.

Il existe des alternatives à la simple trémie pour remédier à ces problèmes d'incorporation de fibres. Les fibres peuvent être introduites à différents niveaux le long du fourreau grâce à des vis de gavage avec différentes fractions. Si cette méthode permet une incorporation plus aisée, elle présente l'inconvénient de différer l'introduction de certaines fibres et de réduire le temps de compoundage pour celles-ci. Ceci permet de limiter la diminution des longueurs de fibre mais entraîne également un manque d'homogénéité au sein du composite, les fibres n'ayant pas toutes subi les mêmes temps de séjour et donc n'ont pas subi les mêmes dégradations [124]. Néanmoins cette méthode permet d'incorporer des taux élevés de fibres sans rencontrer les difficultés d'introduction en un point. Le co-malaxeur Buss permet de réaliser plus facilement ces introductions en plusieurs points grâce aux faibles pressions internes [125].

2.1.6. Influence du compoundage sur les fibres

Le mode de compoundage des composites peut avoir une influence importante sur les propriétés finales du composite. L'obtention de propriétés mécaniques élevées nécessite la réalisation de pièces avec des renforts bien divisés et dispersés, et possédant des rapports d'aspects les plus élevés possibles.

Le compoundage est une étape critique pour obtenir des composites avec des renforts aux rapports d'aspects élevés [125], [126] permettant de meilleurs transferts de charges. En effet, l'étape de

compoundage est l'étape la plus impactante sur la diminution des longueurs de fibres [127] comme illustré en figure 1-23.

L'observation du comportement d'une fibre de lin sous cisaillement dans un système rhéo-optique par Le Duc et al. [128] a mis en évidence que la fibre subissait plusieurs flexions ou torsions avant de se rompre [128]. Dans une extrudeuse bivis, les fibres subissent le même phénomène et plusieurs études ont mis en avant la diminution de la longueur des fibres lors de l'étape de compoundage [124, 129]

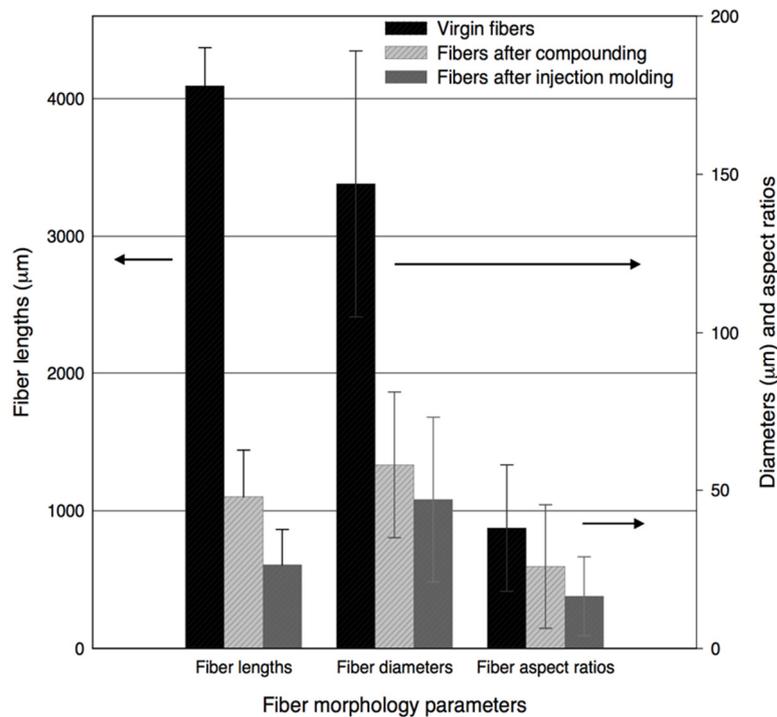


Figure 1-23 Comparaison des longueurs, diamètres et rapport d'aspect moyen des fibres de lin après les étapes de compoundage et d'injection [127].

Dans les faisceaux, les fibres végétales sont liées entre elles par un réseau pectique et peuvent se séparer les unes des autres sous l'effet du cisaillement et de la chaleur, leur diamètre pouvant en être réduit [130, 131]. Ces deux dernières études ont montré que la réduction des longueurs de fibres en extrusion bivis dépendait de leur nature ainsi que de leur mode d'extraction. Les fibres de lin extraites après rouissage et contenant très peu de lignine sont mieux séparées au cours de l'extrusion que les fibres de sisal, bananier ou jute [130]. En effet les fibres de lin sont divisées en fibres unitaires alors que les autres fibres restent partiellement sous forme de faisceaux. Dans une autre étude, la paille de blé ne subit pas une division des faisceaux mais une diminution de leur longueur conduisant à la formation de nombreuses particules sous l'effet du cisaillement [131].

Quelques auteurs se sont penchés sur l'influence du type de compoundage sur la morphologie des fibres. Shon et al [125] ont étudié l'influence de trois procédés continus de mélangeage sur la longueur des fibres de verre : un co-malaxeur (Buss) , une bavis corotative et une bavis contrarotative à filets interpénétrés (figure 1-24). Le co-malaxeur est le moyen de compoundage qui permet de mieux préserver les fibres avec une plus faible diminution de longueur. La bavis contrarotative interpénétrée est la technique la plus cisailante, et elle provoque la plus grande diminution de longueur.

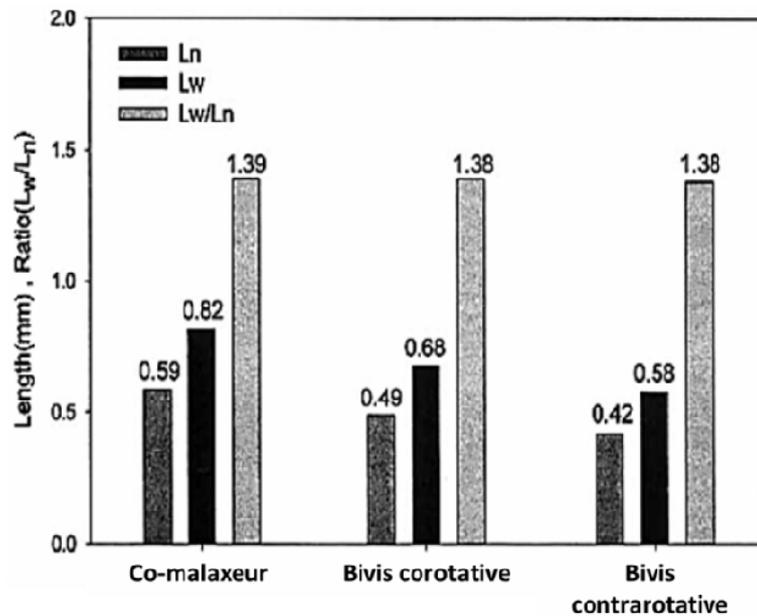


Figure 1-24 Comparaison des longueurs moyenne (L_n), pondéré (L_w), et du ratio L_n/L_w des fibres de verres suite aux trois méthodes de compoundage[125].

Bos et al.[132] ont quant eux comparé les longueurs de fibres d'un composite PP/lin après compoundage par mélangeur interne et extrudeuse bavis corotative. Ils ont montré que le mélangeur interne provoquait des diminutions de longueurs de fibres plus importantes qu'un compoundage par extrusion, mais également une diminution du diamètre ce qui conduit à des rapports d'aspects plus élevés dans le cas du mélangeur d'où des propriétés mécaniques légèrement supérieures pour le composite. Dans la littérature le polymère et les fibres végétales sont le plus souvent mélangés avec une extrudeuse bavis. Néanmoins certains auteurs [127], [133] soulignent l'intérêt de l'extrudeuse monovis pour réduire le taux de cisaillement et préserver l'intégrité des fibres et maintenir leur rapport d'aspect. Les technologies telles que les co-malaxeur Buss sont également des alternatives aux extrudeuses bavis. L' introduction de fibres à différents endroits de la vis, permet une altération moindre des fibres, avec des longueurs finales pouvant varier de 40% en fonction de la zone d'introduction [125].

Les conditions de process utilisés pendant le compoundage ont également une influence importante. Beaugrand et al. [124] ont testés l'influence de plusieurs paramètres d'extrusion de mélanges PCL/chanvre tels que le débit entrant de matière ou la vitesse de vis. Le débit entrant joue sur le temps de séjour et influence donc la réduction de taille des fibres (figure 1-25). Plus le débit est élevé, moins la matière séjourne dans la machine. Il en résulte une moins grande perte de longueur. Le temps de séjour est un facteur important, un temps de séjour trop bref peut conduire à une dispersion médiocre alors que s'il n'est trop important, des dégradations des fibres et de la matrice peuvent survenir. Dans cette étude, la vitesse de vis, qui contrôle le cisaillement avec la géométrie, semble avoir peu d'influence. Contrairement, Mano et al. [133] mettent en évidence une diminution de la longueur et du diamètre des fibres d'un composite polyoléfine/fibres d'ananas avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'extrudeuse baxis utilisée pour le compoundage, notamment avec une matrice plus visqueuse qui induit une hausse du cisaillement. Cette baisse des diamètres est intéressante pour l'évolution des rapports d'aspect mais, dans ce cas, les longueurs diminuent plus vite et ne compensent pas la baisse des diamètres, ce qui pénalise l'évolution du L/D. Les hautes vitesses de rotation induisent une meilleure dispersion des fibres mais des rapports d'aspect moins intéressants.

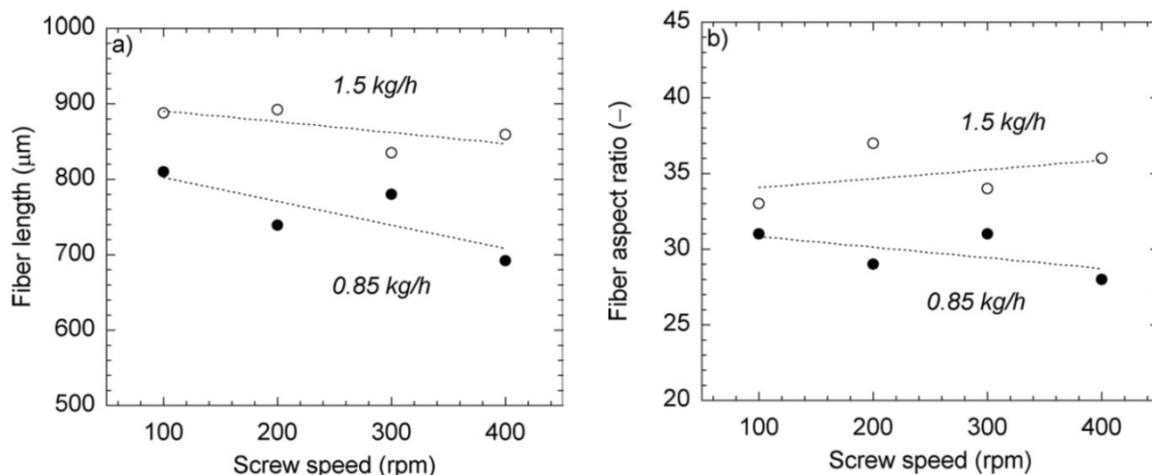


Figure 1-25 Evolution de la longueur et du rapport d'aspect des fibres en fonction de la vitesse de vis et du débit [124].

Berzin et al. [134] ont observé à quel niveau du profil de vis intervenait la diminution de longueur des fibres. Il apparaît en figure 1-26 que les fibres diminuent fortement de longueur au niveau des zones de mélanges. Ces zones de mélanges sont constituées d'éléments cisailant entraînant la rupture des fibres.

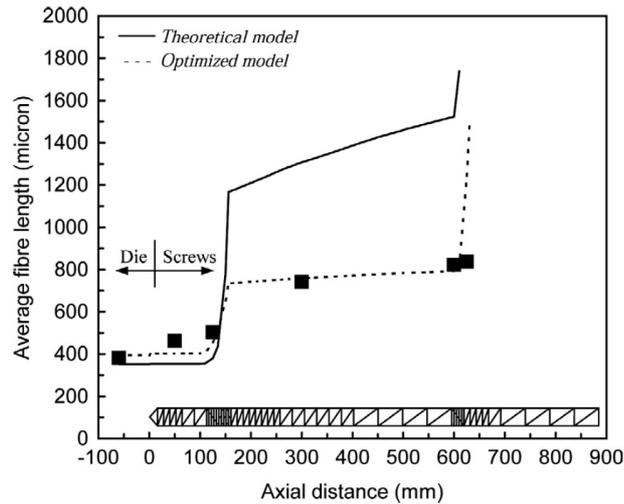


Figure 1-26 Evolution des longueurs de fibres en fonction du profil de vis [134]

2.2. Injection de biocomposite

2.2.1. Principe de la technique

Le moulage par injection des thermoplastiques est une technique de transformation très répandue. Il s'agit d'un procédé cyclique qui permet de réaliser des produits aux formes complexes pouvant comporter des contre dépouilles. Les cycles d'injection peuvent être très courts et permettent donc de hautes cadences de production par rapport à des technologies comme le moulage par compression par exemple. Le moulage par injection est un procédé compétitif notamment lorsque les quantités de produits sont importantes et les tailles de pièce modestes. Il est donc bien adapté aux hautes cadences imposées par les séries automobiles.

Un cycle d'injection consiste à doser de la matière fondue dans un moule fermé à l'aide d'une vis et est composé de 4 étapes (figure 1-27) :

Phase dynamique :

1. La plastification : les granulés sont introduits dans une trémie qui alimente le fourreau. Avec la chaleur apportée par le fourreau et l'action mécanique de la vis, la matière va être plastifiée et homogénéisée. La mise en rotation de la vis permet de doser une quantité définie de matière fondue qui va être amenée en tête de vis.
2. Le remplissage : un piston pousse sur la vis qui va injecter la matière dosée dans l'empreinte du moule.

Phase statique :

3. Le maintien: lorsque l’empreinte du moule est remplie, une phase de maintien en pression démarre pour remplir complètement l’empreinte et limiter le retrait dimensionnel de la matière
4. Le refroidissement : commence lors de la mise en maintien, et va durer jusqu’à solidification de la pièce. Un thermorégulateur permet de maintenir les parois du moule à une température constante afin d’assurer le refroidissement. Lorsque la pièce est suffisamment refroidie le moule s’ouvre et la pièce est démoulée à l’aide d’éjecteurs, par air comprimé ou par un robot pour les pièces de grandes tailles ou fragiles. de. Lors de cette phase, la plastification recommence afin de doser le volume de matière désiré pour le prochain cycle.

Le moulage par injection, en raison des multiples étapes de cycle, se caractérise par de nombreux paramètres de réglage tels que les températures (moule et fourreau), les vitesses (de dosage et d’injection), les courses (dosage et injection), les pressions (injection, maintien) et le mode de commutation (pression, course,...). Néanmoins les paramètres essentiels ayant le plus d’influence sont les températures, les pressions et les vitesses. Ces paramètres permettent une infinité de stratégies de réglage permettant d’obtenir la pièce désirée et d’optimiser le temps de cycle.

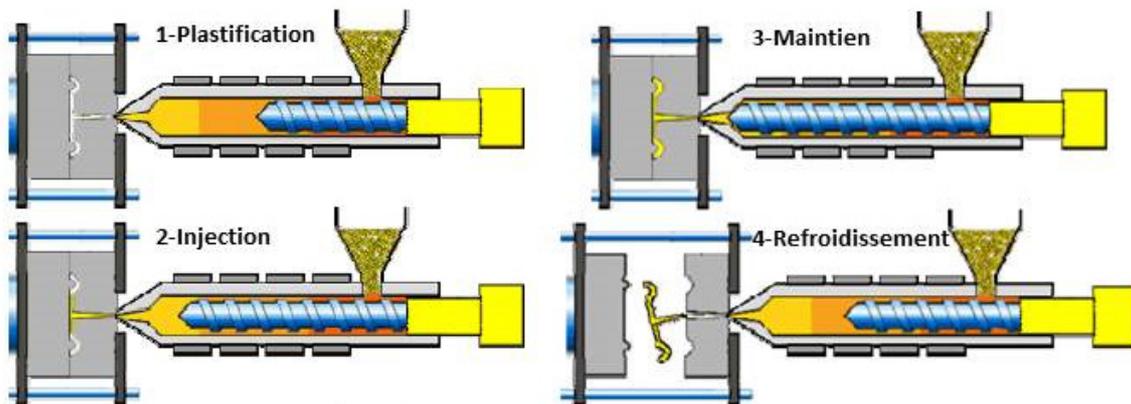


Figure 1-27 Cycle du procédé de moulage par injection

2.2.2. Impact du cycle d'injection sur les fibres

Les phases de plastification et d'injection sont les plus cisailantes et modifient la morphologie des fibres. D'après Wolf et al. [135] les forces de cisaillement et de friction sont responsables de la réduction de la longueur de fibres de verre dans une matrice PP. Ils ont étudié les mécanismes de rupture et décrivent 6 grands modes d'endommagements des fibres :

- Interaction entre les granulés solides et la vis,
- Interaction entre les granulés lors du convoyage solide,
- Cisaillement entre les ailettes de la vis et le fourreau,
- Cisaillement et friction au niveau de la vis,
- Cisaillement et friction au niveau du fourreau,
- Cisaillement lié à la recirculation de la matière fondue.

La plus grande chute de longueur de fibres intervient au début de la plastification, sous l'effet des fortes contraintes de cisaillement dues aux interactions solide/fondu [136]. Barkoula et al.[137] ont étudié la rupture de fibres de lin dans une matrice PP après différents types de compoundage et après injection. Bien que la plus grande chute de longueur des fibres soit due à l'étape de compoundage, l'étape d'injection impacte à nouveau les longueurs de manière significative. Ainsi Ausias et al. [129] mesurent, pour des fibres d'une longueur initiale de 2mm, une perte de longueur de 77% après compoundage et de 28% après injection.

Le procédé d'injection a aussi un fort impact sur la microstructure du composite. L'évolution de l'écoulement de la matière, lors du remplissage du moule, entraîne une modification de l'orientation des fibres et provoque un effet cœur/peau (figure 1-29) [138], [4]. Lors du remplissage du moule, une couche de polymère solidifié se forme contre les parois du moule (figure 1-28). Au même moment, le front de polymère fondu avance à travers un canal (la zone cœur) délimité par les parois de polymère solidifié (zone peau).

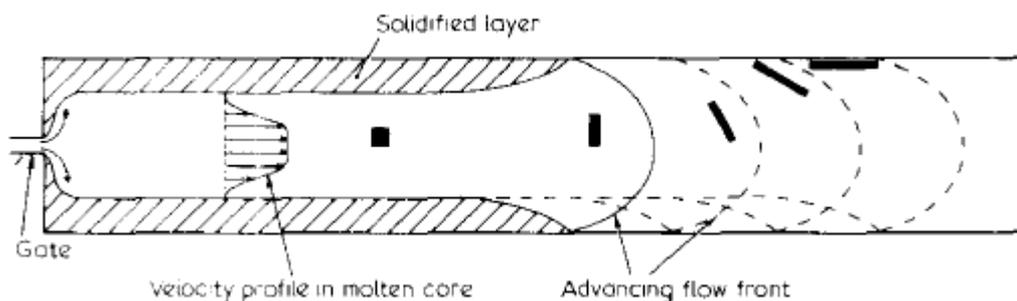


Figure 1-28 Avancée du front de matière lors du remplissage du moule [138].

Près des parois, les fibres sont orientées dans le sens de l'écoulement sous l'effet du cisaillement. Au coeur de l'empreinte, l'orientation des fibres est très différente. En effet les fibres sont orientées plus perpendiculairement en raison d'un écoulement divergent et au plus faible écoulement cisaillement. Ceci favorise la rotation des fibres et rend donc une orientation transverse possible. Dans la région d'avancée du front, un écoulement fontaine s'établit [139]. Il est de type élongationnel, où les éléments sont étirés à partir du coeur de la pièce vers le front d'avancée de la matière. En arrivant au front de matière fondue, les fibres sont entraînées vers les parois du moule où les fibres s'orientent alors dans le sens de l'écoulement sous l'effet du cisaillement et le mélange se fige au contact de la couche de polymère solidifié. L'orientation est figée par l'avancée du front de solidification vers le centre de la pièce.

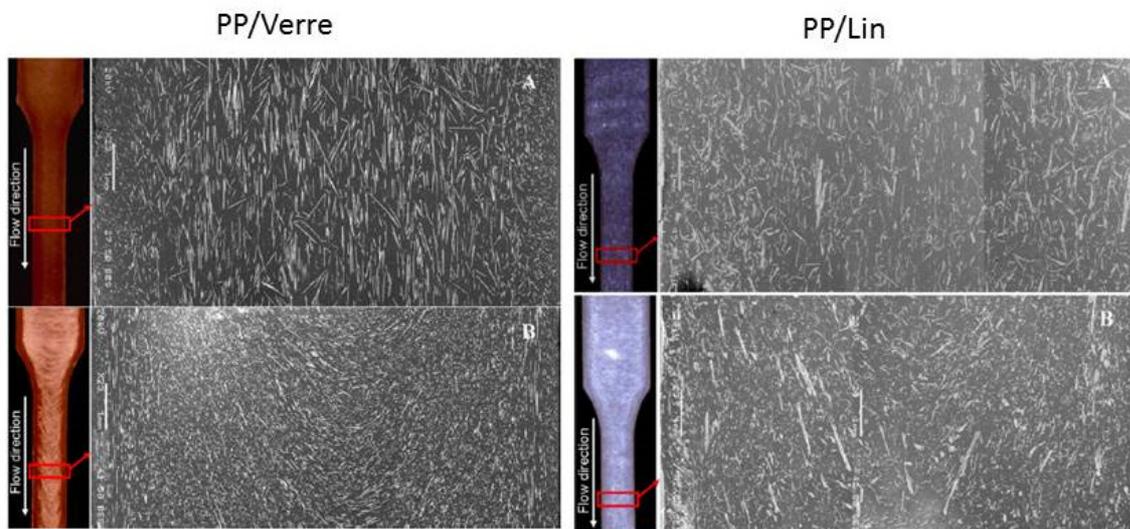


Figure 1-29 Scan et image MEB des différentes couches d'une éprouvette injectée en peau (A) et en coeur (B) [4]

2.3. Extrusion de biocomposite

C'est un procédé continu de transformation des matières plastiques. Il est utilisé pour l'obtention de films, tubes et profilés. Nous ne traiterons ici que de l'extrusion de profil qui correspond à la technologie utilisée par Cooper Standard pour réaliser ses pièces.

L'extrusion est une technologie continue qui consiste à plastifier et mélanger une matière puis à la faire passer à travers une filière qui va lui donner la forme voulue. L'unité de plastification est composée d'un fourreau et d'une vis sans fin. La vis se charge de réaliser le pompage, le malaxage et la mise sous pression de la matière. Une fois fondue la matière est poussée en fin de vis au travers d'une filière, à la géométrie plus ou moins complexe, qui lui donne la forme de sa section. La filière est un élément primordial dans l'extrusion. Elle assure la distribution du polymère fondu dans différents canaux afin d'obtenir en sortie une vitesse uniforme sur toute la

section. Cela s'appelle l'équilibrage. Le calcul de l'équilibrage de la filière prend en compte la géométrie de la filière et des canaux, la vitesse d'alimentation, la température et les propriétés rhéologiques des matériaux utilisés. Les filières sont mises au point par simulation 3D. Dès la sortie de filière, le profilé est figé en surface à l'aide d'un conformateur (ou calibre), pour à la fois conserver la section désirée et supporter l'effort de tirage, en infligeant un refroidissement rapide (généralement sous eau). Cette conformation peut aussi être assistée par du vide pour plus d'efficacité. Cette étape provoque la formation de contraintes résiduelles dans le profilé sous l'effet du refroidissement hétérogène [140]. Le refroidissement de la matière s'effectue ensuite librement dans le bac à eau. En fin de ligne se situent généralement un banc de tirage et un poste de réception pouvant comporter un système d'enroulage ou de découpe par sciage ou guillotine.

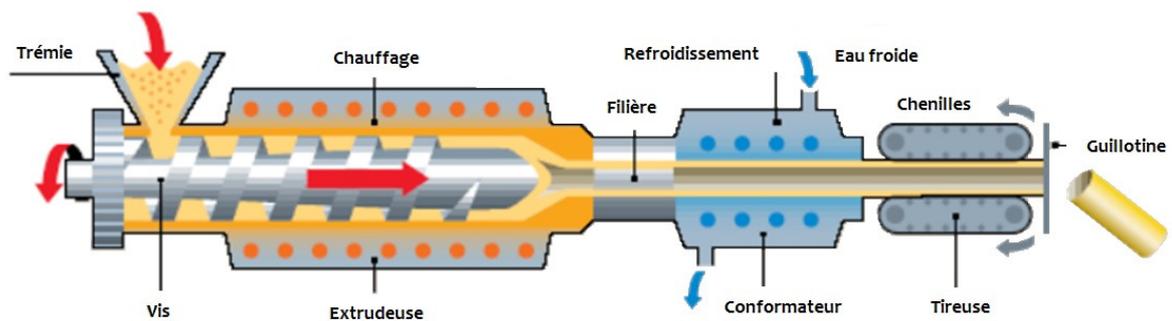


Figure 1-30 Schéma de principe d'une ligne d'extrusion de profilés (adapté de [140])

Les paramètres de réglage d'une extrudeuse sont nettement moins nombreux que ceux d'une presse à injecter : la température du fourreau, la vitesse de rotation de la vis et la vitesse de tirage. Malgré le faible nombre de paramètres de réglage, l'extrusion se révèle plus technique à mettre en œuvre. En effet selon la technicité des profilés réalisés, le réglage d'une ligne d'extrusion peut s'avérer complexe, en particulier dans le cas d'extrusion multi matière ou de parois de profilés à l'épaisseur très fine ou faible. De ce fait, l'extrusion nécessite l'utilisation de matière parfaitement homogène et stable afin d'éviter la rupture du profilé en sortie de filière; rupture synonyme d'arrêt de production.

L'extrusion de thermoplastiques nécessite une continuité du flux de matière en sortie de filière. La moindre instabilité peut être à l'origine de défauts ou pire d'une rupture de profilé. Parmi les causes majeures de ces instabilités, on peut citer une mauvaise plastification, un défaut de conception de la filière, ou une mauvaise qualité de mélangeage lors du compoundage, ou un défaut d'étuvage. Comme le montre la figure 1-31, ces défauts sont très sensibles aux taux de cisaillements appliqués à la matière. Ces instabilités sont liées à l'augmentation du glissement du polymère sur la paroi de la filière avec l'augmentation du taux de cisaillement [141].

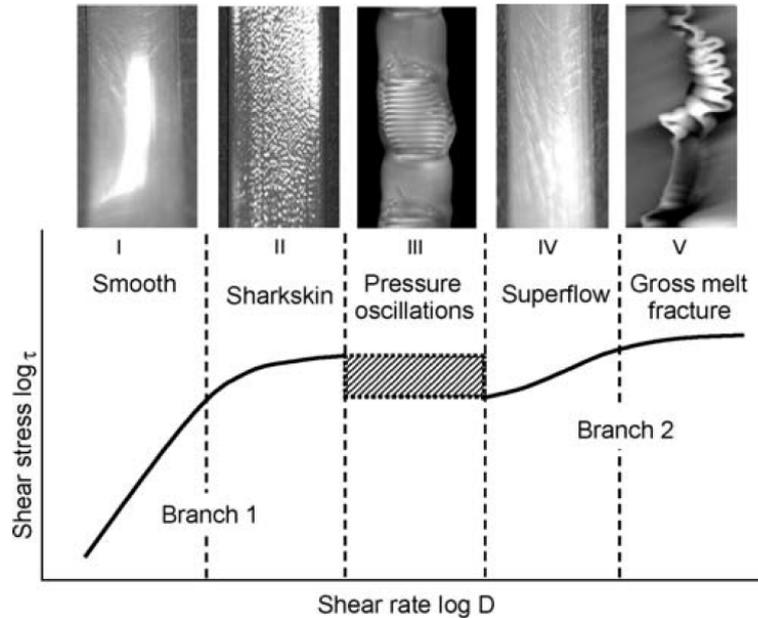


Figure 1-31 Instabilités d'extrusion en fonction du taux de cisaillement pour du polyéthylène[141].

Le retrait volumique dans les polymères semi-cristallins est directement lié à l'orientation des chaînes macromoléculaires induite par l'écoulement de la matière [142]. Il existe une compétition entre la relaxation des contraintes résiduelles de la phase amorphe et le retrait généré par la cristallisation [143]. En extrusion, le tirage appliqué aux profilés en sortie de filière va générer une orientation supplémentaire des chaînes macromoléculaires [144] et notamment du polypropylène [145]. Le refroidissement rapide, lié au conformateur, limite le phénomène de relaxation des chaînes permettant de limiter l'anisotropie du matériau [142]. L'introduction de fibres végétales dans un composite injecté permet de réduire de manière importante le retrait longitudinal [129], et ce malgré une mauvaise orientation des fibres dans le sens longitudinal causé par l'effet cœur/peau. L'extrusion d'un composite renforcé par des fibres de verre permet d'atteindre un facteur d'orientation de 0.89 [146] alors qu'en injection Thomason [147] trouve un facteur d'orientation de 0.69. La meilleure orientation des fibres en extrusion couplée au faible coefficient de dilatation thermique longitudinal des fibres permet d'envisager une stabilité dimensionnelle importante pour les biocomposites extrudés.

3. Composites renforcés par des fibres végétales

3.1. Définition d'un composite

Le terme matériau composite désigne un matériau solide et hétérogène formé de plusieurs constituants distincts, dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants considérés ne possède séparément. Un matériau composite est donc composé d'au moins deux constituants : le renfort et la matrice. Le renfort et la matrice doivent être compatibles, dans le cas contraire un agent de couplage est nécessaire pour améliorer l'interface entre la matrice et le renfort. L'introduction d'un agent de couplage crée une troisième phase appelée interphase. La matrice assure le transfert des sollicitations extérieures aux renforts par l'intermédiaire de l'interface.

Les propriétés de cet ensemble dépendent des propriétés des constituants, de leur distribution géométrique, de leurs proportions et de leurs interactions. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés mécaniques et physicochimiques de chacun des constituants, leurs fractions volumiques, l'orientation et la distribution du renfort, ainsi que la nature des interactions matrice/renfort.

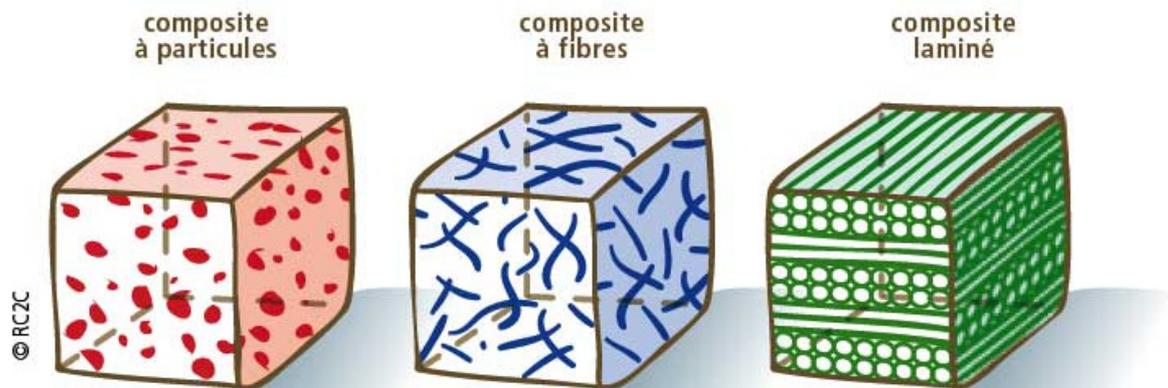


Figure 1-32 Différentes configurations de composite

Des additifs ou des charges peuvent être ajoutés au composite (sous forme de particules, de poudres ou de liquides) pour modifier ou améliorer une propriété du matériau final (comme la tenue aux chocs, la résistance aux UV, la résistance au feu..) mais également parfois pour des raisons économiques.

Les matériaux composites à matrices organiques et renforts fibreux se sont largement développés depuis une cinquantaine d'années dans les industries aéronautiques, sports et loisirs ou encore l'automobile. Leur facilité de mise en œuvre ainsi que leur excellent rapport poids/ performances a révolutionné la conception et la fabrication de pièces dans ces industries. Ainsi les matériaux

plastiques composent 20% des véhicules soit 150 à 250 kg [148] et plus de 50% pour l'Airbus 350 ou le Boeing 787 [149].

3.2. Choix de la matrice

Le choix de la matrice va dépendre fortement du cahier des charges imposé au composite. Cette étude s'intègre dans le développement de pièces d'étanchéité pour le marché automobile. Ceci impose de disposer de matériaux en volume suffisant, à faible coûts, aux propriétés mécaniques élevées, adaptés à une transformation par extrusion à des cadences élevées et à l'incorporation des fibres végétales. Par ailleurs ce composite doit être recyclable en fin de vie.

3.2.1. Matrices compatibles

Il en existe deux grandes familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Longtemps le terme composite a été associé aux thermodurcissables renforcés par des fibres synthétiques. Le développement important des composites à matrice thermoplastique renforcée par des fibres courtes dans l'industrie des transports, des biens d'équipements ou des sports et loisirs a mis fin à cet abus de langage. Aujourd'hui on parle de bio-composite à partir du moment où l'un des constituants est biobasé, c'est le cas d'un renforcement par des fibres végétales.

Les thermodurcissables sont constitués d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel rendant la mise en œuvre irréversible, mais donnant des propriétés mécaniques supérieures. De nombreux travaux de recherche visant à associer les matrices thermodurcissables avec des fibres végétales ont été menés, [150, 151]. La mise en œuvre de ces composites permet de préserver le facteur de forme des renforts par la présence de très faible cisaillement. Elle se fait généralement à température ambiante, respectant ainsi les parois cellulaires. Ces composites sont néanmoins généralement difficilement compatibles avec des temps de cycle rapides (< 1 min) et des cadences élevées. Certaines études portent sur le développement de résines thermodurcissables biobasées [152], [153] pour pouvoir réaliser des composites 100 % biobasés. Le recyclage des composites à matrice thermodurcissable est limité par le réseau macromoléculaire tridimensionnel empêchant toute fusion. La solvolysé, la thermolysé ou le traitement par fluide super critique sont des solutions expérimentales alternatives permettant la récupération de monomères réutilisables [154, 155].

Les thermoplastiques sont constitués de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des liaisons faibles permettant une transformation réversible par apport de chaleur. Les matrices thermoplastiques permettent des mises en œuvre rapides, avec des temps de cycle de quelques dizaines de secondes. La faible tenue en température des fibres végétales limite cependant le choix de la matrice. En effet de nombreux polymères techniques ont des températures de fusion et

de transformation supérieures à 200°C comme les poly-(amide) , les poly-(carbonate) qui sont des matrices fréquemment associées à des fibres de verre ou de carbone. Compte tenu de cette limite liée à la température de dégradation des fibres végétales, les matrices les plus fréquemment utilisées sont actuellement les polyoléfines qui ont une plage de température de transformation entre 160 (polyéthylène basse densité) et 190°C (polypropylène) [156]. Ces matrices sont parfaitement adaptées aux procédés de transformation de grandes séries de la plasturgie (injection et extrusion), de plus elles ont de bonnes performances mécaniques et un faible coût. C'est pourquoi les polyoléfines sont très présentes dans le secteur automobile où elles peuvent être associées à des fibres de verre ; la substitution de ces dernières par des fibres végétales est un enjeu stratégique pour de nombreux constructeurs et équipementiers. De plus la recyclabilité des matrices polyoléfine, en particulier le polypropylène [157], permet de respecter l'évolution du cadre réglementaire imposé à l'industrie automobile [158].

Les polychlorures de vinyle (PVC) renforcés par des fibres végétales sont aussi produits [159, 160] et plus particulièrement avec des fibres ou farines de bois. Ces composites sont extrudés sous forme de profilés destinés à l'industrie du bâtiment (terrasse, bardage,...).

Le développement des polymères biodégradables et/ou biocompostables au cours des dernières années a permis de les associer aux fibres végétales. En effet, la plupart présentent des températures de transformation compatibles avec ces dernières. De plus cette association permet d'obtenir un composite entièrement recyclable mais aussi biodégradable [161]; d'où de nouvelles solutions de fin de vie avec notamment le compostage. Ces biopolymères comme le polyacide lactique (PLA), le polyhydroxyalkanoate (PHA) ou le polyhydroxybutyrate (PHB) en association avec des fibres végétales font l'objet de nombreuses études [161, 162]. Cependant en raison d'un coût élevé, d'une trop faible disponibilité et d'une faible tenue thermique, ces matrices sont encore difficilement exploitables pour la production en grandes séries de l'industrie automobile.

3.2.2. Matrice polypropylène

Le polypropylène (PP) est un polymère thermoplastique de grande diffusion. Il possède des propriétés intéressantes comme sa température de fusion basse (130-170°C), la possibilité de varier ses propriétés en le copolymérisant de différentes manières ou sa facilité de mise en œuvre. Toutes ces caractéristiques en font le polymère le plus utilisé dans l'industrie automobile. En effet il représente 28,6% des 3.8 millions de tonnes de plastiques consommées par l'industrie automobile en Europe en 2012 (figure 1-33).

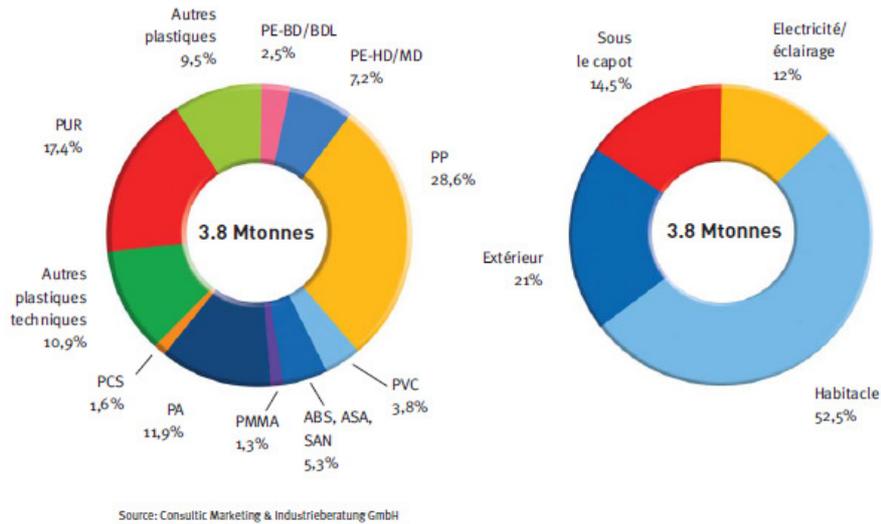


Figure 1-33 Consommation et utilisation des plastiques dans l'industrie automobile en 2012

Sous le nom de polypropylène se cache en réalité tout un ensemble de matériaux. On peut au moins distinguer les homopolymères et les copolymères.

Un homopolymère est préparé en liant chimiquement des unités toutes identiques, le propylène en l'occurrence. L'enchaînement des motifs propylène ne se fait pas spontanément, mais nécessite la présence de catalyseurs dits stéréospécifiques (Ziegler-Natta ou métallocène) qui vont contrôler l'organisation des groupements méthyles (CH₃) le long de la chaîne carbonée :

- Isotactique, s'ils sont tous situés d'un même côté de la chaîne
- Syndiotactique, si les groupes se situent alternativement de part et d'autre de la chaîne carbonée
- Atactique, si la répartition des groupes se fait au hasard

La quasi-totalité des polypropylènes industriels sont isotactiques. L'ordre présent dans la chaîne leur confère leur caractère semi-cristallin. La proportion des phases cristallines et amorphes varie selon la longueur des chaînes de polymères, la tacticité et les conditions de transformation. Il est donc possible de modifier les propriétés physiques, mécaniques et thermiques du PP en modifiant ces paramètres, ce qui permet de couvrir une large gamme de besoins.

Un copolymère est un assemblage de plusieurs monomères, en général propylène et éthylène, suivant des proportions et des modes variables. L'introduction d'un motif éthylène introduit une irrégularité dans la chaîne ce qui va limiter la cristallinité. L'enchaînement des blocs de propylène et éthylène peut s'organiser de manière homogène (arrangement par monomère de propylène et d'éthylène), ou hétérogène (arrangement par chaînes macromoléculaires de propylène et d'éthylène). La variation du taux d'éthylène va notamment permettre de faire varier la résistance au choc, la flexibilité et le point de fusion [163]. Le polypropylène choc est un mélange physique

entre un homopolymère et un copolymère. Ceci permet, en faisant varier le ratio homopolymère/copolymère d'obtenir l'équilibre désiré entre rigidité et tenue aux chocs.

3.3. Interface fibre végétale/matrice

Les matériaux composites sont par nature hétérogènes ; ils sont constitués de fibres, d'une matrice et d'une interface fibre/matrice qui va assurer la continuité entre les deux phases. Tout comme le choix des fibres et de la matrice, la qualité de l'interface fibre/matrice conditionne les performances mécaniques des composites. Son rôle est de transmettre les efforts supportés par les fibres vers la matrice. La qualité de cette interface contrôle donc les performances mécaniques des composites. Ces phénomènes sont communément appelés phénomènes d'adhésion ou d'adhérence. On définit l'adhésion comme l'étude des interactions qui interviennent lors de la création d'une interface entre deux matériaux. L'adhérence se définit comme la résistance de la liaison fibre/matrice (état solide). L'adhésion entre la fibre et la matrice se caractérise donc par le mouillage dans un premier temps puis l'adhérence.

3.3.1. Mouillage

Lors de la transformation du matériau composite, le polymère liquide vient au contact des fibres. Le mouillage correspond à la capacité d'un liquide à recouvrir une surface. La détermination des caractéristiques thermodynamiques de surface est importante puisque celles-ci sont reliées à l'adhérence fibre/matrice. Une bonne mouillabilité de la fibre est une condition nécessaire mais pas suffisante pour une bonne adhésion. Une méthode classique de mesure est l'étude de l'angle de contact entre un liquide de référence et un solide. La théorie, que l'hydrophobie du PP et la nature hydrophile des fibres végétales les rendent incompatibles, est communément reprise dans la littérature [164-166]. Cependant ceci est discutable. En effet le critère de Zisman [167] prédit la mouillabilité entre une surface et un liquide lorsque la tension de surface (γ_s) du liquide est inférieure à celle du solide.

Matériau	Energie de surface γ_s (mJ/m ²)	Ref
Fibre de lin non traité	62.5	[168]
Fibre de lin traité NaOH	61.7	[168]
Fibre de lin traité acide formique	50.3	[168]
PP solide	21.9-34	[169-171]
PP liquide (190°C)	23.3-24.6	[172]

Tableau 1-8 Energies de surface de fibres de lin et de matrice polypropylène

D'après le tableau 1-8 les valeurs de tension de surface du PP fondue et de la fibre de lin laissent supposer le mouillage de la fibre.

3.3.2. L'adhérence

L'adhérence se définit comme la résistance de la liaison fibre/matrice, soit la contrainte apparente de cisaillement interfaciale (IFSS). Plusieurs méthodes permettent la mesure de cette contrainte comme le déchaussement d'une microgoutte [173], ou la fragmentation d'une fibre unitaire [174]. Plusieurs théories existent pour expliquer les mécanismes d'adhérence, mettant en jeu des phénomènes physiques et chimiques :

- La théorie mécanique se fonde sur la notion d'un ancrage mécanique du liant dans les rugosités de surface du substrat,
- La théorie électrostatique repose sur les transferts d'électrons entre les constituants,
- La théorie de la diffusion, suppose l'interdiffusion des chaînes de polymère au travers de l'interface,
- La théorie chimique repose sur la création de liaisons fortes entre les constituants, suite à des réactions chimiques à l'interface.

A l'inverse des résines thermodurcissables où l'interface fibre/matrice est formée majoritairement par des liaisons chimiques, l'adhérence entre fibres et résines thermoplastiques s'explique par des interactions physiques de type Van der Waals.

Test	Fibre	Matrice	IFSS (MPa)	Références
Pull-out	Lin	PP	7.8	[175]
		PPgMA 10 %	8.9	
	Lin	PP	10.43	[176]
		PPgMA 8%	13.76	
	Chanvre	PP	5.07	[177]
Sisal	PP	4.6	[177]	
	Jute	PP	5.4	[178]
Microgoutte	Jute	PP	4.6	[169]
		PPgMA 3%	6	
	Chanvre	PP	4.9	[169]
PPgMA 3%		5.5		
Fragmentation	Lin	PP	4.5	[179]
		PPgMA 2%	13.9	

Tableau 1-9 Valeurs de contrainte interfaciale à rupture en cisaillement à l'interface fibre/matrice pour des systèmes fibres végétales avec du PP ou PPgMA.

Le tableau 1-9 présente des valeurs d'adhérence issues de la littérature. Les valeurs de contrainte de cisaillement interfaciale (IFSS) présentées montrent une adhérence faible entre les fibres de lin et le polypropylène. Avec l'utilisation d'un PP greffé anhydride maléique (MA) on constate une amélioration de l'adhérence. Le traitement des fibres peut aussi influencer l'adhérence fibre/matrice. Ainsi Le Duigou et al. [180] ont évalué l'influence d'un traitement à l'eau de 72h à 23°C sur l'adhérence d'une fibre de lin de variété Electra avec une matrice PLLA. Ils ont montré une augmentation de l'IFSS de 16,4 ($\pm 3,8$) MPa pour les fibres non traitées à 18,8 MPa ($\pm 3,2$) pour les fibres traitées. Le traitement de surface des fibres modifie l'adhérence avec la matrice, en retirant les résidus de faible cohésion et aussi en modifiant la mouillabilité de la fibre. Baley et al. [181] montrent, sur un faciès de rupture d'un unidirectionnel époxy/lin, la limite de cohésion entre la paroi primaire et la paroi secondaire. Le Duigou et al. [182] ont aussi observé ce type de dommage lors du déchaussement de microgouttes de PLLA sur des fibres de lin après vieillissement dans l'eau (figure 1-34). Il n'est donc pas nécessaire de chercher à augmenter l'adhérence fibre / matrice au-delà de ce que peuvent supporter les interfaces internes de la fibre. Les valeurs obtenues pour le jute et le sisal peuvent être discutables puisque les mesures sont effectuées sur des faisceaux. L'interprétation est donc plus délicate.

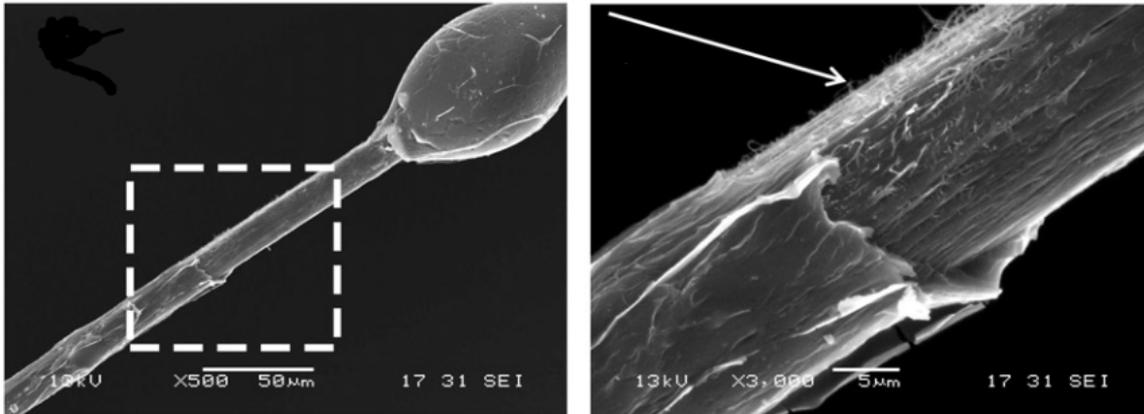


Figure 1-34 Décohésion entre paroi primaire et secondaire lors d'un déchaussement de microgoutte [182]

De nombreux auteurs soulignent l'influence des contraintes radiales résiduelle de compression exercées par la matrice sur les fibres, dans les mécanismes de transfert de charges [183, 184]. Le transfert de contraintes à l'interface fibre/matrice par friction est alors potentiellement amélioré [185]. Ces contraintes ont pour origine la différence de coefficients de dilatation thermique entre les fibres et la matrice. Après la mise en forme, lors du refroidissement, le retrait plus important de la matrice développe des contraintes de compression radiale autour des fibres. Thomason [186] en se basant sur le modèle de Nairn [184] a calculé les contraintes de compression radiale pour un composite à matrice PP renforcé avec des fibres synthétiques (verre, carbone et aramide) ou de jute. La fibre de jute présente la plus faible des valeurs de contraintes de compression radiale. En effet la nature anisotrope des fibres de jute [170] induit un coefficient de dilatation thermique transverse proche du polypropylène réduisant ainsi les contraintes de compression. Ces contraintes résiduelles peuvent donc améliorer l'adhérence, cependant lorsque les liaisons entre fibre et matrice sont trop faibles, le flambement de la fibre (induite par les contraintes de compression longitudinale) risque d'engendrer des contraintes de cisaillement provoquant une décohésion de l'interface [185], [187, 188] ou la fragilisation des fibres [189].

3.3.3. Compatibilisation de l'interface fibre matrice avec du PPgMA

Les PPgMA sont historiquement utilisés pour compatibiliser des fibres de verre avec les matrices polypropylènes [190]. Ils peuvent également être utilisés avec des charges minérales tel que le talc [12]. L'incorporation d'anhydride maléique dans les matrices polyoléfiniques est donc courante et permet également l'amélioration de l'interface fibre végétale / PP. La fonctionnalisation de la matrice permet d'améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice grâce à une estérification entre les groupements hydroxyles de la fibre et les groupements anhydrides maléiques présents sur le polymère créant ainsi une liaison ester covalente entre la fibre et la chaîne polymérique (Figure 1.35).

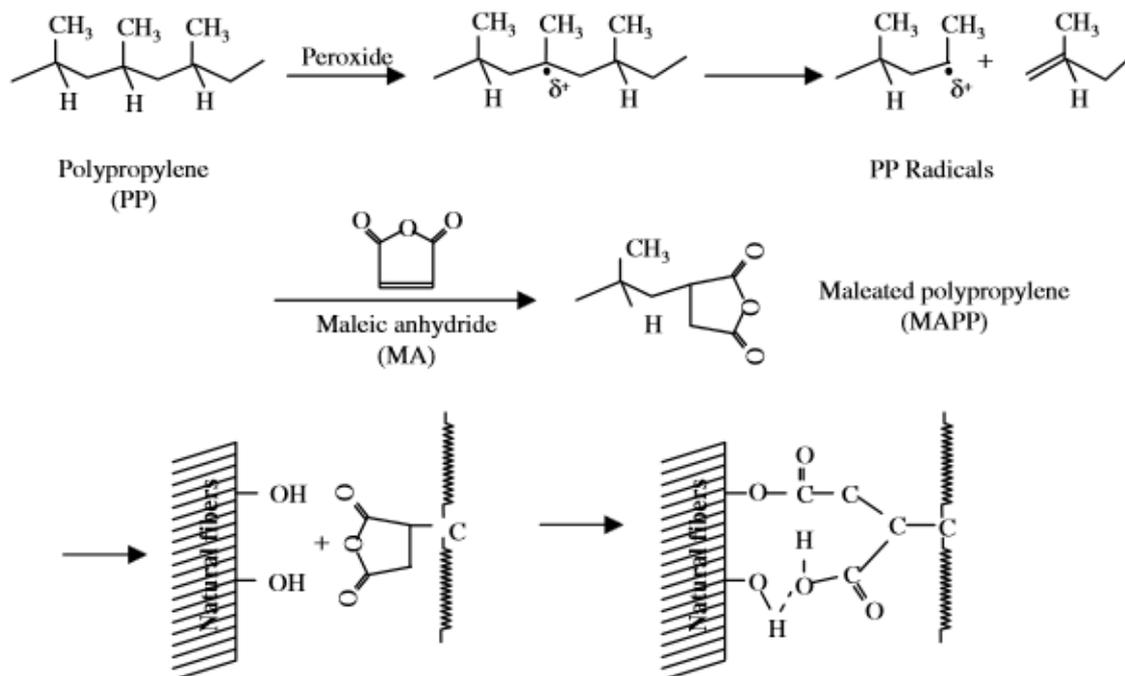


Figure 1-35 Mécanismes de réaction chimique entre une fibre végétale et un polymère PPgMA [191]

L'utilisation du PPgMA dans des composites renforcés par des fibres végétales permet d'améliorer l'adhérence entre la fibre et la matrice. L'ajout du PPgMA améliore l'interface fibre/matrice, néanmoins l'effet est dépendant de la longueur de la chaîne carbonée et de son taux de greffage. A taux de greffage équivalent, une masse molaire plus élevée du PPgMA permet d'obtenir des performances plus élevées. Plusieurs auteurs [192, 193] montrent une amélioration des propriétés de l'interface avec la masse molaire du PPgMA, celle-ci favorisant l'interdiffusion des chaînes greffées dans la matrice. Les conditions de process ont également de l'influence. En effet les conditions de compoundage (temps, températures) influent sur la mobilité des chaînes macromoléculaires et la tension de surface de la matrice [172], ce qui va modifier la mouillabilité des fibres par la matrice. Enfin un refroidissement rapide va permettre une amélioration de l'IFSS en empêchant les chaînes de se relaxer et donc de se désenchevêtrer [194].

L'amélioration des propriétés de l'interface fibre/matrice avec le PPgMA permet une augmentation des propriétés mécaniques comme constaté par Arbelaiz [192] sur des composites injectés PP/lin renforcés par fibres courtes (figure 1-36). Ils constatent également un effet seuil aux alentours de 4% au-delà duquel l'ajout de l'anhydride maléique ne modifie plus les propriétés mécaniques, ce phénomène est confirmé par d'autres auteurs [195, 196]. Lorsque le taux de PPgMA augmente, celui-ci n'est plus uniquement lié à la surface des fibres, mais il se retrouve dispersé sous forme de nodules dans la matrice [196].

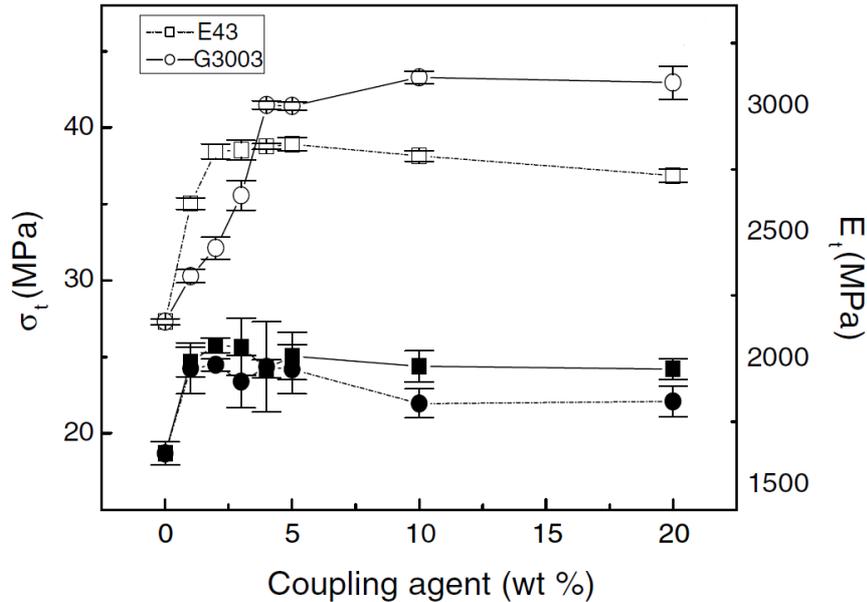


Figure 1-36 Influence du type et du taux de MAPP sur les propriétés mécaniques en traction d'un composite PP 30%wt lin (symbole blanc : contrainte, symbole noir : module)[192]

3.4. Composites renforcés par des fibres végétales

3.4.1. Influence des constituants

Les propriétés mécaniques des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles dépendent de plusieurs paramètres tels que la nature de la matrice, les propriétés mécaniques des fibres, leur fraction volumique, leur rapport d'aspect, ou encore leur orientation, individualisation ou dispersion, la qualité de l'interface et également les défauts comme les porosités.

Les fibres végétales ont de meilleures propriétés mécaniques que les matrices polymères qu'elles renforcent. Leur introduction entraîne donc normalement une augmentation de la contrainte et la rigidité des polymères. Des composites injectés renforcés par des fibres de lin ont été sollicités en traction, la figure 1-37-a présente les résultats en fonction de la fraction volumique [129]. Ainsi le module d'Young augmente linéairement avec le taux de fibres dans le composite. Ceci est également observé par John et al. et Bajardo et al. [197, 198]. En revanche le comportement en contrainte est différent de celui du module d'Young. En effet celle-ci augmente linéairement jusqu'à atteindre un maximum de renforcement à 42 MPa, pour une fraction volumique d'environ 30% (figure 1-37-b). D'autres auteurs comme Arbelaiz [192] montrent également une stagnation de la contrainte aux alentours de 30-40% de fibres en masse. Pour les fractions volumiques plus importantes, la résistance diminue indiquant une perte de capacité de transfert de charge entre la matrice et les fibres. Ce comportement est également observé par d'autres auteurs pour les

composites à matrice PP renforcés par des fibres lignocellulosiques [199, 200]. Cette diminution du renforcement avec l'augmentation de la fraction de fibres est due à une mauvaise homogénéité de la matière. Cette hétérogénéité est due à une moins bonne orientation des fibres, à un problème de dispersion conduisant à la formation d'agrégats ou à une dégradation des fibres par interactions entre elles. De plus ces zones de concentration en fibres rendent difficile la diffusion de la matrice et altèrent donc l'imprégnation des renforts pourtant nécessaire pour assurer les transferts de charges. L'allongement à la rupture diminue fortement avec l'incorporation de fibres végétales ; cette diminution peut être très spectaculaire dans le cas de matrices peu rigides comme les polyoléfines [157].

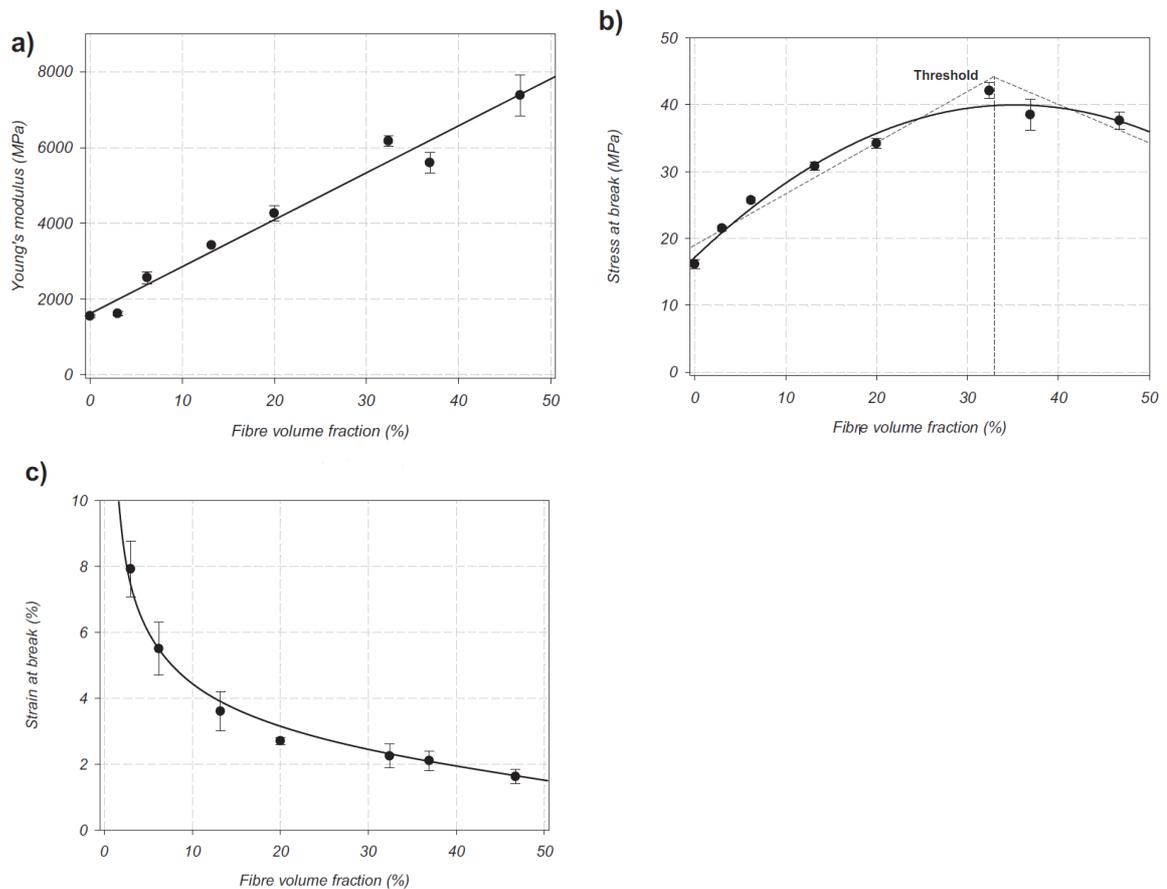


Figure 1-37 Module d'Young, contrainte et allongement à la rupture de composites PP/lin en fonction du taux volumique de fibres[129].

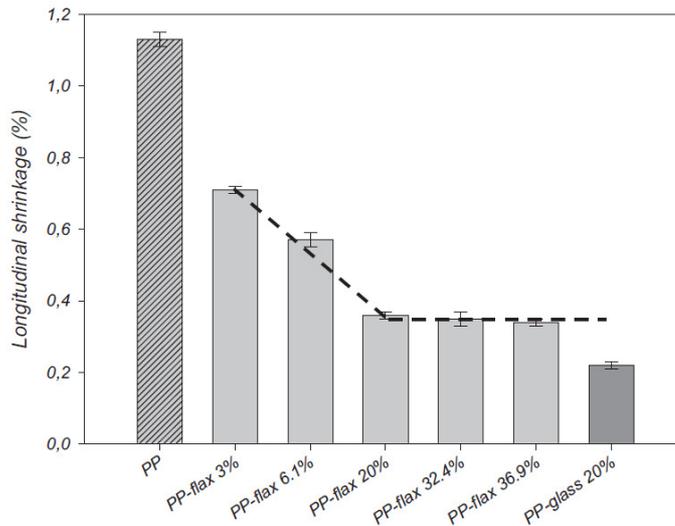


Figure 1-38 Evolution du retrait post moulage de composite à matrice PP selon la nature du renfort et la fraction volumique[201].

La figure 1-38 montre l'évolution du retrait longitudinal des composites PP selon la fraction volumique en fibres de lin. L'ajout de fibres de lin dans le polypropylène produit une diminution du retrait avec l'augmentation de la fraction volumique. Santos et al.[202] ont aussi constaté une importante diminution du retrait avec l'ajout de fibres de Curaua dans un polyamide. Il est intéressant de noter un optimum de fraction volumique de fibres d'environ 20-30% pour à la fois avoir le meilleur renforcement mécanique et la meilleure stabilité dimensionnelle.

Les performances mécaniques des composites renforcés par des fibres végétales sont également influencées par la nature des constituants (matrice et renfort). Les données de la littérature sont difficilement comparables car les matrices utilisées avec différents renforts sont rarement les mêmes. Coroller [150] a introduit des fibres naturelles de natures différentes (lin, chanvre, sisal, bambou, cellulose et verre) à hauteur de 30% en masse dans une matrice PP. Ces composites ont été injectés sous forme d'éprouvettes haltères.

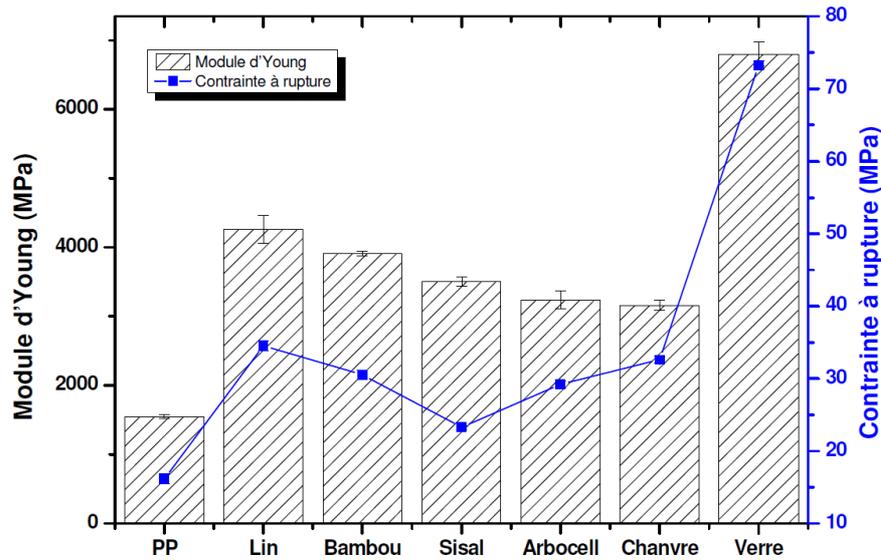


Figure 1-39 Influence de la nature de la fibre de renfort sur le renforcement du PP (30% en masse) [150]

La figure 1-39 présente l'évolution de la rigidité et résistance en traction des éprouvettes injectées en fonction de la nature des renforts introduits. Il apparaît que la nature du renfort influence nettement les propriétés des composites. Les fibres de verre apportent le meilleur renforcement mécanique. Ensuite les fibres de lin permettent de renforcer plus efficacement la matrice PP par rapport aux autres fibres végétales testées. Ceci est corrélé avec les propriétés mécaniques des fibres puisque les fibres de lin sont plus performantes mécaniquement que les fibres de chanvre, bambou ou sisal [36]. Les différences de propriétés entre les fibres de lin et de verre ne suffisent pas pour expliquer les différences de rigidité entre les deux composites associés. En effet l'orientation des fibres influence également les propriétés mécaniques.

Ainsi, les fibres courtes ne s'orientent pas de la même manière selon la région de l'éprouvette injectée ce qui a des conséquences sur les propriétés mécaniques des éprouvettes injectées. Bourmaud et al. [4] ont caractérisé en traction les parties peau et cœur d'éprouvettes injectées PP/lin et PP/verre. Les résultats sont montrés en figure 1-40. Ainsi on constate de meilleures propriétés mécaniques (rigidité, résistance, déformation) pour les peaux des éprouvettes. En effet la région peau, soit la surface extérieure, correspond à la zone où les fibres sont le plus orientées dans le sens de l'écoulement d'où de meilleures performances mécaniques en traction longitudinale.

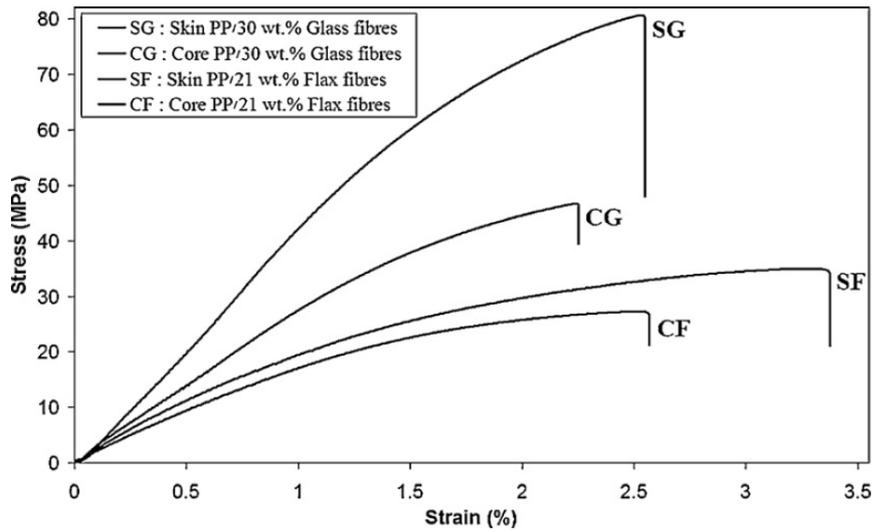


Figure 1-40 Courbes contrainte-déformation des parties peau et cœur d'éprouvettes injectées PP/lin et PP/verre [4]

3.4.2. Influence des modes de transformation

Les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres végétales peuvent également être influencées par le procédé de compoundage. Doumbia et al. [203] ont compoundé des composites PP/lin avec un co-malaxeur Buss et une extrudeuse bivis. Ces compounds ont ensuite été injectés sous forme d'éprouvette haltère. Ces éprouvettes sont testées en traction, les résultats sont montrés en figure 1-41. Les composites compoundés par co-malaxeur BUSS présentent une meilleure homogénéité avec de meilleures contraintes maximales. En effet en observant la figure 1-42, on remarque que le co-malaxeur BUSS permet d'obtenir la meilleure individualisation des faisceaux avec un plus grand nombre de particules et donc une plus forte proportion de fibres unitaires. La division des fibres a donc un fort impact sur la résistance du composite.

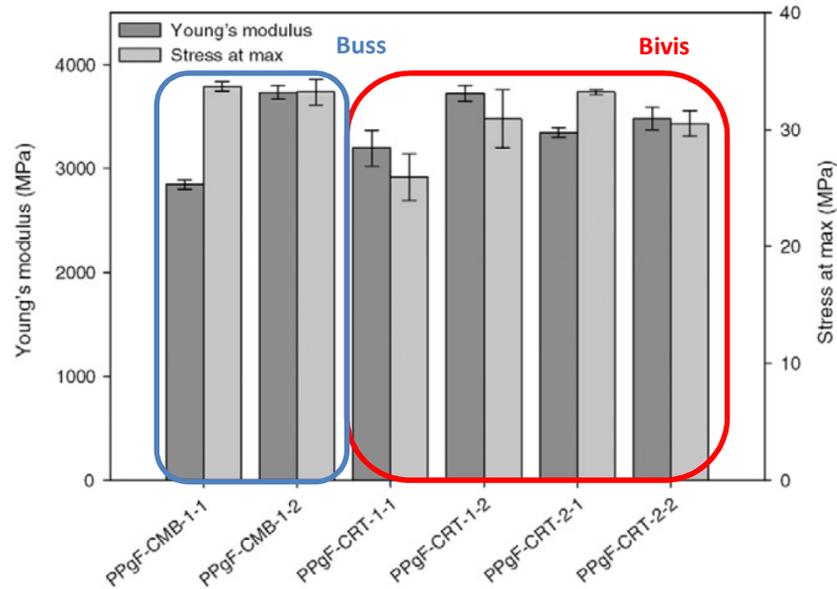


Figure 1-41 Modules d'Young et contraintes max de composites PP-lin [203]

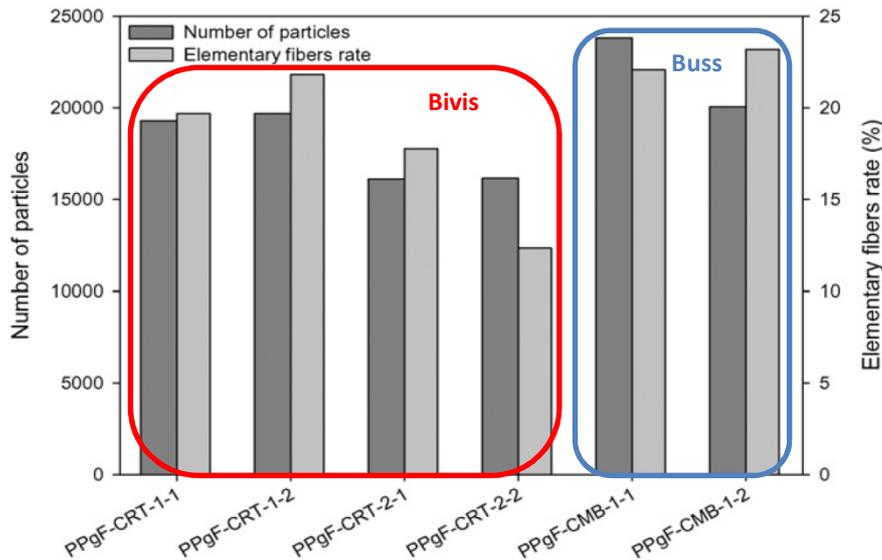


Figure 1-42 Nombre de particules et taux de fibres unitaire d'une section transverse d'éprouvette injectée [203]

Les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres végétales peuvent également être influencées par le procédé de transformation. Coroller [150] a testé en traction les propriétés mécaniques d'éprouvettes injectées et extrudées de PP renforcé par 30% de fibres de lin en masse (figure 1-43). On peut constater une meilleure rigidité et résistance de l'éprouvette injectée. Ceci s'explique par la présence de 3,4% de porosités pour les éprouvettes extrudées contre 0,4% pour les éprouvettes injectées. Ces porosités proviennent principalement de l'eau absorbée dans les parois des fibres de lin qui se vaporise et de la décomposition thermique de certains composants

des parois végétales. En extrusion, la forte chute de pression en sortie de filière conduit à une détente des gaz qui créent des porosités dans la matrice. En injection la phase de maintien limite fortement l'apparition des porosités. De plus les pressions exercées en injection sont bien supérieures à celles rencontrées en extrusion.

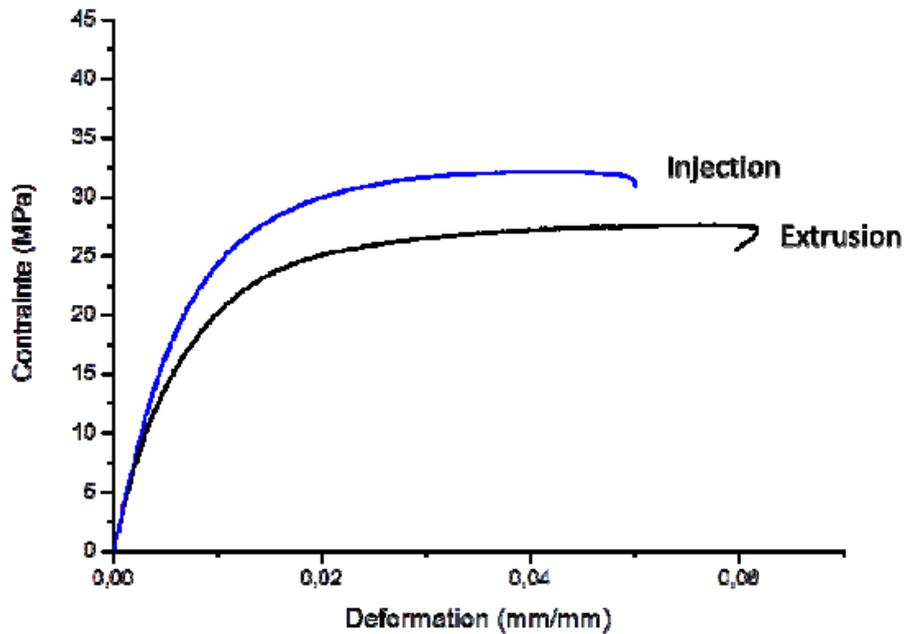


Figure 1-43 Courbes contrainte-déformation d'un composite PP/Lin (70/30) en fonction du procédé de transformation utilisé [150].

Le chapitre suivant présente les différentes méthodes expérimentales et de mise en œuvre utilisées dans cette thèse.

Chapitre II Méthodes expérimentales

Le chapitre décrit les différentes méthodes d'essais et de transformation utilisées dans ces travaux. Tout d'abord, sont présentées les techniques de caractérisation mécanique et physico-chimique des fibres. Ensuite, les différentes méthodes de mise en œuvre des matériaux composites sont décrites ainsi que les différents essais mécaniques et rhéologiques réalisés. Puis les techniques d'observation, telles que la microscopie optique ou électronique à balayage, sont définies ainsi que les traitements d'images effectués. Enfin, les protocoles de caractérisation de la stabilité dimensionnelle des bandes extrudées sont décrits.

1. Caractérisation des fibres

1.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est utilisée afin d'étudier les pertes de masse des fibres lors d'une montée en température. L'équipement utilisé au laboratoire permet par ailleurs de représenter l'évolution du flux de chaleur en cours de chauffe ce qui donne des indications complémentaires sur d'éventuelles transitions au sein du matériau et permet de mieux appréhender le comportement thermique des parois végétales.

Les essais sont réalisés sur des faisceaux de fibres représentant environ 50 mg. Les expériences ont été réalisées sur un appareil Mettler Toledo TGA/DSC 1. Les échantillons ont été chauffés sous air de 25 °C à 600 °C à la vitesse de montée en température de 3 °C.min⁻¹. La variation de masse en fonction de la température est enregistrée, ainsi que sa dérivée afin de mettre en évidence de manière nette les pics de perte ; comme évoqué précédemment le flux de chaleur apparaît également sur les courbes.

1.2. Mesure des propriétés mécaniques des fibres unitaires par traction

Les dimensions microscopiques des fibres végétales, et en particulier du lin, demandent la mise en place d'un protocole particulier pour faire les tests en traction dans le respect de la norme AFNOR NF T25-501-2 (AFNOR, 2009). La longueur moyenne des fibres de lin étant comprise entre 20 et 80 mm, une longueur utile de 10 mm a été choisie. Les fibres élémentaires de lin et de chanvre sont collées sur des supports en papier kraft afin de pouvoir être manipulées sans être endommagées. Au cours de ce travail de thèse des fibres végétales présentant des longueurs supérieures à 20 mm telles que le lin et le chanvre ont été testées mais aussi des fibres affichant des dimensions beaucoup plus réduites à l'échelle de la fibre élémentaire ; il s'agit en particulier des fibres de jute, de coir ou encore de bambou ou de sisal. Pour ces dernières, des faisceaux, constitués de plusieurs fibres élémentaires et d'une longueur au moins égale à 20 mm, ont été sélectionnés.

Avant traction, le diamètre de chaque fibre ou faisceau est déterminé par microscopie optique en faisant la moyenne de trois mesures réparties à équidistance le long de la fibre. Le cadre en papier kraft est ensuite fixé entre les mors, par serrage manuel, d'une machine de traction universelle de type MTS (Figure 2.1) munie d'un capteur de force de 2 newtons. Les bords du cadre sont ensuite coupés et une sollicitation est appliquée avec une vitesse de traction constante égale à 1 mm/min. Lors de l'essai, le déplacement de la traverse, ainsi que la force appliquée, sont enregistrés à une fréquence d'acquisition de 100 Hz. Le test se déroule dans une salle à atmosphère à température

et humidité contrôlées (23°C, 50% HR) après 24h de conditionnement des fibres dans cette atmosphère.

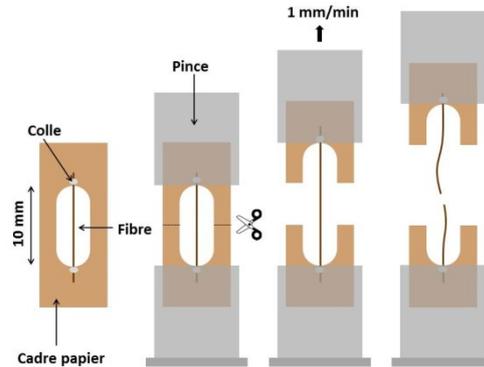


Figure 2. 1 Déroulement d'un essai de traction sur fibre élémentaire

Étant donné qu'il n'est pas possible d'utiliser un extensomètre pour mesurer la variation de longueur exacte de la fibre, il est nécessaire de corriger la valeur de déplacement et de rigidité n tenant compte de la complaisance du capteur, déterminée à 0,1403 mm/mm par la méthode de la norme NF T-25-501-2. La déformation réelle peut ainsi être calculée pour ensuite établir la déformation à rupture. La figure 2-2 présente la détermination du module des fibres selon la norme, en fin de courbe.

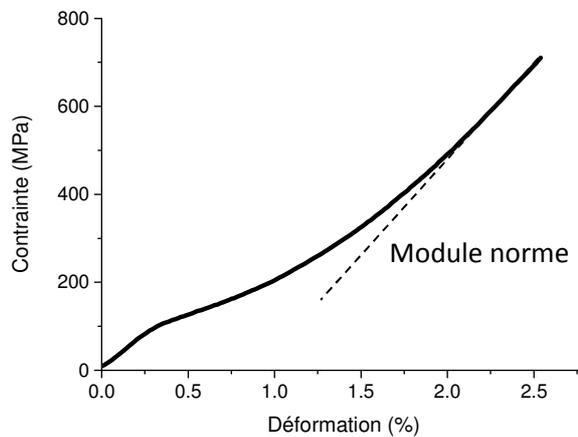


Figure 2-2 Courbe contrainte-déformation typique d'une fibre unitaire de lin. La norme NF T-25-501-2 précise que le module se prend en fin de courbe [1].

1.3. Mesure du comportement mécanique des parois végétales par nanoindentation

1.3.1. Préparation des échantillons

Afin de mesurer le module de la paroi S2 des fibres par nanoindentation il faut préalablement préparer les échantillons. Les fibres végétales sont incluses dans une résine époxy faiblement exothermique. Après durcissement de la résine les plots sont poncés tout d'abord par des papiers abrasifs puis par une solution diamantée jusqu'à une granulométrie de 1 μm . Pour la nanoindentation il est nécessaire d'avoir un polissage fin pour réduire les incertitudes dues à la topographie de surface. L'échantillon poli est ensuite collé sur un plot aluminium afin d'effectuer l'essai de nanoindentation.

1.3.2. Mesure des modules par nanoindentation sur fibres végétales.

Un essai de nanoindentation consiste à mettre en contact une pointe de petite taille avec un matériau, puis d'étudier la réaction lors de l'enfoncement de cette pointe. Dans notre cas [77] nous avons utilisé un indentateur de type Berkovich possédant un rayon de pointe d'environ 30nm. Cette pointe est une pyramide à trois faces en diamant présentant un demi-angle de 65,3°. Les mesures de nanoindentation ont été réalisées à l'aide d'un nanoindenteur XP, (MTS Nano Instruments) à température (23 ± 1 °C) et humidité contrôlée (48 ± 1 %).

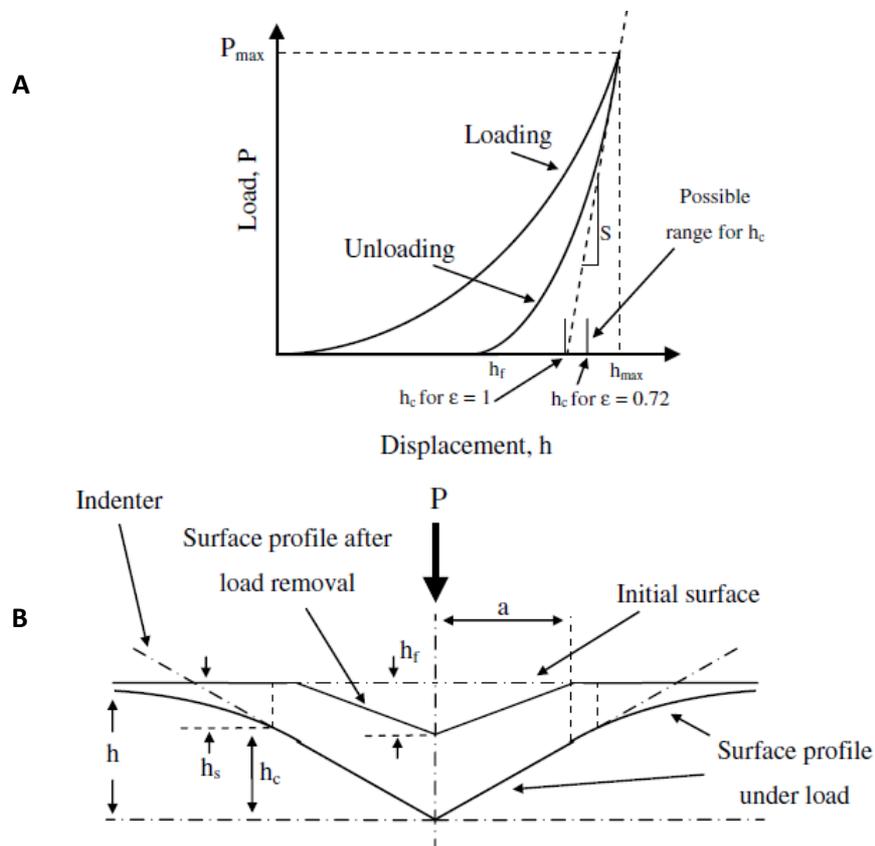


Figure 2.3 Courbe typique force/déplacement (A) et géométrie de l'empreinte pendant un essai de nanoindentation (B).

La profondeur de pénétration h_{max} (figure 2-3 A) est le déplacement au sein du matériau à partir du moment où la pointe est rentrée en contact avec la surface de la paroi végétale. La profondeur finale h_f (figure 2-3 B) correspond à la profondeur résiduelle au moment où la force appliquée est enlevée. Selon le type de matériau, la géométrie de l'empreinte résiduelle peut différer.

La méthode de calcul qui permet d'obtenir les valeurs de duretés et de modules de nanoindentation lors de cet essai est basée sur les travaux d'Oliver et Pharr. À partir de la courbe contrainte/déformation, il est possible d'obtenir le déplacement maximum, h_{max} , la force maximale sur l'échantillon, P_{max} ainsi que la raideur de contact S . S est la pente de la tangente à la courbe de décharge au point de chargement maximal. Dans notre cas, la pente a été déterminée sur les 50 premiers pourcents de la décharge.

La profondeur de contact, h_c est dépendante du comportement du matériau et de la forme de l'indenteur. En fait $h_c = h_{max} - h_s$ comme indiqué par l'équation ci-dessous :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (1)$$

Dans laquelle ε est une constante dépendante de la géométrie de l'indenteur (0,72 pour un indenteur Berkovich). Pour une pointe Berkovich parfaite, l'aire de contact peut être calculée par l'équation 2 de la façon suivante :

$$A = 24.56h_c^2 \quad (2)$$

La dureté est alors définie par le rapport de la force maximale sur l'aire de contact :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (3)$$

Le module élastique réduit E_r , qui assimile les modules du matériau et de l'indenteur peut être obtenu à l'aide de l'équation suivante :

$$S = 2aE_r = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (4)$$

Dans laquelle a est le rayon de contact et ε une constante dépendant de la géométrie de l'indenteur (1,34 pour une pointe Berkovich). Il est possible d'obtenir le module de l'échantillon indenté grâce à la formule suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (5)$$

Dans cette dernière, E_i (1140 GPa) et ν_i (0,07) sont les propriétés élastiques de l'indenteur en diamant. E et ν sont respectivement le module élastique et le coefficient de Poisson de l'échantillon.

En ce qui concerne les fibres végétales, un coefficient de Poisson de 0,32 a été utilisé dans tous les calculs. Les essais réalisés ont été effectués à une profondeur de 120 μm . Cette faible profondeur permet de réaliser plusieurs essais sur la même section compte tenu de la faible taille des empreintes. Lors d'essais utilisant un quadrillage matriciel, les mesures sont espacées de 2 μm .

1.3.3. *Mesure du caractère visco élastique des fibres*

a) *Évolution du recouvrement d'une empreinte de nanoindentation par suivi du déplacement de la pointe*

Une première technique [204] de mesure du recouvrement de l'empreinte a été effectuée via la mesure in situ de la profondeur par la pointe diamant dans une paroi de la couche S2. Le protocole utilisé est le suivant :

1. Mesure du déplacement de la surface pendant 60 s (typiquement 0,05 nm/s)
2. Application d'une charge de 600 μN en 10 s,
3. Maintien de la charge pendant 60 s,
4. Retrait de la charge en 10 s (profondeur résiduelle d'environ 170 nm, hf),
5. Maintien d'une charge de 2 μN pendant 600 s.

Durant l'étape 3, l'augmentation de la profondeur maximale de l'empreinte, corrigée de la dérive thermique mesurée en 1, est enregistrée. Durant l'étape 5, la diminution de la profondeur maximale de l'empreinte, également corrigée de la dérive thermique mesurée en 1, est enregistrée. La profondeur de l'empreinte est de nouveau mesurée après une heure de recouvrement.

b) *Imagerie d'une empreinte de nanoindentation en mode Scanning Probe Microscopy (SPM)*

Une seconde technique [204] a consisté, après les mêmes phases 1 à 4 que précédemment, à acquérir les images de la surface de l'échantillon autour de l'empreinte de façon continue jusqu'à une heure après la décharge de la phase 4. Ceci est effectué avec la même pointe que celle qui a servi à la création de l'empreinte, ce qui évite d'avoir à déplacer la table sous la tête AFM ou pire à déplacer l'échantillon sous un autre AFM. Dans les deux cas, le temps d'acquisition de la première image sera nettement supérieur (respectivement 15 min et 30 min) sans parler des problèmes de repositionnement ou de tout autre problème manipulateur. Compte tenu des dimensions des empreintes, la taille de l'image balayée est de 4 µm x 4 µm (256 x 256 pixels). Quant à la vitesse de balayage, elle a été choisie à 0,5 s par ligne (8 µm/s), ce qui demande environ 5 min pour effectuer un balayage complet de l'image.

1.4. Observation par microscopie optique

La microscopie optique est utilisée pour mesurer le diamètre des fibres avant traction, ainsi que leur longueur afin de déterminer leur rapport d'aspect. Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope Olympus muni d'un système de polarisation de la lumière et le logiciel Stream Essentials, ou d'une loupe binoculaire Leica associée au logiciel d'imagerie IM500.

1.5. Densité

La détermination de la densité des matériaux a été réalisée par double pesée à l'aide d'une balance Mettler Toledo selon la norme ISO 1183-1. Les échantillons sont pesés une fois dans l'air et une fois dans l'éthanol pur à 99,99 % à une température parfaitement contrôlée. La densité est donnée par l'expression suivante :

$$\rho_{composite} = \frac{M_{air}}{M_{air} - M_{éthanol}} (\rho_{air} - \rho_{éthanol}) + \rho_{éthanol} \quad (6)$$

Où, ($\rho_{composite}$), (M_{air}), ($M_{éthanol}$), ($\rho_{éthanol}$) et (ρ_{air}) sont respectivement la densité, la masse du composite dans l'air et dans l'éthanol et la masse volumique de l'éthanol et de l'air à la température de l'essai. Les mesures sont réalisées sur trois échantillons par éprouvette.

La mesure de la masse volumique des composites permet également d'estimer le taux de porosité des composites en comparant la valeur expérimentale obtenue à la valeur théorique calculée grâce à la loi des mélanges.

2. Méthodes de mise en œuvre des composites

2.1. Étape de compoundage

2.1.1. Préparation des constituants

Au préalable les fibres utilisées pour élaborer les compounds sont coupées à 2mm. Avant la phase de mélange, les fibres sont étuvés à 80°C pendant au moins 12h afin d'éliminer au maximum l'humidité contenue. Le polypropylène et l'agent de couplage sont également étuvés.

2.1.2. Échelle laboratoire

Ces essais ont été menés sur les équipements du laboratoire IRDL à Lorient. Le compoundage est effectué à l'aide d'une extrudeuse monovis Fairex, à une vitesse de 20 t/mn. La température des fourreaux et de la filière jonc est de 190 °C. La longueur et le diamètre de la vis sont respectivement de 600 et 20 mm, ce qui induit un L/D de 30. Les fibres sont ajoutées à raison de 30 % en masse ce qui est cohérent avec les contraintes industrielles. Les joncs obtenus sont ensuite coupés à l'aide d'une granuleuse à lames rotatives. Les mélanges testés en chapitre VII ont été compoundés à l'aide de cette extrudeuse monovis.

2.1.3. Échelle industrielle

Ces compoundages ont été effectués sur extrudeuse bivis au sein des entreprises Sumika Polymer Compounds à Saint-Martin de Crau (13) ou Addiplast et Addikem à Saint Pal de Mons (43). La transformation des mélanges polypropylène / fibres végétales est le savoir-faire de ces deux compoundeurs et les données sont donc confidentielles. En chapitres IV et V quelques données sont présentées.

2.2. Évaluation du comportement rhéologique

La rhéologie est l'étude de l'écoulement ou de la déformation de corps sous l'effet de contraintes. L'utilisation d'un rhéomètre capillaire permet d'appliquer un fort taux de cisaillement à l'échantillon et donc permet d'obtenir des courbes d'écoulement sur un large domaine de cisaillement. Le principe de mesure repose sur l'écoulement de Poiseuille dans un capillaire. Le polymère est stocké dans un fourreau chauffé puis extrudé à travers une filière à l'aide d'un piston se déplaçant à vitesse constante; la pression d'extrusion est mesurée par un capteur de pression en entrée de filière. La contrainte apparente appliquée est ainsi obtenue par une différence de pression au sein de la filière

Des mesures de viscosité apparentes ont été menées à l'aide d'un rhéomètre capillaire Göttfert RG20 selon la norme ISO 11443 :2005. Les essais sont faits à une température de 190°C pour être dans les mêmes conditions que lors du process. Tous les compounds ont été testés avec une filière de diamètre 1 mm et de longueur 20 mm. Les taux de cisaillement correspondant au domaine d'extrusion (10-1000 s⁻¹) et d'injection (1000-10000 s⁻¹) ont été balayés.

Ainsi le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_{app}$ et la contrainte apparente τ_{app} sont donnés par :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi r_{cap}^3} \quad \text{et} \quad \tau_{app} = \frac{\Delta P}{2 \left(\frac{l_{cap}}{r_{cap}} \right)} \quad (7) \text{ et } (8)$$

où Q est le débit de polymère s'écoulant à travers une filière de rayon r_{cap} et de longueur l_{cap} . Le principal inconvénient de cette technique expérimentale est qu'elle ne donne seulement accès qu'à un taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_{app}$ et à une contrainte apparentes τ_{app} , ce qui nécessite d'effectuer deux corrections afin d'obtenir leurs valeurs réelles :

- Le passage d'un réservoir de grand diamètre à un capillaire de faible section provoque une réorientation des lignes de courant induisant une perte de charge en entrée de filière. La correction de Bagley considère cette réorientation comme équivalente à une prolongation virtuelle de la filière dans le réservoir. En pratique, cela revient à dire que la différence de pression ΔP mesurée entre le début du capillaire et la fin du capillaire (pression atmosphérique) est la somme de la perte de charge dans le capillaire P_{cap} et de la perte de charge P_{ent} en entrée de celui-ci.

$$\Delta P = P_{cap} + P_{ent} \quad (9)$$

Afin d'évaluer cette perte de charge en entrée de filière, on représente ΔP en fonction du rapport $\left(\frac{l_{cap}}{r_{cap}} \right)$, comme illustré sur la figure 2-4.

$$\tau_r = \frac{\Delta P}{2 \left(\frac{l_{cap}}{r_{cap}} + e \right)} \quad (10)$$

Le coefficient de correction de Bagley (e) obtenu par extrapolation de $\left(\frac{l_{cap}}{r_{cap}} \right)$, à $\Delta P = 0$ MPa permet d'obtenir le calcul de la contrainte réelle de cisaillement τ_r .

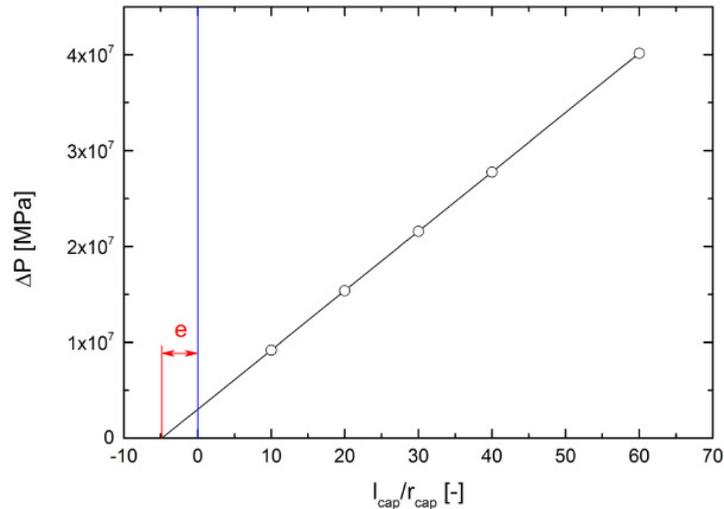


Figure 2-4 Correction de Bagley

- Le calcul du taux de cisaillement apparent (Eq. 8) est valable uniquement pour un fluide newtonien. Compte-tenu du caractère non newtonien du polymère, la correction de Rabinovitch consiste à calculer un indice de pseudoplasticité local m , pour en déduire la valeur réelle du taux de cisaillement :

$$\dot{\gamma}_r = \dot{\gamma}_{app} \left(\frac{3m+1}{4m} \right) \text{ avec } m = \frac{\partial \ln \tau_r}{\partial \ln \dot{\gamma}_{app}} \quad (11) \text{ et } (12)$$

En pratique m est obtenu par la dérivation numérique entre deux points de mesures successifs.

Les corrections de Bagley n'ont pas été effectuées pour nos mesures pour ne pas multiplier les essais. En effet plus que la recherche d'une valeur absolue de viscosité c'est la comparaison des comportements rhéologiques qui nous intéresse.

2.3. Injection des biocomposites

Les composites injectés sont fabriqués en trois étapes. Les matières premières sont mélangées par extrusion, puis réduites en granulés selon les méthodes décrites précédemment et moulées par injection.

Les granulés extrudés sont étuvés pendant 24 h à 80 °C avant le moulage par injection. L'injection des éprouvettes de traction est effectuée à 190 °C dans une presse Battenfeld équipée d'un moule permettant de réaliser des éprouvettes de type haltères suivant la norme ISO 527-2. La température du moule est de 30 °C. Le temps de résidence, entre l'introduction des granulés et le démoulage de la pièce, est d'environ 300 s.

2.4. Réalisation de biocomposite par extrusion

Les granulés issus du compoundage sont étuvés 2 h à 105 °C. Ils sont ensuite extrudés, sous forme d'une bande plate, l'aide d'une filière de section 36 x 1,8 mm². Le fourreau de la vis est réglé à 160°C en début de vis dans la zone d'alimentation jusqu'à 190°C en filière.

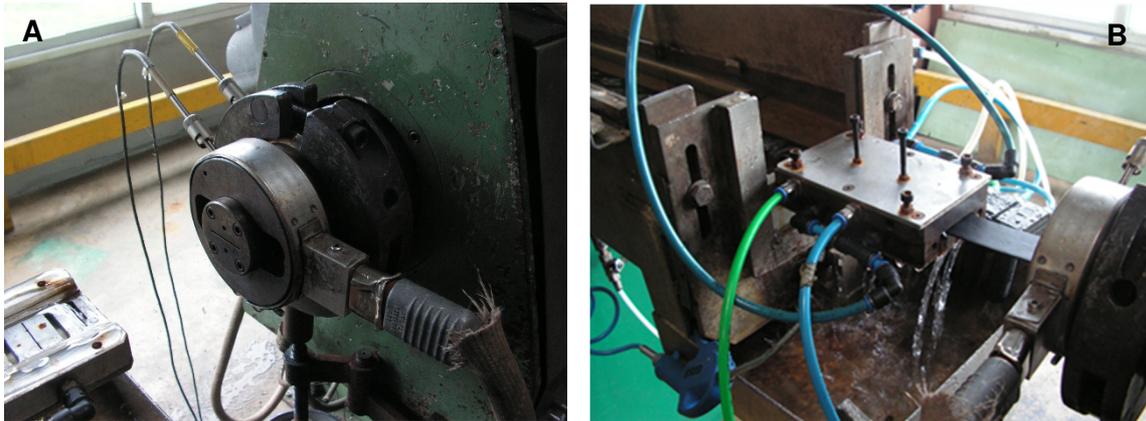


Figure 2-5 Filière pour bande plate avec collier chauffant (A) et conformateur avec circuit de refroidissement à l'eau (B).

La ligne d'extrusion comprend une unité de plastification dans laquelle sont introduits les granulés de matière. La matière fondue va ainsi être mise sous pression par la vis pour être extrudée au travers de la filière (figure 2-5 A). Elle est ensuite amenée de la sortie de la filière au conformateur (figure 2-5 B), qui permet de figer la bande plate aux dimensions souhaitées grâce à un refroidissement rapide et homogène. Celui-ci est assuré par une circulation forcée d'eau autour du profilé. La bande finit de refroidir dans un bac à eau à 15 °C avant d'arriver au banc de tirage. Il s'agit d'une chenillette qui entraîne la matière et permet ainsi de piloter le taux de tirage du jonc extrudé. Le taux de tirage correspond à une survitesse d'entraînement de la chenillette que l'on impose par rapport à la vitesse réelle de sortie du profilé, ce qui va induire un effort de tirage dans le matériau et donc des contraintes résiduelles. Dans cette étude, la vitesse d'extrusion est fixée à 10 m/min et le taux de tirage est de 0 %, ce qui correspond à une vitesse d'entraînement de la chenillette identique à la vitesse de sortie de filière du profilé.

2.5. Réalisation de biocomposite à renfort uni-directionnel

Les composites unidirectionnels à matrice thermoplastique sont élaborés par film stacking avec l'aide d'une presse Darragon 35t. 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 PP, avec des plis de renfort unidirectionnel. Les films de polymère ont préalablement été extrudés et calandrés au sein du laboratoire à partir de granulés.

Aucun étuvage des constituants n'est réalisé avant la mise en œuvre. Les dimensions des plaques obtenues sont 15cm*15cm*2 mm en accord avec la norme ISO. 527-5.

La mise en œuvre des composites à matrice PP s'est faite à 190°C. La figure 2-6 représente le cycle temps-température-pression appliqué pour les composites PP-lin et PP-jute.

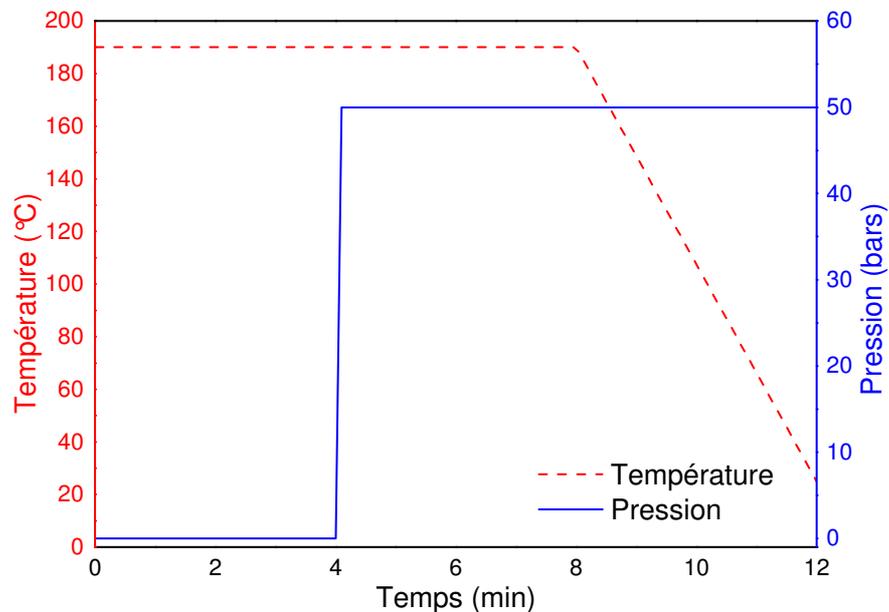


Figure 2-6 Cycle de mise en œuvre par thermocompression de composites PP-lin et PP-jute.

3. Analyse de la microstructure

3.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer la surface d'un échantillon à l'échelle micrométrique. Les observations sont effectuées sur des fibres ou des échantillons de matériaux composites.

Avant observation, les échantillons sont recouverts d'une fine couche d'or par pulvérisation cathodique grâce à un appareil Edwards Scaicoat Six afin de les rendre conducteurs. Un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6460LV est ensuite utilisé pour effectuer les observations.

Pour l'observation de la surface de fibre, les échantillons ont été collés sur un ruban adhésif de carbone permettant l'observation. Pour les facies de rupture d'éprouvettes injectées, les échantillons sont installés dans des portes échantillons et les bords sont recouverts d'un scotch aluminium pour favoriser la conduction électrique des échantillons. Pour l'observation de la distribution des fibres dans la matrice, des échantillons de matériaux composites ont été inclus dans une résine époxy de coulée et polis en utilisant des papiers abrasifs jusqu'à une granulométrie de 4000 pour obtenir une qualité de surface satisfaisante de la section.

3.2. Outils d'analyse d'image

3.2.1. Orientation des fibres

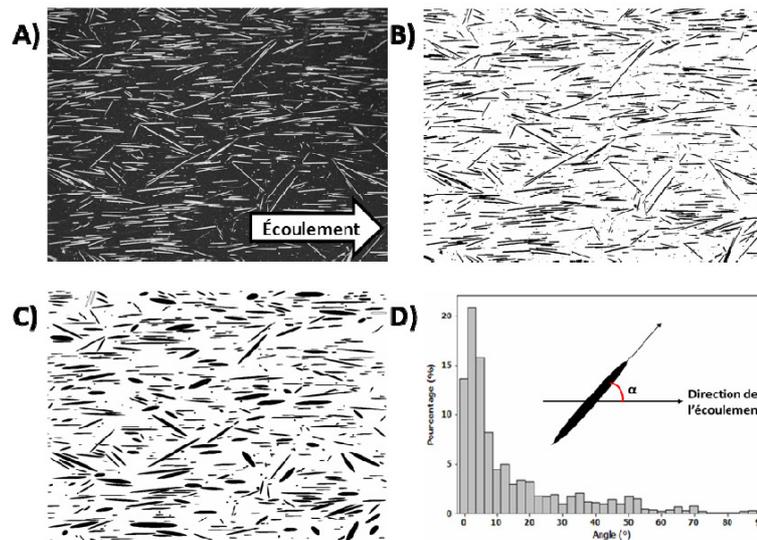


Figure 2.7 Illustration des étapes du procédé d'analyse d'image réalisé pour mesurer l'orientation des fibres dans le composite. (A) Acquisition de l'image de la surface après polissage, (B) Traitement, (C) Approximation par les ellipses et mesure des angles et (D)

Pour l'étude de l'orientation des fibres dans une pièce, une vingtaine de clichés MEB sont réalisés puis assemblés pour obtenir une image de haute résolution de la zone à analyser (Fig. 4.a). L'image est ensuite analysée à l'aide du logiciel ImageJ (Fig. 4.b). On sélectionne uniquement les fibres qui sont approximées par des ellipses (Fig. 4.c). L'angle de l'axe principal de l'ellipse par rapport à l'axe de référence de la direction de l'écoulement est relevé pour chaque objet présent (Fig. 4.d). Cet angle correspond à l'orientation de la fibre par rapport à la direction l'écoulement de la matière fondue. Il est de 0° lorsque celle-ci est alignée dans sa direction. On peut ainsi avoir une distribution de l'orientation des fibres dans la matrice. Cette opération est réalisée à deux niveaux différents de l'épaisseur de l'échantillon, à 0,5 mm de la surface (peau) et au centre (cœur) des bandes plates extrudées ou des éprouvettes injectées.

3.2.2. Facteur d'homogénéité

L'observation des sections transverses des composites permet de déterminer si les fibres sont dispersées ou agrégées. Pour quantifier cette distribution des analyses spatiales ont été menées. Cette technique, utilisée par les sciences de l'information géographique, permet d'étudier des distributions de points [205, 206] et a déjà été utilisée par Coroller [150] pour quantifier la distribution des fibres dans un composite. La méthode utilisée va s'appuyer sur la méthode du plus proche voisin avec l'aide du logiciel ImageJ. Les différentes étapes sont présentées dans le tableau 2-1.

L'analyse d'image ayant permis de déterminer d et D_i , on fait ensuite la moyenne des D_i donnant D_0 . On détermine ensuite la distance théorique moyenne du plus proche voisin D_T dans le cas d'une distribution aléatoire à l'aide de l'expression suivante :

$$D_T = \frac{0.5}{\sqrt{d}} \quad (13)$$

La nature dispersive de la distribution est ensuite donnée par l'équation 15 :

$$R = \frac{D_0}{D_T} \quad (14)$$

Finalement la valeur de R permet d'apporter une information sur le caractère dispersif ou non. Une valeur de $R = 1$ signifie une distribution aléatoire. L'augmentation de R caractérise l'augmentation du caractère dispersif de la distribution. A l'inverse, lorsque R tend vers zéro, la distribution spatiale tend vers l'agglomération.

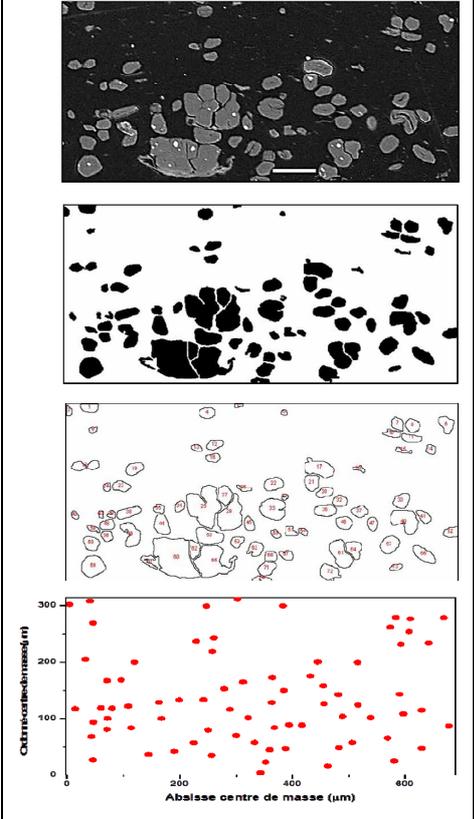
Images	Analyse d'image	Données déterminées
	<p>Image MEB</p> <p>Image binarisée, éléments parasites enlevés</p> <p>Analyse du nombre d'objet présent dans la section</p> <p>Détermination des coordonnées des objets en vue de l'analyse spatiale</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Densité de point : $d = (N/\text{surface})$. • Distance séparant chaque point de son plus proche voisin (D_i)

Tableau 2-1 Présentation des différentes étapes d'analyse d'image en vue de la détermination du facteur d'homogénéisation R.

3.3. Évaluation de la fraction volumique de fibres

Pour certains composites, la fraction volumique de fibres a été estimée à partir de la masse volumique des composites ρ_c , des fibres ρ_f et de la matrice ρ_m , en utilisant la loi des mélanges ci-dessous :

(15)

$$\rho_c = \rho_f \times V_f + \rho_m \times (1 - V_f)$$

$$V_f = \frac{\rho_c - \rho_m}{\rho_f - \rho_m} \quad (16)$$

Les mesures de masse volumique des constituants ont été effectuées suivant un protocole identique à celui décrit en 1.5.

3.4. Mesure du rapport d'aspect des fibres après transformation

Deux techniques ont été utilisées pour mesurer le rapport d'aspect.

3.4.1. Première technique (comptage manuel)

Afin de mesurer le rapport d'aspect (rapport de la longueur sur le diamètre) des fibres contenues dans le composite, les fibres ont été extraites après compoundage, injection ou extrusion. L'extraction des fibres de la matrice PP est réalisée par immersion dans un bain de xylène bouillant porté à reflux pendant 24 h. La solution est ensuite filtrée à l'aide d'un montage Büchner sous vide et le contenu du filtre est rincé avec du xylène bouillant. Les fibres contenues dans le filtre sont séchées pendant 12 h à 50 °C afin d'évaporer les traces de solvant restantes.

Pour les observations nous utilisons une loupe binoculaire Leica (Microsystems, Wetzlar, Germany) puis le logiciel d'imagerie IM500; pour chaque lot, la longueur et le diamètre d'environ 200 fibres sont mesurés.

3.4.2. Deuxième technique (Morfiscan)

La matrice est extraite en utilisant la méthodologie Soxlet décrite par Berzin et al. [134]. La longueur de la fibre (L) a été obtenue par l'intermédiaire d'un prototype d'analyseur automatique MorFi permettant un haut débit d'analyses d'image (Techpap, Grenoble, France) et de fournir en comparaison avec le dispositif de MorFi base, une gamme élargie d'analyse de dimensions. Une masse précise de l'ordre de 0,4 g a été diluée dans de l'eau, et les fibres ont été testées trois fois pour déterminer leurs valeurs moyennes L. Plus de 8000 éléments fibreux ont été comptés pour chaque échantillon, et les résultats sont exprimés en valeurs moyennes. À noter, par convention les éléments ayant une longueur supérieure à 200 µm ont été considérés comme des fibres, tandis que les éléments de longueur inférieure ou égale 200 µm ont été considérés comme des particules.

4. Caractérisation des propriétés mécaniques des composites

4.1. Validation des essais de traction

Les essais de tractions sont menés sur deux machines différentes (Instron 5566 et MTS Synergie RT/1000) et deux supports éprouvettes différents (éprouvettes injectées et composites unidirectionnels). Il convient de valider les protocoles de mesures afin de pouvoir effectuer des comparaisons justes.

Un matériau isotrope a été utilisé pour effectuer cette validation. Il s'agit d'éprouvettes d'aluminium de référence AA 5754. La fiche technique indique un module de 70,5 Gpa. Des essais ont été menés sur des éprouvettes simples et des éprouvettes équipées de jauges de déformation. Ces jauges de déformation ont été installées sur ces éprouvettes pour vérifier la mesure de déformation faite par l'extensomètre (figure 2-8).

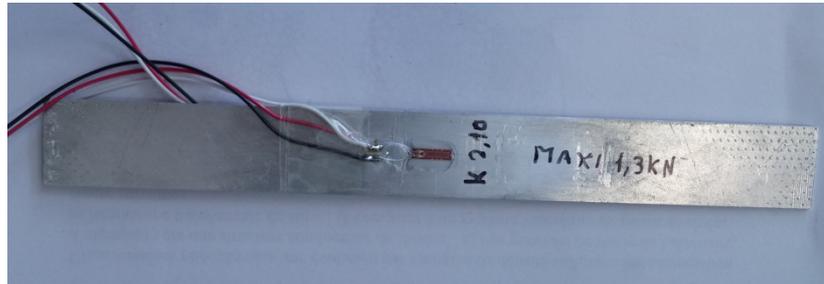


Figure 2-8 Éprouvette d'aluminium AA 5754 jaugée

Les éprouvettes simples ont été testées uniquement sur la machine Instron, et l'éprouvette instrumentée sur les deux machines et dans la zone élastique uniquement. Dans les deux cas, la vitesse de sollicitation est de 1 mm/min et des mors auto-serrant ont été utilisés. Le tableau 2-2 présente les résultats obtenus.

	Éprouvette jaugée		Éprouvettes simples
	Extensomètre	Jauges	Extensomètre
INSTRON	70,2 ± 2,4	69,1 ± 0,3	75 ± 0
MTS	72,1 ± 0,8	71,9 ± 0,6	*

Tableau 2-2 Mesure de module d'Young en GPa sur machine de traction MTS et Instron, première démarche de calibration

Quelle que soit la machine, les modules d'élasticité relevés grâce à l'extensomètre et les jauges sont extrêmement proches. Il y a cependant un peu plus de dispersion avec l'extensomètre de l'Instron. Il y a 2,7 % de différence entre les modules mesurés sur les deux machines. Les modules mesurés par extensomètre ou jauges sont à ± 2 % de différence par rapport au module de la fiche technique de l'aluminium (rappel = 70,5 GPa). En revanche, les modules mesurés pour les éprouvettes simples ont 6 % de différence. Ceci peut être dû à un glissement des couteaux de l'extensomètre pendant la mesure ce qui induit une augmentation du module. Afin de remédier à ce problème, de nouveaux essais ont été menés en mettant de la colle au niveau des couteaux.

Machine	Extensomètre	Jauges
INSTRON	$68,6 \pm 0,9$	$69,1 \pm 0,2$
MTS	$70,7 \pm 0,3$	$70,9 \pm 0,5$

Tableau 2-3 Mesure de module en GPa sur machine de traction MTS et Instron avec utilisation de colle sur les couteaux des extensomètres, 2^{ème} démarche de calibration.

Dans ce cas les modules mesurés (tableau 2-3) sont équivalents à celui indiqué sur la fiche technique dans le cas de la MTS et légèrement plus faibles pour l'Instron mais avec un faible écart entre l'extensomètre et les jauges. La colle a donc bel et bien permis de limiter l'effet du glissement des couteaux.

Tous les essais seront donc menés en utilisant des mors auto serrant, une vitesse de sollicitation de 1 mm/min et l'utilisation de colle au niveau des couteaux de l'extensomètre.

4.2. Détermination des propriétés en traction

4.2.1. UD

Les essais de traction sont réalisés à l'aide d'une machine de référence Instron 5566 en respectant la norme NF EN ISO 527-5 à la température de 23 °C et à l'humidité relative de 48 %. La capacité du capteur de force est de 10 kN. Une vitesse de traction de 1 mm/min est appliquée en utilisant un extensomètre ayant une longueur nominale de 25 mm. Au moins 5 éprouvettes ont été testées afin de caractériser un lot de fibres.

4.2.2. Composites injectés

Les essais de traction sur les composites sont réalisés sur une machine de traction MTS Synergie RT/1000 à la température de 23 °C et à l'humidité relative de 48 %. L'appareil est équipé d'un capteur de 10 kN pour la mesure de la force et d'un extensomètre axial ($L_0 = 25$ mm) pour la mesure de la déformation. La vitesse de déplacement de la traverse est de 1 mm/s pour le module d'Young et de 50mm/min pour les contraintes et déformation. Les résultats présentés sont la moyenne de 10 essais répétables.

4.3. Détermination des propriétés en flexion

La flexion 3 points est l'essai de routine effectuée chez Cooper pour déterminer si les matériaux extrudés respectent ou non le cahier des charges. Cet essai respecte la norme ISO 178. Il est effectué sur des éprouvettes découpées dans les bandes plates. Ces éprouvettes font 5 mm de largeur, 40 mm de longueur et environ 2 mm d'épaisseur. La portée est de 32 mm et la vitesse de sollicitation de 1mm/min. Le déplacement est mesuré par la position de la traverse. Une pré-charge de 0,5 N est appliquée permettant d'éviter la compensation du pied de courbe. Le module est mesuré entre $\varepsilon = 0,05$ % and $\varepsilon = 0,25$ %. Ces essais sont effectués à la température de 23 °C et à l'humidité relative de 48 %.

4.4. Détermination des propriétés aux chocs

Les essais de chocs charpy ont été réalisés en utilisant un équipement Tinius Olsen à température ambiante. Les éprouvettes ont été découpées dans la partie centrale des éprouvettes de traction injectées conformément à la norme ISO 179 (80 mm x 10 mm x 4 mm).

Pour chaque lot, l'énergie à l'impact moyenne a été déterminée en réalisant 10 essais. Ces essais sont effectués à la température de 23 °C et à l'humidité relative de 48 %.

4.5. Détermination des propriétés en découpe

Les essais de découpe servent à déterminer si les matières testées peuvent supporter les coupes en bout de ligne d'extrusion qui sont de type poinçon / matrice. Les bandes plates sont coupées verticalement par une lame droite et une lame biseautée représentant les angles de coupe appliqués sur les outils séries (figure 2-9). Ces essais de découpe se déroulent avec ou sans maintien de la bande. L'essai le plus représentatif est avec la lame droite sans maintien, c'est aussi le plus sévère.



Figure 2-9 Moyen de découpe de laboratoire développé par Cooper Standard

L'objectif est d'évaluer dans des conditions réalistes la ductilité ou la fragilité du matériau étudié. Si l'échantillon s'arrache ou casse en fin de coupe il sera considéré comme trop fragile, comme en figure 2-10 B. Le blanchissement dû aux concentrations de contraintes est admis.

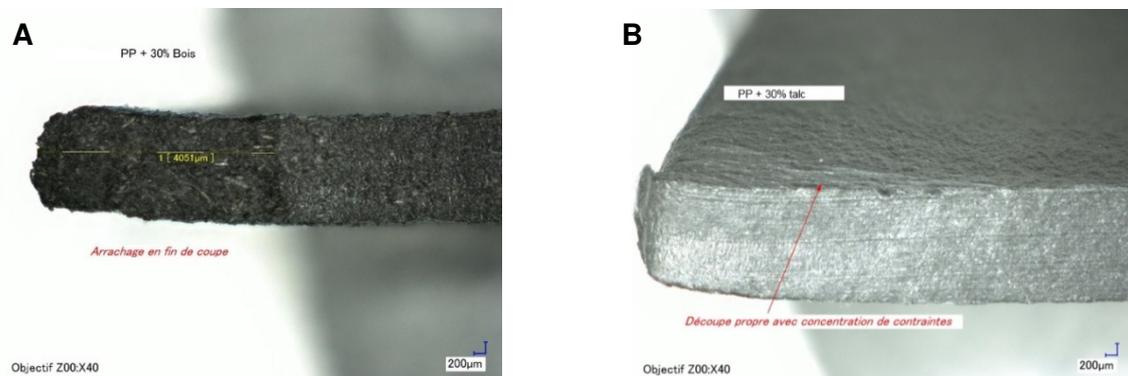


Figure 2-10 Vue au microscope optique de découpe de bandes extrudées d'un PP/talc (A) et d'un PP/bois (B).

5. Évaluation des propriétés thermiques des composites

5.1. Stabilité dimensionnelle après vieillissement

La stabilité dimensionnelle des composites extrudés doit répondre à un cahier des charges de l'industrie automobile. Le moyen de mesure mis au point chez Cooper Standard suit la norme PSA D47 1309. Il s'agit de mesurer le retrait longitudinal d'une bande de 500 mm après 5 cycles thermiques spécifiques à l'industrie automobile. La longueur exacte de la bande est mesurée avant introduction dans une enceinte climatique. Elle va subir 5 fois le cycle suivant : 16 h à 40 °C et 95 % d'humidité relative, 3 h à -20 °C et 6 h à 85 °C, ce cycle est présenté en figure 2-11.

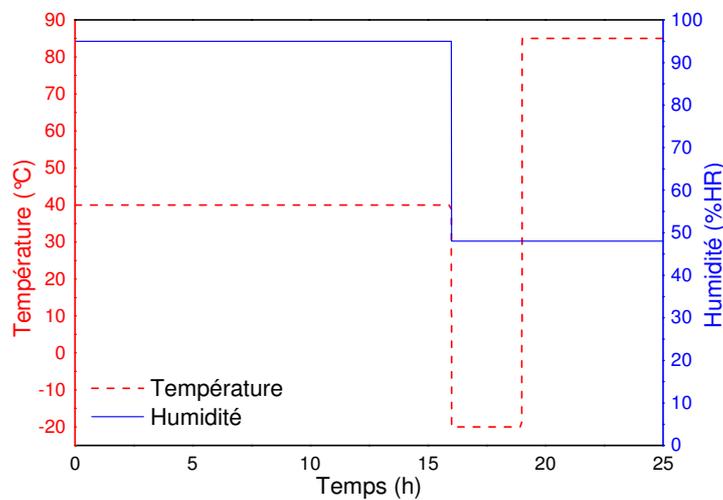


Figure 2-11 Cycle de température et d'humidité répété 5 fois pour les mesures de retrait dimensionnel.

La longueur est mesurée une nouvelle fois après stabilisation thermique de 24 h à 23 °C (figure 2-12). La mesure est exprimée en pourcentage de variation par rapport à la longueur initiale.



Figure 2-12 Banc de mesure pour le retrait longitudinal

5.2. Coefficient de dilatation thermique

5.2.1. Stabilisation

Les bandes plates sont stabilisées 24 h à 85 °C avant de subir une mesure de dilatation thermique. Cette étape de stabilisation permet aux matériaux de se relaxer et de libérer les contraintes résiduelles qui pourraient perturber les mesures de dilatation.

Ces contraintes résiduelles apparaissent lors du figeage du profilé alors qu'il est soumis à des efforts de tirage par la chenillette. Lorsqu'elle passe dans le bac de refroidissement, la matière se fige brusquement et des contraintes résiduelles (retrait post extrusion) se forment. La relaxation apparaît alors lorsque l'on libère ces contraintes résiduelles. Les contraintes résiduelles se libèrent d'elles-mêmes, mais très lentement. C'est pourquoi, pour accélérer ce phénomène, on augmente la température, ce qui va augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires et induire une relaxation plus rapide.

5.2.2. Dilatation

La dilatation est fonction de la différence de température, de la longueur caractéristique de l'échantillon et de la nature du matériau. Ce coefficient de dilatation peut alors être déterminé d'après la relation suivante :

$$\Delta L = \alpha L \Delta T \quad (17)$$

Avec :

- ΔL (mm) = Variation de longueur due à une variation de température
- α (1/K ou 1/°C) = Coefficient de dilatation thermique
- L (mm) = Longueur caractéristique
- ΔT (K ou °C) = Différence de température entre la température initiale et la température finale

La mesure de la dilatation thermique se fait en continu grâce à un banc de mesure développé en interne par le laboratoire de Cooper Standard. Il permet de mesurer une variation de longueur due à des changements de température. Lors d'une série de mesure, trois éprouvettes peuvent être testées en même temps. Celles-ci sont « contraintes » de telles sortes qu'elles ne puissent se déformer que dans le sens longitudinal. En bout de d'éprouvette un capteur de type LVDT (Linear Variable Differential Transformer) mesure la variation de longueur. Ce type de capteur est inductif (passif), il n'est pas bloqué ou forcé par un ressort et a donc un déplacement libre. Le

banc de mesure est placé en enceinte climatique (figure 2-13) et le cycle de température (figure 2-14) est imposé.



Figure 2-13 Banc de mesure de dilatation thermique des bandes extrudées

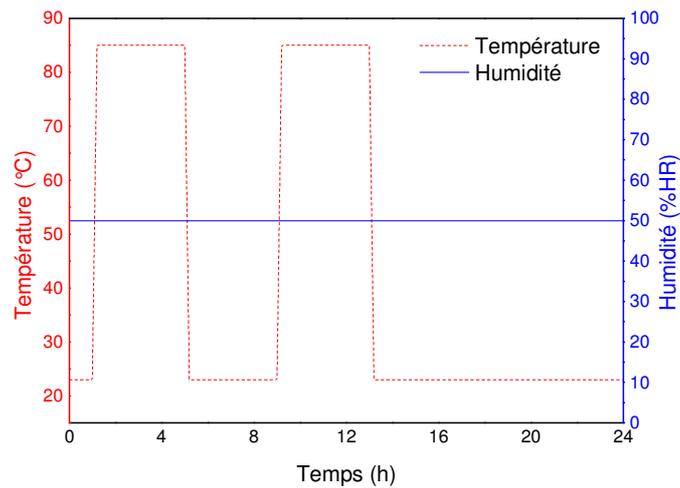


Figure 2.14 Cycle de température imposé lors d'un essai de mesure de dilatation thermique

L'essai est réalisé entre 23 °C et 85°C. Il s'agit d'un essai simplifié, auparavant il s'effectuait entre -20°C et 85°C avec des paliers à 15°C, 23°C 50°C et 85°C. La variation de longueur étant quasi linéaire (figure 2-15) ceci a permis la simplification de l'essai.

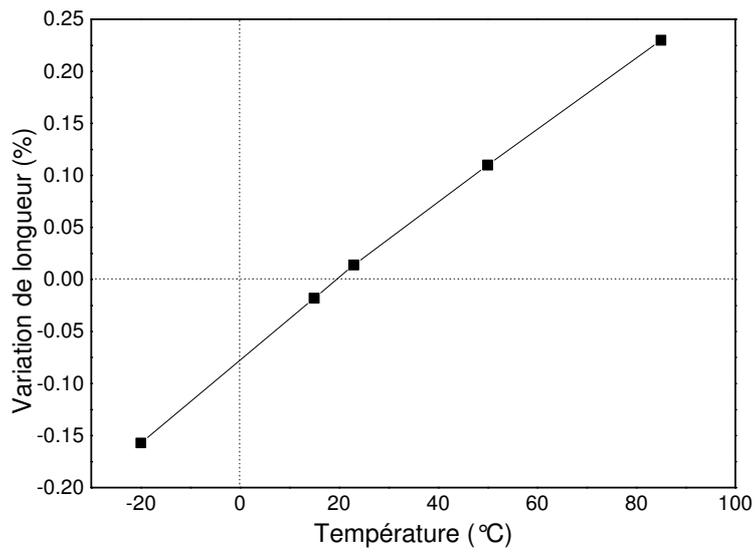


Figure 2-15 Dilatation thermique d'une bande extrudé de polypropylène 30% bois en fonction de la température

Si le moyen de mesure a été développé par Cooper Standard, le protocole a été élaboré au cours de cette thèse.

Le chapitre suivant porte sur la caractérisation des propriétés des fibres végétales.

Chapitre III Analyses des différentes fibres végétales utilisables comme renforts.

La compréhension du comportement mécanique d'un composite renforcé par des fibres est une étape prépondérante pour le développement à l'échelle industrielle de ces matériaux. Afin d'analyser au mieux ce comportement, il s'avère nécessaire de connaître celui de chacun des constituants. Les matrices polymères utilisées ont fait pour la plupart l'objet de nombreuses études et leur comportement mécanique et thermique est bien connu. Cela est différent en ce qui concerne les fibres végétales de renfort. C'est pourquoi dans ce chapitre, nous allons étudier la morphologie de différentes fibres végétales, puis nous analyserons leurs propriétés mécaniques en traction et en nanoindentation. Enfin nous étudierons par analyse thermogravimétrique leur dégradation thermique. Les parois végétales auxquelles ce chapitre est consacré sont les fibres de lin, chanvre, sisal, jute, bambou, coco et bois.

1. Introduction

En injection plastique, les matrices polymères sont souvent renforcées par des fibres de verres courtes. Pour certaines applications, les fibres végétales peuvent jouer ce rôle de renfort grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques spécifiques [73].

Ces fibres peuvent être issues des feuilles (sisal), de l'enveloppe du fruit (coco) ou encore des tiges (lin, chanvre ou jute). Comme expliqué précédemment, la section d'une fibre végétale se compose principalement de la couche S2 [12] de la paroi secondaire, la section relative de cette couche pouvant varier selon les espèces de plantes et la taille du vide central, appelé lumen. Les parois végétales sont généralement constituées de (micro)fibrilles de cellulose orientées selon un angle constant avec l'axe de la fibre, disposées en spirales dans une matrice d'hémicelluloses, de pectines et de lignine. Selon les espèces et les variétés, la structure et la composition de la fibre varient et influencent ses propriétés mécaniques [50].

Au cours de cette étude, nous nous intéresserons aux fibres de lin, jute, chanvre, sisal, bambou, coco et bois. Ces fibres seront caractérisées en traction et par nanoindentation. Les méthodes de caractérisation en traction des fibres unitaires de lin et de faisceaux (appelés fibres techniques) font l'objet de deux normes : respectivement NF T25-501-2 et NF T25-501-3. Ces normes sont décrites pour les fibres de lin uniquement mais elles peuvent être également appliquées à la traction des autres fibres végétales. Pour une fibre unitaire, la longueur libre imposée est de 10 mm. Ceci est une limite pour les fibres unitaires très courtes comme celles du bois ($L_f \sim 3\text{mm}$ [5]) qui demandent des dispositifs expérimentaux spécifiques et délicats à manipuler [61, 207]. Il est également possible d'estimer les rigidités des parois végétales par nanoindentation. Ces mesures permettent d'obtenir un module dit d'indentation qui n'est pas égal au module mesuré en traction dans la même direction. En effet, l'inclinaison des flancs de l'indenteur génère un état de sollicitations mécaniques multi-axial qui fait que la rigidité mesurée dépend non seulement du module longitudinal mais aussi des modules transverses, des coefficients de Poisson et des modules de cisaillement suivant la direction de sollicitation [208]. L'expression du module d'indentation pour un matériau isotrope reste simple mais pas pour des matériaux anisotropes comme les fibres végétales où le module mesuré par nanoindentation est plus bas que celui obtenu par traction sur fibres élémentaires [75, 79]. Cette technique permet cependant d'obtenir des valeurs comparatives fiables à l'échelle de la paroi.

Au cours de cette étude, des fibres végétales d'espèces différentes utilisées pour le renforcement de thermoplastiques injectés ont été étudiées. Elles ont été caractérisées par essai de traction. Puis les modules de nanoindentation ont été déterminés sur ces mêmes parois végétales

suivant l'axe des fibres. La corrélation entre ces deux modules a été établie pour estimer, par méthode inverse, le module en traction des fibres de bois. Enfin ces différentes parois végétales ont été analysées par thermogravimétrie pour étudier leur dégradation thermique.

2. Description des fibres

2.1. Le lin

Le lin (*Linum Usitatissimum*) est une plante dicotylédone appartenant à la famille des linacées [67]. C'est une plante annuelle dont la tige atteint de 0,60 à 1,20 m de hauteur pour un diamètre de 1 à 3 mm. En Europe, cette plante est cultivée en Pologne, en Belgique, en France (principalement en Normandie) et également en Russie. Le lin est soit coupé, soit arraché ; ce dernier scénario étant celui pratiqué en Europe de l'Ouest et en particulier en France. Après rouissage, teillage et éventuellement peignage, on récupère la matière textile qui se trouve dans l'écorce (phloème, parenchyme cortical) de la tige de la plante, sous forme de faisceaux qui constituent la fibre technique. La cellule élémentaire de lin apparaît comme un cylindre imparfait polygonal, généralement à six côtés, comportant un lumen. Le lin est principalement utilisé pour la réalisation de textile de qualité. Dans ce chapitre nous étudions des fibres de lins textiles (variété Hermes, Eden et Alizé) et oléagineux (variété Oliver) cultivés dans l'ouest de la France.

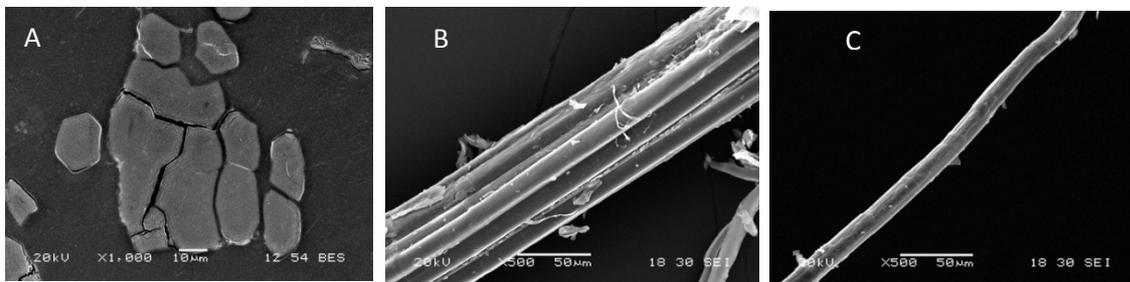


Figure 3-1 Images MEB d'une section (A) et d'une vue longitudinale (B) d'un faisceau (B) et d'une fibre élémentaire (C) de lin Eden.

La figure 3-1 présente différentes vues d'un faisceau et d'une fibre élémentaire de lin de la variété Eden. Nous pouvons noter la présence de faibles résidus de lamelle mitoyenne sur la surface des fibres sur la figure 3-1.B. Ceci témoigne d'un rouissage de qualité pour le lot étudié; par ailleurs, les fibres présentent une section régulière et un taux de remplissage élevé qui indique que leur croissance s'est déroulée dans des conditions permettant un développement optimal des cellules.

2.2. Le chanvre

Le chanvre (*Cannabis Sativa*) est une plante annuelle dont la hauteur varie de 1 à 3 mètres. Cultivé dans les pays à climat tempéré, on le trouve dans l'est de l'Europe, en France et en Italie. Le processus d'obtention de la fibre technique du chanvre est voisin de celui du lin. Cependant, le défibrage est couramment effectué avec des broyeurs à marteaux pouvant être plus agressifs pour les parois végétales qu'un teillage adapté au degré de rouissage des plantes. La fibre élémentaire est moins régulière, plus aplatie et plus lignifiée que celle du lin. Le chanvre est essentiellement employé pour la confection de papier mais également pour celle de corde et de sacs. Dans ce chapitre nous étudions des fibres de chanvre de la variété Fédora 17 cultivé dans l'Est de la France.

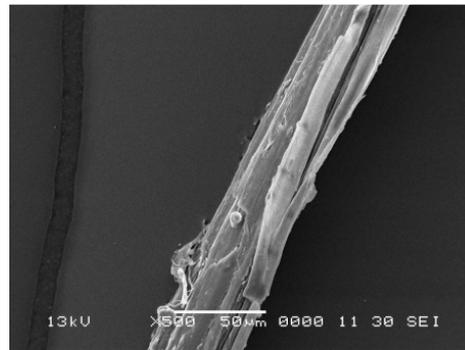


Figure 3-2 Image MEB d'un faisceau de chanvre.

La Figure 3-2 présente une vue longitudinale d'un faisceau de fibres de chanvre. Comparativement au lin, nous pouvons noter la moins grande régularité des fibres composant ce faisceau ; de grosses variations dans leurs sections sont perceptibles et le faisceau semble avoir subi des dommages probablement causés par le processus d'extraction (broyeur à marteaux) des fibres de tiges non rouies.

2.3. Le sisal

La sisal (*Agave sisalana*) est une plante monocotylédone originaire d'Amérique centrale qui pousse dans les régions tropicales ou subtropicales d'Amérique du Sud, d'Afrique, d'Asie ainsi qu'aux Antilles. Ce sont de grandes plantes ayant un tronc central sur lequel les feuilles croissent. Ces dernières peuvent atteindre environ 3 m de longueur. Les fibres techniques sont prélevées à la périphérie de la feuille. Un plant de sisal produit environ 200-250 feuilles et chaque feuille contient entre 100 et 1200 faisceaux de fibres. Les fibres techniques de sisal utilisées pour l'industrie textile sont des faisceaux de fibres qui contiennent de 100 à 200 fibres unitaires [67]. Les fibres sont extraites par décortication. Le sisal donne des fibres moins souples par rapport à des fibres extraites de tiges de lin ou de chanvre, vraisemblablement en raison de leur teneur en

lignine importante [209, 210]. Elles sont utilisées pour la corderie, la ficelle, les sacs ou dans l'ameublement.

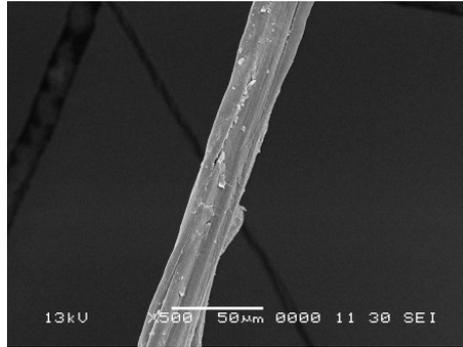


Figure 3-3 Image MEB d'un faisceau de sisal.

Le faisceau de fibres présenté sur la Figure 3-3 nous montre une présentation voisine de celle du chanvre ; les fibres sont moins régulières que celles du lin et présentent un état de surface comportant quelques résidus de lamelles mitoyennes ainsi que des défauts.

2.4. Le coco

Le cocotier (*Cocos Nucifera*) est un palmier poussant dans les pays tropicaux. Les fibres sont issues du mésocarpe, la partie qui entoure la noix de coco ; elles jouent le rôle de protection du noyau lorsque la noix de coco tombe de l'arbre. De plus, ces fibres assurent la flottabilité de la noix de coco lui permettant ainsi de se déposer sur d'autres rivages, assurant la reproduction de l'espèce ; la protection de la fibre à l'eau est assurée par son fort taux de lignine pouvant atteindre 45% [211]. Ces fibres sont extraites par rouissage et décortication [67]. Elles sont utilisées en corderie et vannerie ou encore pour l'élaboration de paillassons ou de géotextiles.

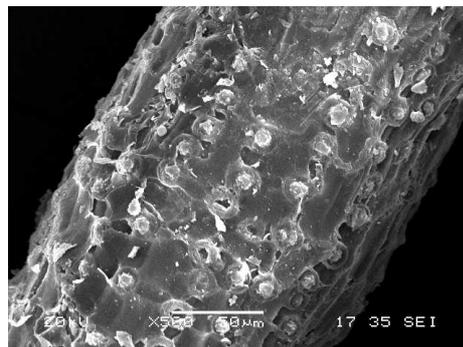


Figure 3-4 Image MEB d'une fibre de coco.

2.5. Jute

Le jute est une plante des régions tropicales humides, avec seulement deux espèces cultivées : *Corchorus capsularis* (White jute) et *Corchorus olitorius* (Tossa Jute). La tige atteint une hauteur de 4 à 6 m avec un diamètre d'environ 3 cm. Aujourd'hui 80% de la production mondiale de jute est localisée en Asie dans le delta du Gange. Le Bangladesh détient un quasi-monopole de son commerce. La fibre élémentaire de jute est très courte et très lignifiée [212]. L'extraction de la fibre technique est obtenue par rouissage et décorticage. Après le rouissage, on détache la fibre et on nettoie la filasse qui est ensuite rincée à l'eau. La fibre sert principalement à fabriquer, principalement, des ficelles, des toiles d'emballages et des tentures d'ameublement.



Figure 3-5 Images MEB de la section (A) et vues longitudinales de faisceaux de fibres de jute variété Tossa (B, C),

La figure 3-5 présente des vues de section et des vues longitudinales de faisceaux de fibres de jute. Nous pouvons noter sur le cliché A la présence d'un lumen de grande taille. Le jute brut se présente sous la forme de faisceaux très cohésifs, probablement en raison de leur important taux de lignine. Comme pour le sisal et le chanvre, ces faisceaux sont peu réguliers et les fibres qui les composent sont plus difficiles à distinguer que le lin.

2.6. Bois

Comme pour la plupart des matériaux naturels, l'anatomie du bois est complexe. Les arbres sont séparés en deux familles : les résineux et les feuillus. La figure 3-6 présente les structures typiques de ces deux types de bois. Les résineux (gymnospermes) comprennent les pins, cèdres, sapins, épicéas, etc, et les feuillus (angiospermes) les chênes, châtaigniers, érables ou encore les frênes, etc [3].

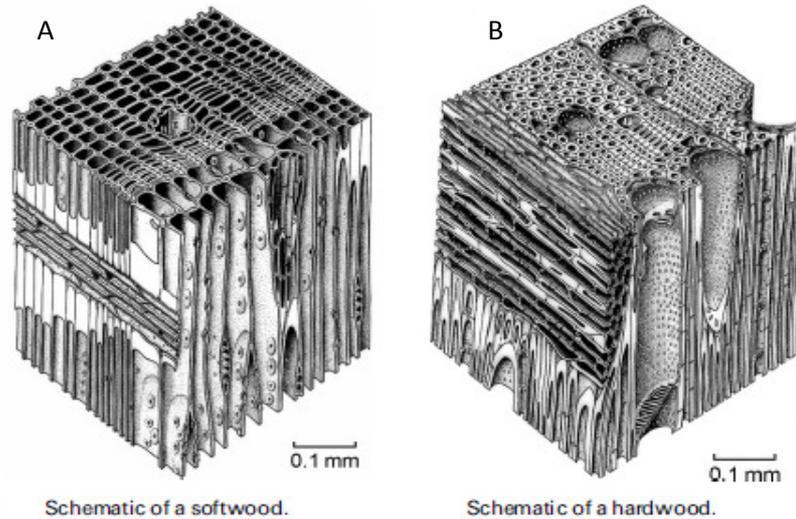


Figure 3-6 Structure d'un résineux (A) et d'un feuillu (B) d'après [3].

Le bois est principalement constitué de cellules creuses, allongées, en forme de fuseau (appelés trachéïdes ou fibres) qui sont disposées parallèlement les unes aux autres le long du tronc de l'arbre. Le lumen des fibres de bois est de taille importante. La longueur des fibres est très variable ; elle est d'environ 1 mm pour les feuillus et de 3 mm pour les résineux avec des diamètres d'environ 15-45 μm pour les deux types de bois [3].

La structure, l'angle des microfibrilles et la composition biochimique des fibres de bois varient fortement selon le type de bois (résineux ou feuillus), la saison de croissance (bois de printemps ou bois d'été), l'âge du bois (juvénile ou mature) mais également selon les contraintes exercées sur l'arbre lors de son développement (bois de réaction). En effet, les arbres sont capables de créer des bois de réaction permettant de redresser une branche ou un tronc incliné.

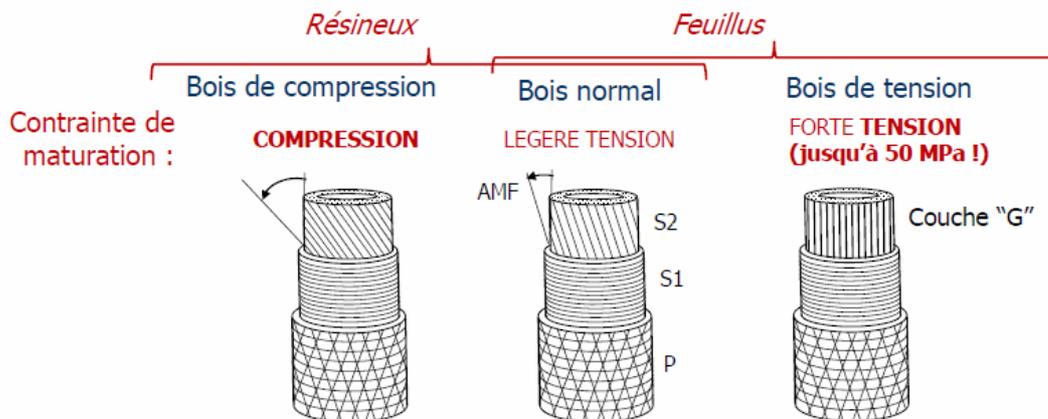


Figure 3-7 Structure et composition des fibres de bois de réaction [213].

Comme le montre la Figure 3-7, les résineux créent alors du bois de compression caractérisé par une augmentation de l'AMF dans la couche S2, composé d'une plus faible teneur en cellulose et d'une forte teneur en lignine. Les feuillus créent eux du bois de tension avec, au moins dans la plupart des essences des milieux tempérés, l'apparition d'une nouvelle couche dans la paroi, dite G, ayant un AMF proche de 0° avec une forte teneur en cellulose et pas de lignine. Pour le bois de tension, cette couche G est similaire à la couche S2 du lin ou du chanvre, c'est pourquoi dans la classification que propose Mikshina and al. [50] le bois de tension fait partie des fibres dit de type gélatineuse (d'où son nom) et non de type xylane comme les fibres de bois conventionnelles.

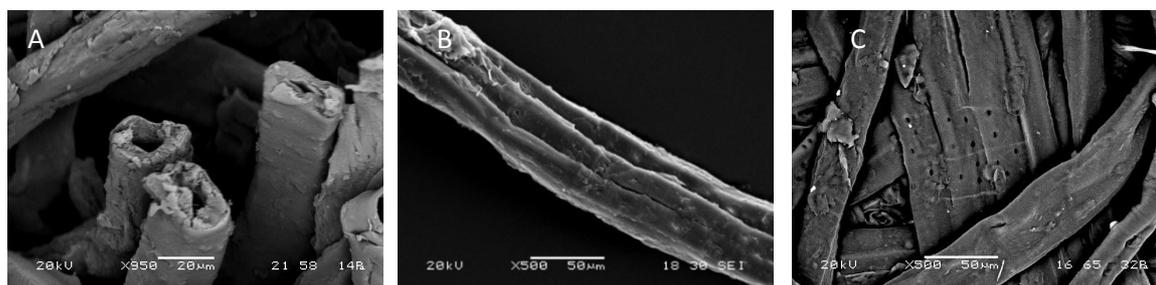


Figure 3-8 Images MEB de sections (A) et longitudinales (B, C) de fibres de bois issues des granulés Woodforce®.

Sur la figure 3-8 on peut observer la forme rectangulaire/ovale des fibres de bois avec la présence d'un lumen de taille importante (figure 3-8-A). Comme nous pouvons l'observer en figure 3-8-C, il existe des trous de forme et arrangement réguliers à la surface des fibres. Ce sont des ponctuations qui assurent la fonction de conduction du bois en permettant le passage de la sève brute d'une cellule à une autre [214, 215].

Les fibres utilisées dans cette thèse sont issues de résineux et agglomérées sous forme de granulés appelés Woodforce® et présentés en figure 3-9. Leur intérêt majeur par rapport aux fibres coupées est leur facilité de dosage lors du compoudage. Ces granulés de fibre de bois sont produits selon le même principe que la fabrication des panneaux de bois MDF (Medium Density Fiberboard). Ce principe de fabrication est présenté en figure 3-10. Le bois est réduit en particules (1), qui sont lavées (2) et les fibres individualisées (3) sous l'effet de la vapeur d'eau sous pression. Puis, les fibres sont séchées (4) et tamisées. Un mat de fibre est ensuite produit (5) avec un agent de liaison type vinyle acétate, puis coupé en dés (6). Ce procédé, dont il serait intéressant d'évaluer l'impact sur l'environnement, est complexe mais permet de réaliser, à des coûts adaptés au marché automobile, des granulés faciles à utiliser et comportant des fibres de bois individualisées d'une manière satisfaisante. Deux brevets protègent la production des granulés de fibres de bois et leur utilisation [216, 217].



Figure 3-9 Volume occupé par 20 g de fibres de bois pour MDF et de granulés Woodforce®

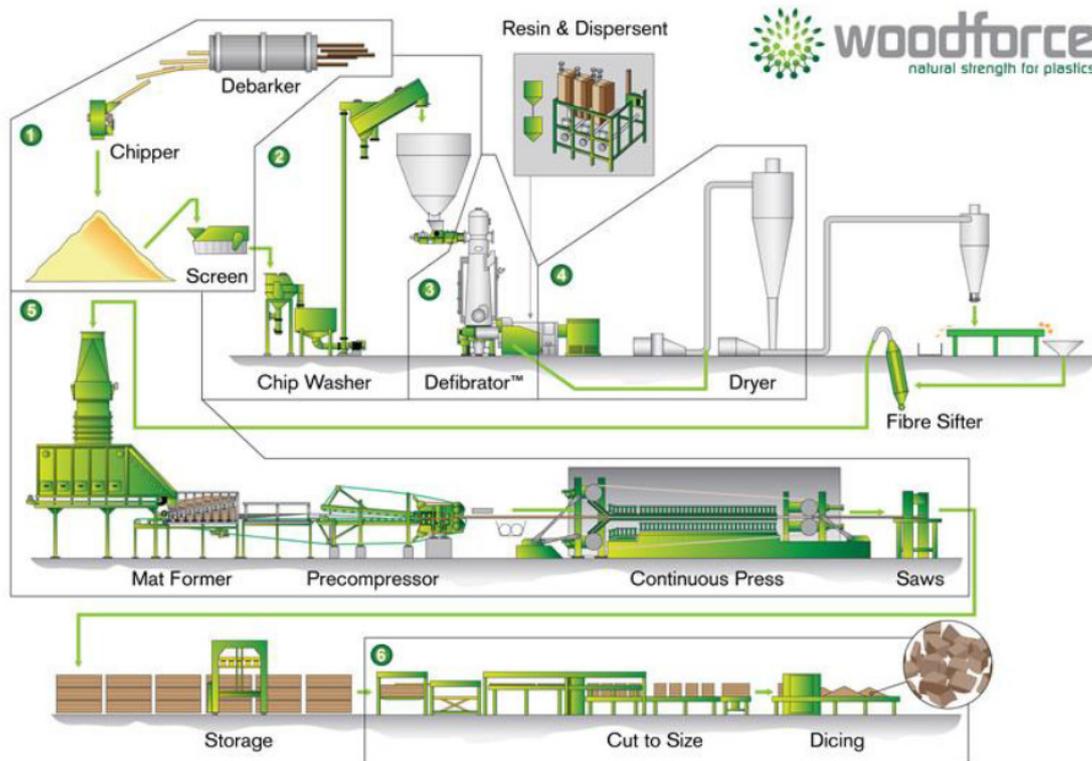


Figure 3-10 Procédé de fabrication des granulés Woodforce®.

Grâce à ce procédé, pour la même masse de fibres de bois, le volume apparent des granulés de fibres de bois est beaucoup plus faible que celui de fibres de bois brutes (Figure 3-9) ; ceci est un avantage important en terme de dosage pour les procédés conventionnels de la plasturgie.



Figure 3-11 Section de fibre de bois au sein d'un granulé Woodforce®.

Nous pouvons constater sur la figure 3-11 que certaines fibres de bois sont écrasées et déstructurées par le procédé de transformation des granulés. La bonne individualisation des fibres est réalisée au prix de dommages subis par les fibres lors des procédés d'extraction et d'individualisation.

2.7. Le bambou

Le bambou (*Bambuseae*) est une graminée monocotylédone appartenant à la famille des Poaceae (Graminacées). Les bambous sont très faciles à cultiver, et très appropriés aux régions tropicales et subtropicales. Il existe plus de 1200 espèces de bambou principalement présentes en Asie, Afrique et Amérique du Sud. Leur croissance est très rapide : jusqu'à 20 à 60 cm par jour et en moyenne 1 à 6 m en 1 an [48]. La tige principale est formée de chaumes creux et lignifiés qui sont cloisonnés aux nœuds. Typiquement, un chaume est composé de 52% de parenchyme, 40% de fibres et 8% de tissus de conduction [218]. Le pourcentage de fibres augmente du pied au sommet du chaume [47], et de l'intérieur à l'extérieur. Les fibres de bambou sont extraites par laminage, pressage, explosion à la vapeur ou par voie chimique [48].

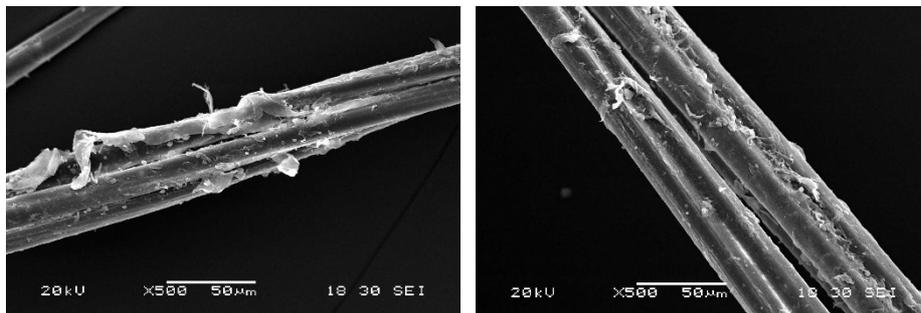


Figure 3-12 Images MEB d'un faisceau de fibres de bambou.

Sur les faisceaux présentés sur la Figure 3-12, les fibres sont bien visibles. Nous pouvons noter que malgré les traitements d'extraction lourds qu'elles ont subi, elles comportent encore des résidus importants de lamelles mitoyennes. Ces procédés d'extraction et la qualité des fibres qui

en résulte peuvent être considéré comme une limite à leur utilisation, en particulier dans l'élaboration des composites à la fois respectueux de l'environnement et performants.

3. Propriétés des fibres végétales sélectionnées

3.1. Propriétés mécaniques

3.1.1. Essais de traction sur fibres élémentaires et faisceaux

La traction des fibres végétales est la technique de caractérisation mécanique la plus utilisée. Elle permet de caractériser des fibres unitaires et des faisceaux (aussi appelés fibres techniques). Pour une fibre unitaire, la longueur libre imposée est de 10 mm ce limite les essais pour les fibres unitaires très courtes qui demandent des dispositifs expérimentaux spécifiques et délicats à manipuler. Ainsi Burgert et al [68] ont par exemple développé un test de micro traction sur fibre isolée de bois combiné à un extensomètre vidéo avec une longueur libre de fibre de 0,9 mm. Les fibres unitaires de jute sont également trop courtes ($0,8 < L < 6$ mm [16]) pour effectuer des tests de traction. La caractérisation mécanique se fait donc sur faisceaux, qui sont un assemblage de 10 à 20 fibres unitaires. Dans le cas du lin et du chanvre les tractions sont menées sur des fibres unitaires dont la longueur est comprise entre 15 et 80 mm.

Le comportement mécanique typique des fibres est différent selon les espèces. Ainsi la figure 3-13 montre le comportement des fibres de lin, de chanvre et des fibres techniques de jute et de coco. Le comportement des fibres peut être divisé en trois parties.

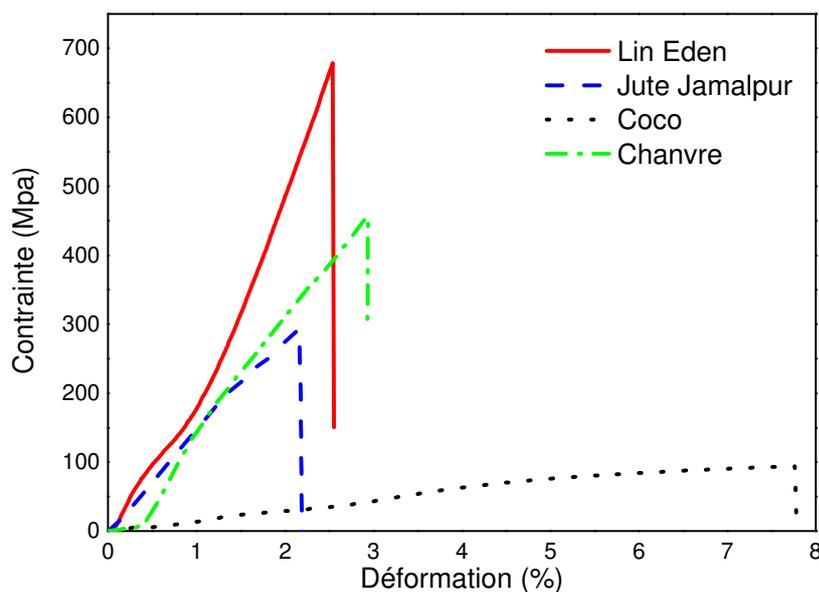


Figure 3-13 Courbes contrainte-déformation en traction typique de fibres de lin et de chanvre et de faisceaux de jute et de coco.

La première partie est linéaire et correspond à un comportement élastique. La seconde partie est non-linéaire et la dernière partie est quasi linéaire avec un module plus important par rapport à la première partie jusqu'à ce que la rupture intervienne. Ce comportement est valable ici pour les fibres de lin Eden mais également pour le chanvre [66, 219] et d'autres variétés de lin [54, 220, 221]. La première partie correspond au chargement de la fibre, avec une simple déformation due à la mise en chargement des parois cellulaires. La non-linéarité de la seconde partie correspond à un début de réorganisation interne des composants. En effet au-delà d'un certain seuil de contrainte, les liaisons hydrogènes assurant la cohésion entre les (micro)fibrilles de celluloses et la matrice de polysaccharides cèdent sous l'effet des contraintes de cisaillement dans les parois cellulaires [62]; ces liaisons fortes se reforment ensuite sur d'autres sites. Après ce phénomène de glissement puis de réorganisation de la structure des parois, la troisième partie correspond à une réorientation partielle des fibrilles de cellulose dans le sens de la sollicitation [181], mais aussi à une cristallisation de la cellulose amorphe sous l'effet des contraintes de cisaillement d'après certains auteurs [62]. Cette évolution de l'angle microfibrillaire [58, 222] se traduit par une augmentation constante du module. Avant la rupture le module est donc plus important qu'en première partie. Cette analyse est plus délicate à appliquer dans le cas du jute ou de la coco. En effet les fibres de jute et de coco ont une longueur moyenne inférieure à la longueur de jauge ($L_0 = 10$ mm) utilisée lors de l'essai de traction. On ne sollicite donc pas que les fibres mais des faisceaux et l'interface entre ces derniers.

Le tableau 3-1 présente les propriétés des différentes fibres végétales. Le diamètre moyen, le module d'Young en traction, la contrainte et l'allongement à la rupture sont répertoriés. Les données ont été obtenues dans les mêmes conditions expérimentales afin de pouvoir effectuer des comparaisons pertinentes. Certaines fibres de lin ont été prélevées en pied (p), au milieu (m) ou en tête (t) de tige.

Les fibres testées sont des fibres élémentaires dans le cas du lin et du chanvre. Compte tenu de leur faible longueur, les autres fibres ont été testées sous forme de faisceaux. Les valeurs de diamètres mesurés sont cohérentes avec celles de la littérature [5].

	Nombre de fibres testées	Ø des fibres techniques testées (µm)	E _{fl} (GPa)	σ _{fu} (MPa)	ε _{fu} (%)
Lin Hermes (p)	31	20,1 (± 4,1)	46,9 (± 15,9)	755 (± 364)	1,6 (±0,5)
Lin Hermes (m)	37	19,6 (± 6,7)	68,3 (± 35,8)	1454 (± 835)	2,3 (±0,6)
Lin Hermes (t)	36	19 (± 3,5)	59,1 (± 17,5)	1129 (± 390)	1,9 (±0,4)
Lin Oliver (p)	83	18,3 (± 5)	47,2 (± 21,3)	751 (± 413)	1,67 (± 0,6)
Lin Oliver (m)	76	17,5 (± 3,6)	50,0 (± 27,2)	802 (± 381)	1,75 (± 0,78)
Lin Oliver (t)	61	20,7 (± 3,7)	54,5 (± 32,5)	960 (± 692)	2,0 (± 1,2)
Lin Eden (m)	58	15,8 (± 2,9)	46,6 (± 18,2)	895 (± 329)	2,3 (± 0,9)
Lin Alize (m)	65	16,3 (± 4,8)	49,5 (± 20)	803 (± 342)	2,3 (± 1,7)
Chanvre (m)	43	16,1 (± 4)	33,8 (± 12,2)	489 (± 233)	2,5 (± 1,3)
Jute Jamalpur	52	40,4 (± 12,9)	24,4 (±12,0)	280 (± 178)	1,74 (± 0,6)
Jute Faridpur	81	45,1 (± 12,4)	21,3 (± 12,2)	277 (± 154)	1,79 (± 0,6)
Sisal	32	25,4 (± 11,17)	25,0 (± 12,9)	526 (± 290)	2,3 (± 0,3)
Bambou	35	289 (± 88)	21,2 (± 11,5)	479 (± 206)	2,9 (± 0,5)
Coco	54	219 (± 83)	17,3 (± 4,2)	110 (± 17)	3,7 (± 0,8)
Wood	-	-	-	-	-

Tableau 3-1 Diamètres et propriétés en traction des fibres.

Les valeurs de rigidité et de résistance des fibres de lin sont également corrélées avec celles de la littérature. Le module longitudinal maximal est relevé pour le lin Hermes avec $68,3 \pm 35,8$ GPa et le minimal pour le lin Eden avec $46,6 \pm 18,2$ GPa ce qui est cohérent avec le grand nombre de fibres de lin testées pendant 18 ans par Baley et al. [72] qui présentaient des modules entre 40 GPa et 75 GPa. La résistance mesurée des fibres de lin est de 1454 ± 835 MPa pour la variété Hermès et 895 ± 329 MPa pour Eden lorsque Baley et al. [72] mesurent une contrainte entre 600 et 1400 MPa. Les fibres de lin ont une capacité d'allongement plus importante que celles de jute avec une déformation à la rupture moyenne de $2,34 \pm 0,82\%$ contre $2,01 \pm 0,75\%$. Le module longitudinal des fibres de jute est de $18,3 \pm 12,5$ GPa quand Jawaid et al. [5] annoncent un module compris entre 10 et 30 GPa. Mais concernant la contrainte à la rupture du jute, les valeurs obtenues sont plus faibles que les données de la littérature avec une contrainte mesurée de 277 ± 176 MPa contre une contrainte comprise entre 400 et 800 MPa dans la littérature. Ceci confirme l'importance de caractériser les fibres du lot utilisé lors de travaux de recherche. Cette différence de contrainte peut avoir différentes origines : la variété de jute utilisée, les conditions de croissances et de maturité de la plante, le rouissage, la méthode et les conditions de caractérisation. Il peut aussi s'agir d'une sous-estimation due à l'importance du lumen [22]. De plus, compte tenu du fait que les essais de traction ont été menés sur des faisceaux de fibres

courtes, la contrainte plus faible du jute peut être causée par l'efficacité du rouissage qui peut conduire à une moins bonne cohésion entre les fibres élémentaires.

Les différences de propriétés entre les variétés de fibres s'expliquent par les angles microfibrillaires mais également par la structure biochimique des parois végétales. Les fibres présentant de bonnes propriétés mécaniques (lin, jute, chanvre) ont des angles micro-fibrillaire compris entre 8 et 11°. A contrario, les fibres de coco, peu performantes, ont des AMFs élevés (39-40° [47]). De plus les fibres de lin ont un taux de cellulose compris entre 64 et 85% [5] contre 32-43% [5] pour celles de coco. Par ailleurs, la nature des incrustants polysaccharidiques présents dans la couche S2 des fibres varie considérablement selon la fibre. Ainsi, pour le bois normal, le coco ou le jute, les constituants majoritaires sont le xylane et la lignine [50] alors que pour le lin ou le chanvre, ou même le bois de tension ou le bambou, la matrice des parois est de type gélatineuse et contient une forte proportion de galactanes et/ou de pectines (type rhamnogalacturonan) dont le rôle important dans la rigidité des fibres de lin a été mis en évidence par Gorshkova et Morvan [51].

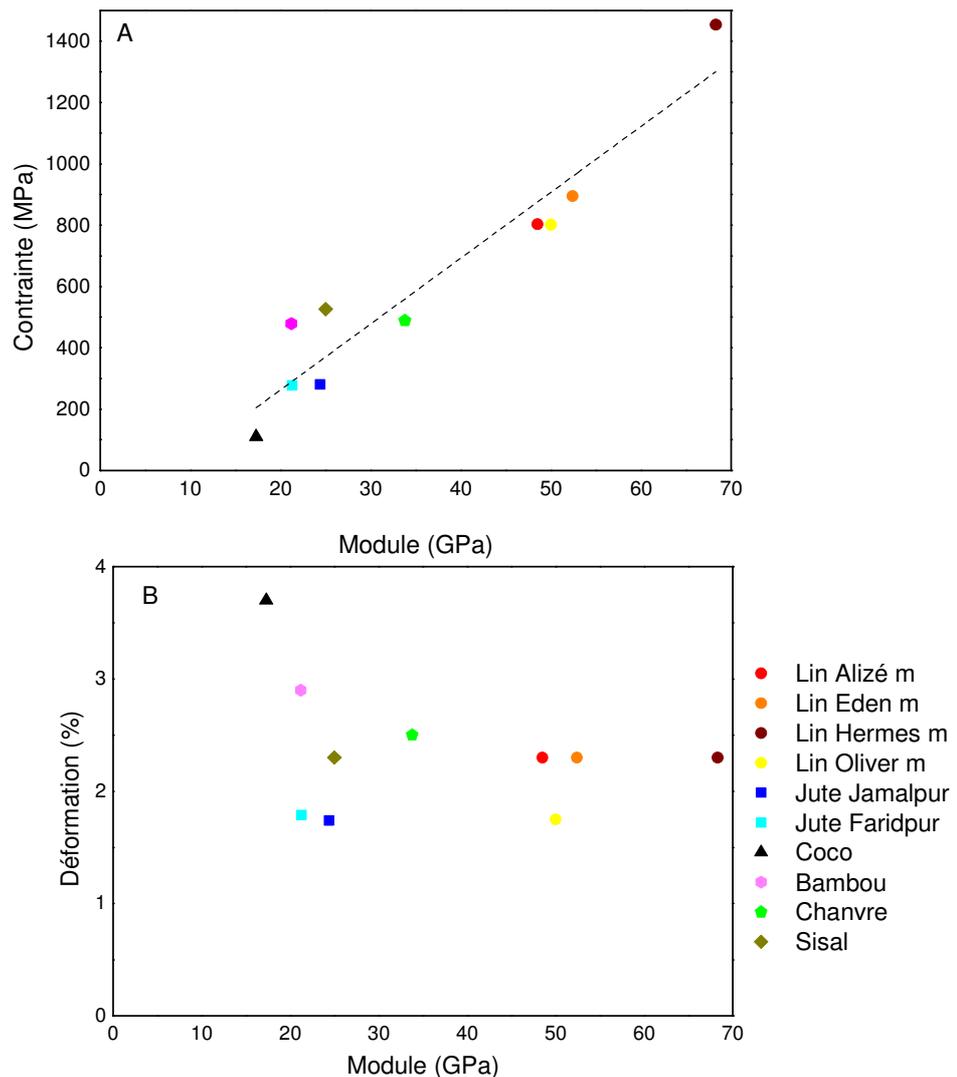


Figure 3-14 Evolution du module longitudinal en traction en fonction de la contrainte à rupture ($R^2 = 0.89$) A et de la déformation à rupture B.

Afin de visualiser les différences entre espèces de fibres, les propriétés mécaniques sont illustrées en figures 3-14 A et B qui montrent respectivement le module d'Young moyen en fonction de la contrainte à la rupture et de la déformation à la rupture. Il apparaît que la rigidité est corrélée avec la résistance. Il y a moins de dépendance entre la déformation à la rupture et le module d'Young. Toutefois nous pouvons noter que, pour les fibres présentant des déformations plus importantes comme les fibres de coco, le module est plus faible. Au sein des plantes, la fonction première de ces fibres n'est pas d'assurer la rigidité de la tige.

La traction sur fibres unitaires est un moyen simple de caractériser les propriétés mécaniques des fibres végétales. Il existe cependant quelques limites liées à la morphologie intrinsèque de la fibre telles que l'angle micro fibrillaire, les défauts structuraux (kink bands, ponctuations, dislocations), l'effet du rouissage, ou encore la variation de section le long de la fibre. Ces limites peuvent contribuer à augmenter la dispersion des résultats.

3.1.2. Essai de nanoindentation

La nanoindentation peut être utilisée pour caractériser de très petits objets, comme les parois végétales. Cette technique permet de déterminer le module d'indentation longitudinal de la paroi des fibres naturelles [74, 78]. Les résultats obtenus doivent être interprétés avec précaution de part en raison de la sous-estimation du module longitudinal dû au comportement anisotrope de la paroi, à la finesse de certaines de ces parois qui nécessite une localisation parfaite des indents et de l'importance de l'axe d'indentation par rapport à celui de la fibre, un faible écart pouvant conduire à des différences importantes de la rigidité mesurée.

Le tableau 3-2 présente les modules et duretés obtenus par nanoindentation pour les différentes parois végétales étudiées. Les données ont été obtenues dans les mêmes conditions expérimentales afin de pouvoir effectuer des comparaisons. Certaines fibres de lin ont été prélevées en pied (p), d'autres au milieu (m) ou en tête (t).

Selon Eder et al. [223] le module d'indentation longitudinal est majoritairement gouverné par la teneur en cellulose des parois végétales ainsi que par leurs angles micro fibrillaire. Plus ce dernier est faible et plus les (micro)fibrilles seront sollicitées lors de l'essai, permettant ainsi d'obtenir des modules d'indentation plus élevés. Comme souligné dans la littérature [75], la forte anisotropie des parois végétales conduit généralement à obtenir un module d'indentation plus faible que celui obtenu par traction sur fibres élémentaires [voir source dans commentaires 4]. Ce phénomène est vérifié sur les différentes parois végétales que nous avons étudiées avec un ratio $E_{\text{traction}}/E_{\text{nanoindentation}}$ variant respectivement de 1,25 à 4,24 pour le jute Faridpur et le lin Hermès. Nous pouvons noter que ce ratio est généralement plus élevé pour les fibres ayant un AMF faible. Dans ce cas, le ratio d'anisotropie entre la direction longitudinale et les directions transversales

est plus marqué et ainsi l'effet des propriétés transverses plus fort sur le module d'indentation, comme on peut le voir en comparant le module d'Young en traction et le module d'indentation en fonction de l'AMF dans [34].

	Nombre d'indents	Module d'indentation (GPa)	Dureté (GPa)
Lin Hermes (p)	59	15,5 (± 1,74)	0,46 (± 0,07)
Lin Hermes (m)	69	16,1 (± 2,6)	0,47 (± 0,12)
Lin Hermes (t)	51	15,0 (± 2,5)	0,524 (± 0,15)
Lin Oliver (p)	67	19,1 (± 4,2)	0,617 (± 0,25)
Lin Oliver (m)	61	15,4 (± 2,8)	0,47 (± 0,17)
Lin Oliver (t)	65	14,1 (± 1,6)	0,51 (± 0,11)
Lin Eden (m)	60	18,9 (± 1,8)	0,67 (± 0,10)
Lin Alize (m)	58	19,8 (± 2,6)	0,84 (± 0,13)
Chanvre (m)	48	12,1 (± 2,3)	0,31 (± 0,10)
Jute Jamalpur	63	13,1 (± 1,6)	0,38 (± 0,08)
Jute Faridpur	68	17,0 (± 2,5)	0,56 (± 0,06)
Sisal	51	8,5 (± 1,7)	0,28 (± 0,07)
Bambou	57	14,9 (± 2,1)	0,40 (± 0,09)
Coco	45	6,0 (± 1,6)	0,22 (± 0,13)
Wood	67	15,1 (± 2,6)	0,39 (± 0,09)

Tableau 3-2 Propriétés en nanoindentation des fibres végétales.

D'un point de vue méthodologique lié à l'expérimentation, nous pouvons par ailleurs supposer que lors de l'enfoncement de l'indenteur dans la paroi intervient un écartement local des microfibrilles, ces phénomènes de clivage pouvant amplifier cette sous-estimation. De plus, en raison de la forte compression induite par l'essai de nanoindentation, des phénomènes de flambement des fibrilles peuvent également survenir lors du test. Néanmoins, les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions pour toutes les fibres, ce qui permet une comparaison pertinente des rigidités. Nous pouvons noter que, pour le bois issu des granulés Woodforce®, nous avons relevé un module d'indentation de $15,1 \pm 2,6$ GPa. Cette valeur est en accord avec les résultats de Gindl et al. [224] qui ont mesuré un module de $15,34 \pm 0,34$ GPa sur des fibres d'épicéa.

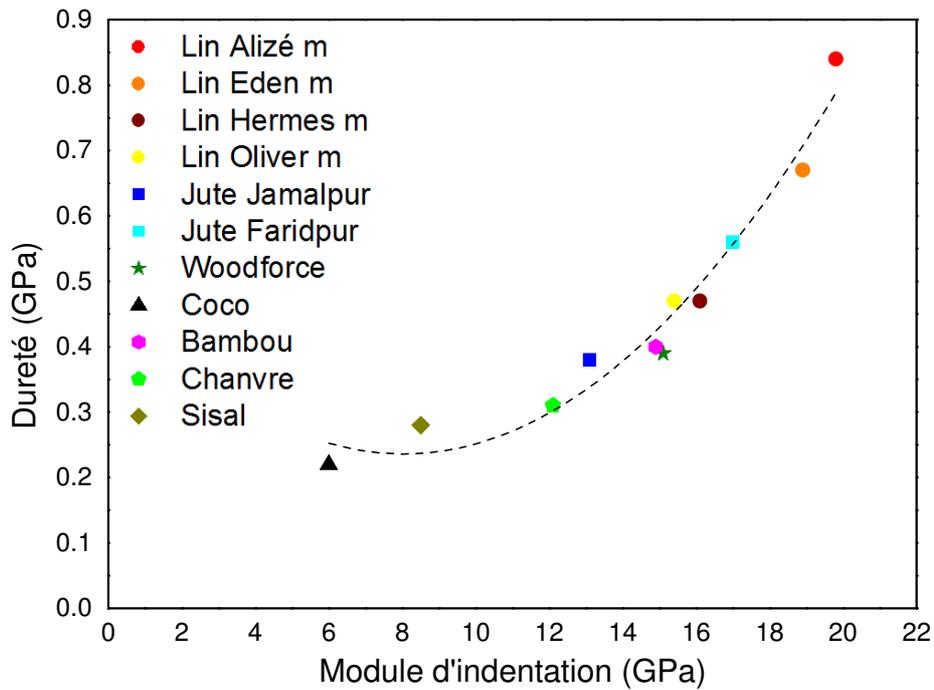


Figure 3-15 Module d'indentation des fibres en fonction de la dureté

La figure 3-15 présente le module d'indentation des fibres en fonction de la dureté, mesuré au cours de l'essai de nanoindentation. Si le module d'indentation est majoritairement lié à la teneur en cellulose (renforts de la fibre) des parois végétales et à leur AMF, la dureté, elle, est plutôt liée aux propriétés de la matrice polysaccharidique qui assure la liaison avec les fibrilles [223]. On constate d'après la figure 3-15 que plus le module d'indentation est élevé, plus la dureté est élevée. Ainsi les fibres ayant les meilleures performances mécaniques sont celles qui ont les AMFs les plus faibles et les plus fort taux de cellulose ce qui se traduit par des modules d'indentation plus élevés. Ceci est corrélé avec les mesures effectuées en traction. Concernant les propriétés de la matrice, comme mentionné auparavant, les différentes fibres n'ont pas les mêmes composants matriciels. Les fibres ayant les duretés les plus importantes (lin) ont des parois de type gélatineux comportant des galactanes qui apportent de la rigidité en créant des pontages entre les micro-fibrilles de cellulose. Les fibres avec les plus basses valeurs (coco, sisal) de dureté sont celles ayant une matrice comportant majoritairement des xylanes et des lignines. Enfin dans une zone intermédiaire se trouvent les fibres de jute, chanvre, bambou et bois. En complément, nous pouvons noter que, outre la composition biochimique des parois, l'ultrastructure particulière des parois de certaines fibres, notamment la présence de porosités, peut également avoir une influence importante sur la dureté dont la valeur est très dépendante de la qualité de surface de contact entre le matériau et l'indenteur. Dans le cas du bambou, par exemple, la fibre est divisée en un nombre important de minces couches concentriques, toutes dotées de structures et de compositions différentes. La précision de l'équipement ne permet pas d'être certain, pour ce type de fibre, de la (ou des) couche(s) sondée(s), ce qui peut engendrer à la fois de la dispersion et des indents

localisés dans des zones intercouches pouvant subir des phénomènes de clivage. La fine largeur de certaines parois, dans le cas du bois ou du jute par exemple, peut aussi être un facteur limitant pour ce type de mesures ; ainsi, les indents localisés trop près des bords peuvent présenter des géométries différentes telles que la présence de bourrelets qui ont un impact sur l'aire réelle des empreintes ; les valeurs mesurées par ces derniers peuvent aussi être influencées par les propriétés de la matrice d'enrobage environnante. Enfin, des porosités ou endommagements de la structure des parois peuvent également impacter la dureté en raison de l'erreur commise sur l'estimation de l'aire théorique dans ce cas ; des fibres comme celles de chanvre affichent des défauts, visibles sur des observations longitudinales (Figure 3-2) mais aussi sur des sections transverses [38].

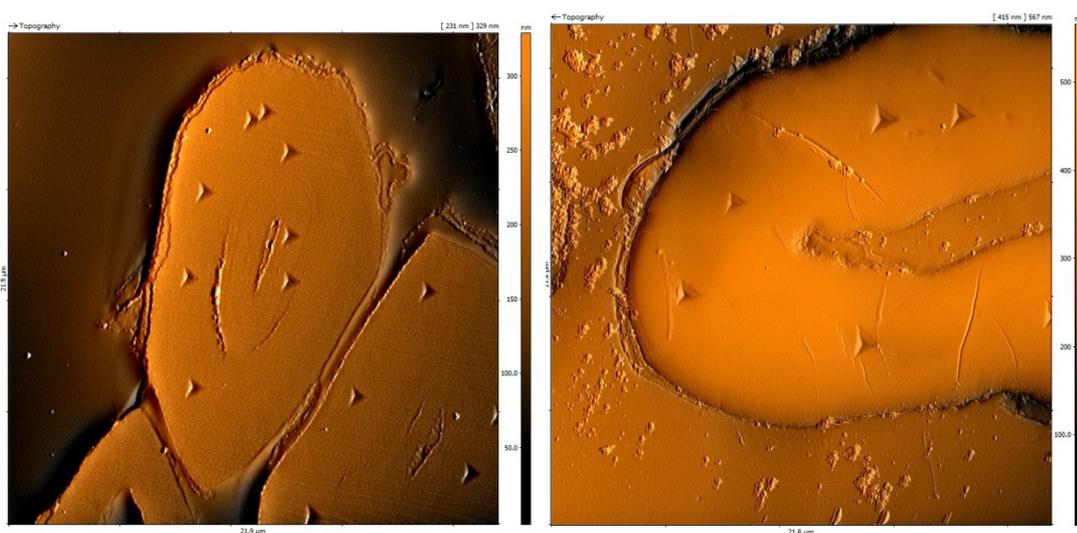


Figure 3-16 Images AFM d'indents dans des (A) parois cellulaires de lin Alizé et (B) de bois.

Afin d'illustrer les mesures que nous avons réalisées lors de ce travail, la figure 3-16 présente des images AFM réalisées après indentation dans les parois S2 de lin et de bois. Nous pouvons constater que les fibres de bois ont un diamètre et un lumen plus importants que celles de lin. La fibre de bois paraît légèrement écrasée, ce qui est dû au procédé d'extraction et de fabrication des dés Woodforce®. De plus les empreintes d'indentation laissées dans la paroi S2 du bois paraissent plus grandes que celles présentes dans la paroi S2 du lin, malgré une profondeur initiale similaire. Il apparaît que ces deux fibres n'ont pas les mêmes capacités de recouvrement de par leur structure et composition différentes ; ces observations ont été complétées par des mesures de recouvrement des indents imagés par AFM. Ainsi, la figure 3-17 présente deux profils d'indents réalisés sur du lin et du bois et obtenus à partir d'images AFM réalisées une heure après leur enfoncement. Les profondeurs moyennes des indents réalisées sur du lin et du bois sont respectivement de $48,2 \pm 2,3$ nm et $67,6 \pm 3,6$ nm (moyenne sur 5 indents), le recouvrement est donc moins important pour la fibre de bois que pour celle de lin. Cette différence confirme l'observation menée sur la figure 3-16 où nous avons constaté une différence entre les surfaces des indents. Contrairement au lin, la paroi cellulaire de bois est composée en plus grande partie de

polymères non cellulosiques (hemi-celluloses, lignines) que de cellulose cristalline [223]. Or c'est cette dernière qui confère un comportement élastique à la paroi, ce qui conduit à un meilleur recouvrement pour la fibre de lin. De plus l'orientation de ces microfibrilles de cellulose joue un rôle important sur le retour élastique de la paroi. Plus elles sont orientées dans l'axe longitudinal de la fibre et meilleur sera le recouvrement de l'empreinte [225]. Par ailleurs, la composition gélatineuse des parois de lin confère à ses parois une plus grande capacité de recouvrement. Cette méthode de mesure permet de mettre en évidence le caractère viscoélastique des parois végétales.

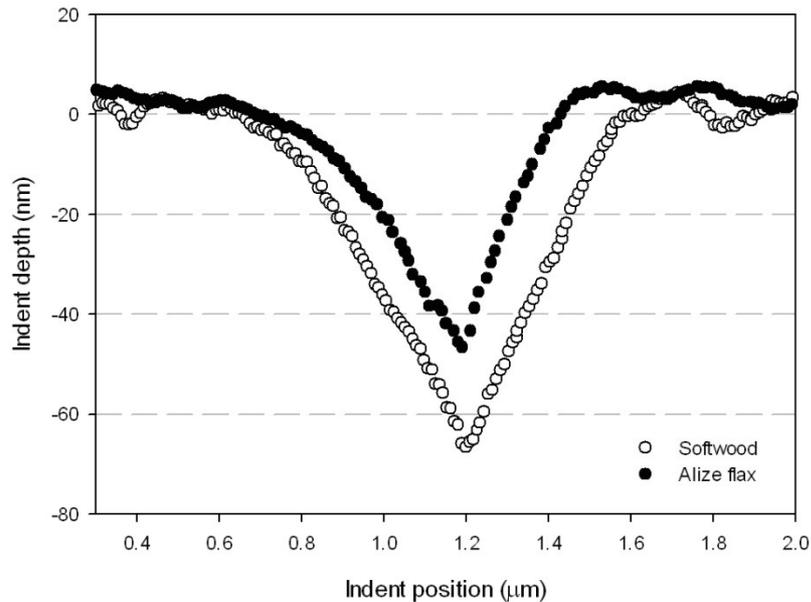


Figure 3-17 Etude du recouvrement après chargement par imagerie AFM d'une empreinte après 1h pour le lin Alize et une paroi cellulaire de bois.

3.1.3. Estimation des propriétés mécaniques en traction des fibres de bois

La figure 3-18 compare les modules de traction sur fibre végétales avec les valeurs mesurées par nanoindentation. Gindl et al. [75] ont également établi cette corrélation pour des fibres de cellulose régénérée. Les fibres végétales testées pour tracer cette courbe de corrélation ont des parois très différentes ce qui peut expliquer sa non linéarité et sa dispersion. En effet, comme discuté précédemment, les fibres présentant les rigidités les plus importantes sont également les plus anisotropes, ce qui engendre un écart important entre les modules de traction et de nanoindentation.

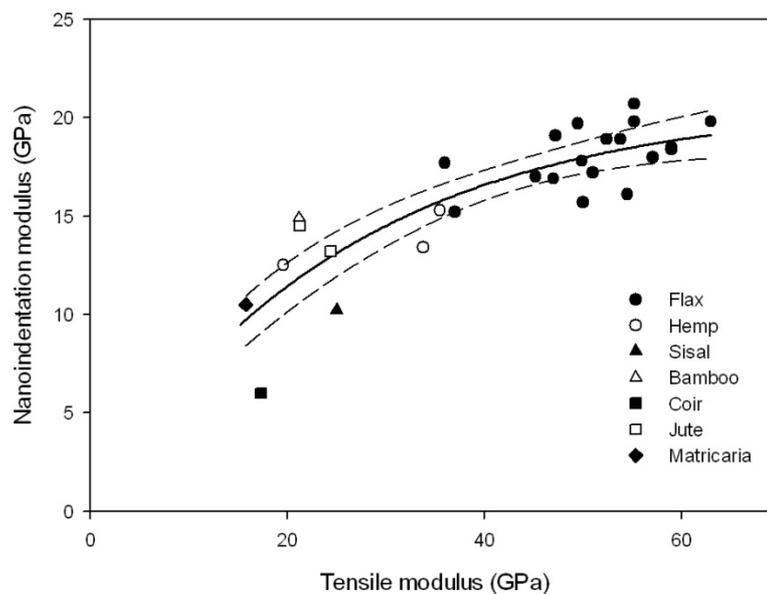


Figure 3-18 Corrélation entre les modules de nanoindentation et de traction pour différentes fibres végétales. Des résultats publiés par notre équipe ont été ajoutés pour compléter les résultats expérimentaux. Les lignes pointillées montrent les bornes de confiance de $\pm 95\%$ de la courbe de régression.

L'équation de la courbe de corrélation (Figure 3-18) a permis d'estimer une valeur de module de traction des fibres de bois à environ 34 GPa ce qui est au-dessus des valeurs de la littérature. Ainsi, Kretschann et al [69] ont mesuré un module compris entre 11,9 et 25,4 GPa et Burgert et al [68] un module de 22,6 GPa. Cependant, les fibres utilisées pour la mesure du module de traction ont subi des endommagements lors de leur installation sur les moyens de mesures mais aussi lors de leur extraction. Leur faible taille ainsi que le caractère cohésif des parois de bois impose l'usage de moyens d'extraction qui ne permettent pas de préserver l'intégrité de la fibre. Par ailleurs, nos mesures ont été réalisées sur des fibres de résineux issues du procédé Woodforce® et la nature exacte du bois d'origine n'est pas parfaitement connue ; compte tenu de la diversité des propriétés des parois de bois, il est délicat de comparer nos données avec celles de la littérature. Par ailleurs, compte tenu de l'importante incertitude de notre courbe de régression, la valeur estimée doit être appréhendée avec précaution.

En première approche, cette méthode présente un intérêt pour estimer la rigidité longitudinale des parois végétales lorsqu'un essai de traction n'est pas possible ou très délicat à réaliser, que ce soit en raison de la longueur des fibres ou de leur assemblage en faisceaux cohésifs. Nous l'avons montré dans le cas du bois. La nanoindentation présente toutefois des limites comme la préparation des échantillons qui peut modifier préalablement la surface étudiée, ou encore la pénétration de l'indenteur pouvant endommager la structure de la fibre ou l'interprétation des données sans tenir compte de l'AMF de la fibre. Néanmoins, outre l'obtention des propriétés mécaniques des parois, elle permet d'accéder au comportement visco élastique

grâce à des observations du recouvrement des indents ; ces essais contribuent à appréhender le lien entre structure et propriété à l'échelle des parois cellulaires.

3.2. Propriétés thermiques des fibres végétales

Avec l'utilisation de thermoplastiques, les parois cellulaires sont soumises à des températures élevées pendant le compoundage et la mise en œuvre (par injection ou extrusion). Pour mieux comprendre l'impact de la température sur le comportement des parois, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été conduites sur des fibres de lin, jute, bois, bambou et coco (figure 3-19 et 3-20) entre 30 et 500°C. Les mesures de perte de masse en fonction de la température permettent de localiser trois zones caractéristiques. La première perte de masse significative intervient entre 20 et 100°C et correspond à la perte de l'eau absorbée dans les parois ($\Delta M1$). Ensuite la dégradation des composés cellulotiques (cellulose et hémicelluloses) ($\Delta M2$) intervient entre 210 et 360°C. Enfin entre 360 et 450°C ce sont les pectines et la lignine qui se dégradent ($\Delta M3$) [176]. Concernant les pectines, il s'agit ici d'une description simplifiée de leur dégradation. En réalité elles commencent à se dégrader avec les composés cellulotiques, puis se modifient et finissent de se dégrader avec la lignine [176].

Comme observé en figure 3-19 et présenté dans le tableau 3-3 les fibres de jute et de coco présentent les plus fortes pertes d'eau par rapport aux fibres de lin, bambou et bois. D'après la littérature [36], les fibres de coco et de jute contiennent plus de pectines (4%) que les autres fibres. L'hydrophilie des pectines permet de comprendre la plus grande proportion d'eau absorbée par ces parois.

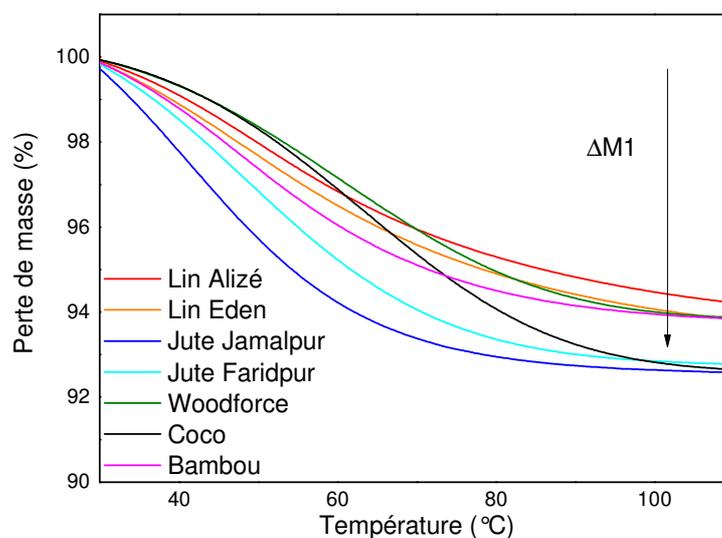


Figure 3-19 Diagramme d'ATG de 30 à 100°C.

D'après la figure 3-20, il apparaît nécessaire de ne pas dépasser une température de 200°C pour la mise en œuvre des fibres végétales. Après 200°C, on constate une forte diminution de masse correspondant à la dégradation des composés cellulosiques de la paroi qui sont les constituants majoritaires et structurants des fibres. Ceci est corrélé avec les travaux de Gourier et al. [55] qui constatent une dégradation des propriétés mécaniques des fibres après exposition en température au-delà de 200°C pendant 8 min.

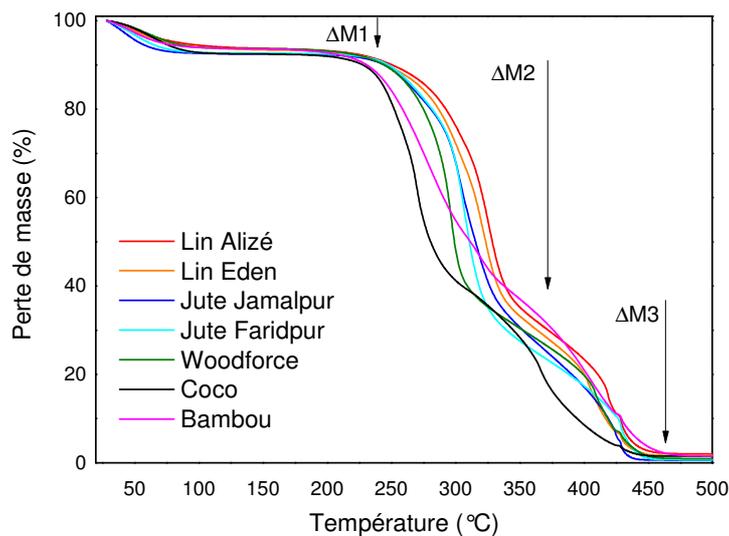


Figure 3-20 Diagramme d'ATG de 30 à 500°C

Le tableau 3-3 nous montre que les fibres de jute, lin et bois présentent les plus fortes pertes au niveau du pic 2. Ceci est corrélé avec la composition chimique de ces fibres qui sont plus riches en cellulose et hémicelluloses que les fibres de coco et bambou ; le ratio entre les pics 2 et 3 confirme ces différences de composition. Cependant, nous pouvons constater que les fibres de bambou, de coco et de bois se dégradent de manière prématurée comparativement à celles de lin et de jute ; cela peut être causé par des différences de cristallinité de la cellulose pour ces différentes parois végétales ; la structure des parois et les plus faibles de taux de cellulose peuvent aussi avoir un impact sur la vitesse de dégradation de cette dernière. Enfin, on constate que les fibres de coco et de bambou ont des pertes de masse plus importantes entre 360 et 450°C car ce sont les fibres possédant le plus de lignine et pectines. Il est difficile de comparer les compositions chimiques des fibres avec la perte de masse $\Delta M3$ (tableau 3-3). En effet elles ne sont pas toutes composées du même type de pectines, de plus en ATG on ne prend pas compte uniquement les pectines contenues dans les fibres mais également celles venant de la lamelle mitoyenne qui sont présentes à la surface des fibres ; en effet les analyses sont réalisées sur

faisceaux de fibres et non sur fibres élémentaires. De plus, comme on peut le voir dans le tableau 3-3, pour les deux variétés de jute, la perte de masse attribuée au pic 3 est différente. Ceci peut traduire une différence de rouissage entre les deux, avec le jute Faridpur ayant subi un rouissage plus efficace permettant ainsi d'éliminer plus de pectines superficielles.

	$\Delta M1$	$\Delta M2$	$\Delta M3$	$\Delta M3/\Delta M2$
Jute Jamalpur	6.76	66.84	25.96	0.39
Jute Faridpur	6.64	68.87	23.62	0.34
Lin Alizé	6.27	62.89	28.86	0.46
Lin Eden	6.38	63.24	28.56	0.45
Bois	6.21	62.05	30.84	0.5
Coco	7.41	55.9	35.2	0.63
Bambou	6.08	55.06	37.19	0.68

Tableau 3-3 Perte de masses lors de l'ATG ($\Delta M1$, $\Delta M2$ et $\Delta M3$) en pourcentage, rapport de la 3ème perte de masse sur la 2nd ($\Delta M3/\Delta M2$)

4. Bilan du chapitre

Les fibres végétales peuvent présenter des morphologies très différentes selon les espèces, même si des fibres ultimes élémentaires existent dans tous les cas, l'objet manipulable peut se présenter sous forme de fibres élémentaires ou de faisceaux. Ces différences de morphologie ont des conséquences sur le mode de caractérisation des fibres. Ainsi deux techniques différentes ont ici été utilisées, la traction et la nanoindentation.

Malgré la sous-estimation des mesures en nanoindentation due à l'anisotropie des fibres, ces différents essais ont démontré l'intérêt de la technique qui permet d'estimer de manière expérimentale la rigidité des parois végétales. Cette donnée est parfois difficilement accessible par les moyens classiques de mesure pour des raisons morphologiques. Ces mesures, associées aux essais de traction sur fibres, ont permis d'effectuer une corrélation qui a été utilisée pour estimer la valeur de module de traction des fibres de bois. Les valeurs estimées par cette corrélation sont supérieures à celles de la littérature pour deux résineux ; cette différence peut être due à la diversité des fibres constituant le Woodforce® dont nous ne maîtrisons pas l'origine. En effet selon leur nature, les fibres de bois présentent une gamme très large de propriétés

mécaniques. De plus les données présentées dans la littérature sont certainement sous-estimées en raison de l'endommagement de la fibre lors de son extraction et de sa préparation. Cette technique peut également servir pour estimer la rigidité des fibres après process. En effet la nanoindentation permet la mesure des fibres *in-situ* dans le composite. Ceci permet donc de connaître l'évolution des propriétés mécaniques des fibres selon les process utilisés. Par ailleurs, nous avons montré l'intérêt de la nanoindentation pour accéder au comportement visco élastique par observation des indents par AFM après recouvrement. D'autres techniques existent pour évaluer les propriétés mécaniques des fibres à l'échelle de la paroi comme des essais type indentation par microscopie à force atomique par contact résonance [226], des compression de micro-piliers [227, 228], ou par spectroscopie ultrasonore à résonance [229]. Ces techniques peuvent être couplées entre elles et permettraient dans le futur une meilleure compréhension générale des propriétés des fibres végétales.

La caractérisation des propriétés thermiques des fibres a permis de montrer leur forte dégradation après 200°C ce qui constitue une limite de température à ne pas dépasser lors du process. Il est également important de contrôler de temps d'exposition des fibres à hautes températures. De plus l'ATG permet de mettre en avant des différences de composition chimique entre les espèces de fibres.

Ces différentes caractérisations de fibres contribuent à mieux connaître leurs performances et différences et permettent par la suite de mieux analyser et simuler les propriétés des bio composites. Une adaptation des usages peut alors être envisagée selon les performances de chaque type de fibre.

Le chapitre suivant présente l'influence de la nature du renfort (lin, bois, cellulose), mais également du mode de compoundage ou du procédé de transformation (injection et extrusion) sur les performances et la microstructure des biocomposites élaborés.

Chapitre IV Choix du renfort et de la technique de compoundage pour l'élaboration de composites extrudés.

Ce quatrième chapitre présente l'influence de divers paramètres tels que la nature du renfort, du mode de compoundage ou des procédés de transformation sur les performances et la microstructure des biocomposites élaborés. Dans un premier temps trois types de fibres végétales, lin, bois et cellulose, sont testées afin de produire par extrusion bivis puis par injection des biocomposites thermoplastiques. La deuxième partie compare deux procédés de compoundage, l'extrusion bivis et le co malaxage BUSS afin de déterminer leur influence sur l'homogénéité de la matière. La microstructure, la morphologie des fibres et les propriétés mécaniques des composites sont évaluées.

1. Introduction

Dans l'industrie de la plasturgie, le compoundage et la mise en forme sont deux procédés distincts et souvent réalisés par des acteurs différents. La première étape, le compoundage, assure le mélange des différents constituants (matrice, renforts, charges, ignifugeants, ...). Cette phase est l'étape clé pour assurer l'homogénéité du mélange. La deuxième étape, la mise en œuvre, permet de transformer les granulés pour obtenir des pièces. Les procédés de mise en œuvre les plus courants de la plasturgie sont l'injection [4, 157, 230] et l'extrusion. L'extrusion, à ne pas confondre avec le compoundage, est un procédé continu permettant la réalisation d'un grand nombre de pièces de section continue. De nombreuses études sur l'extrusion de composites bois polymère (WPC) sont présentes dans la littérature [159].

Le choix de la variété de fibre est important [8, 64, 231] car elles n'ont pas toutes les mêmes caractéristiques. Leurs propriétés vont influencer les propriétés mécaniques du produit final. En plus des propriétés intrinsèques des fibres, plusieurs paramètres comme l'adhérence fibre/matrice, le rapport d'aspect des renforts, leur orientation, leur division et l'homogénéité sont à maîtriser pour obtenir des composites avec des propriétés mécaniques élevées.

Cependant, les différentes phases du process et les hautes températures affectent les propriétés des fibres. De même, l'utilisation d'un process de compoundage au cisaillement trop agressif a de fortes répercussions sur la morphologie des fibres [129], entraînant une réduction de la longueur et du diamètre des faisceaux de fibres. La réduction de diamètre est bénéfique pour l'amélioration du rapport d'aspect, mais la réduction en longueur doit si possible être limitée. Ainsi une vitesse de rotation de vis élevée améliore la dispersion mais impacte les rapports d'aspect par une trop grande diminution des longueurs. Le Duc et al. [128] ont étudié le comportement de fibres de lin sollicitées en cisaillement dans un système de rhéologie optique. Ils ont observé plusieurs flexions de fibre ainsi que la formation de coudes conduisant à la rupture des fibres. Ils ont montré que le cisaillement conduit à un grand nombre de cassures de fibres. De la même manière, Wollerdorfer and Bader [232]) ont aussi observé une baisse drastique de la longueur des fibres en étudiant des composites lin à matrice biodégradable. Des technologies telles que les co-malaxeurs Buss peuvent être utilisées pour mieux préserver l'intégrité des fibres grâce à l'utilisation de profils de vis plus adaptés et à une incorporation plus tardive des fibres dans la matrice fondue [125].

Le temps de résidence est également un paramètre influent, un temps trop court conduit à une faible dispersion tandis qu'un temps trop long favorise la dégradation des fibres et de la matrice [233]. L'augmentation de la vitesse de rotation de la vis réduit le temps de résidence mais dans

certains cas ceci induit une diminution du module d'Young ainsi que des résistances en traction et flexion du composites [133] suite à la réduction du rapport d'aspect.

Enfin, la température de process est un paramètre clé. Van de Velde et al.[234] observent une disparition de l'eau et une dégradation des cires autour de 120°C, et des pectines vers 180°C. Li et al. [235] ont également constaté des dommages irréversibles sur les fibres d'un composite PE/lin en raison d'une température trop élevée. Cependant une forte température favorise la dispersion des fibres grâce à une plus haute fluidité de la matrice [236], tout en permettant de minimiser les casses de fibres. Les températures de process doivent donc faire l'objet d'un compromis pour préserver les propriétés des fibres et améliorer les conditions de process. Par conséquent, l'utilisation de ces différentes méthodes de compoundage peut induire des différences significatives sur la morphologie des fibres ou sur la microstructure des composites en raison de variations de cisaillement, temps de séjour et auto-échauffement. Ces différences de microstructure et de morphologie de fibres impactent directement les propriétés mécaniques des composites. Bourmaud et al. [4] ont montré que la présence d'agglomérats de fibres dans un composite PP / lin injecté diminuait sa résistance en traction.

Pour l'étape de compoundage l'objectif est de trouver un compromis entre respect de la longueur de fibres, la division des faisceaux, l'homogénéité de la matière et une cadence de production suffisamment élevée. Les extrudeuses baxis et les co-malaxeurs sont des outils de production tout à fait appropriés qui ont déjà prouvé leur intérêt pour l'élaboration de biocomposites performants [150, 203].

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la nature des renforts et du mode de transformation, et l'influence du mode de compoundage. Tout d'abord, le compoundage par extrudeuse baxis a été sélectionné. Trois types de fibres sont comparés, le lin, le bois et la cellulose. Ceci permet d'étudier l'influence de la nature des parois végétales sur la microstructure et les propriétés mécaniques de composites injectés et extrudés ainsi que d'observer les différences de propriétés entre les pièces injectées et extrudées. Ensuite deux modes de compoundage sont comparés, l'extrudeuse baxis et le co-malaxeur. Les impacts sur la morphologie des fibres et sur les propriétés mécaniques en traction sont analysés sur des bandes plates extrudées. Cette étude a pour objectif la compréhension de l'influence de ces paramètres et de déterminer la fibre végétale et le procédé de compoundage le plus efficace pour obtenir des composites performants qui seront utilisés pour l'extrusion de bandes plates chez Cooper Standard.

Ces travaux sont menés en étroite collaboration avec des professionnels du compoundage. En effet, les conditions en laboratoire sont différentes et moins représentatives de la réalité que les essais en milieu industriel. Cette étude a donc donné lieu à un partenariat commercial entre Cooper Standard et les sociétés Addiplast et Addikem. Ces entreprises sont basées à Saint-Pal de

Mons (43) et sont spécialisées dans le compoundage. Addiplast est spécialisée dans la formulation, la coloration et l'ignifugation de compounds. Ces mélanges sont élaborés à l'aide d'extrudeuse bavis co-rotative. Addikem est spécialisée dans les mélanges-mâtres additifs, chargés ou colorés et la granulation à façon de compounds ou mélanges-mâtres de spécialités pour les producteurs ou transformateurs. Addikem est équipée d'un co-malaxeur Buss MKS70 pour l'élaboration de ces produits.

2. Matériaux et Méthodes

2.1. Matériaux

Pour mener cette étude, 5 mélanges ont été compoundés. Le tableau 4-1 ci-dessous présente les formulations de chaque mélange ainsi que son mode de compoundage. Trois types de fibres ont été testées : le lin, le bois et de la cellulose. Les fibres de lin sont fournies par la société Depestele. Il s'agit de fibres de lin de variété Alizé. Elles ont été rouies au champ, puis teillées et peignées avant d'être coupées à la longueur de 2 mm. Les fibres de bois sont fournies par la société Sonae Industria sous forme granulés de fibres de bois appelés Woodforce® et présentés en Chapitre III. La cellulose régénérée est de type Arbocell.

Le polymère est un polypropylène copo fourni par Addiplast. Un agent de couplage de type PPgMA a été utilisé pour améliorer l'interface fibres/matrice. Le tableau 3-1 présente l'ensemble des formulations étudiées.

Nomenclature	Extrudeuse bavis			Co-malaxeur Buss	
	E-PPB	E-PPL	E-PPC	M-PPB	M-PPL
PP copo	67	67	67	67	67
PPgMa	3	3	3	3	3
Bois	30			30	
Lin		30			30
Cellulose			30		

Tableau 4-1 Ensemble des formulations compoundées pendant l'étude en extrudeuse bavis (E-) ou co-malaxeur Buss (M-), renforcées par des fibres de lin (L), bois (B) ou cellulose (C)

2.2.Méthodes de compoundage

Figure 4-1 Co-malaxeur Buss MKS 70-110

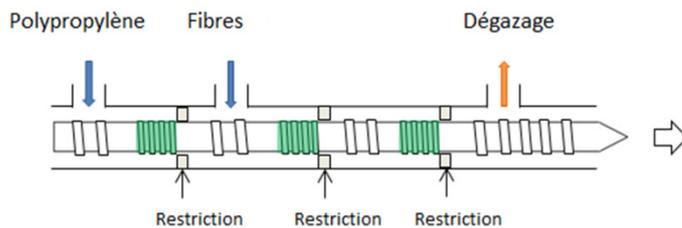
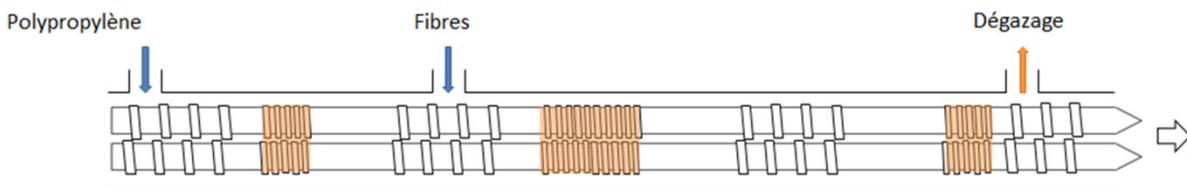


Figure 4-2 Bivis Copérion ZSK 26MC



Les figures 4-1 et 4-2 ci-dessus présentent les deux modes de compoundage testés dans cette étude : l'extrudeuse bivis et le co-malaxeur Buss. Le dosage des fibres s'est effectué avec des doseurs gravimétriques équipés de vis sans fin. Pour les deux modes de compoundage les fibres végétales ont été introduites en deuxième partie de fourreau. Ceci permet de mélanger les fibres avec le polymère déjà fondu et de diminuer les risques de dégradation des fibres (thermique ou mécanique). La granulation des joncs est effectuée avec une découpe en tête sous eau.

Les zones de mélange de l'extrudeuse bivis sont plus cisailants que celles du co-malaxeur. Cependant le temps de séjour y est beaucoup plus court que dans le co-malaxeur. En effet dans le co-malaxeur il n'y a pas de pression appliquée sur la matière qui avance lentement au gré des rotations de la vis et de ses va-et-vient. Ainsi Doumbia et al. [203] ont mesuré un temps de séjour d'environ 180 secondes pour le co-malaxeur Buss contre moins de 20 secondes pour l'extrudeuse bivis. Les fibres subissent donc un cisaillement cumulé plus important qu'en extrudeuse bivis. En outre, le co-malaxeur nécessite une vis de reprise en fin de fourreau pour mettre sous pression la matière et l'extruder à travers une filière jonc.

3. Influence de la nature de fibre

3.1. Paramètres de compoundage

Cette première partie de l'étude concerne les formulations E-PPB, E-PPL et E-PPC présentées dans le tableau 4.1 et comportant respectivement des fibres de bois, lin et cellulose. Le tableau 4.2 indique les paramètres utilisés lors du compoundage de chacune de ces formules. Les bandes plates extrudées sont présentées en figure 4-3.

	Profil de T°C	Débit extrudeuse	Vitesse de vis	Couple moteur	T°C matière	Vide	T°C filière	T°C eau
Unités	°C	kg/h	tr/min	%	°C	bar	°C	°C
E-PPB	190	20	250	60	198	0.8	200	50
E-PPL	190	10-12	230	40	202	0.8	200	25
E-PPC	190	20	280	55	201	0.8	200	40

Tableau 4-2 Paramètres du compoundage par extrudeuse baxis



Figure 4-3 Bandes plates extrudées (de bas en haut : PP/lin, PP/bois et PP/cellulose).

Les trois formulations sont transformées à 190°C, ce qui est une température adéquate pour la mise en œuvre de fibres végétales. La température de la filière est de 200°C pour assurer une sortie homogène du jonc. Le compoundage des formulations bois et cellulose s'effectue à des débits similaires de 20Kg/h contre 10-12 kg/h pour la formulation lin. En effet, il a été plus difficile d'incorporer les fibres de lin dans la matrice fondue du fait de leur caractère foisonnant.

Afin d'améliorer la répartition des fibres de lin, le débit a été diminué pour permettre aux fibres d'avoir plus d'interactions avec le polymère fondu. Les débits affichés ne sont pas représentatifs d'une production industrielle car il s'agit d'une extrudeuse bivis de laboratoire. Cependant d'après les essais menés par Addiplast, elle est représentative d'une extrudeuse industrielle.

Le couple moteur donne une indication sur le remplissage de la vis (tableau 4-2). Ainsi sa valeur idéale se situe entre 60 et 80 % (données industrielles). Le compoundage des granulés renforcés par des fibres de bois permet d'atteindre ce paramètre machine grâce à leur facilité de dosage. Les fibres de cellulose et surtout de lin sont au contraire plus difficiles à doser d'où un remplissage machine moindre.

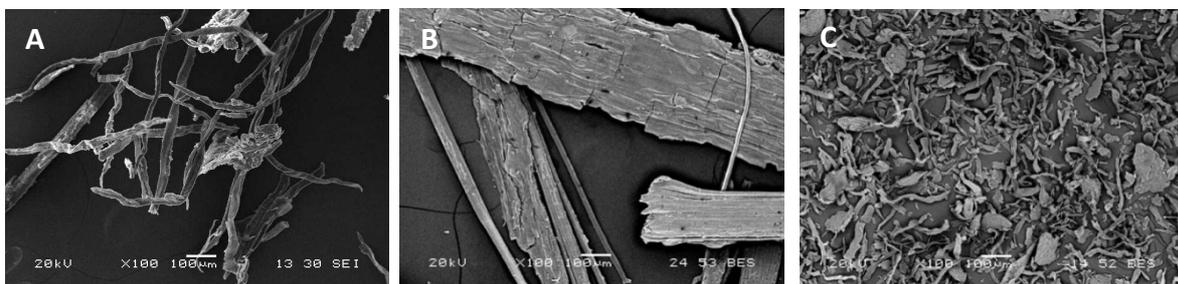


Figure 4-4 Morphologies des fibres de renforts avant compoundage, au même grossissement, A fibres de lin, B fibres de bois, C fibres de cellulose

La figure 4-4 montre la morphologie des fibres végétales utilisées comme renfort. Ces photos MEB ayant été prise au même grossissement, on peut constater des différences significatives selon la nature de fibres. Ainsi les fibres de lin sont déjà en partie individualisées et présentent de grandes longueurs (2 mm) laissant présager des rapports d'aspects élevés. Les fibres de bois ont en revanche un aspect plus grossier avec des faisceaux de tailles importantes et très peu de fibres individualisées. L'aspect des fibres de cellulose conduit à classer ces fibres plutôt dans la catégorie des charges que dans celle des renforts.

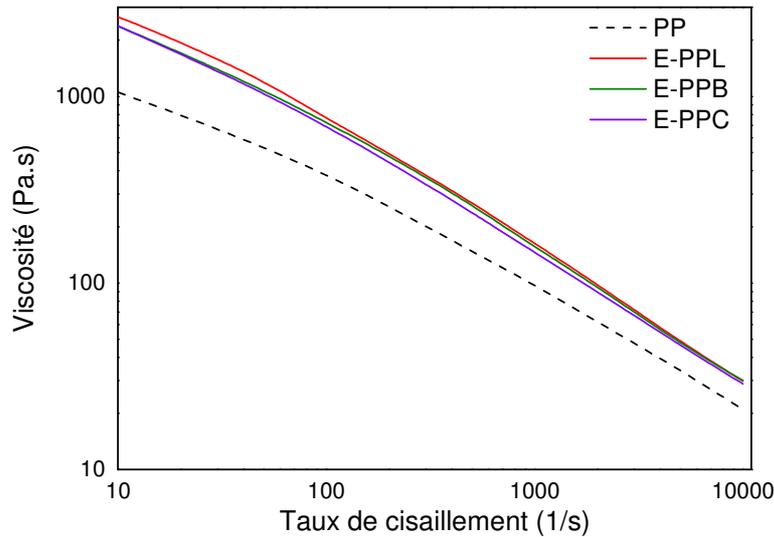


Figure 4-5 Viscosité des formulations PP, PP-Lin, PP-Bois et PP-Cellulose

La figure 4-5 montre la viscosité du polypropylène et du polypropylène chargé avec 30% en masse de lin, de bois et de cellulose. L'incorporation des fibres dans la matrice a significativement augmenté la viscosité du mélange. Cette augmentation intervient dès les faibles taux de cisaillement. En effet, les fibres dispersées dans le polymère fondu entravent le flux de polymère à cause des interactions entre fibres, entraînant une augmentation de la viscosité. Ceci est en accord avec les travaux de Gamon [237] et al. et de Kalaprasad et al. [238]. Dans le domaine de cisaillement de l'extrusion ($500-1000 \text{ s}^{-1}$) la viscosité est plus élevée que dans le domaine de l'injection ($10\,000 \text{ s}^{-1}$). D'après la figure 4-5 on constate qu'il y a peu d'influence de la nature de fibre sur la viscosité du mélange.

3.2. Morphologie des fibres

Les dimensions des fibres de lin et de bois ont été mesurées avant et après compoundage et après transformation par extrusion et injection. L'évolution des longueurs et des rapports d'aspect est présentée dans les figures 4-6 A et 4-6 B. Ces mesures n'ont pas été présentées pour les fibres de cellulose car il est difficile de distinguer la longueur du diamètre.

Le compoundage est l'étape qui impacte le plus la longueur et le facteur de forme des fibres de lin. Ainsi on mesure une diminution de 68% en longueur pour les fibres de lin et de 32% pour les fibres de bois. En effet, les fibres de longueurs importantes vont subir des efforts de cisaillement plus importants [239], ce qui augmente le risque de rupture [240]. Elles ont aussi tendance à s'enchevêtrer ce qui favorise leurs ruptures [128]. L'étude des facteurs de forme (figure 4-6 B) montre un comportement similaire pour les fibres de longueur importante comme le lin. Avec respectivement une diminution de 58.4% et de 15% pour les fibres de lin et de bois après

compoundage. Dans le cas des fibres de lin, l'effort de cisaillement favorise aussi la division des faisceaux [128] ce qui diminue aussi la valeur du diamètre apparent du renfort dans le composite. Ceci permet de limiter la chute du facteur de forme suite à l'importante chute de la longueur, voire même dans le cas où la longueur varie peu, de provoquer une augmentation du facteur de forme.

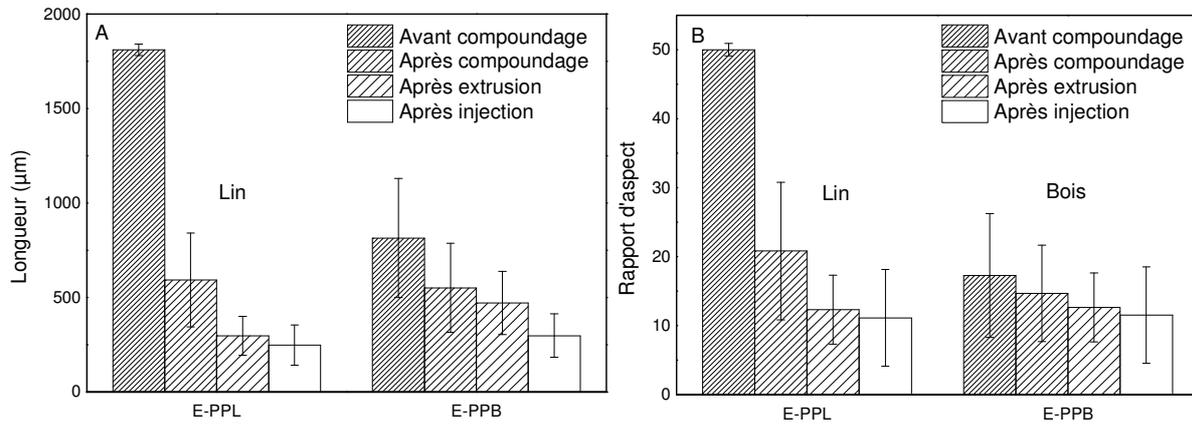


Figure 4-6 Evolution de la longueur des fibres (A) et des rapports d'aspect (B) en fonction de l'étape du process

L'injection impacte également la morphologie des fibres. Ainsi par rapport aux fibres après compoundage, on mesure une diminution de 58% et 46% de la longueur des fibres de lin et bois. Le facteur de forme est également impacté avec une diminution de 47% et 21.5% pour les fibres de lin et de bois respectivement. L'extrusion a permis de mieux préserver l'intégrité des fibres surtout dans le cas des fibres de bois. On peut d'ailleurs constater que les longueurs des fibres de bois chutent moins rapidement en extrusion qu'en injection. Le rapport d'aspect lui reste stable quelque soit la méthode de mise en œuvre. Pendant l'injection, les fibres subissent plus de ruptures sous l'effet du plus fort cisaillement conduisant à une diminution des longueurs mais ce cisaillement permet également de diviser les faisceaux d'où la stabilité du rapport d'aspect. Nous pouvons cependant noter que, en raison de la forte individualisation initiale des fibres de lin peignées, leur rapport d'aspect continue de baisser au fur et à mesure du process, la longueur étant le paramètre le plus impacté.

Les fibres de bois et de lin avaient des longueurs similaires suite au compoundage. En revanche suite à l'extrusion ou l'injection les fibres de lin ont subi une baisse plus importante des longueurs par rapport aux fibres de bois. Ceci est dû à la plus grande souplesse des fibres de lin qui se plient ou s'enchevêtrent plus facilement, ce qui conduit à des ruptures.

Dans la littérature on trouve une notion de valeur critique de rapport d'aspect au environ de 12 en dessous de laquelle le procédé de transformation n'a plus d'impact [129]. Ici cette valeur critique est également atteinte.

3.3. Caractéristiques microstructurelles

3.3.1. Observations au microscope électronique

Des éprouvettes injectées (figure 4-7) ainsi que des bandes plates (figure 4-8) de PP/lin, PP/bois et PP/cellulose de section 4 mm* 10mm ont été coupées dans le sens transversal (sens transverse à l'écoulement) puis polies et observées au MEB.

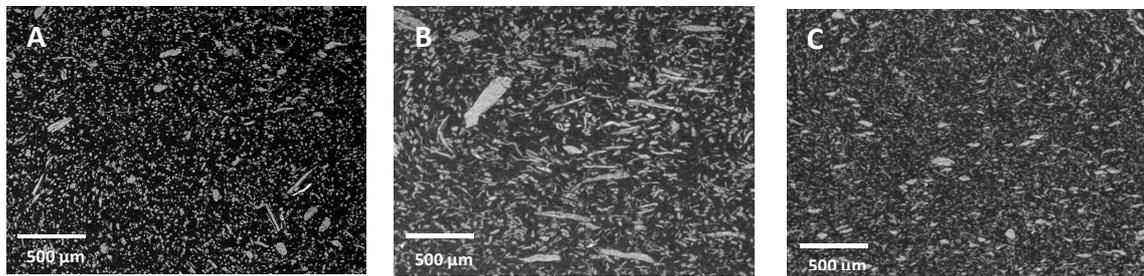


Figure 4-7 Coupes transversales d'éprouvettes injectées polies et observées au MEB, A PP/lin, B PP/bois et C PP/cellulose

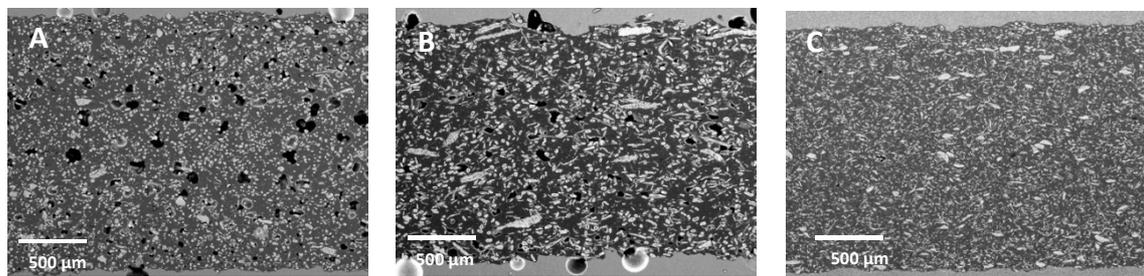


Figure 4-8 Coupes transversales d'éprouvettes extrudées polies et observées au MEB, A PP/lin, B PP/bois et C PP/cellulose

On note la présence de porosités pour les bandes extrudées et plus particulièrement avec le lin. Ceci sera étudié plus en détail par la suite. Ces photos MEB ont été analysées par un logiciel d'imagerie. Les données présentées dans le tableau 4-3 sont les moyennes de trois sections de 2.5*2 mm.

	Facteur R		Nombres de particules/ (2.5*2 mm)	
	Injection	Extrusion	Injection	Extrusion
E-PPL	1.30	1.27	3760	2630
E-PPB	1.24	1.2	2628	1760
E-PPC	1.28	1.26	3011	2960

Tableau 4-3 Analyses microstructurelles des composites PP/lin, PP/bois et PP/cellulose injectés et extrudés

	Densité théorique	Densité bande plate extrudée	Densité éprouvette injecté
PP	0.91	0.8798 ± 0.005	0.8944 ± 0.005
E-PPL	1.07	0.8438 ± 0.006	0.998 ± 0.002
E-PPB	0.985	0.879 ± 0.006	0.966 ± 0.002
E-PPC	1.08	0.986 ± 0.002	1.04 ± 0.006

Tableau 4-4 Densité théorique et expérimentale de composites injectés et extrudés.

	Taux de porosité bande plate extrudée (%)	Taux de porosité éprouvette injecté (%)
PP	3.3	1.7
E-PPL	21.1	6.7
E-PPB	10.8	1.9
E-PPC	7	3.7

Tableau 4-5 Taux de porosités des composites injectés et extrudés.

3.3.2. Les porosités en extrusion

D'après le tableau 4-5 il y a plus de porosités dans les bandes extrudées que dans les éprouvettes injectées. Ces porosités sont générées par les fibres naturelles. En effet elles possèdent naturellement de l'eau absorbée dans leurs parois [30]. Lors du compoundage ou de la mise en forme, les températures process atteignent les 190°C et l'eau se vaporise en partie. De plus, les fibres connaissent un début de dégradation thermique de certains composants des parois cellulaires qui libèrent ainsi des molécules solubles dans la matrice comme le CO₂, le CO et autres éléments volatiles [241]. En extrusion, la forte chute de pression en sortie de filière permet la détente des gaz qui vont créer des porosités dans la matrice alors qu'en injection la pression appliquée sur la matière pendant la phase de maintien est beaucoup plus importante (1000 MPa dans notre cas) ce qui va empêcher la création de cavités liées à la détente des gaz.

Rizvi et al. [101] ont étudié l'expansion de composites PEHD / farine de bois en fonction de la teneur en humidité et des composés volatiles. Ils ont montré que la présence d'eau induisait des morphologies de pores dispersées alors que les composés volatiles permettent d'atteindre des morphologies de porosités plus fines. En effet les composants solubles dans la matrice sont facilement dispersés et vont produire des pores avec une morphologie plus fine [101]. L'eau vaporisée ne va pas être soluble dans la matrice polypropylène, ce qui va limiter sa dispersion. Ceci explique la formation de porosités peu dispersées et à la morphologie aléatoire (figure 4-8 A).

Ces problèmes sont relativement bien traités dans le cas des composites bois / plastique (WPC) avec l'utilisation d'extrudeuses équipées de valve de dégazage pour limiter la présence d'eau au sein du composite ce qui permet un meilleur contrôle de la microstructure [101, 160, 242, 243]

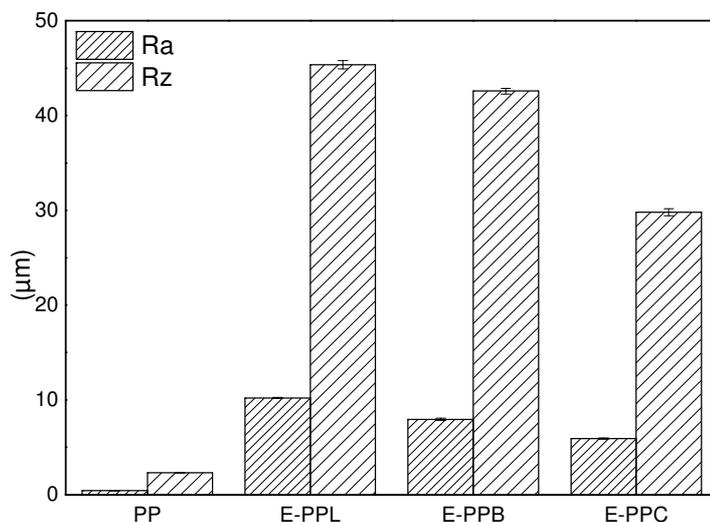


Figure 4-9 Rugosité des bandes plates extrudées.

Ces porosités ont un impact sur les propriétés mécaniques des composites mais également sur leur aspect de surface. En effet comme illustré en figure 4-9, les bandes plates ayant le plus de porosité sont également les plus rugueuses. La valeur Ra est la moyenne arithmétique des écarts par rapport à la ligne moyenne et Rz la moyenne des plus grandes hauteurs par rapport à la ligne moyenne.

3.3.3. Homogénéité des composites

D'après les figures 4-7 et 4-8, le composite PP/bois apparaît comme le moins homogène des trois avec la présence de nombreux faisceaux. L'influence sur l'homogénéité du composite est comparée à l'aide d'un outil d'analyse de distribution spatiale basé sur l'analyse d'image. Le facteur R (tableau 4-3) permet d'apporter une information sur le caractère dispersif ou non du compoundage : plus il est élevé et meilleure est la dispersion. Les analyses confirment les observations, ainsi le composite PP/bois présente le facteur R le plus faible d'où une moindre homogénéité. De plus, ce composite est également celui qui comporte le moins de particules ce qui traduit une moins bonne division des faisceaux comme observé sur le cliché MEB. Le composite PP/lin a le facteur R le plus élevé et le plus grand nombre de particules. Les faisceaux de lin donc très bien divisés sous l'influence du compoundage. Le composite chargé par les fibres de cellulose présente une homogénéité intermédiaire entre le PP/lin et le PP/bois. Les fibres de cellulose forment quelques agrégats qui diminuent ainsi l'homogénéité du composite. Les composites extrudés présentent des facteurs R légèrement plus faibles que les composites injectés ainsi qu'un plus faible nombre de particules. Les taux de cisaillement rencontrés en extrusion (de l'ordre de 1000 s⁻¹) sont beaucoup plus faibles qu'en injection (10 000 s⁻¹). Ce cisaillement plus important en injection favorise la division des faisceaux. Cependant les fibres ne sont pas parfaitement alignées dans le sens de l'écoulement, donc les sections de fibres ne sont pas toutes observées perpendiculairement. Le facteur d'homogénéité ne peut être considéré que comme une approche et non comme une valeur définitive. L'orientation des fibres est analysée dans le paragraphe suivant.

3.3.4. Orientation des fibres

Les éprouvettes injectées et extrudées ont également été observées dans le sens longitudinal (dans le sens de l'écoulement). Les éprouvettes ont été polies pour pouvoir observer par MEB l'orientation de fibres en peau (à la surface des éprouvettes) (figure 4-10) et à cœur (au centre des éprouvettes) (figure 4-10). Les résultats obtenus sont montrés en figure 4-11.

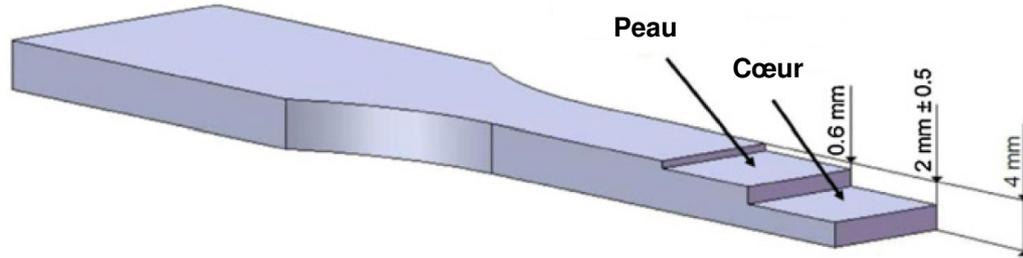


Figure 4-10 Schéma d'une éprouvette injectée préparée pour les observations au microscope électronique à balayage, inspiré de Bourmaud et al.[4]

En peau (figure 4-11A), les fibres de lin et de bois présentent les mêmes orientations que ce soit en injection ou extrusion. Elles sont principalement orientées dans le sens de l'écoulement avec 35% des fibres orienté entre 0° et 10° . Dans le cas des éprouvettes injectées on constate une variation d'orientation des fibres au cœur de l'échantillon (figure 4-11 B). En effet les fibres sont moins bien orientées dans le sens de l'écoulement avec 30% des fibres de bois entre 0° et 10° et seulement 22% pour le lin. Cette différence d'orientation entre la peau et le cœur de l'éprouvette a déjà été observée dans la littérature et est appelée l'effet cœur/peau. Ce phénomène est dû aux variations d'écoulements [138]. Ainsi lors de l'injection, à la surface de l'empreinte les fibres sont orientées dans le sens de l'écoulement sous l'effet du cisaillement. Au centre de l'empreinte, le polymère fondu subit un écoulement élongationnel divergeant et un faible cisaillement ce qui favorise la rotation des fibres et donc une orientation transverse possible des fibres par rapport à la direction d'écoulement. Ces différences d'orientation influent les propriétés mécaniques des composites. Dans les éprouvettes extrudées en revanche les fibres sont sensiblement orientées de la même manière en peau et en cœur avec 33% des fibres de bois entre 0° et 10° et 29% pour le lin. Il n'y a donc pas d'effet cœur/peau pour des bandes plates extrudées. Ceci est dû au mode de mise en œuvre continue des bandes plates avec la filière qui favorise l'orientation des fibres dans le sens du flux. De plus à la sortie de filière, la matière fondue sort à la même vitesse grâce à banc de tirage [244], ce qui permet de conserver l'orientation des fibres avant solidification dans le conformateur.

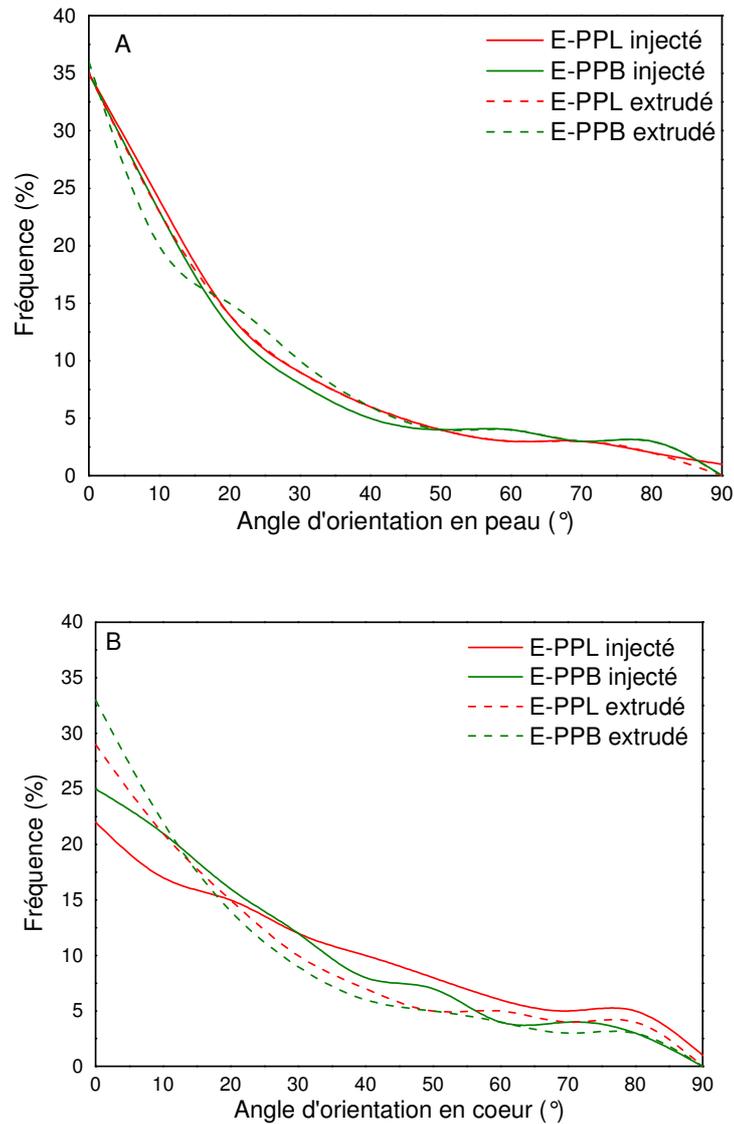


Figure 4-11 Orientation des fibres de lin et de bois en peau (A) et au cœur (B) d'éprouvettes injectées et extrudées.

Les fibres de bois sont globalement plus orientées dans le sens de l'écoulement que ce soit en injection ou en extrusion. Cette différence d'orientation avec les fibres de lin peut s'expliquer par la différence de morphologie existant entre les deux fibres. Comme nous l'avons vu précédemment les fibres de bois se présentent en faisceaux de forme et de taille régulière qui se divisent moins lors du process. En effet, après injection les fibres de lin font en moyenne 25.5 µm de diamètre contre 46 µm pour les fibres de bois. Les fibres de bois ont donc un diamètre plus important, ce qui peut leur permettre de s'orienter plus facilement dans le sens de l'écoulement et de moins plier ou tourner lors de l'injection, ces fibres ayant une rigidité en flexion supérieure. De plus des auteurs ont constaté la difficulté des fibres de lin à s'orienter dans le sens de l'écoulement du fait de leur souplesse [129].

3.4. Propriétés mécaniques en traction

Les éprouvettes injectées et les bandes plates extrudées ont été testées mécaniquement en traction (figure 4-12 A et B). Le tableau 4-6 présente les propriétés mécaniques mesurées lors de ces essais. Les écart-types des contraintes à la rupture étant très faibles, ils ne sont pas visibles sur les figures. Par rapport au polypropylène vierge, on peut observer l'effet renforçant des fibres végétales avec l'augmentation significative des modules d'Young et des contraintes à la rupture. Les propriétés mécaniques des bandes plates extrudées sont plus faibles que celle des éprouvettes injectées. Les pièces extrudées ont un taux de porosités beaucoup plus important que les composites extrudés, entraînant la chute de leurs propriétés mécaniques. Elles peuvent être la source d'amorces de ruptures. Enfin, l'augmentation du taux de porosités provoque la diminution de la fraction volumique des fibres. La présence des porosités ne permet pas aux composites extrudés de profiter de la bonne orientation des fibres dans le sens du flux.

Dans le cas des éprouvettes injectées, le lin est le plus efficace pour augmenter la rigidité avec un module de 3400 MPa contre 3000 MPa pour le composite bois et 1876 MPa pour le composite cellulose. Les propriétés en résistance sont voisines pour les composites lin et bois avec 32 MPa et 31 MPa respectivement. En revanche le composite cellulose présente une plus faible résistance avec 24 MPa. Les faibles performances de ce dernier s'expliquent par la morphologie de la cellulose (Figure 4-4 C) qui se rapproche plus d'une charge que d'une fibre de renfort. On a vu précédemment que les fibres de lin et de bois présentaient les mêmes facteurs de forme après injection ce qui n'explique pas la différence de rigidité existante. De plus les fibres bois sont légèrement mieux orientées que celles de lin ce qui favorise la rigidité en traction dans le sens longitudinal. En revanche, les fibres de lin possèdent de meilleures propriétés mécaniques que les fibres de bois [36], elles ont donc une meilleure capacité en renforcer le PP.

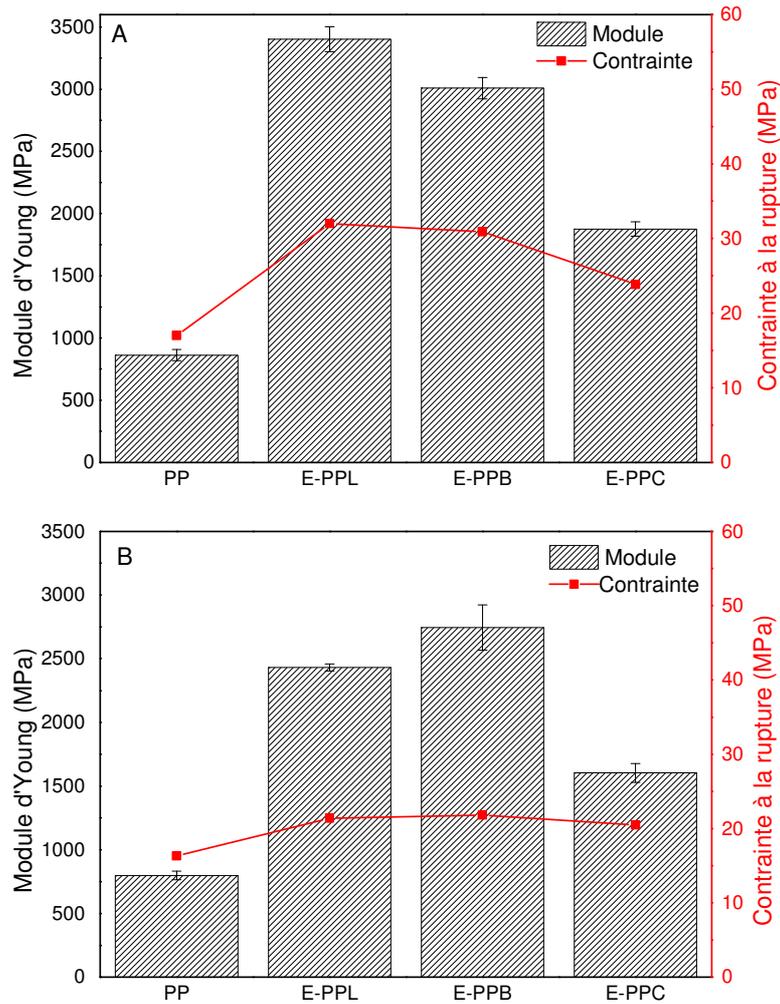


Figure 4-12 Module et contrainte à la rupture en traction sur éprouvettes injectées (A) et bandes plates extrudées (B)

Dans le cas des bandes plates extrudées les trois composites renforcés par des fibres végétales présentent des contraintes à la rupture similaires (tableau 3-6). Concernant la rigidité, c'est la formulation à base de fibre bois qui a les propriétés les plus élevées avec un module de 2744 MPa contre 2431 MPa pour le composite lin et 1604 MPa pour le composite cellulose. On a vu précédemment que le composite lin avait un taux de porosités supérieur aux autres formulations ce qui explique ses moins bonnes performances.

	Injection		Extrusion	
	Module	Contrainte	Module	Contrainte
Unités	MPa	MPa	MPa	MPa
PP	862 ± 45	17± 0.2	798 ± 34	16.3± 0.3
E-PPL	3402 ± 101	32± 0.2	2431 ± 28	21.4± 0.4
E-PPB	3009 ± 86	30.9± 0.3	2744 ± 178	21.8± 0.2
E-PPC	1876 ± 58	23.86± 0.08	1604 ± 74	20.5± 0.1

Tableau 4-6 Propriétés mécaniques des éprouvettes injectées et bandes extrudées en traction

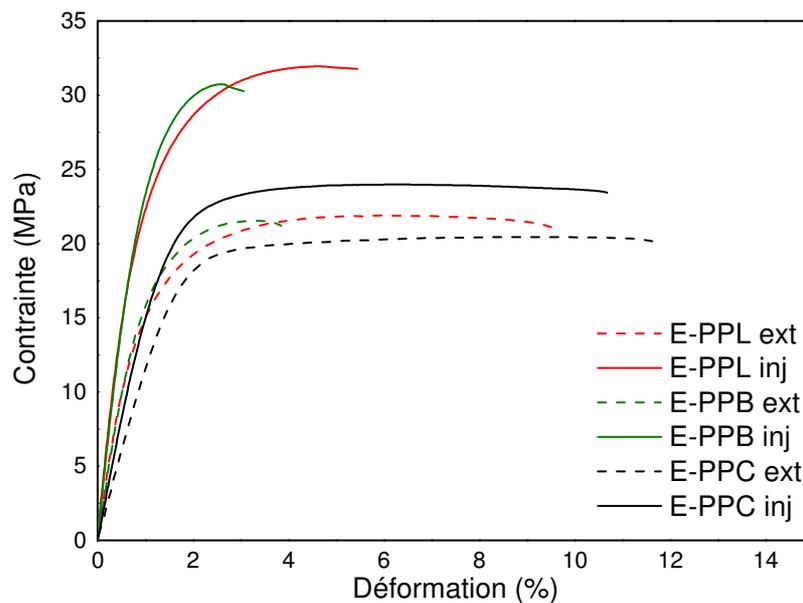


Figure 4-13 Courbes contrainte/déformation de composites polypropylène renforcés par des fibres de lin, bois ou cellulose et transformés par injection ou extrusion.

Les courbes de contrainte/déformation en figure 4-13 confirment le comportement plus rigide et la meilleure résistance des composites transformés en injection. Les composites renforcés par des fibres de bois présentent des déformations à la rupture bien plus faibles.

3.5. Propriétés mécaniques en flexion

Les bandes plates extrudées ont été testées en flexion dans le sens de l'écoulement et dans le sens transverse. Il apparaît que les composites renforcés par des fibres présentent une forte anisotropie avec des propriétés mécaniques beaucoup plus importantes dans le sens de l'écoulement (figure 4-14). En revanche, le composite chargé par les fibres de cellulose est quasi isotrope. En effet, la cellulose se présentant sous forme de charges peu allongées, les particules s'orientent aléatoirement d'où des propriétés mécaniques voisines entre le sens longitudinal et transversal.

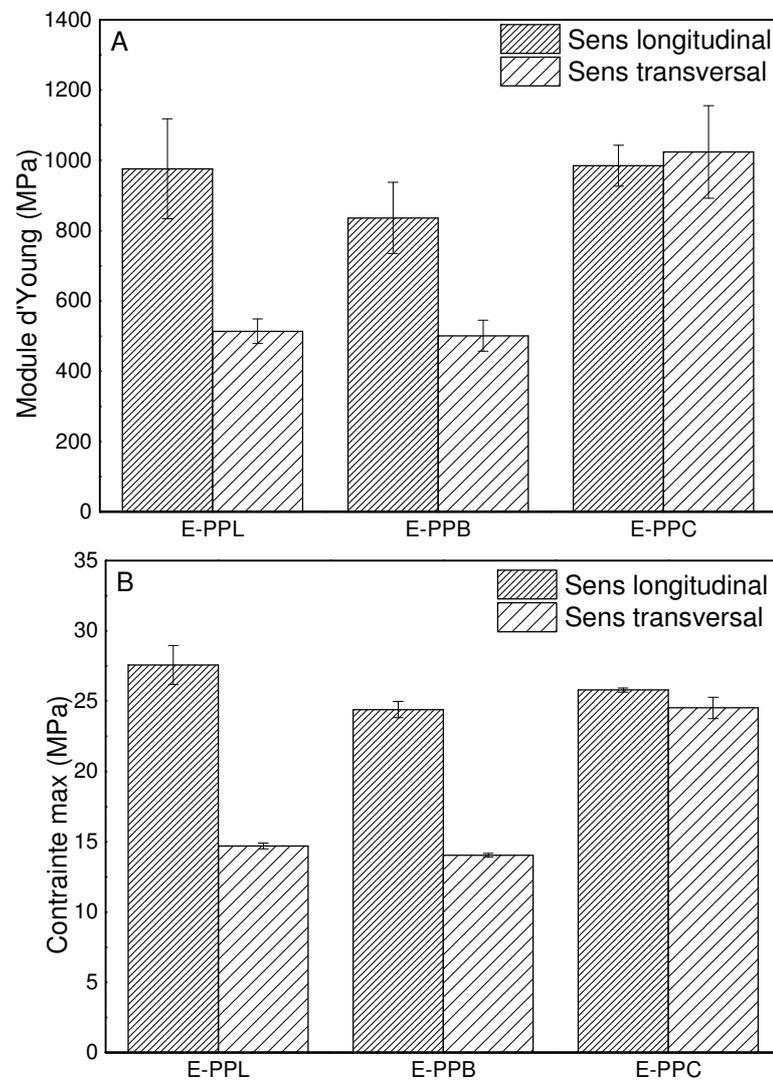


Figure 4-14 Module d'Young (A) et contrainte max (B) en flexion de bandes plates extrudées, dans le sens de l'écoulement et dans le sens transverse

3.6.Tenue aux chocs

Les éprouvettes injectées ont également été testées en choc Charpy non entaillé pour observer leur fragilité (figure 4-15). L'introduction de fibres ou charges dans la matrice polypropylène mène à une diminution de l'énergie absorbée pendant le choc Charpy. La cellulose, qui dispose d'une morphologie de type charge présente la meilleure capacité renforcement aux chocs. Le composite à base de fibre de bois présente les plus faibles propriétés ce qui est corrélé avec la moins bonne division des faisceaux et une moins bonne homogénéité par rapport aux composites à fibres de lin.

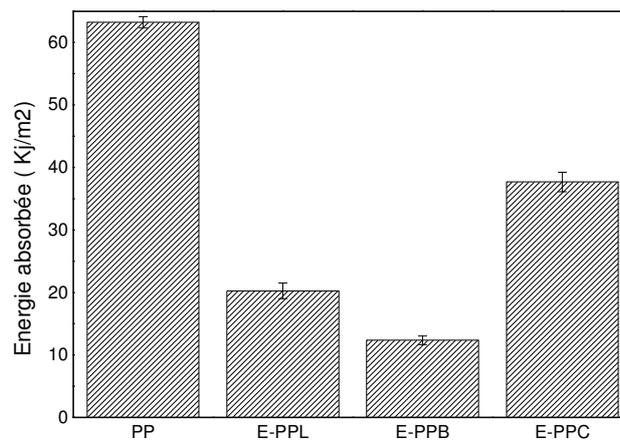


Figure 4-15 Energie absorbée en choc Charpy non-entaillé sur éprouvettes injectées

3.7. Propriétés en découpe

La figure 4-16 montre la corrélation entre la déformation à la rupture en traction et la résistance aux chocs Charpy pour éprouvettes injectées. Il existe une forte corrélation entre ces deux propriétés pour ces composites renforcés.

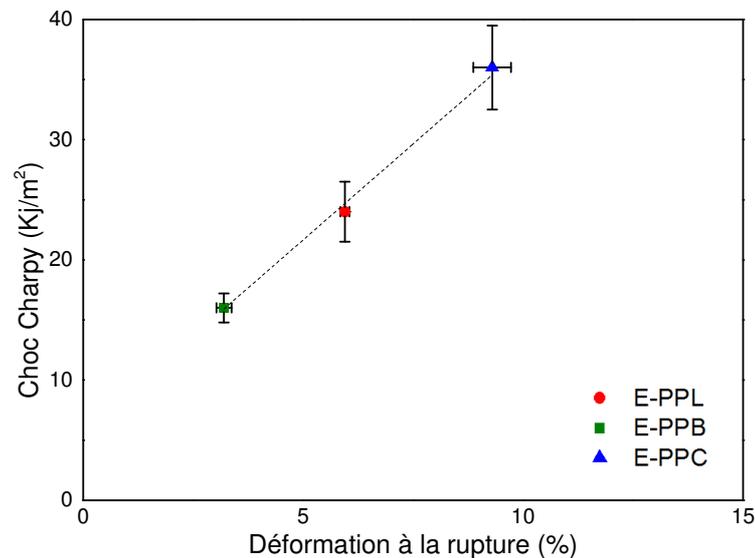


Figure 4-16 Corrélation entre les propriétés au choc et les propriétés en allongement pour les composites injectés E-PPB, E-PPL et E-PPC. ($R^2 = 0.99$)

Les bandes plates extrudées ont également été testées sur le moyen de découpe développé au laboratoire de Cooper Standard (cf chapitre II). Les résultats sont présentés dans le tableau 4-7. Il apparaît qu'aucun des composites fibres naturelles ne se coupe correctement. Tous présentent des ruptures, arrachement ou fissures. Cette fragilité à la découpe est très problématique pour le procédé industriel. En effet les profilés extrudés sont découpés directement sur la ligne d'extrusion à l'aide d'une lame de type guillotine. Une mauvaise découpe des profilés créés des amorces de ruptures aux extrémités et n'est pas recevable non plus d'un point de vue esthétique. Des améliorations doivent être apportées aux formulations afin de résoudre cette problématique. Ce point sera approfondi lors chapitre suivant.

Formulations	Nombre de configurations validées
PP	4/4
E-PPB	1/4
E-PPL	1/4
E-PPC	2/4

Tableau 4-7 Découpes des bandes plates extrudées

3.8. Propriétés thermiques

3.8.1. Stabilité dimensionnelle après vieillissement

La stabilité dimensionnelle des bandes plates extrudées a été caractérisée par des mesures de variation de longueur après l'application d'un cycle thermique détaillé au chapitre II (figure 4-17).

Les composites chargés par des fibres végétales présentent des variations de longueur inférieure à la matrice seule, les fibres confèrent donc une meilleure stabilité dimensionnelle aux bandes plates extrudées. Ensuite deux comportements différents sont observés. Les composites lin et cellulose présentent une dilatation longitudinale tandis que le composite bois présente un retrait longitudinal.

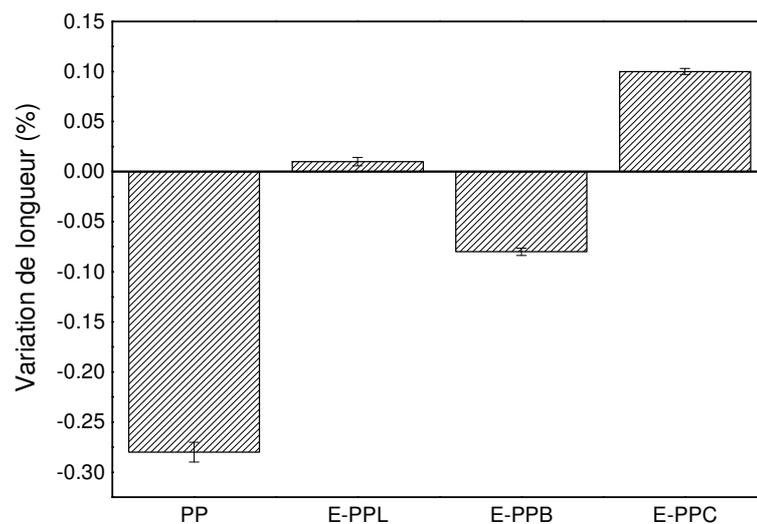


Figure 4-17 Variation de longueur des bandes plates extrudées

3.8.1. Coefficient de dilatation thermique longitudinal

Le coefficient de dilatation thermique longitudinal α a également été mesuré sur des bandes plates extrudées et les résultats sont présentés en figure 4-18. Il s'agit de mesurer en continu les variations de longueur des échantillons subissant une montée de température entre 23°C et 85°C. Les bandes ont préalablement stabilisées à 85°C pour permettre la relaxation de contraintes résiduelles et s'affranchir des phénomènes de retrait qui pourraient perturber les mesures de dilatation.

Une nette différence apparaît entre les fibres de bois, de lin et de cellulose. Les fibres de lin permettent d'obtenir le plus faible coefficient α avec $29.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ces résultats sont cohérents avec la littérature puisque les fibres de lin ont un coefficient de dilatation plus faible que celui du bois [107, 112].

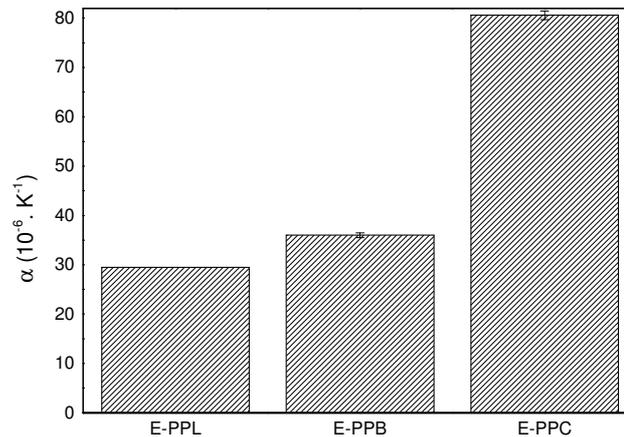


Figure 4-18 Coefficient de dilatation thermique longitudinal de bandes plates extrudées.

3.9. Bilan

Dans cette partie 3 fibres végétales différentes, le lin, le bois et la cellulose ont été testées sur deux supports différents, des éprouvettes injectées et des bandes plates extrudées.

L'analyse de la microstructure a permis de classer les fibres de lin et de bois comme des renforts capables de renforcer la matrice et également d'améliorer la stabilité dimensionnelle. En revanche, les fibres de cellulose, de par leur morphologie, renforcent moins efficacement la matrice. Cependant elles permettent d'obtenir de très bonnes propriétés en résistance aux chocs.

Par la suite les bandes plates extrudées seront l'unique sujet d'étude. Malgré des propriétés mécaniques moindres dues à la présence de porosités, elles sont plus représentative des joints d'étanchéité extrudés par Cooper Standard.

De même, dans une logique industrielle, nous étudierons uniquement les fibres de bois. En effet ces fibres permettent de renforcer et stabiliser efficacement la matrice. De plus, grâce à leur forme initiale de granulés, elles sont beaucoup plus faciles à doser lors du compoundage, ce qui les rend plus industrialisable. Enfin, ces fibres affichent des prix très concurrentiels d'environ 700€ la tonne contre 2000 € pour le lin. Le prix des compounds étant un des facteurs primordiaux pour l'industrie automobile, les fibres de bois se positionnent très favorablement d'un point de vue ratio performance/prix.

4. Influence du type de compoundage

Dans cette partie l'influence du mode de compoundage a été testé sur du polypropylène renforcé par des fibres de bois. Les supports de caractérisation sont des bandes plates extrudées.

4.1. Paramètres de compoundage

Les tableaux 4-8 et 4-9 montrent les paramètres de compoundage utilisés pour granuler la formulation PP bois par extrudeuse bavis ou co-malaxeur Buss.

	Profil de T°C	Débit extrudeuse	Vitesse de vis	Couple moteur	T°C matière	Vide	T°C filière	T°C eau
Unités	°C	kg/h	tr/min	%	°C	bar	°C	°C
E-PPB	190	20	250	60	198	0.8	200	50

Tableau 4-8 Paramètres de compoundage extrudeuse bavis Copérion ZSK 26MC, L/D = 40

	Profil de T°C	Débit extrudeuse	Vitesse de vis	Couple moteur	T°C matière
Unités	°C	kg/h	tr/min	%	°C
M-PPB	150-170	90	190	35	170

Tableau 4-9 Paramètres de compoundage co-malaxeur MKS 70/110, L/D = 20

L'extrudeuse bivis permet de mélanger intimement la matrice et les fibres sous l'effet du cisaillement mécanique induit par les vis co-rotatives. Dans le cas du co-malaxeur, le mélange se fait par auto-échauffement; ceci conduit à choisir un profil de température bas dans l'extrudeuse pour éviter un échauffement trop important.

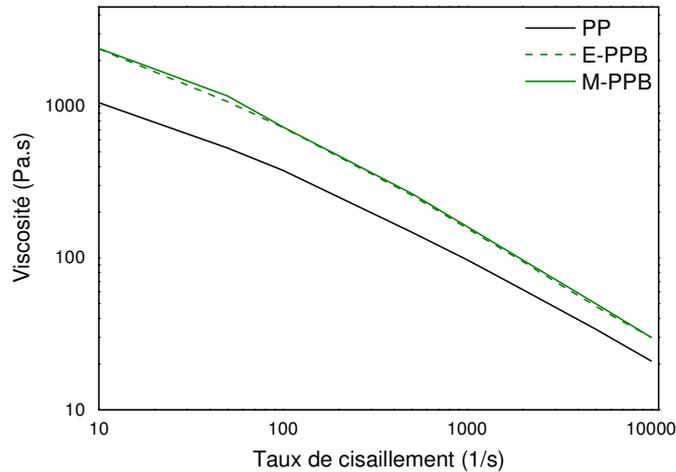


Figure 4-19 Viscosité des formulations PP, PP-Bois extrudeuse bivis et PP-Bois co-malaxeur Buss

La figure 4-19 montre la viscosité du polypropylène et du polypropylène chargé avec 30% en masse de bois compoundé par extrudeuse bivis ou par co-malaxeur Buss. On observe que le mode de compoundage n'a pas d'influence sur la viscosité du mélange.

4.2.Morphologie des fibres

La morphologie des fibres de bois a été observée après l'étape de compoundage. Les images des fibres prises par MEB au même grossissement sont visibles en figure 4-20. Visuellement, les fibres issues de granulés compoundés par co-malaxeur Buss semblent moins endommagées.

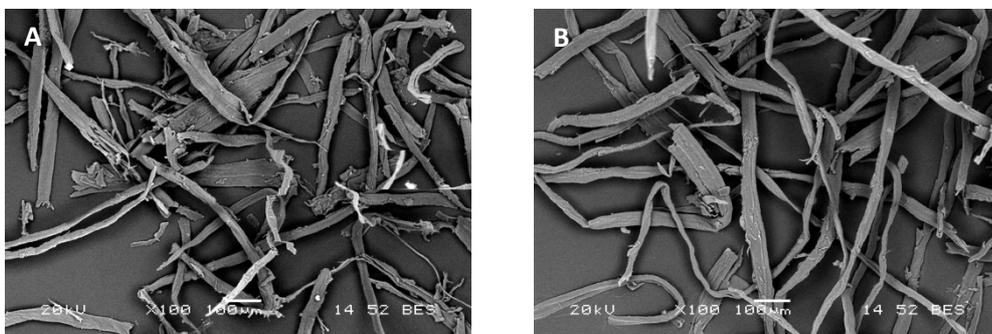


Figure 4-20, Fibres de bois après compoundage par extrudeuse bivis A, et par co-malaxeur Buss B.

Les mesures des longueurs et les facteurs de formes des fibres sont visibles en figure 4-21. Il apparaît que le mode de compoundage a peu d'influence sur la longueur de fibre. Cependant on mesure un facteur de forme plus élevé de 18.3 pour les fibres ayant subi un compoundage avec le co-malaxeur Buss contre 14.6 pour le compoundage par extrudeuse. Le co-malaxeur permet donc une meilleure division des faisceaux.

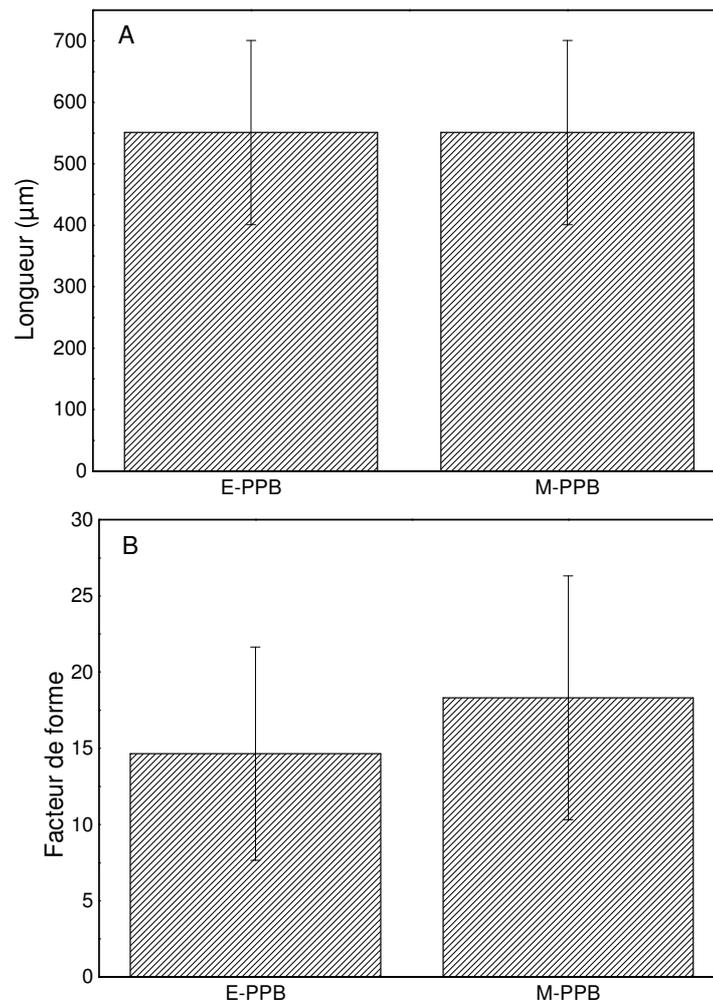


Figure 4-21 Evolution de la longueur (A) et du rapport de forme (B) des fibres selon le mode de compoundage

4.4. Caractéristiques microstructurelles

Les images MEB (au même grossissement) ont été exploitées par un logiciel d'imagerie et ont permis de mesurer le facteur R d'homogénéité et le nombre de particules. Les données sont compilées dans le tableau 4-10.

	Facteur R	Nombres de particules/ (2.5*2mm))
E-PPB	1.2	1760
M-PPB	1.24	2013

Tableau 4-10 Analyses microstructurelles des composites PP/bois compoundés par extrudeuse bi-bis et co-malaxeur Buss.

Il apparaît que le co-malaxeur permet une meilleure division des faisceaux de fibres vu le plus grand nombre de particules. L'homogénéité est légèrement plus importante avec un facteur R de 1,24 contre 1,2 pour l'extrudeuse bavis. De même, le taux de porosités dans les bandes plates est similaire pour les deux modes de compoundage.

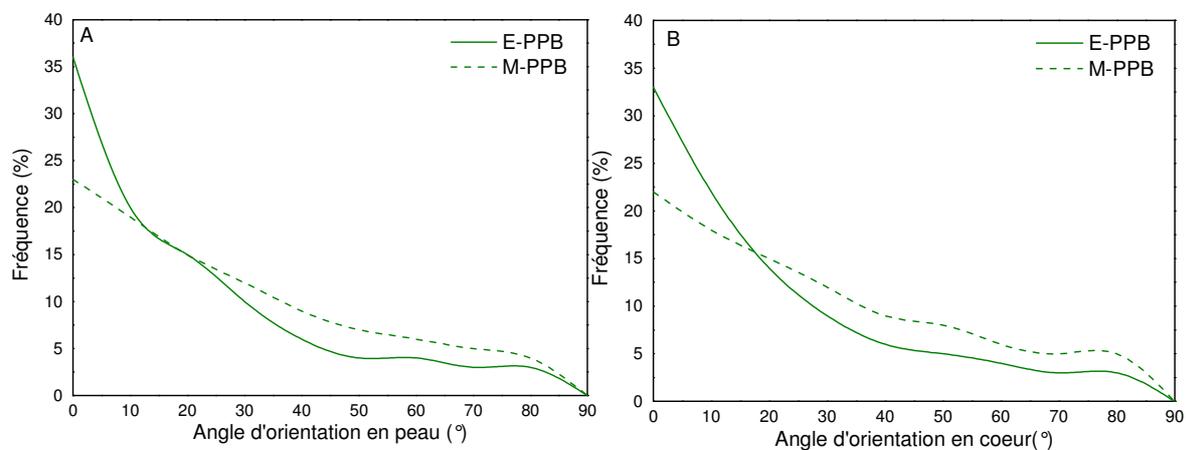


Figure 4-22 Orientation des fibres de bois en peau (A) et au cœur (B) de bandes plates compoundées par extrudeuse bis et co-malaxeur Buss

Les orientations sont sensiblement les mêmes que l'on soit à cœur ou en peau (figure 4-22). Ceci confirme la distribution de l'orientation des fibres au sein des bandes plates extrudées. On constate que les fibres sont orientées à environ 35% entre 0° et 10° pour le mélange compoundé par extrudeuse bis et entre 20 et 25% en co-malaxeur Buss. Le diamètre plus important des faisceaux de fibres compoundés par extrudeuse bis favorise leur orientation dans le sens de l'écoulement.

4.5. Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction ont été mesurées sur les bandes plates extrudées. Les valeurs sont présentées en figure 4-23. Les écart-types des contraintes à la rupture étant très faibles, ils ne sont pas visibles sur les figures.

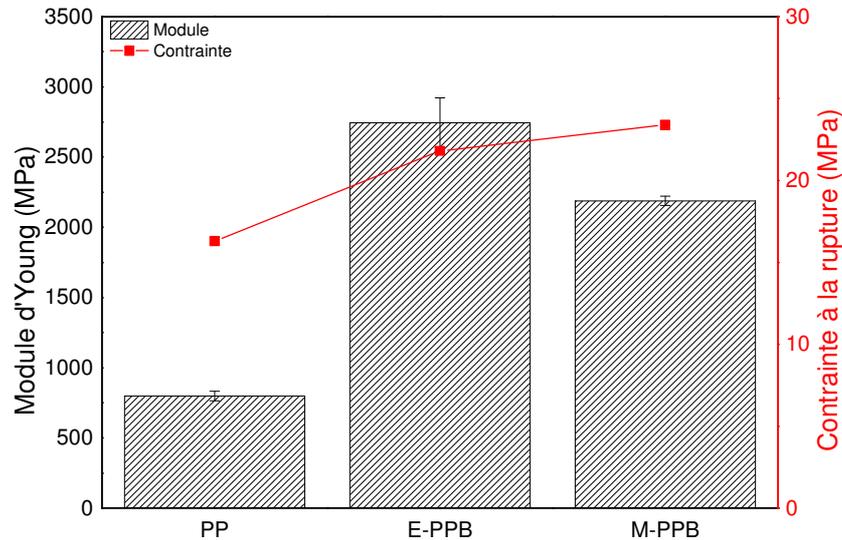


Figure 4-23 Propriétés mécaniques en traction de bandes plates extrudées

Le module d'Young est plus élevé pour la formulation compoundée par extrudeuse bavis avec un module de 2744 MPa contre 2188 MPa. Ceci est corrélé avec les orientations des fibres observées précédemment. Le module d'Young semble être plus influencé par l'orientation des fibres que par leur facteur de forme. En revanche la contrainte à la rupture de la formulation compoundée par co-malaxeur Buss est légèrement plus importante avec 23.4 MPa contre 21.8 MPa. Ceci est cohérent avec le facteur d'homogénéité qui était un peu plus élevé pour le mélange compoundé par co-malaxeur Buss. Les valeurs de contraintes sont sensibles à l'individualisation et à la répartition homogène des fibres. La présence de faisceaux pénalise les valeurs de contrainte en provoquant des zones de ruptures prématurées.

4.6. Coefficient de dilatation thermique longitudinal

Le coefficient de dilatation thermique longitudinal α a également été mesuré sur des bandes plates extrudées et les résultats sont présentés en figure 4-24.

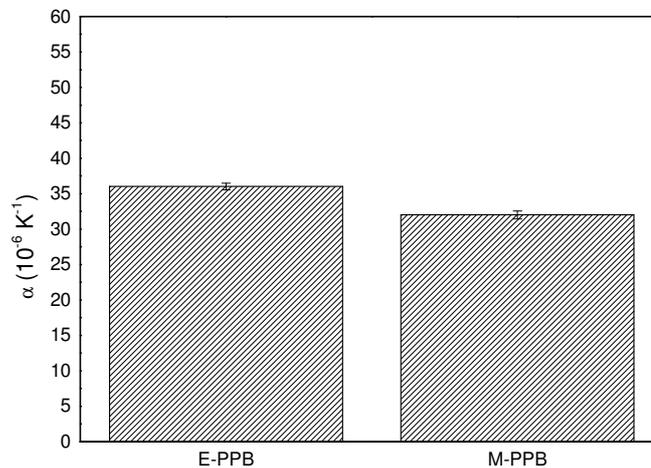


Figure 4-24 Coefficient de dilatation thermique longitudinal de bandes plates extrudées

La formulation compoundée en co-malaxeur Buss a une meilleure stabilité avec un coefficient α de $32 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ contre $36 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ avec l'extrudeuse bivis. On a vu précédemment que le rapport d'aspect des fibres compoundées par co-malaxeur Buss était plus élevé. De plus les faisceaux étant plus divisés, cela entraîne un plus grand nombre de particules dans le composite. Ceci est cohérent avec une meilleure stabilité dimensionnelle car il y aura une interface plus grande entre la fibre et la matrice et donc la fibre stabilise plus efficacement la matrice.

4.7. Bilan

D'après cette étude il apparaît que le co-malaxeur Buss entraîne une meilleure division des faisceaux favorisant un facteur de forme plus élevé. Ceci augmente la stabilité dimensionnelle des bandes plates extrudées. Cependant cette division des faisceaux entraîne une diminution du diamètre des objets et impacte la capacité des fibres à s'orienter dans le sens de l'écoulement. Ceci entraîne une diminution du module d'Young.

Il s'agit donc de trouver un compromis entre l'augmentation de la division des faisceaux qui améliore la contrainte à la rupture et la stabilité dimensionnelle, et la capacité des fibres à s'orienter dans le sens de l'écoulement et à renforcer la bande extrudée dans le sens longitudinale ; ce dernier point étant favorable à une bonne rigidité.

D'un point de vue industriel, l'utilisation d'une extrudeuse baxis est plus judicieuse. En effet à l'échelle industrielle une extrudeuse baxis a un débit de production de l'ordre de la tonne par heure (jusqu'à 2 tonnes/h) contre quelques centaines de kilos pour le comalaxeur Buss (500-600 kg/h). Par ailleurs, la technologie BUSS impose la présence d'une extrudeuse de reprise en série pour permettre une montée en pression de la matière. Ceci peut engendrer des surcoûts liés aux investissements et à la maintenance de la ligne de production.

5. Bilan du chapitre

Pour des raisons technico-économiques l'utilisation des fibres bois et le compoundage par extrudeuse baxis sont à privilégier pour une meilleure productivité.

Dans le chapitre suivant nous cherchons à développer des composites renforcés par des fibres de bois, mis en forme par extrusion, possédant des propriétés mécaniques supérieures à celle du matériau de référence utilisé dans l'industrie soit un PP / talc chargé à 30 % en masse.

Chapitre V Focus sur les matériaux composites extrudés et renforcés par des fibres de bois.

Les travaux, à finalité industrielle, présentés dans ce chapitre sont issus des développements conduits en collaboration entre Cooper Standard et la société de compoundage Sumika (Saint Martin de Crau, 13). Ils visent à mettre au point une formulation de PP-bois Woodforce®, économiquement et techniquement viable, destinée à l'extrusion de profilés. Le matériau élaboré devra posséder des propriétés mécaniques au moins égales à celle du matériau de référence utilisé dans l'industrie, soit un PP / talc chargé à 30 % en masse (PP30T). L'extrusion de composites renforcés par des fibres végétales se heurte à des verrous technologiques importants tels que la présence de porosités ou encore des problèmes de découpe des profilés dûs à un comportement trop fragile. Cependant l'utilisation de parois végétales est judicieuse pour l'amélioration de la stabilité dimensionnelle et pour alléger les pièces par rapport à l'utilisation d'un PP / Talc. Au fil de ce chapitre, après avoir défini le cahier des charges visé, nous nous intéresserons à l'impact des porosités sur les propriétés de biocomposites PP/bois extrudés, puis nous identifierons les paramètres prépondérants pour mesurer la fragilité à la découpe des pièces. Dans un dernier temps nous soulignerons l'intérêt de l'usage du bois, comparativement au talc, en analysant les performances de formulations optimisées.

Ces travaux d'optimisation des formulations PP/bois s'étalent sur 3 ans et sont toujours en cours aujourd'hui (octobre 2016).

1. Introduction

Le procédé d'extrusion permet la réalisation de films, tubes et profilés. Les pièces d'étanchéités produites par Cooper Standard sont composées de matériaux différents comme présenté dans l'introduction au début du manuscrit. La partie structurale de ces joints est actuellement réalisée en polypropylène chargé à 30 % en masse par du talc. Luz et al. [245] montrent par une analyse de cycle de vie, l'intérêt de substituer le talc par des fibres végétales, notamment au niveau de l'allègement de matière. En effet le talc possédant une densité relativement élevée, voisine de 2,78 [246], son utilisation n'est pas favorable à l'allègement des véhicules. De plus le CLTE du PP30T, 3 à 4 fois plus élevé que l'aluminium, ne rassurent pas certains constructeurs peu enclins à envisager la transition du caoutchouc au plastique. La nécessité de trouver des formulations affichant moins de retrait est un enjeu stratégique pour Cooper.

Le procédé d'extrusion est très différent de celui d'injection et possède ses propres spécificités. Il s'agit d'un procédé continu, composé d'une vis sans fin qui assure le cisaillement, l'échauffement et le transport en continu de la matière vers la filière qui confère la forme à l'extrudât. Cette forme est ensuite figée à la section désirée grâce au conformateur et au refroidissement par circulation d'eau. De nombreux paramètres impactent les propriétés physiques et mécaniques des profilés extrudés comme la conception de la filière, la géométrie de la vis [244] ou la conformation [140]. Le procédé continu et la forte chute de pression dans la matière, lors du passage de la filière au conformateur, rendent l'extrusion très sensible à la qualité et l'homogénéité des compounds [244]. Une problématique souvent rencontrée avec les composites bois est la présence d'eau dans le composite malgré l'étuvage préalable. Cette eau, plus les composés volatiles issus de la dégradation thermique des parois cellulaires lors de la plastification, sont à l'origine de l'apparition de porosités dans les composites extrudés [101, 242].

Par ailleurs, compte tenu de la grande sensibilité du procédé d'extrusion, une maîtrise parfaite du dosage lors du compoundage est prépondérante. La moindre irrégularité, également dans la taille et la distribution des granulés, peut entraîner des baisses de pression ou même, dans les cas extrêmes, des ruptures d'extrudât. Comme nous l'avons souligné dans l'introduction, lors de l'usage de fibres végétales, le dosage est un point sensible qui peut s'avérer délicat à optimiser, compte tenu de la faible densité apparente des fibres ce qui peut entraîner des problèmes d'écoulement ou de cavitation dans les trémies.

L'objectif de ce chapitre est de développer des formulations industrielles pour répondre aux problématiques liées à l'extrusion telle que l'apparition des porosités ou bien à la découpe en ligne des profilés. Dans un objectif de substitution du PP-talc, nous détaillerons dans un premier temps le cahier des charges à remplir puis, au travers d'essais industriels préliminaires, nous nous

attacherons à comprendre l'impact des porosités sur les principales propriétés des biocomposites extrudés. La seconde partie sera consacrée à la détermination des paramètres prépondérants sur la fragilité à la découpe des pièces ; pour cela, des formulations optimisées, comportant une phase élastomère seront étudiées. La dernière partie de ce chapitre, en comparant les principales propriétés du PP-talc et de deux formulations optimisées de PP-Woodforce®, souligne l'intérêt technologique des fibres de bois en particulier en termes d'allègement, de performances mécaniques et de stabilité dimensionnelle (CLTE). Enfin nous clôturons ce chapitre par quelques perspectives.

2. Cahier des charges matériau

La partie structurelle des pièces d'étanchéité est actuellement réalisée en polypropylène/ talc chargé à 30% en masse. Auparavant ces pièces étaient réalisées en caoutchouc avec une armature aluminium. La substitution des caoutchoucs armés par des thermoplastiques chargés talc a permis le recyclage des rebuts de production et un fort allègement de matière. Néanmoins ceci a également abaissé la stabilité dimensionnelle des pièces car l'aluminium utilisé préalablement dans les pièces a un coefficient de dilatation thermique situé entre 21 et 24 10^{-6} K^{-1} [107] soit bien plus faible que celui du polypropylène chargé talc qui est de 68 10^{-6} K^{-1} . Cooper Standard souhaite donc développer un matériau thermoplastique présentant une stabilité thermique se rapprochant le plus possible du caoutchouc avec armature aluminium. L'intégration de fibres végétales dans un compound peut permettre non seulement d'améliorer significativement les propriétés thermiques grâce à leurs faibles CLTE [107, 111, 112], mais également de contribuer à la réduction des émissions de CO₂ par le biais de l'allègement.

Le tableau 5-1 présente les spécifications visées pour le nouveau matériau ainsi que celles du polypropylène/talc actuellement utilisé.

Essai	Unités	Spécifications visées	PP/Talc
Module de flexion	MPa	1800 ± 200	1800 ± 200
Contrainte max de flexion	MPa	28 ±2	28 ±2
Densité	-	<< 1.16	1.16
Retrait longitudinal	%	<< 0.15	0.15
Dilatation thermique (CLTE)	10 ⁻⁶ K ⁻¹	21-24	68
Découpe lame droite sans maintien	-	Découpe aisée sans endommagements	Découpe aisée sans endommagements

Tableau 5-1 Cahier des charges matériau pour la partie structurale des joints d'étanchéité. Valeurs définies sur bandes plates extrudées.

Les propriétés mécaniques visées sont celles du polypropylène/talc actuel. Le retrait longitudinal et le coefficient de dilatation thermique longitudinal (CLTE) du nouveau matériau devront être les plus faibles possible. Il devra aussi avoir une plus faible densité que le matériau actuel. Enfin les propriétés en découpe du nouveau matériau devront être équivalentes à celles du matériau actuel. Le matériau développé devra être transformable sur les équipements industriels actuels.

L'ensemble des formulations testées dans ce chapitre ont été compoundées par la société Sumika Polymer Compounds basé à Saint-Martin de Crau (13). Elles résultent de nombreux essais itératifs, menés sur une période de près de 3 ans. De ce fait, elles affichent une évolution de leurs performances que nous pourrons constater au fil du chapitre. La figure 5-1 présente la ligne de compoundage utilisée lors des premiers essais.

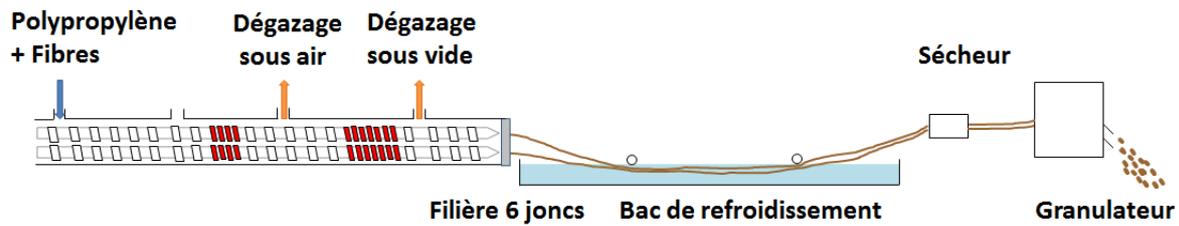


Figure 5-1 Ligne de compoundage lors des premiers essais chez Sumika. Eléments cisailants en rouge.

3. De la difficulté de réaliser des matériaux composites acceptables : cas des porosités.

Une première série de formulations PP/bois compoundées chez Sumika et extrudées sous forme de bandes plates à Cooper Standard ont été étudiées. Leurs compositions sont présentées en fraction massique dans le tableau 5-2. Ces formulations ont été réalisées selon deux modes de compoundage très différents, l'extrusion bivis et le co-malaxeur Buss. Les fibres de bois utilisées sont issues de granulés Woodforce® présentés dans le chapitre III.

Nomenclature	Extrudeuse bivis		Co-malaxeur Buss	
	E-PP15-B	E-PP4-B	M-PP15-B	M-PP4-B
PP MFI 15	67%		67%	
PP MFI 4		67%		67%
PPgMa	3%	3%	3%	3%
Woodforce®	30%	30%	30%	30%

Tableau 5-2 Ensemble des formulations compoundées pour cette étude en extrudeuse bivis (E-) ou co-malaxeur Buss (M-), à matrice PP au MFI 15 (PP15) ou 4 (PP4), renforcé par des fibres de bois (B)

3.1. Analyse des porosités.

La densité théorique du composite est obtenue avec la loi des mélanges suivante :

$$\rho_{composite} = V_f \rho_f + (1-V_f) \rho_{matrice}$$

Les densités des trois constituants du composite ont été déterminées par double pesée dans l'éthanol. Pour les fibres de bois Woodforce®, la matrice PP et le polymère greffé PPgMA, les densités mesurées sont respectivement de 1.16, 0.91 et 0.93. A cause de la prise en compte des lumens et de l'endommagement des fibres de bois, la densité mesurée des fibres de bois est inférieure à celle trouvée dans la littérature, qui est de 1,44 [70]. Les densités théoriques et expérimentales, également mesurées par double pesée, des 4 composites sont montrées dans le tableau 5-3. Ces deux valeurs de densité permettent d'estimer le taux de porosité présent dans les bandes plates extrudées grâce à l'équation (1):

$$V_p = \left(1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{theo}}\right) * 100 \quad (1)$$

	Densité expérimentale	Densité théorique	% porosités estimés
E-PP15-B	0,96	0,985	2,5
E-PP4-B	0,81	0,985	17,8
M-PP15-B	0,92	0,985	6,6
M-PP4-B	0,86	0,985	12,7

Tableau 5-3 Densité expérimentale, théorique et taux de porosité des formulations étudiées

Les composites avec le PP MFI 4 présentent des taux de porosités plus important avec 17.8% et 12.7% contre 2.5 et 6.6% pour les composites avec la matrice de MFI 15. Ces porosités sont visibles en figure 5-2.

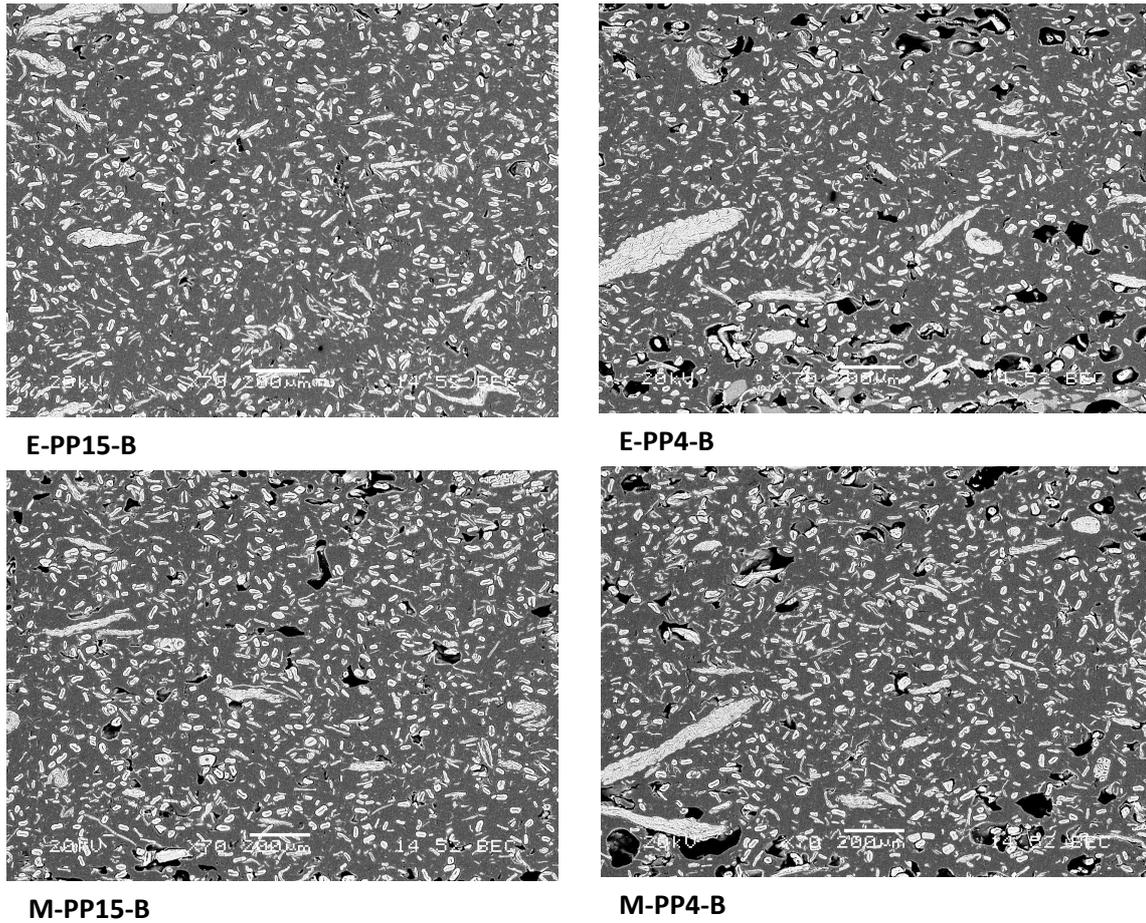


Figure 5-2 Photos MEB de sections de bandes plates extrudées

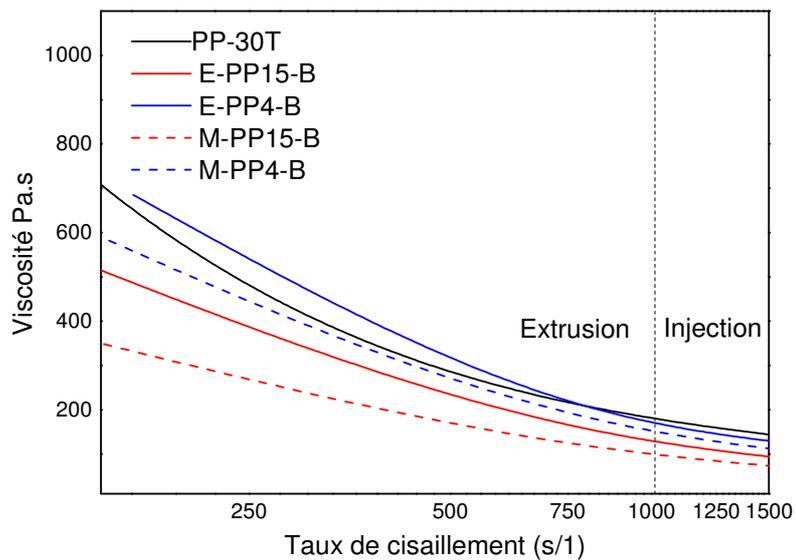


Figure 5-3 Profils de viscosité apparente des 4 formulations PP-bois

Les profils de viscosités des formulations ont été mesurés et comparés avec la référence PP30T, les résultats sont présentés en figure 5-3. On constate l'influence de la fluidité du polypropylène sur la viscosité des compounds, avec des formulations plus visqueuses avec le MFI de 4. De même les formulations compoundées avec le malaxeur Buss sont plus fluides, indiquant une meilleure division des faisceaux de fibres [237]. Cette hypothèse est confirmée par des mesures des rapports d'aspect des fibres ; pour les formulations bivis et buss les rapports d'aspect des fibres de bois sont respectivement de $15,4 \pm 0,9$ et $19,3 \pm 0,2$.

Ces différences de viscosité sont particulièrement prononcées dans les zones de cisaillement propres à l'extrusion alors qu'elles deviennent moins évidentes aux forts taux de cisaillement (figure 5-3). Les faibles écarts de fluidité à hautes vitesses de cisaillement sont à noter pour de futures applications potentielles par injection.

Ces résultats soulignent que, pendant le procédé d'extrusion, la forte viscosité du compound empêche les porosités de s'échapper et nuit à la qualité finale des pièces extrudées. En outre, les fibres végétales sont connues pour provoquer l'apparition de porosités en sortie de filière d'extrusion lors de la chute de pression. Ce phénomène a été particulièrement étudié dans l'industrie des composites renforcés par du bois pour les terrasses [101, 160, 242, 247]. En effet malgré l'étuvage des fibres végétales, de l'eau reste absorbée dans leurs parois. Lors de l'extrusion, sous l'effet de la température, cette eau et certains composés volatiles (CO_2 , CO et autres) issus de la dégradation thermique des parois [241] se vaporisent dans la matrice fondue. Or ces composés volatiles, tels que le CO_2 ou le CO , sont solubles dans le polypropylène [241], contrairement à l'eau. En effet le polypropylène ayant un caractère hydrophobe la dispersion des molécules d'eau y est difficile créant ainsi des cavités. De plus l'introduction des fibres végétales dans un composite augmente sa capacité de reprise en eau [248]. Il est cependant à noter que l'usage de PPgMA ralentit et limite cette reprise en eau [192].

Étudions à présent l'influence de ces porosités sur les propriétés mécaniques des composites extrudés.

3.2. Impact des porosités sur les propriétés mécaniques des composites

PP-bois

La figure 5-4 présente l'évolution de la rigidité (figure 5-4 A) et de la résistance (figure 5-4 B) en fonction du taux de porosités dans les composites PP-bois extrudés. Ces mesures ont été réalisées pour des essais de flexion sur bandes plates.

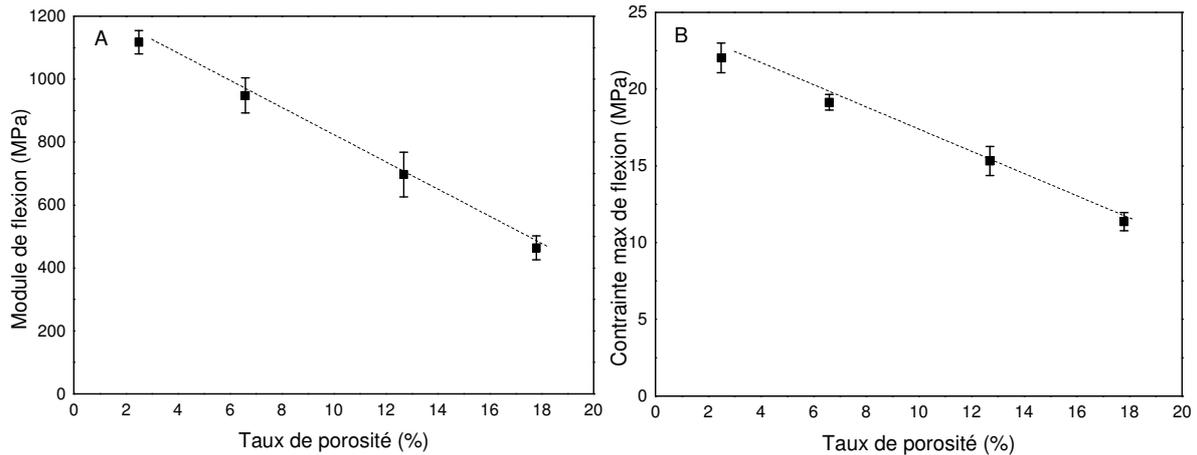


Figure 5-4 Influence du taux de porosités des bandes plates sur les propriétés mécaniques en flexion : le module (A) et la contrainte max (B).

Les figures 5-4 A et 5-4 B montrent clairement l'influence négative des porosités sur les propriétés mécaniques obtenues en flexion, aussi bien pour le module que la contrainte maximale. Ces deux propriétés chutent de manière linéaire avec la hausse du taux de porosités

La présence de porosités modifie la valeur réelle de la fraction volumique de fibres et de matrice (équation 3 et 4), ce qui tend à sous-estimer les propriétés mesurées.

$$V_{\text{fibre}} = \frac{V_f}{V_f + V_m} (1 - V_p) \quad (3)$$

$$V_{\text{matrice}} = \frac{V_m}{V_f + V_m} (1 - V_p) \quad (4)$$

Avec V_f , V_m et V_p respectivement la fraction volumique de fibres, de matrice et de porosités. Ainsi l'augmentation du taux de porosités provoque la diminution de la fraction volumique des fibres [150]. Cette diminution de la fraction volumique des fibres va logiquement entraîner une diminution des performances mécaniques du composite. Cette chute du taux volumique de fibres

peut être significative, dans notre cas extrême pour la formulation E-PP4-B au taux de porosités de 17.8%, le taux de fibres passe ainsi de 25,8 à 21,3%.

Pour ces 4 formulations, les propriétés mécaniques des bandes plates extrudées sont très faibles. Cela s'explique en partie par le compoundage qui n'était pas optimisé à ce stade du développement, tout comme les granulés de fibres de bois. Tout d'abord le profil de vis utilisé était proche d'une configuration pour le compoundage de PP/verre. Ce profil était trop cisailant pour les composites PP/bois et conduisait à des auto-échauffements très importants. De plus les fibres ont été introduites au début de l'extrudeuse, en même temps que les granulés de polypropylène (figure 5-1). Ceci augmente leur temps de séjour ce qui impacte aussi leurs propriétés mécaniques [55, 203] en provoquant des ruptures de fibres plus importantes dues au cisaillement prolongé. Le rapport d'aspect des fibres après compoundage est de 13.7 ± 6 pour la formulation E-PP4-B, ce qui est faible. Par exemple Doumbia et al. [203] trouvent des rapports d'aspect entre 20 et 46 pour des fibres de lin après compoundage par extrudeuse bivis. De plus, lors de ces premiers essais, le système de dosage n'était pas adapté. A cause de leur faible densité apparente, les granulés de fibres de bois formaient une voûte dans le doseur et ne s'écoulaient plus (figure 5-5).



Figure 5-5 Formation d'un dôme de granulés de fibres de bois et poussières sur les parois du doseur

Il fallait casser manuellement cette cavitation, ce qui engendrait des irrégularités dans le dosage des fibres et donc un taux de fibres non constant. Ceci provoquait l'apparition d'amas de fibres dans les joncs et pouvait également entraîner leurs ruptures. Il a par ailleurs été montré que les amas de fibres abaissent la résistance des composites [4].

En outre, la filière utilisée permettait l'extrusion de 6 joncs et n'était pas adaptée pour le mélange PP/Bois. En effet, celle-ci n'était pas bien équilibrée et la matière ne sortait pas à la même vitesse entraînant des ruptures de joncs. De plus la pression matière avant la filière était trop faible,

provoquant un manque de cohésion de la matière en sortie de filière car elle n'était pas assez compactée.

Enfin les granulés de fibres de bois utilisés n'étaient pas assez liés d'où la présence importante de poussières (figure 5-5). Le liant des granulés Woodforce® utilisé était un composé therm durcissable donc non adapté à la matrice polypropylène. Par conséquent l'interface fibre/matrice n'était pas optimisée. De plus le conditionnement des granulés n'était pas optimal et les fibres reprenaient de l'humidité, ce qui explique en partie les forts taux de porosités constatés dans cette étude.

Ces différents problèmes technologiques expliquent les faibles performances mécaniques, mais aussi en partie les forts taux de porosités de ces premières formulations ; intéressons-nous à présent à l'impact de ses porosités sur la stabilité dimensionnelle des composites.

3.3. Influence des porosités sur la stabilité dimensionnelle des composites PP-bois

La figure 5-6 présente l'évolution du retrait longitudinal en fonction du taux de porosités dans les bandes plates extrudées.

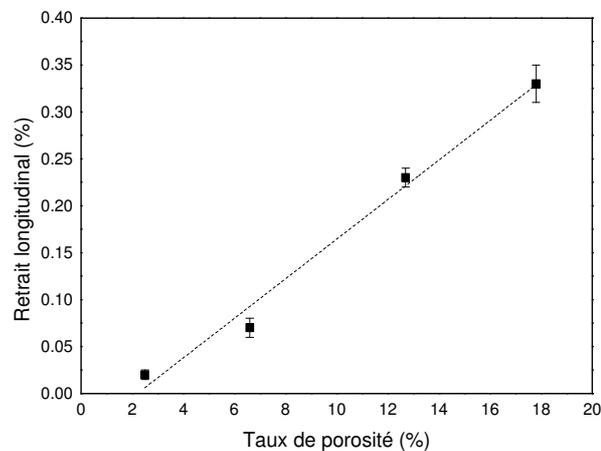


Figure 5-6 Influence du taux de porosités des bandes plates sur le retrait dimensionnel.

Il y a une forte corrélation entre le retrait longitudinal et le taux de porosité (figure 5-5). Les porosités génèrent des contraintes résiduelles génératrices d'instabilités dimensionnelles qui se libèrent lors des cycles de vieillissement de l'essai de retrait. Comme pour les performances mécaniques, l'impact négatif des porosités est mis clairement en évidence sur le retrait des matériaux. Dans ce cas, il est également probable que la présence de porosités soit un frein à la

bonne orientation des fibres dans le profilé, pénalisant ainsi leur capacité à stabiliser dimensionnellement les produits.

3.4. Une voie d'optimisation : usage d'une extrudeuse dégazeuse

Pour limiter la formation de porosités lors de l'extrusion, outre un étuvage efficace des fibres, l'utilisation d'extrudeuses équipées d'unités de dégazage est conseillée [101, 160, 242, 243]. Chez Cooper Standard, les extrusions sont réalisées sur une extrudeuse mono-vis, mais il existe très peu de machines de ce type équipées de systèmes de dégazage. Nous avons donc choisi d'effectuer des essais comparatifs à l'ISPA d'Alençon sur une extrudeuse bavis Cincinnati Milacron CMT35 équipée d'une unité de dégazage sous vide. La formulation E-PP4-B a un profil de viscosité similaire à la référence PP-30T (voir figure 5-3) et a donc été sélectionnée pour ces essais. Les bandes extrudées réalisées à l'ISPA ont été ensuite caractérisées en traction et le taux de porosités estimé à l'aide des densités mesurées. Les résultats sont affichés en figure 5-7.

On constate que le dégazage a permis de diminuer de 21% de taux de porosités, qui passe de 10.4% sans dégazage à 8.2 % avec dégazage, pour les deux formulations extrudées à L'ISPA. Lors de l'extrusion sur monovis chez Cooper Standard, nous mesurons 17.8% de porosités contre 10.4 sur la bavis. L'utilisation d'une unité de dégazage est donc efficace pour abaisser le taux de porosité mais la machine utilisée (mono ou bavis) a aussi son importance en raison du taux de cisaillement accru dans la bavis. En effet un cisaillement important entraîne une baisse du taux de porosités [150]. Ceci conduit à une amélioration des propriétés mécaniques en traction de l'ordre de 7% pour le module et de 10% pour la contrainte (figure 5-7).

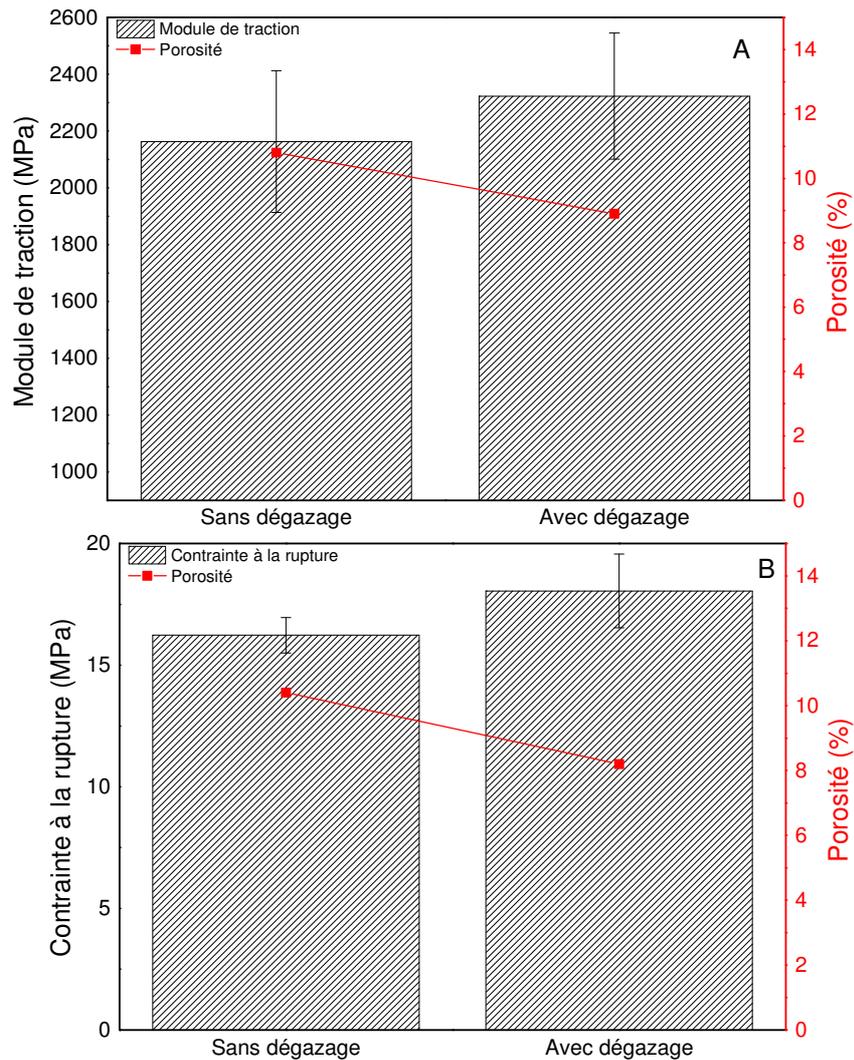


Figure 5-7 Influence du dégazage lors de l'extrusion sur le module de traction (A) et la contrainte à la rupture (B) sur des bandes extrudées à l'ISPA.

Ces résultats restent modestes et la ligne utilisée n'est pas représentative de celles qui existent chez Cooper Standard. Cependant ces essais ont permis d'identifier le dégazage comme un levier permettant de diminuer le taux de porosité présent dans les bandes extrudées.

Les bandes plates extrudées à Cooper Standard sont également très fragiles ce qui est problématique pour la découpe des profilés sur une ligne industrielle. Lors de la section suivante, une phase élastomère a été ajoutée à la formulation et son influence analysée afin d'identifier les paramètres liés à la facilité de découpe des pièces.

4. Apport d'un élastomère pour l'amélioration de la fragilité à la découpe

4.1. Comportement en découpe

Des essais d'extrusion de profilés de lécheur sur ligne industrielle ont montré plusieurs points critiques comme le gonflement de la matière en sortie de filière. Cependant, le plus critique est la fragilité des profilés lors de la découpe, comme montré en figure 5-8. Cette fragilité est incompatible avec la production à l'échelle industrielle et doit être réduite avant d'envisager une production pilote ou industrielle avec les nouvelles formulations développées dans ce chapitre.



Figure 5-8 Rupture fragile d'un profilé polypropylène/fibre de bois lors d'une découpe en ligne

La piste envisagée est l'introduction d'une phase élastomère dans la formulation. Ceci permettrait d'augmenter l'allongement à la rupture [249, 250] et la résistance à l'impact des profilés. L'objectif est de permettre une découpe propre et sans endommagement. Ainsi Magnani et al. [123] ont comparé l'utilisation d'un PP modifié choc ou l'introduction d'un élastomère sur des composites PP sisal ou PP lin. Ils préconisent l'introduction de 4% d'élastomère plutôt que l'utilisation d'un PP modifié choc pour augmenter plus efficacement la ténacité. Pour l'élaboration de pare-chocs, Wang et al. introduisent 20% de copolymère éthylène-octène au polypropylène [251, 252]. Cependant cet ajout ne doit pas impacter la stabilité dimensionnelle des composites.

Les formulations sont présentées dans le tableau 5-4. La formulation PP-30B, renforcée par 30% de fibres de bois, est comparé à la formulation PP-30B-E renforcée par le même taux de fibres mais avec 5% d'élastomères de types octène et éthylène. Ces deux formules sont comparées à la référence PP-30T.

Nomenclature	PP30T	PP30B	PP30BE
PP	67	67	62
Elastomère			5
PPgMa	3	3	3
Bois		30	30
Talc	30		

Tableau 5-4 Composition en fraction massique (%) des formulations PP30T (référence), PP30B et PP30BE

Les viscosités des formulations ont été mesurées et sont présentées en figure 5-9. La fenêtre de processabilité correspondant aux vitesses de cisaillement exercées lors de l’extrusion des bandes plates. Les fibres végétales augmentent significativement la viscosité des mélanges. Le talc est connu pour son caractère lubrifiant, grâce à sa structure en feuillet, et augmente peu la viscosité du polypropylène [150]. L’introduction d’élastomère augmente également la viscosité du mélange. Ces différences de fluidité seront à prendre en compte pour le développement de la filière et son équilibrage.

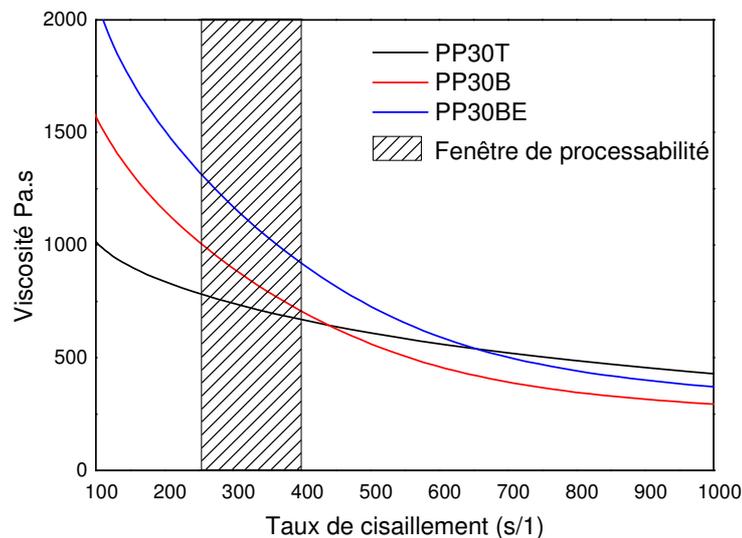


Figure 5-9 Profils de viscosité des formulations et fenêtre de processabilité.

Les trois composites extrudés ont été caractérisés en flexion, les modules et les contraintes maximales sont présentés dans la figure 5-10.

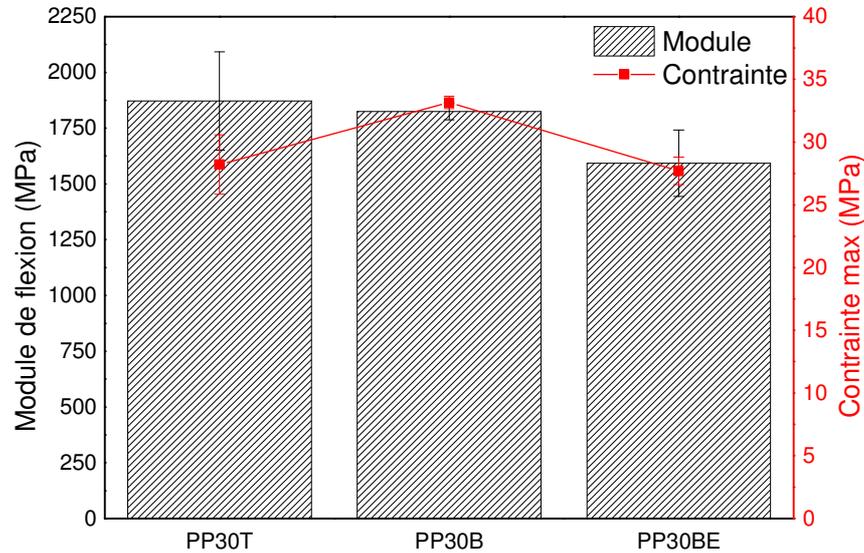


Figure 5-10 Propriétés mécaniques en flexion des composites extrudés

Le composite PP30B a un module de flexion similaire à la référence et une contrainte plus élevée. L'introduction de la phase élastomère conduit à une diminution du module et de la contrainte maximale des composites avec une diminution du module de 13% et de la contrainte maximale de 16%. Ces baisses de propriétés mécaniques sont limitées et peuvent ensuite être corrigées en choisissant une matrice PP ayant des propriétés mécaniques plus élevées, mais on risque alors de perdre en facilité de découpe. Nous pouvons noter ici que la valeur de contrainte maximale obtenue pour la formulation comportant une phase élastomère remplit le cahier des charges, ses performances étant proches de celles du PP30T.

Pour évaluer l'évolution du comportement des composites avec l'introduction de l'élastomère, des éprouvettes injectées ont été caractérisées en choc Charpy. Les déformations à la rupture lors d'essai de traction sur éprouvettes injectées ont également été mesurées. Les valeurs obtenues sont présentées en figure 5-11. Il apparaît que les composites renforcés par des fibres de bois ont des tenues aux chocs et des déformations à la rupture beaucoup plus faibles que celles du PP/Talc. Néanmoins l'introduction de l'élastomère a permis d'augmenter la tenue aux chocs de 27% et la plasticité de 75%.

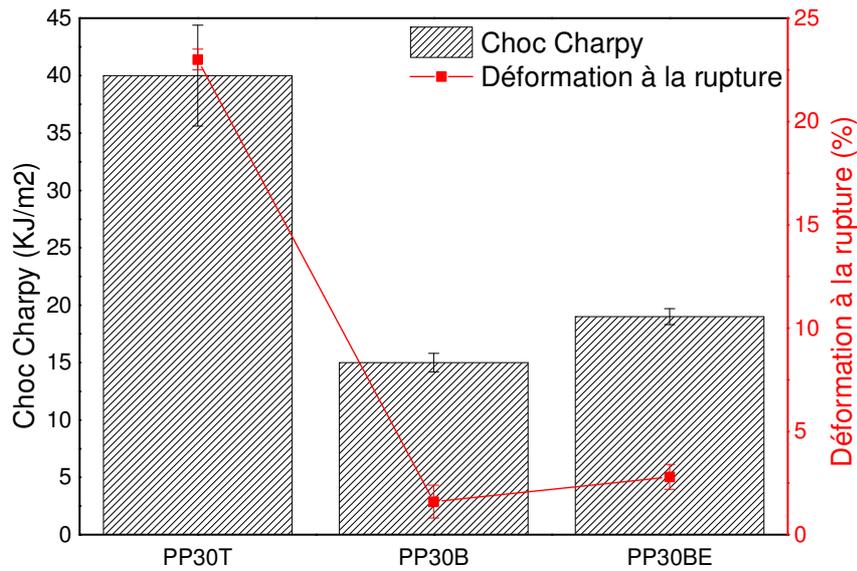


Figure 5-11 Tenue aux chocs et déformation à la rupture des composites injectés

Des bandes plates extrudées ont été testées sur le banc de découpe développé par Cooper Standard. Les résultats sont affichés dans le tableau 5-5. Il y a quatre configurations de découpe à valider : lame droite ou lame en biseau, avec ou sans maintien de la bande comme expliqué au Chapitre II.

Formulations	Nombre de configurations validées
PP30T	4/4
PP30B	0/4
PP30BE	3/4

Tableau 5-5 Découpes des composites extrudés

On constate une nette amélioration du comportement à la découpe avec l'introduction de l'élastomère, en passant de zéro à trois configurations de découpe validées sur quatre. L'introduction de l'élastomère a permis de diminuer le comportement fragile des bandes plates. Wang et al. [251] ont testé du polypropylène en compression. Ils ont constaté des ruptures explosives du polypropylène dû à une propagation de fissures. L'introduction d'un copolymère éthylène-octène a permis de supprimer cette rupture explosive des composites en limitant la propagation des fissures.

Ces essais seront à confirmer lors de l'extrusion de profilés en essais séries. Une optimisation des outils de découpe peut aussi être envisagée pour une meilleure facilité de découpe.

4.2. Influence de l'élastomère sur les propriétés thermiques

L'introduction de fibre a permis d'améliorer fortement le CLTE et le retrait longitudinal par rapport au PP30T de référence (figure 5-12). L'introduction de l'élastomère permet d'améliorer le CLTE de 22% en passant de $37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à $33 \cdot 37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Le retrait longitudinal augmente significativement avec l'élastomère en passant d'un retrait de 0.03% contre 0.13%. Cependant cela reste inférieur au retrait de 0.15% du PP/Talc.

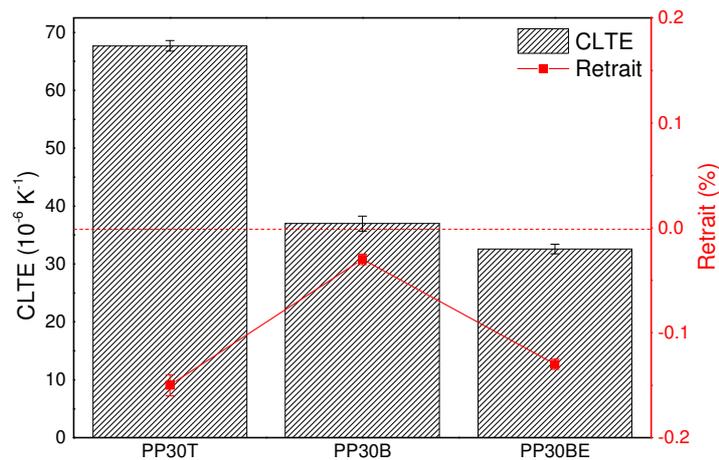


Figure 5-12 CLTE et retrait longitudinal des composites extrudés

4.3. Bilan sur l'apport de l'élastomère

La figure 5-13 résume l'évolution des propriétés avec l'introduction de l'élastomère. Son introduction a permis de faciliter la découpe des composites extrudées en augmentant la tenue aux chocs et la déformation à la rupture du composite. Néanmoins ceci a également abaissé légèrement les propriétés mécaniques telles que le module et la contrainte. Cette baisse de propriétés peut sans doute être rectifiée en choisissant un polypropylène ayant des propriétés mécaniques plus élevées, d'autant plus que les propriétés mécaniques du PP30BE ne sont pas très éloignées de celles de la référence PP/Talc. Par rapport au PP30B, l'élastomère améliore sensiblement le CLTE et augmente le retrait.

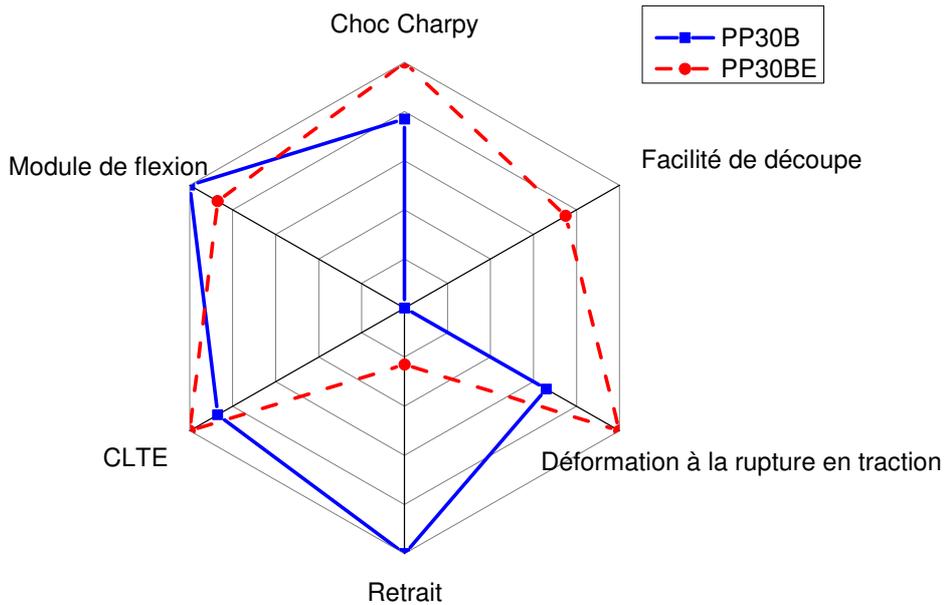


Figure 5-13 Bilan de l'influence de l'élastomère sur les propriétés des composites extrudés

Au vu de cette synthèse, la tenue à l'impact ainsi que l'allongement à la rupture en traction des composites PP-Bois semblent les grandeurs les plus pertinentes pour prévoir une amélioration à la découpe des pièces; leurs valeurs sont ainsi significativement améliorées lorsque les pièces présentent une bonne facilité de découpe. L'identification de ces paramètres permet d'envisager des pistes d'amélioration en jouant à la fois sur la nature de la matrice mais aussi sur son interface avec les fibres ainsi que sur les rapports d'aspect. Une optimisation du moyen de découpe ou l'incorporation de charges peuvent également être envisagés.

Les travaux d'optimisation des formulations comportant une phase élastomère sont toujours en cours ; à ce jour (septembre 2016), une douzaine de formules ont été testées comme le montre la figure 5-14 ; certaines présentent des propriétés mécaniques voisines de la référence PP30T.

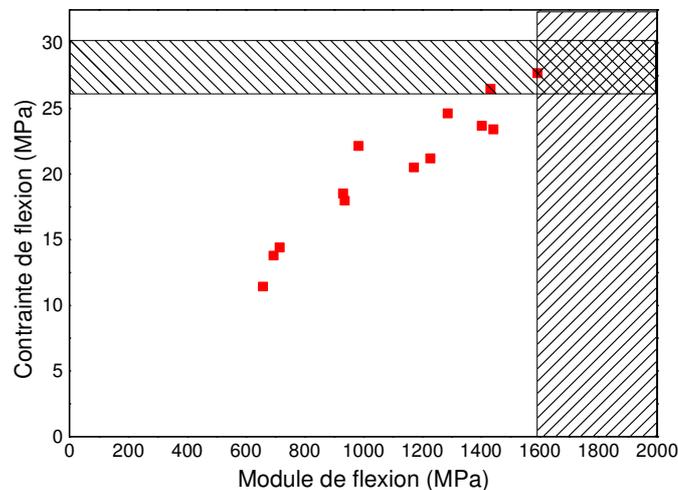


Figure 5-14 Propriétés mécaniques de composites extrudés PP 30% Bois avec élastomère

D'une manière générale, nous constatons que les propriétés mécaniques des bandes plates extrudées sont plus élevées que dans le paragraphe 3. Le compoundage a été optimisé d'où une meilleure qualité des composites extrudés.

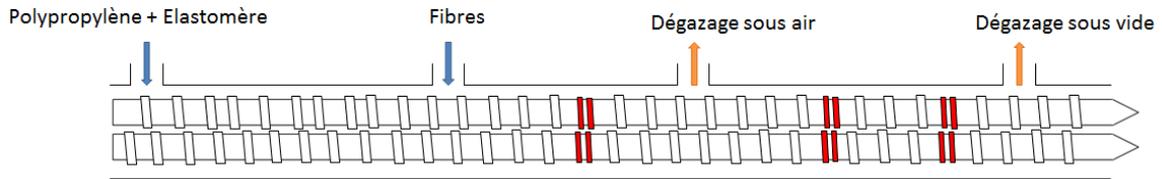


Figure 5-15 Profils de vis pour le compoundage de PP/bois. Éléments cisailants en rouge.

Le profil des vis a été adapté (figure 5-15), avec moins d'éléments cisailants pour limiter les auto-échauffements et l'endommagement des fibres.

L'introduction des fibres ne se fait plus en tête d'extrudeuse mais plus tard au niveau de la matrice fondue. Les fibres sont donc moins endommagées. En effet les fibres présentent un rapport d'aspect après compoundage de 25.5 ± 15 .

Le système de dosage a également été adapté. Un doseur avec des parois vibrantes et une vis de « forçage » a permis d'obtenir un débit constant de fibres et donc un taux de fibres constant.

L'optimisation de la filière a consisté à boucher trois des six sorties de matière, pour n'obtenir que 3 joncs. Ceci a permis d'augmenter la pression matière avant filière et de mieux équilibrer la filière pour stabiliser la vitesse de sortie de la matière.

De plus, de compactage des granulés de fibres de bois a été amélioré, la version optimisée des granulés Woodforce® comporte un liant adapté à l'utilisation de matrice thermoplastique.

5. Optimisation du taux de fibres

Les fibres végétales, de part leurs propriétés intrinsèques, sont judicieuses pour alléger la masse des pièces, améliorer leur stabilité dimensionnelle ou leur propriétés mécaniques. Pour mettre en lumière ces atouts la formulation référence de polypropylène chargé de 30% de talc en masse sera comparé avec la même formulation pour laquelle le talc a été substitué par des fibres de bois.

Les formulations testées sont présentées dans le tableau 5-6.

Nomenclature	PP30T	PP30B	PP20B
PP	100	67	77
PPgMa		3	3
Bois		30	20
Talc	30		

Tableau 5-6 Composition en fraction massique (%) des formulations PP30T (référence), PP30B et PP20B

5.1. Allègement de matière

L'allègement de matière est un axe de développement privilégié dans l'industrie automobile pour limiter la consommation de carburant et donc les émissions de CO₂ par les véhicules. Dans ce cadre l'utilisation des fibres végétales est judicieuse car elles ont de bonnes propriétés spécifiques.

Le tableau 5-7 présente les densités théoriques et expérimentales des bandes plates extrudées à Cooper Standard.

	Densité théorique	Densité bande plate extrudée
PP-30T	1,47	1,16 ± 0,03
PP-30B	0,985	0,89 ± 0,01
PP-20B	0,96	0,86 ± 0,01

Tableau 5-7 Densité théorique et expérimentale de composite extrudés.

Les densités théoriques laissent en effet présager un allègement de 33% avec 30% de fibres de bois et 35% avec 20% par rapport au PP/Talc. Les mesures de densité effectuées sur les bandes plates confirment cette forte baisse avec un allègement effectif 23% avec 30% de fibres de bois et 26% avec 20%. Cette valeur est très significative d'autant plus que les taux volumiques entre les formulations sont très différents, avec 12.5% de talc en volume et 25.3% et 16.5% de fibres en volume.

L'allègement de matière réel devra être mesuré sur une pièce finale, car pour respecter le cahier des charges pièces les sections des profilés devront être adaptées au matériau sélectionné.

5.2. Renforcement mécanique

La figure 5-16 A montre le module d'Young et la contrainte max en flexion de bandes extrudées de PP, PP-30T et PP-30B. Le composite renforcé par 30% de fibres de bois a un module de flexion similaire à la référence et une contrainte plus élevée. Un taux de 20% de fibres n'est pas suffisant pour égaliser les propriétés mécaniques de la référence. En figure 5-16 B il apparaît que les deux composites PP/bois ont des propriétés mécaniques spécifiques supérieures à celle du PP/talc et ceci même avec 20% de fibres. Les performances spécifiques en flexion correspondent aux propriétés mécaniques divisée par la densité du composite (E/ρ et σ/ρ) Ainsi la formulation 30% fibres a un module spécifique supérieur de 27% et une contrainte spécifique supérieure de 53%. Ceci illustre bien l'intérêt des fibres de bois pour procéder à un allègement de matière.

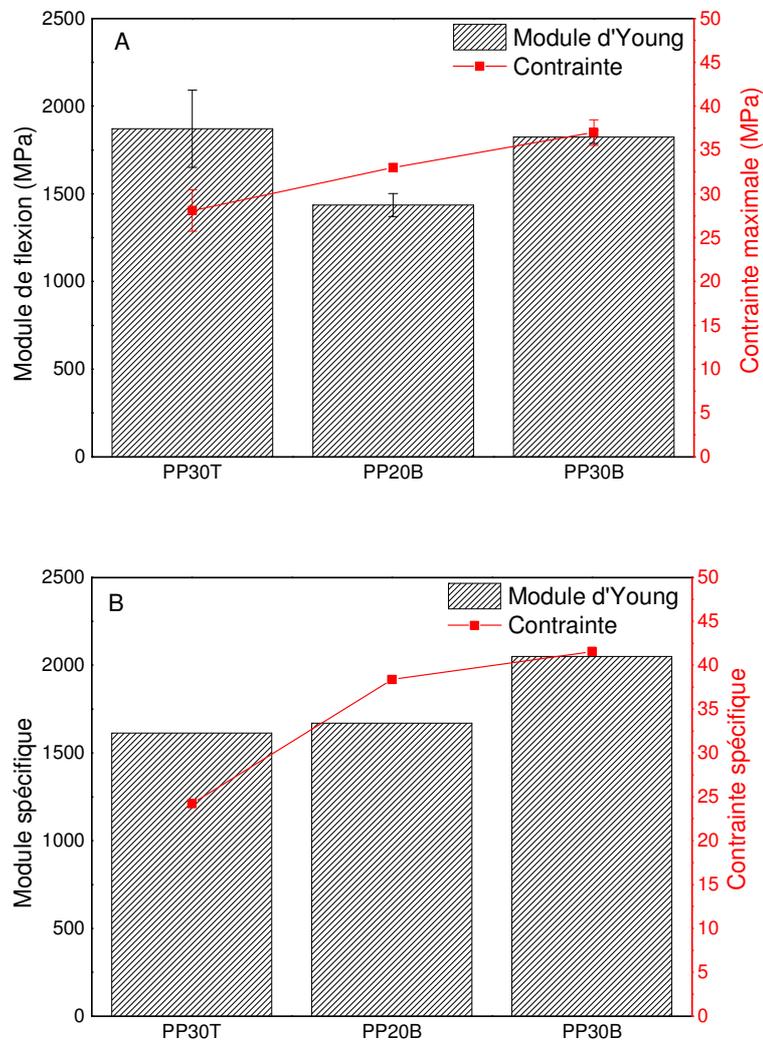


Figure 5-16 Propriétés mécaniques en flexion (A) et propriétés mécaniques spécifiques en flexion (B) de bandes extrudées renforcées par du talc (référence) ou des fibres de bois

5.3. Propriétés thermiques

Les composites extrudés ont subi du vieillissement accéléré (cycles AF) permettant de mesurer des retraits longitudinaux et les valeurs sont présentées en figure 5-17. Les CLTE sont présentés en figure 5-18.

L'introduction de 30% de fibres de bois permet de diminuer très fortement les retraits et la dilatation thermiques des composites extrudés par rapport au PP/Talc. Avec 30% de fibres le coefficient est de 0.03% contre 0.15% pour le matériau référence chargé par 30% de talc.

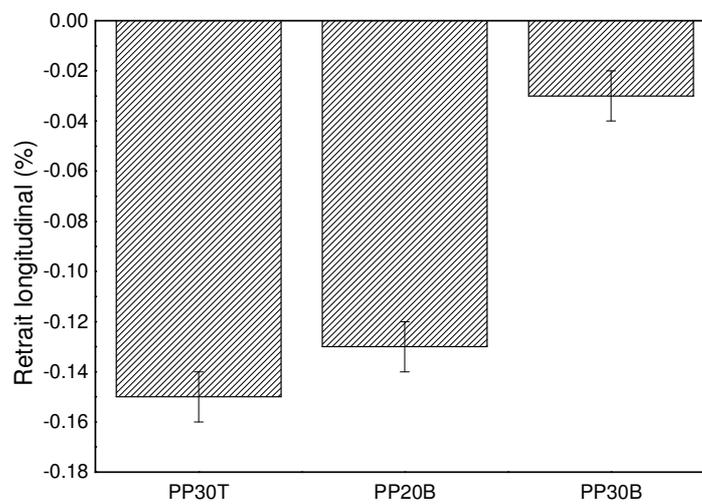


Figure 5-17 Retrait longitudinal de bandes plates extrudées

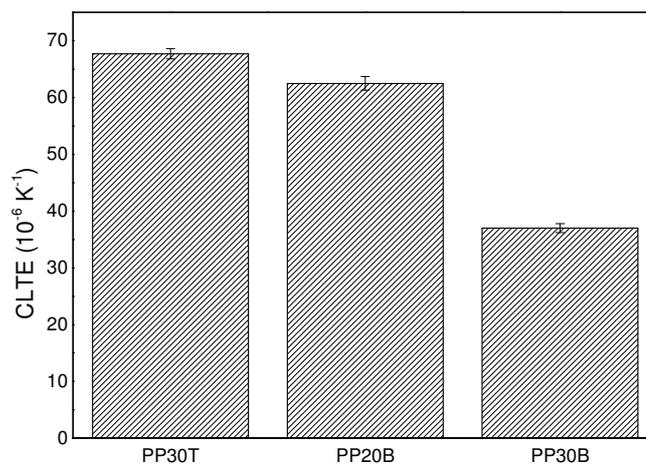


Figure 5-18 Coefficient de dilatation thermique longitudinal des bandes plates extrudées

Concernant la dilatation thermique les fibres de bois permettent de passer de $67,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à $37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Les fibres de bois possèdent un faible coefficient de dilatation thermique longitudinal situé entre 2,5 et 9 [107] et parfois ce coefficient est négatif pour certaines fibres comme le lin avec $-1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [112] ou le jute avec $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [76]. Ces faibles coefficients de dilatation longitudinale, nettement inférieurs à ceux du polypropylène ($68-180 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [107, 108]) ou du talc ($16,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [114]) vont limiter la libération des contraintes résiduelles lors du refroidissement. L'importante anisotropie des propriétés thermoélastiques des fibres végétales permet de diminuer les contraintes radiales de compression entre les fibres végétales et la matrice polypropylène [186]. Ceci permet de bloquer les retraits dans le sens longitudinal tout en limitant la libération de contraintes résiduelles génératrices d'instabilités dimensionnelles [253]. Il est nécessaire d'avoir une bonne dispersion des fibres dans la matrice, une bonne orientation, ainsi qu'une bonne interface fibre matrice pour profiter des propriétés thermoélastiques des fibres [150].

Le compoundage des fibres n'a pas subi de nouvelle optimisation par rapport au paragraphe 4. Cependant une nouvelle problématique est apparue. Les granulés compoundés ne s'écoulent pas dans la trémie de l'extrudeuse monovis (figure 5-19), provoquant des instabilités de débit lors de l'extrusion des bandes plates.



Figure 5-19 Mauvais écoulement des granulés PP/bois dans la trémie de l'extrudeuse monovis.

Ceci est dû à une distribution de tailles des granulés non homogène. De plus les granulés sont de tailles trop importantes. Pour remédier à cela une reconception de filière est en cours chez Sumika (septembre 2016) afin de réduire la taille des granulés. De nouveaux lots de granulés présentant des caractéristiques géométriques optimisées seront produits prochainement (novembre 2016).

6. Perspectives

La figure 5-20 synthétise les propriétés mécaniques de toutes les formulations renforcées par 30% de fibres de bois en masse selon les compoudeurs (Sumika, Addiplast), et les essais en interne chez Cooper Standard. Ces propriétés sont comparées à celles de la référence PP30T représentée par des bandes grisées.

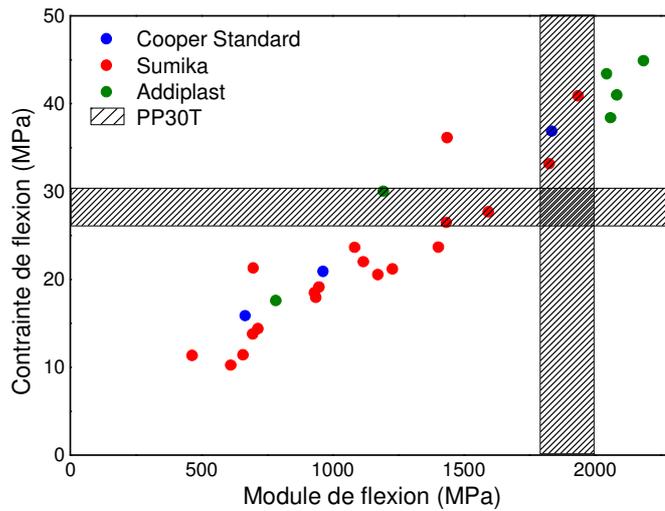


Figure 5-20 Propriétés mécaniques en flexion de toutes les formulations PP 30% de fibres de bois en masse testées pendant la thèse

De même la figure 5-21 classe les formulations selon leurs modules d'Young et leur CLTE.

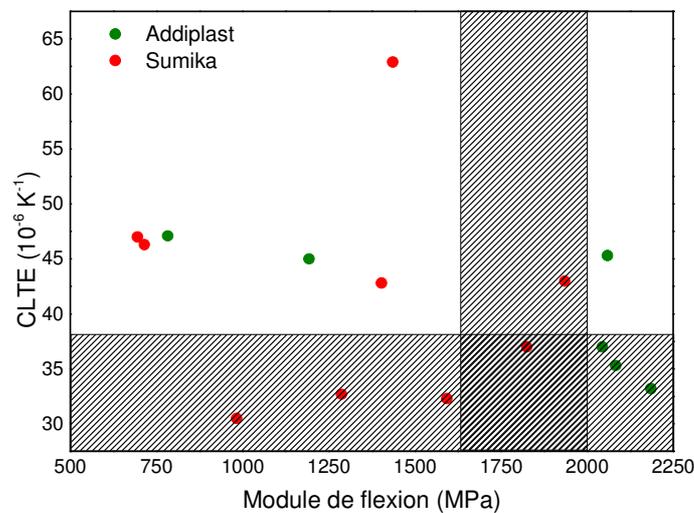


Figure 5-21 CLTE et modules de flexion de certaines formulations PP 30% de fibres de bois en masse testées pendant la thèse

Les deux figures 5-19 et 5-10 montrent bien que certaines formulations respectent le cahier des charges pour les propriétés mécaniques et le CLTE. Nous avons aussi pu souligner le potentiel de ces formulations pour l'allègement des pièces.

Un lot de 500kg compoundé par Sumika, sera prochainement (octobre 2016) utilisé pour l'extrusion de profilés de lécheurs et de coulisses. La formule sélectionnée est composée à de 62% PP, 3% de PPgMA, 5% d'élastomère, 25% de fibres de bois et 5% de talc.

La diminution du taux de fibres permettra de limiter le comportement fragile du composite à la découpe. L'introduction du talc va également dans ce sens et permet aussi d'améliorer la processabilité de la formule en jouant le rôle de lubrifiant et en limitant le gonflement en sortie de filière. Ceci permettrait normalement de plus facilement atteindre les sections requises.

7. Bilan du chapitre

Ce chapitre nous a permis de nous recentrer sur les problématiques industrielles rencontrées lors de l'extrusion de composites PP/bois, Leurs propriétés mécaniques et stabilité dimensionnelle ont été comparées au polypropylène chargé par 30% de talc utilisé aujourd'hui en série et servant de référence dans cette étude,

La mise en œuvre des composites renforcés par des fibres végétales induit la formation de porosités, malgré l'étuvage préalable des compounds, ce qui abaisse leurs propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle, L'utilisation d'une extrudeuse équipée d'une unité de dégazage permet de diminuer ce taux de porosités. Cependant la présence de porosité permet également d'abaisser la densité des pièces ce qui est intéressant pour l'allègement des pièces. Par conséquent, si le matériau développé respecte le cahier des charges, un taux de porosités important n'est pas un frein pour la production des pièces,

L'introduction de fibres végétales abaisse fortement l'allongement à la rupture de la matrice polypropylène et rend les composites fragiles. Cette fragilité, pose des problèmes lors de la découpe des profilés sur la ligne d'extrusion, En effet les profilés se fissurent ou cassent, le taux de rebuts augmentant alors. De plus cette fragilité peut parfois provoquer des arrêts de lignes de production ce qui est très défavorable à leur industrialisation, L'introduction d'un élastomère à hauteur de 5% en masse a permis d'augmenter la résistance aux chocs et la capacité d'allongement des composites PP/bois rendant leur découpe avec le moyen de laboratoire possible, Cependant ces résultats doivent être confirmés en procédant à une extrusion sur ligne industrielle, ce qui aujourd'hui n'a pas encore été fait (septembre 2016).

Pour améliorer la stabilité dimensionnelle des pièces thermoplastiques, l'introduction de fibres de bois s'est avérée pertinente en abaissant fortement le retrait longitudinal et le coefficient de dilatation thermique, De plus ceci a également permis d'abaisser la densité et d'augmenter les propriétés mécaniques spécifiques par rapport au PP/talc de référence, La fraction volumique de fibres idéale pour respecter le cahier des charges est de 30% ,

L'objectif du chapitre suivant est d'étudier le comportement en traction de composites modèles c'est-à-dire des unidirectionnels renforcés par des fibres longues de lin et de jute.

Chapitre VI Compréhension du renforcement par des fibres végétales avec des composites modèles (unidirectionnels).

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre les mécanismes de renforcement d'une matrice polypropylène par des fibres végétales de jute et de lin. Pour cela des composites modèles, unidirectionnels renforcés par des fibres « longues » (c'est-à-dire des fibres végétales complètes), ont été mis en œuvre par thermocompression et ont été sollicités en traction selon les deux axes d'orthotropie : longitudinal (sens des fibres) et transverse. Le comportement en traction, les propriétés mécaniques et la microstructure ont été étudiés. La corrélation entre les propriétés des fibres élémentaires et celles des composites dans le sens longitudinal a été établie grâce à la loi des mélanges.

1. Introduction

Pour atteindre des performances mécaniques élevées, les composites doivent idéalement être renforcés par des fibres continues, parfaitement alignées dans la direction des efforts, distribuées de manière homogène dans la matrice et ne pas contenir de porosités ou d'inclusions. Néanmoins, les fibres végétales n'étant pas des fibres continues, ce modèle idéal n'est pas atteignable avec les bio-composites. De nombreux auteurs ont caractérisé des unidirectionnels (UD) renforcés par des fibres végétales. Si la plupart ont caractérisé des composites renforcés par des fibres de lin avec une matrice thermodurs époxy [64, 254, 255] ou polyester [256, 257], certains se sont intéressés à des matrices thermoplastiques comme le PA11 [258], ou à d'autres fibres végétales comme le jute [257].

Le comportement des biocomposites UD n'est pas linéaire lorsqu'ils sont sollicités en traction dans le sens longitudinal contrairement aux composites renforcés par des fibres de verre [259-261]. Cette non-linéarité intervient que la matrice soit thermodurcissable [201, 257, 262] ou thermoplastique [263, 264]. Ainsi la figure 6-1 [258] présente le comportement d'un composite unidirectionnel PA11/lin et d'une fibre élémentaire de lin. L'évolution du module tangent de la fibre unitaire en fonction de la déformation y est également présentée. Le comportement non-linéaire en traction de la fibre de lin est bien visible, le module évolue fortement en fonction de la déformation. De nombreux auteurs ont constaté ce phénomène [259-261]. Cette non-linéarité est due à la réorientation partielle des microfibrilles dans la matrice polysaccharidique. De plus, contrairement aux fibres de verre (matériau isotrope, homogène au comportement élastique linéaire avant endommagement), les fibres végétales ont des propriétés hétérogènes. De plus, elles présentent des défauts tels que les kink-bands. La non-linéarité du comportement d'un pli UD s'explique donc par les spécificités des fibres [220] et le développement d'endommagements au cours de la sollicitation [181, 257, 262].

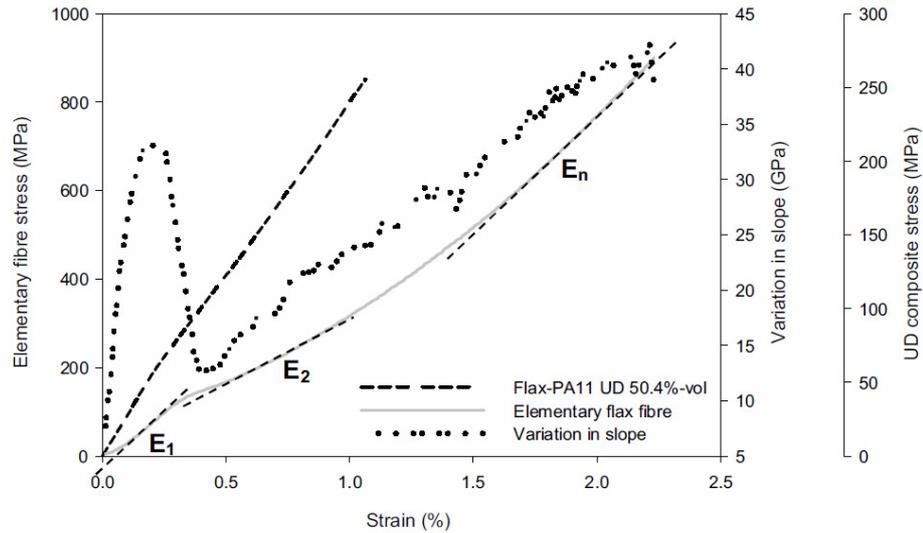


Figure 6-1 Comparaison entre le comportement en traction d'un composite unidirectionnel PA11/lin et d'une fibre élémentaire de lin [258]. L'évolution du module de la fibre en fonction de la déformation est présentée en pointillé.

En effet lors d'une traction dans le sens longitudinale, les composites renforcé par des fibres de verre ou des fibres végétales subissent différents mécanismes d'endommagement. Des ruptures interviennent à l'échelle de la fibre, de la matrice ou de l'interface. Les fibres subissent également des déchaussements à leurs extrémités. A cause de la présence de paquet de fibres, les composites fibres végétales subissent également des ruptures de la lamelle mitoyenne en sein des faisceaux ou des ruptures entre les couches au sein de la fibre. Dans le sens transverse, des fissurations dans la matrice ou à l'interface peuvent apparaître pour les composites renforcés par des fibres de verre ou végétales. Les fibres végétales peuvent aussi subir des propagations de fissures à travers les faisceaux au niveau de la lamelle mitoyenne [4]. Pour améliorer la qualité des composites, et réduire les sources d'endommagement, il est nécessaire d'améliorer le traitement mécanique, la division des faisceaux, la qualité de surface des fibres par l'amélioration du rouissage, de mieux disperser les fibres dans la matrice, et d'augmenter l'adhésion fibre-matrice par l'utilisation d'un agent de couplage.

Ces composites permettent généralement de corréler ,grâce à la loi des mélanges [201], les propriétés des fibres élémentaires avec celles des composites réalisés . Ceci est particulièrement pertinent pour la rigidité [16, 17]. Cette loi peut être soumise à critique dans le cadre de composite à fibre végétales puisque le module des fibres évolue avec la déformation. Pour la contrainte à la rupture des composites à fibres végétales, la simple loi des mélanges est moins pertinente, du fait de l'apparition précoce des endommagements. Elle surestime donc très souvent les propriétés à rupture du biomatériau [231]. Les fibres végétales sont des renforts discontinus qui nécessitent de s'intéresser au renforcement des polymères par des fibres courtes alignées suivant une seule direction.

Lors d'une sollicitation mécanique, le transfert de charge entre la fibre et la matrice est un paramètre primordial pour l'obtention d'un matériau composite performant. Celui-ci est fortement conditionné par la qualité des interactions entre la fibre et la matrice (à l'interface ou au sein d'une interphase). Il existe différents modèles permettant 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 [265], considère que les comportements de la fibre et de la matrice sont purement élastiques et que l'adhésion est parfaite (figure 6-2). La contrainte de traction de la fibre est nulle aux extrémités et maximale au centre. Le modèle de Cox montre que le transfert de charge entre fibres et matrice conduit au développement de contraintes interfaciales de cisaillement dont l'amplitude est maximale aux extrémités de la fibre (figure 6-2). Cependant dans la réalité, ces concentrations de contraintes sont limitées par le seuil de plasticité de la matrice ou par l'apparition de déchaussement. De plus, l'approche élastique n'est plus valable dès que la contrainte de traction dans la matrice excède sa limite d'élasticité.

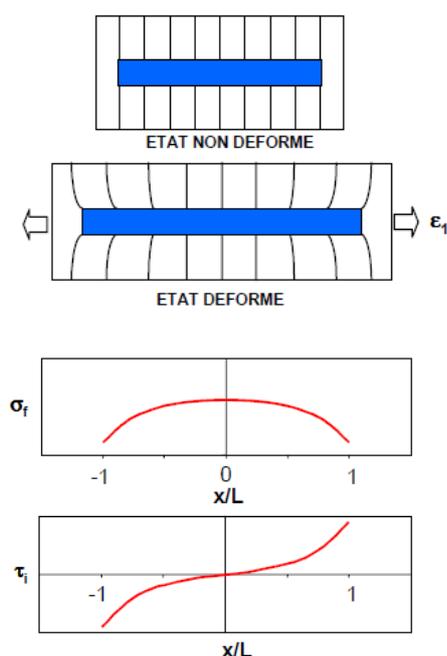


Figure 6-2 Volume élémentaire représentatif et répartition des contraintes normales dans la fibre (σ_f) et à l'interface (τ_i) pour le modèle de Cox [266].

Le modèle de Kelly-Tyson [267] fait l'hypothèse que la déformation plastique intervient dès le début de la sollicitation (figure 6-3). La contrainte normale dans la fibre augmente linéairement à partir de son extrémité, jusqu'à une valeur maximale en son centre. Ce modèle prend seulement en compte le transfert de charge se produisant dans la zone plastique située aux extrémités de la fibre si sa longueur est supérieure à la longueur critique. Les effets de transfert de charge

élastiques dans la portion centrale de la fibre sont par contre totalement négligés. Cette approche n'est valable que si le seuil de plasticité de la matrice (ou le seuil de glissement à l'interface) est très bas. Dans ce cas, la déformation plastique (ou le glissement) intervient dès le début de la mise en charge, sans phase de mise en charge élastique préalable.

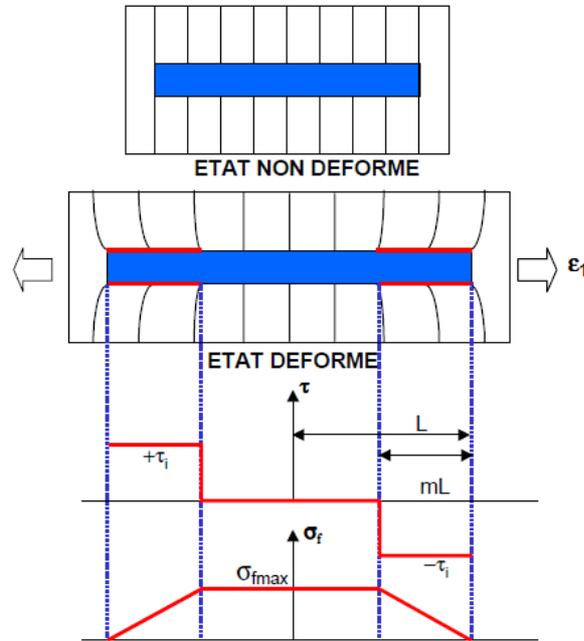


Figure 6-3 Volume élémentaire représentatif et répartition des contraintes normales dans la fibre (σ_f) et à l'interface (τ_i) pour le modèle de Kelly-Tyson [266].

Les modèles de Cox et Kelly-Tyson ne sont pas suffisamment réalistes pour décrire le transfert de charge dans le composite. Le modèle de Pigott (figure 6-4), [268] synthétise ces deux modèles et 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.

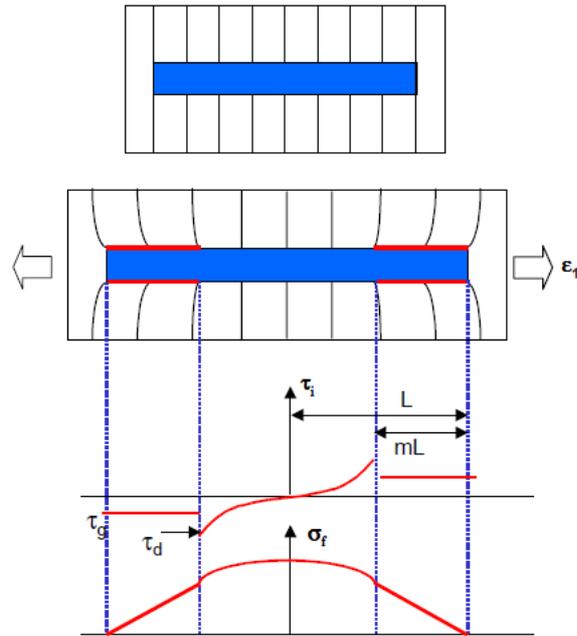


Figure 6-4 Volume élémentaire représentatif et répartition des contraintes normales dans la fibre (σ_f) et à l'interface (τ_i) pour le modèle de Piggot, avec glissements aux extrémités de la fibre [266].

Les fibres doivent donc présenter un rapport d'aspect L/d suffisamment important pour permettre le transfert de charge entre les fibres et la matrice. La capacité de transfert de charge d'une fibre à une autre par la matrice dépend de la longueur de la fibre L par rapport à sa longueur critique L_c . Le modèle de Kelly-Tyson [267] donne l'expression suivante pour la détermination de la longueur critique :

$$L_c = \frac{D \sigma_{fmax}}{2 \tau_{IFFS}} \quad (1)$$

avec D le diamètre de la fibre, σ_{fmax} la contrainte à la rupture longitudinale de la fibre et τ_{IFFS} la contrainte de cisaillement interfaciale avec la matrice.

Lorsque $L > L_c$, la contrainte dans la fibre va s'élever, permettant donc de profiter de ces capacités de renforcement avant sa rupture. Cependant, la longueur critique déterminée par le 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 des fibres courtes, les fibres ont une taille inférieure à la longueur critique ne permettant pas de profiter de leur capacité de renforcement. Dans ce cas la contrainte dans la fibre n'atteindra jamais sa limite, il y aura rupture de l'interface et déchaussement de la fibre avant d'avoir une rupture de cette dernière. La contrainte à la rupture du composite sera alors amoindrie. De plus, la multiplication du nombre de renfort a pour conséquence d'augmenter le nombre d'extrémités, et

donc le nombre de zones de concentration de déformation. Les composites à fibres longues sont donc mieux renforcés et présentent des propriétés mécaniques plus importantes que ceux à fibres courtes.

La plupart des analyses micromécaniques sont en accord avec des composites à fibres continues et unidirectionnelle. Les propriétés des plis unidirectionnels ne dépendent pas uniquement du volume de fibres mais aussi de leur organisation dans la matrice. Les trois organisations idéales, rectangulaire, carrée et hexagonale sont illustré en figure 6-5 [2]. Le volume de fibres va directement impacter l'organisation des fibres dans la matrice et donc leur dispersion. Pour obtenir des propriétés mécaniques les plus élevées il faut que la dispersion et la distribution des fibres soit les plus homogènes possible.

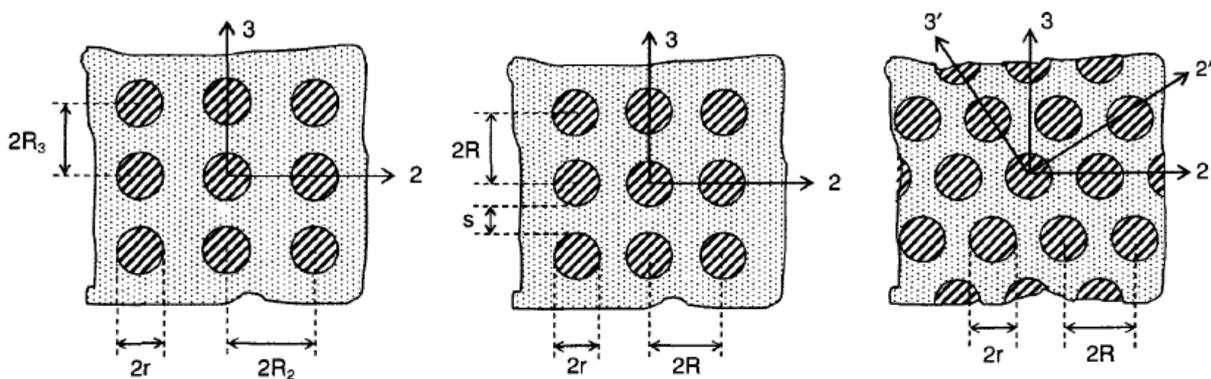


Figure 6-5 Organisations géométriques idéales des fibres, rectangulaire, carrée et hexagonale

Outre les performances des fibres, la qualité de l'individualisation des fibres dans la matrice est un facteur important pour obtenir des matériaux biocomposites à hautes performances [201] car les faisceaux possèdent des propriétés mécaniques inférieures à celles des fibres élémentaires [270]. 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 initiale est indispensable [255, 271, 272] et le teillage et peignage des fibres constituent des moyens efficaces pour obtenir des fibres divisées [201]. De plus, les fibres végétales comportent un lumen, ce qui apparente les fibres à des tubes creux.

2. Matériaux de l'étude

La variété Eden de lin textile (*Linum usitatissimum* L.) a été sélectionnée et cultivée en 2012 dans le Nord-Ouest de la France en Normandie avec une densité moyenne de 1500 plants par mètre carré. Quand les plantes ont reçu assez de chaleur cumulées (environ 1000°C ce qui correspond à environ 100 jours de croissance) les tiges sont arrachées et subissent un rouissage au sol. Elles sont ensuite teillées par la compagnie Terre de Lin. Les fibres techniques (assemblages de faisceaux) obtenues font une longueur de 80 cm, ce qui est représentatif de la hauteur d'une tige de lin. Ces fibres sont utilisées pour former un voile sans fil de trame (figure 6-6 A), le Flaxtape (200g.m⁻²) élaboré selon le procédé décrit par Khalfallah et al. [273] et breveté [274]. La cohésion des fibres entre elles est assurée par la présence des pectines.

L'association Gold of Bengal (JUTE lab project) nous ont fourni les fibres de jute de la variété olitorius (Tossa), venant de la zone géographique Jamalpur au Bangladesh et cultivé en 2014. Les tiges ont subi un rouissage à l'eau et ont ensuite été teillées. Ces fibres sont utilisées pour former un unidirectionnel, avec fil de trame (figure 6-6 B, ayant un grammage de 630gr/m²).

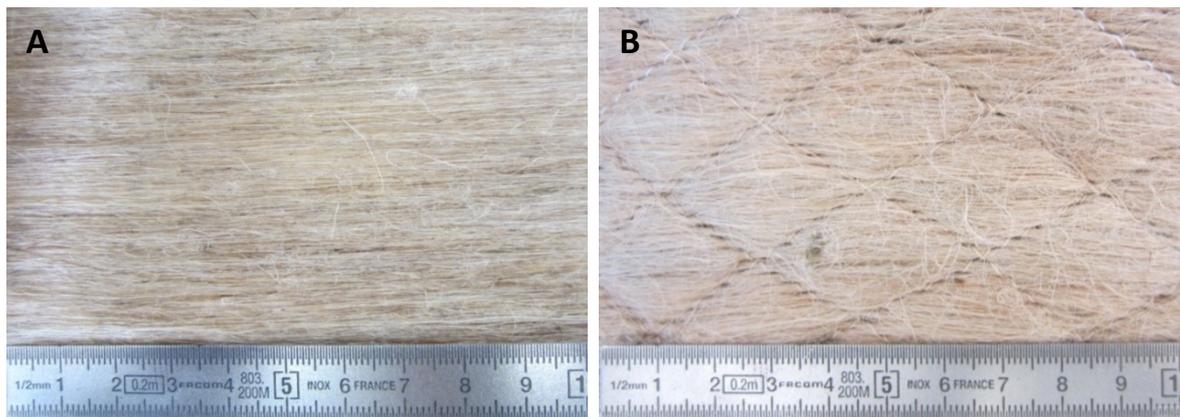


Figure 6-6 Renforts de lin Flaxtape (A) et de jute (B)

Les morphologies des fibres utilisées sont présentées en figure 6-7.

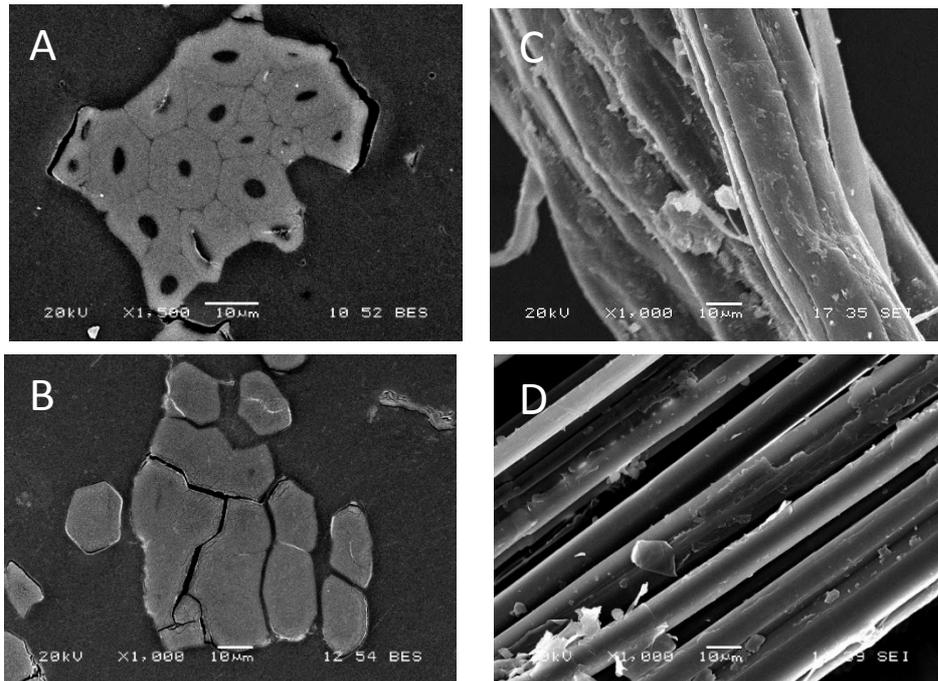


Figure 6-7 Clichés MEB : A) Section de faisceau de jute, B) Section de faisceau de lin, C) Vue longitudinale de faisceaux de jute, D) Vue longitudinal de fibres de lin

Le polymère utilisé comme matrice est un poly-(propylène) PPC10642 de chez Total Petrochemicals ®. Pour améliorer la compatibilité entre les fibres et la matrice, nous utilisons un PP greffé anhydride maléique (PP-g-MA), OREVAC CA 100, d'Arkema ®.

La mise en œuvre de ces composites par thermocompression est décrite dans le chapitre II portant sur les méthodes expérimentales. Les composites unidirectionnels sont renforcés par environ 60% de fibres végétales en volume.

3. Résultats

3.1. Microstructures des composites

La figure 6-8 présente des sections transverses de composites UD lin et jute. L'organisation réelle des fibres végétales est loin de l'organisation théorique présentée en figure 6-5. Des analyses d'image ont été menées pour mesurer le taux de porosités, la fraction surfacique de fibres et pour calculer le facteur R d'homogénéisation (décrit dans le chapitre II). Les résultats sont présentés dans le tableau 6-1. Ces composites ont été mis en œuvre en thermocompression avec une matrice polypropylène qui n'est pas formulée pour l'imprégnation des voiles de fibre. Cependant nous

constatons de faible taux de porosités avec 0.58% pour le PP/lin et 1.91% pour le PP/jute. Shah et al.[259] obtiennent entre 0.7% et 1.3% de taux de porosité pour des composites UD lin-polyester mis en œuvre par infusion.

On peut donc considérer que l'imprégnation satisfaisante des fibres végétales par la matrice polypropylène. L'analyse des images prises au MEB permet également de mesurer les fractions surfaciques de fibres. Nous pouvons voir dans le tableau 6-1 que les taux surfaciques présentés sont proches du taux volumique de fibres souhaité de 60%. En observant la figure 6-8, il apparaît que les composites UD PP/lin comportent des fibres individualisées mais aussi un nombre de faisceaux important. Ceci peut nuire aux bonnes performances du composite [201]; travailler sur cette individualisation et sélectionner des fibres ayant un plus haut degré de rouissage permettrait d'augmenter la contrainte [271]. Cependant, malgré un taux d'individualisation perfectible, comme nous pouvons le voir sur la figure 6-7, le lin a une meilleur division des faisceaux avec 557 particules et la présence de fibres élémentaires contrairement au composite PP/jute qui a seulement 286 particules pour la même surface analysée. En effet les faisceaux de jute sont peu divisés.

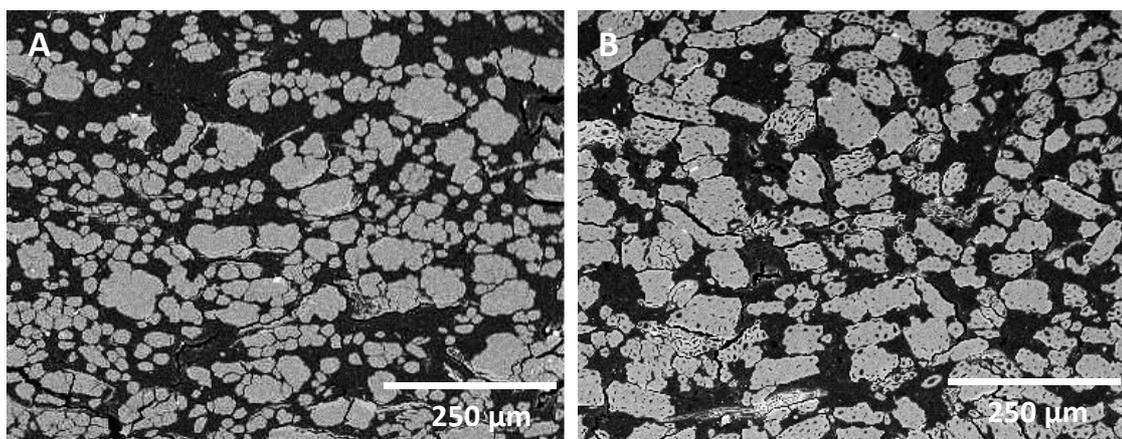


Figure 6-8 Observation de sections de composite UD de PP/lin (A) et PP/jute (B).

Le facteur R, dont la valeur correspond à l'état de dispersion des fibres dans la matrice a été calculé pour les deux composites UD (tableau 7-1). Plus R est grand et plus les fibres sont dispersées et donc le composite plus homogène. Lorsque le facteur est inférieur à 1 on a une tendance vers l'agglomération. Ce sont les faisceaux qui conditionnent cette homogénéité, plus ils sont divisés et meilleure est la distribution des fibres dans le composite.

Fibre	Fraction surfacique de fibre	Porosités	R	Nombre de particules/ (800µm*630µm)
Unités	(%)	(%)		
PP/Lin	57,65	0,58	1,06	557
PP/Jute	58,02	1,91	0,91	286

Tableau 6-1 Analyse morphologique des sections UD

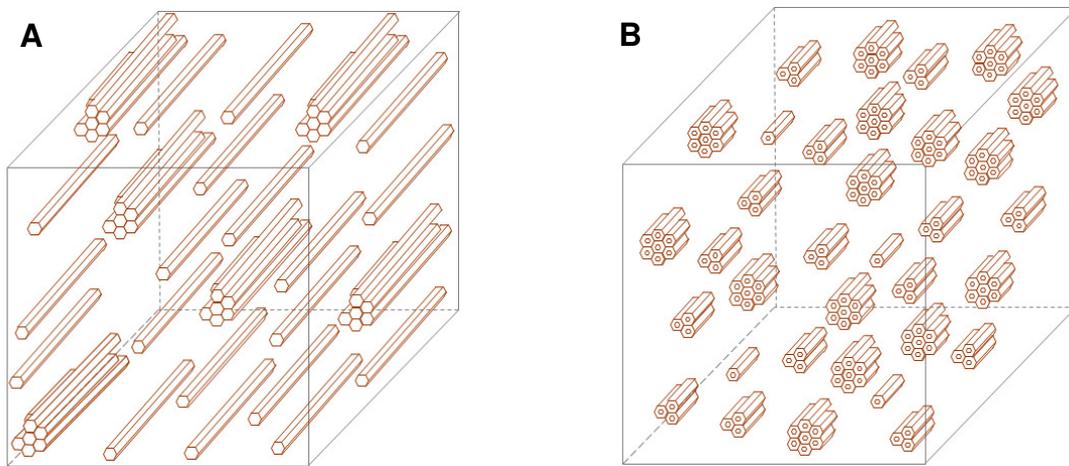


Figure 6-9 Schémas représentatifs des composites unidirectionnels lin (A) et jute (B)

La figure 6-9 synthétise les microstructures rencontrées pour les composite UD lin et UD jute. Les principales différences entre le lin et le jute sont : la présence uniquement de faisceaux (cas du jute) ou de fibres élémentaires et de faisceaux (cas du lin), et la longueur des fibres élémentaires (0,7 à 3mm pour le jute et de 15 à 80 pour le lin). De plus les fibres de jute ont des lumens beaucoup plus grands (figure 6-7).

3.2. Traction longitudinale

3.2.1. Comportement en traction longitudinale

La figure 6-10 montre les comportements en traction longitudinale des composites renforcés par 60% en volume de fibres « longues » unidirectionnelles.

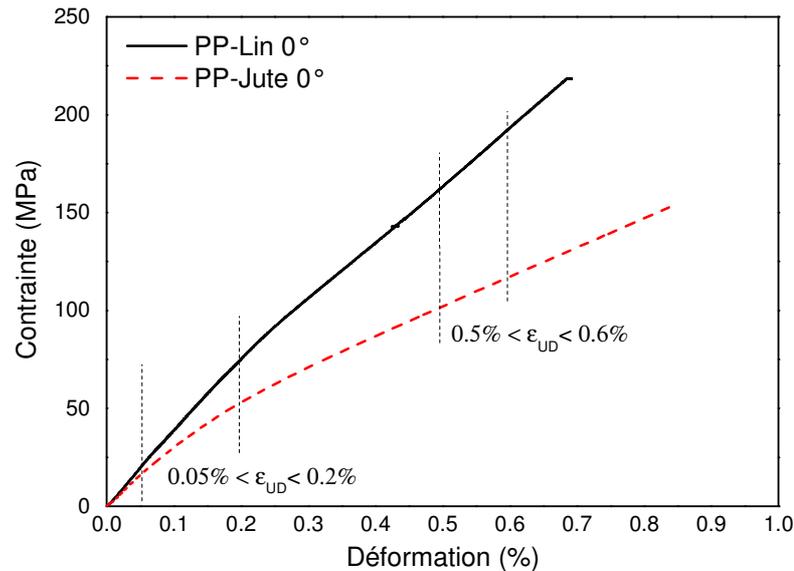


Figure 6-10 Comportement en traction longitudinale de composite UD PP Flax and PP Jute.

Dans le cas des composites unidirectionnels, le module relevé en première partie de courbe est plus élevé que celui de fin de courbe. Ceci est confirmé par l'allure des courbes de traction en figure 6-10 par les modules plus importants entre $0,05\% < \epsilon_{UD} < 0,2\%$ par rapport à $0,5\% < \epsilon_{UD} < 0,6\%$ (tableau 6-2). La courbe contrainte-déformation des UD en deux parties s'expliquent principalement par le comportement des fibres végétales. La perte de rigidité est due aux restructurations internes des fibres et au cumul d'endommagement du composite. Les fissurations peuvent être initiées aussi par des défauts présents sur les fibres tels que les kink bands.

L'observation des éprouvettes après rupture en figure 6-11 illustre des différences de comportement. Les éprouvettes renforcées par des fibres de jute présentent un caractère fragile avec une propagation de fissures plus localisée (figure 6-11 B). Alors que celles renforcées par des fibres de lin présentent des fissures dispersées. De nombreux paramètres influencent la rupture longitudinale comme : les propriétés mécaniques des constituants et leurs dispersions, le comportement de la matrice, la géométrie du renfort (rapport L/d), la fraction volumique de

renfort, l'organisation en 3D du renfort (division, hétérogénéité de la répartition...), la cohésion des faisceaux de fibres végétales et la présence de défauts telles que des porosités.



Figure 6-11 Facies de rupture des composites unidirectionnel sollicités en traction longitudinale et renforcés par des fibres de lin (A) et des fibres de jute (B)

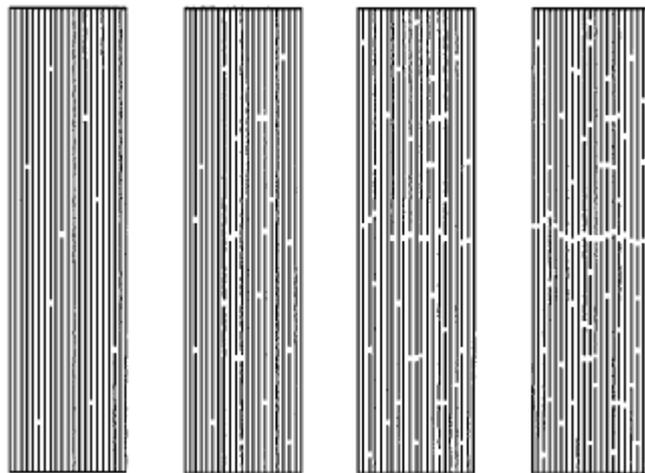


Figure 6-12 Mécanisme de rupture d'un composite unidirectionnel sous un chargement en traction longitudinale [2]

La figure 6-12 décrit les étapes conduisant à la rupture d'un composite unidirectionnel. On peut voir que le cumul d'endommagements conduit à une propagation de fissures provoquant la rupture du composite.

3.2.2. Propriétés mécaniques en traction longitudinale

Les propriétés mécaniques en traction longitudinale sont présentées dans le tableau 6-2.

	E_{UD} ($0,05 < \epsilon_1 < 0,2$)	E_{UD} ($0,5 < \epsilon_2 < 0,6$)	E_{UD} Loi des mélanges (ϵ_2)	$\sigma_{UD u}$	$\epsilon_{UD u}$
Unités	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(MPa)	(%)
PP/Lin 0°	34,4 (± 2,6)	29,3 (± 9,5)	28,63	204 (± 23)	0,69 (± 0,08)
PP/Jute 0°	23,1 (± 2,4)	14,5 (± 0,7)	11,65	145 (± 0,7)	0,83 (± 0,02)

Tableau 6-2 Propriétés en traction expérimentales et estimées par la loi des mélanges de composites unidirectionnels chargé 60% fibres en volume.

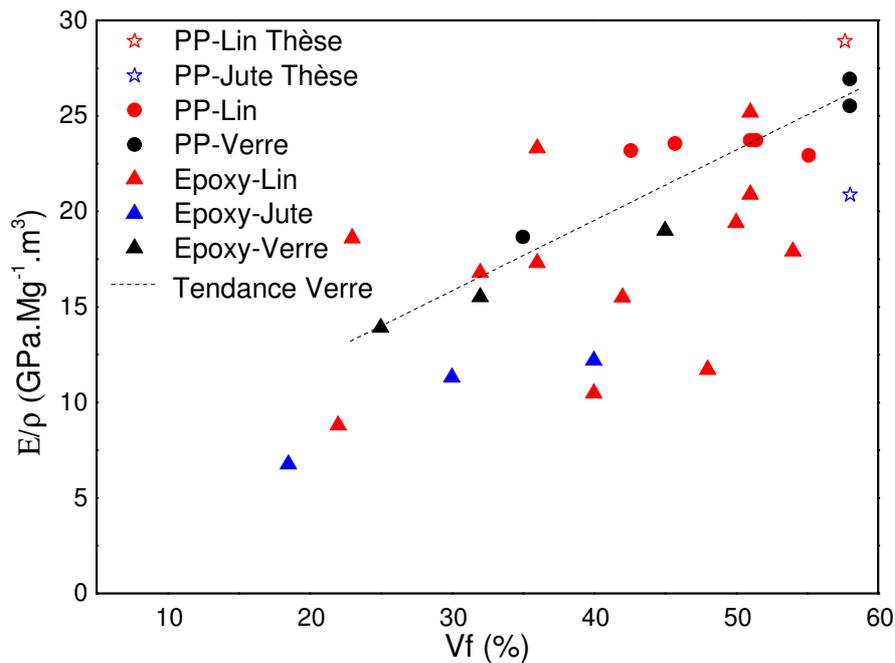


Figure 6-13 Module d'Young spécifique en fonction du taux volumique de fibres des UD de la thèse (étoiles) par rapport à la littérature ([64, 76, 201, 263, 275-277]).

La figure 6-13 compare le module d'Young spécifique des composites UD PP-lin et PP-Jute avec la littérature [64, 76, 201, 263, 275-277]. Ceci permet de mettre en perspective les propriétés mécaniques par rapport à la masse des composites, paramètre important pour le choix des matériaux dans l'industrie automobile.

On constate l'augmentation du module d'Young avec l'augmentation du taux de fibres, quel que soit la fibre de renfort et quelle que soit la matrice. En effet, les fibres ayant des rigidités bien plus importantes que les matrices, ce sont principalement les renforts qui gouvernent la rigidité finale. Nos composites UD PP-lin et PP-jute suivent cette tendance et présentent des rigidités conforme à leur taux de fibres, voire légèrement supérieures aux valeurs de la littérature dans le cas du PP-lin. Il est également à noter que plusieurs composites UD renforcés par des fibres de lin présentent de meilleurs rigidités spécifiques que les composites renforcés par des fibres de verre.

Les composites unidirectionnels sollicités dans le sens longitudinal présente un module longitudinal de $34,4 \text{ GPa} \pm 2,6$ pour le PP/lín et de $23,1 \text{ GPa} \pm 2,4$ pour le PP/jute pour des déformations comprises entre $0,05 \% < \epsilon_1 < 0,2\%$. Les modules relevés entre $0,5 \% < \epsilon_2 < 0,6\%$ sont plus faibles : $29,3 \text{ GPa} \pm 9,5$ pour le PP/lín et $14,5 \text{ GPa} \pm 0,7$ pour le PP/jute. Le module relevé en deuxième partie de courbe pour le composite PP/lín est cohérent avec le module relevé par Madsen et al [263] qui mesurent un module de $28,2 \text{ GPa} \pm 1,4$ pour un composite unidirectionnel PP/lín renforcé par 55% de fibres en volume

Le tableau 6-3 présente les propriétés mécaniques des fibres de lin et de jute. Les modules tangents présentés sont pris aux mêmes zones de déformation que pour les composites unidirectionnels correspondants.

	Ø des fibres techniques testées	E_{fL} (0,05 < ε₁ < 0,2)	E_{fL} (0,5 < ε₂ < 0,6)	σ_{f u}	ε_{f u}
Unités	(μm)	(GPa)	(GPa)	(MPa)	(%)
Lin	15,8 (± 2,9)	43,7 (± 20,7)	46,60 (± 18,2)	895 (± 329)	2,34 (± 0,82)
Jute	40,5 (±12,4)	15,6 (± 9,0)	18,3 (± 12,5)	277 (±176)	2,01 (±0,75)

Tableau 6-3 Diamètre des fibres et propriétés mécaniques en traction des fibres de lin et de jute (rappels du chapitre III)

Les performances des composites dépendent des propriétés des constituants. On peut effectuer une corrélation entre le module des fibres végétales et celui des composites associés en utilisant la loi des mélanges (Eq 1)

$$E_{L\text{ UD}} = (E_{if} \times V_f) + (1 - V_f) \times E_m \quad (1)$$

Où $E_{L\text{ UD}}$ et E_{if} sont respectivement le module d'Young du composite unidirectionnel et de la fibre en fin de courbe dans le sens longitudinal et E_m le module de la matrice. Pour effectuer cette corrélation les modules de fibres ont été pris en deuxième partie de courbe. Pour les composites PP/lin, lorsqu'on compare le module d'Young expérimental du composite en seconde partie de pente de la courbe contrainte-déformation (29,3 GPa) avec la valeur estimée par la loi des mélange (28,6 GPa) on constate une bonne corrélation entre les deux. Cependant, le module expérimental de l'UD en première partie de courbe (34,4 GPa) n'est pas cohérent avec la valeur estimée. En effet comme montré en figure 6-13 le module tangent des fibres n'est pas stable au cours de la déformation. Pour en tenir compte la loi des mélanges est donc dépendante de la déformation (équation 2):

$$E_{L\text{ UD}}(\epsilon_i) = (E_{if}(\epsilon_i) \times V_f) + (1 - V_f) \times E_m \quad (2)$$

De plus la loi des mélanges n'est valable qu'en cas de fibres continues. Or les fibres végétales sont des fibres discontinues. Il faudrait donc ajouter un facteur d'efficacité k . Le facteur d'efficacité k permet de quantifier la perte d'efficacité entre la théorie et les valeurs expérimentales, perte liée à la qualité de l'individualisation, la distribution des fibres et l'interface fibre-matrice. Ce facteur est égal à 1, dans le cas parfait où les fibres sont continues, avec une adhésion optimale à la matrice et un comportement linéaire des fibres et de la matrice [150]. La loi des mélanges s'exprime alors de cette façon (équation 3) :

$$E_{L\text{ UD}}(\epsilon_i) = k(\epsilon_i) \times (E_{if}(\epsilon_i) \times V_f) + (1 - V_f) \times E_m \quad (3)$$

De plus l'essai de traction des fibres élémentaires comporte des limites technologiques, de par la précision des capteurs et la manipulation délicate. Aux faibles déformations, le module des fibres mesuré n'est pas fiable car la fibre n'est pas suffisamment tendue entre les mors. Le module initial mesuré est donc faussé par la mise sous tension de la fibre.

On peut également utiliser la loi des mélanges avec une démarche inverse, pour déterminer un module de fibres à partir des valeurs expérimentales des UD avec l'aide d'une régression linéaire. Dans ce cas, pour une déformation ϵ_1 (tableau 6-3) le module théorique des fibres de lin est de 56,2 Gpa ce qui est bien supérieur au module moyen mesuré, qui est de 43,7 Gpa. L'une des explications possibles est la différence de comportement et de propriétés mécanique de la fibre de

lin selon qu'elle soit libre ou insérée dans une matrice. En effet une fois insérée dans la matrice, les fibres sont soumises à des contraintes résiduelles au sein du composite qui sont dues à la différence de retrait entre les fibres et la matrice. Des travaux sur des fibres de bois et des fibres de chanvre ont montré qu'une fibre libre possède un module apparent plus faible que celui d'une fibre englobée dans la matrice pour laquelle le couplage traction/rotation est bloqué [219, 278, 279]. Pour Neagau et Gamstedt [279], une fibre de bois avec 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. Pour Joffre .et al [278]. les valeurs sont de 35 GPa et de 60 GPa. Ce phénomène peut donc expliquer aussi les différences constatées entre les valeurs de module expérimental en première partie de courbe et le module estimée. Ensuite, lors de la deuxième partie de courbe, la réorganisation interne des fibres (figure 6-14) et la déformabilité de la matrice permet sans doute la libération des contraintes résiduelles, induisant ainsi une bonne corrélation entre le module expérimental du composite et sa valeur estimée

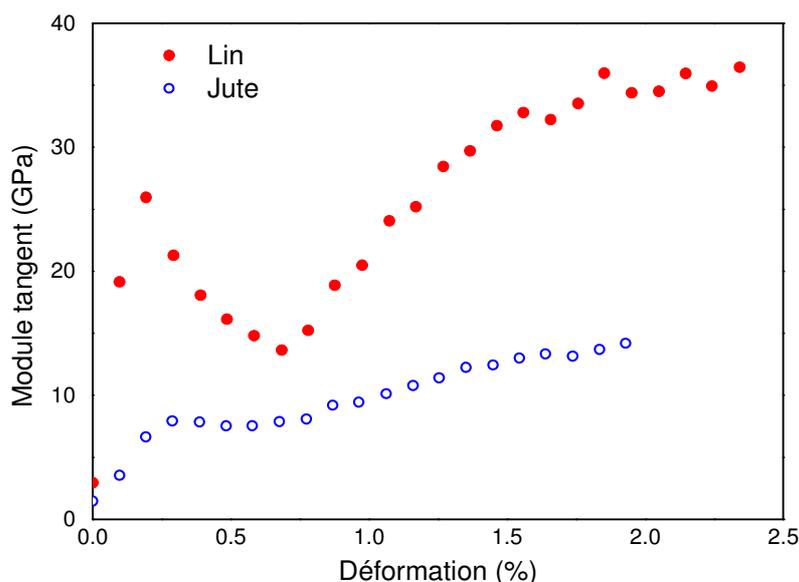


Figure 6-14 Evolution du module tangent des fibres de lin et de jute en fonction de la déformation

Dans le cas du PP/ jute, le module obtenu par la loi des mélange est sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale. En effet le module estimé est de 11,65 GPa pour le PP jute pour un module mesuré de 14,5 GPa. Comme précisé précédemment les mesures de traction ont été effectuées sur des faisceaux de jute et non sur des fibres unitaires. Or les faisceaux ont de moindres propriétés mécaniques [270]. Si on effectue une corrélation inverse grâce à la loi des mélanges on peut estimer à 23 GPa le module d'Young des fibres élémentaires de jute. Virk et al. [275] mesurent un module de 26 ± 9 GPa sur des fibres techniques de jute et estiment à 32 GPa leur module réel via

les propriétés des composites. Avec la même démarche Shah et al. [280] mesurent un module de 17.3 GPa sur les fibres techniques de jute et estiment à 44 Gpa leur module via les propriétés des composites.

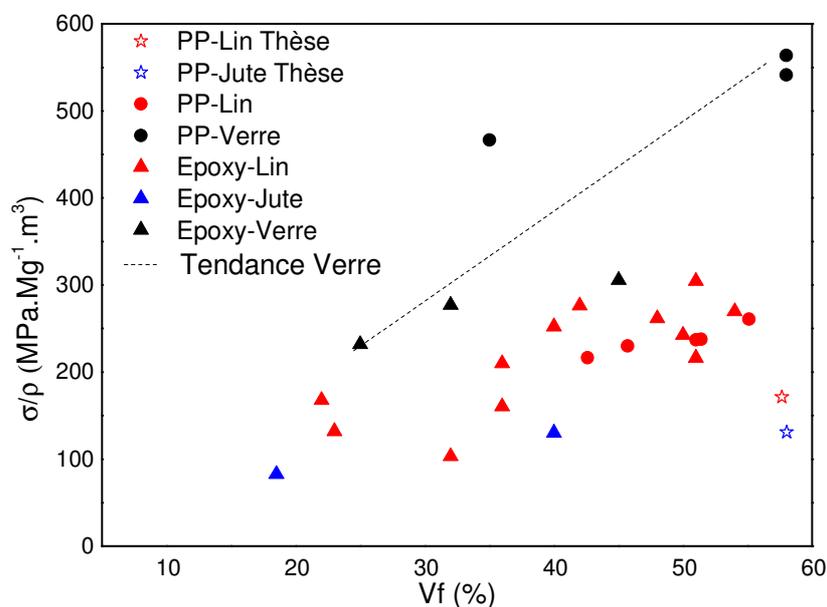


Figure 6-15 Contrainte à la rupture spécifique en fonction du taux volumique de fibres des UD de la thèse (étoiles) par rapport à la littérature ([3, 12, 14, 38-41]).

La figure 6-15 compare les contraintes à la rupture spécifiques des composites UD PP-lin et PP-Jute avec les données de la littérature [64, 76, 201, 263, 275-277].

On constate ici aussi l'augmentation de la contrainte à la rupture avec l'augmentation du taux de fibres, quelle que soit la nature du renfort et quelle que soit la matrice. Dans des composites renforcés par des fibres végétales les résistances sont plus faibles qu'avec un renforcement par fibre de verre. Nos composites UD PP-lin et PP-jute ont des résistances beaucoup plus faibles que celles présentées dans la littérature. Ainsi nos composites unidirectionnels sollicités dans le sens longitudinal présentent une contrainte à la rupture de $204 \text{ GPa} \pm 23$ pour le PP/lín et $145 \text{ GPa} \pm 0.7$ pour le PP/jute. Alors que pour un composite unidirectionnel PP/lín chargé à 55% en volume Madsen et al. mesurent une contrainte de $320 \text{ MPa} \pm 16$. Ces plus faibles valeurs de contraintes peuvent être dues à un faible degré d'individualisation des fibres. En effet, Coroller et al [201] ont montré ,que contrairement à la rigidité, la résistance des composites est largement influencée par l'individualisation des renforts, la qualité de l'interface fibre/matrice et de la continuité des renforts, leur alignement, leur distribution et leur dispersion.

3.3.Traction transverse

3.3.1. Comportement en traction transverse

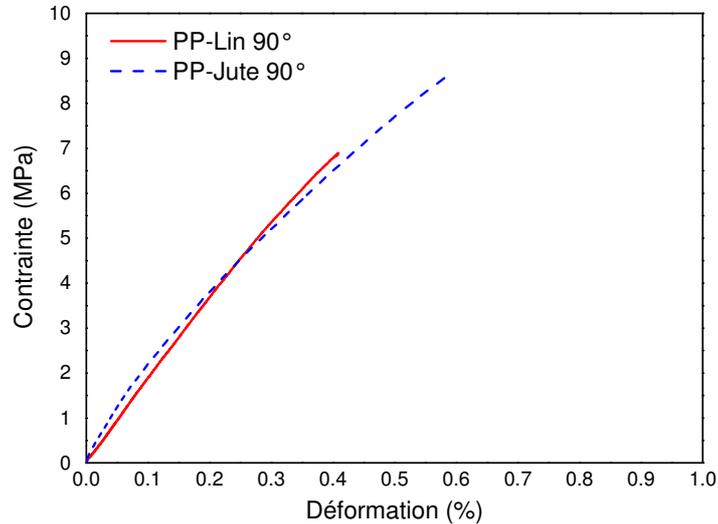


Figure 6-16 Comportement en traction transverse de composite UD PP Flax et PP Jute.

La figure 6-16 présente le comportement en traction transverse des composites unidirectionnels PP-lin et PP-Jute. Les deux types de composites ont des comportements similaires hormis une déformation plus importante pour le composite PP-Jute. Les modes de rupture présentés en figure 6-17 sont également similaires avec une rupture transverse localisées dans le cas du lin et du jute.



Figure 6-17 Facies de rupture des composites unidirectionnel sollicités en traction transverse et renforcés par des fibres de lin (A) et des fibres de jute (B)

	E_{UD} ($0,05 < \epsilon_T < 0,2$)	$\sigma_{UD u}$	$\epsilon_{UD u}$
Unités	(GPa)	(MPa)	(%)
PP/Flax 90°	1,89 ($\pm 0,2$)	6,7 ($\pm 0,5$)	0,40 ($\pm 0,12$)
PP/Jute 90°	1,59 ($\pm 0,1$)	7,8 ($\pm 0,8$)	0,54 ($\pm 0,08$)

Tableau 6-4 Propriétés en traction transverse de composites unidirectionnels renforcés par 60% de fibres en volume.

3.3.1. Propriétés mécaniques en traction transverse

Les composites unidirectionnels sollicités dans le sens transverse présentent un module transverse de 1,89 GPa $\pm 0,2$ pour le PP/lin et de 1,59 GPa $\pm 0,1$ pour le PP/jute avec des bornes de déformation comprise entre 0,05 % < ϵ_{UD} < 0,2%. En terme de contrainte à la rupture les valeurs mesurées sont de 6,7 GPa $\pm 0,5$ pour le PP/lin et 7,8 GPa $\pm 0,8$ pour le PP/jute. Baley et al. [281] ont relevé sur des UD polyester renforcés par 21,7% de fibres de fin en volume un module de 3,6 $\pm 2,8$ GPa et une contrainte à la rupture de 12,6 $\pm 0,6$ Mpa. Les valeurs de contraintes à la rupture sont légèrement plus importantes pour le PP/jute que le PP/lin. Dans le composite il n'y a pas de fibres unitaires de jute contrairement au PP/lin. Fortement lignifiés, les faisceaux de jute sont peut-être plus cohésifs que les faisceaux de lin d'où une meilleure résistance transverses. Dans le cas du lin, les ruptures sont localisées à l'interface fibre/matrice tandis que pour le jute les ruptures sont plutôt intra-faisceaux. La contrainte transverse serait aussi gouvernée par la qualité de la liaison interfaciale entre la fibre et le polymère. Dans notre cas, peu de données existent à ce niveau avec une matrice PP et les mesures de déchaussement de microgoutte sont particulièrement difficiles à cause de la faible longueur des fibres. Néanmoins, dans le cas du jute, la qualité de l'interface avec le polymère est différente du lin due au fort taux de lignine qui est un polymère hydrophobe structurant présent dans la lamelle mitoyenne [67]. Enfin, la meilleure résistance du PP/jute dans le sens transverse peut s'expliquer par la présence d'un fil de trame, inexistant pour le PP/lin.

Le comportement de ces deux matériaux est influencé par la matrice, la fraction volumique de fibres, la qualité de la liaison fibre/matrice, le diamètre des fibres et faisceaux ou encore la distribution du renfort [221]. Cependant pour les éprouvettes sollicitées dans le sens transverse il n'y a pas de différences significatives en termes de module, contrainte et allongement à la rupture. C'est donc le polymère qui conditionne principalement le comportement lorsque les fibres sont orientées à 90°.

4. Bilan du chapitre

Dans cette étude, nous avons analysé la relation entre les propriétés en traction de fibres de lin et de jute et les performances mécaniques des composites. Dans un premier temps, une analyse de la microstructure a permis d'observer une moins bonne division et distribution des fibres de jute. Dans un deuxième temps, les propriétés mécaniques des composites UD ont été mesurées. Les composites UD renforcés par des fibres végétales ont des comportements non linéaires en traction longitudinale du au comportement des fibres végétales et au cumul d'endommagement dans le composite. Les composites PP lin présentent des propriétés mécaniques plus importantes que les celles des composites PP jute. L'application de la loi des mélanges pour l'estimation du module a permis de retrouver les valeurs mesurées expérimentalement pour le composite PP/lin. Les composites PP lin unidirectionnels profitent donc pleinement du potentiel de renforcement des fibres de lin. Néanmoins cette loi doit être appliquée aux mêmes niveaux de déformations et peut-être améliorée en utilisant un facteur d'efficacité rendant compte de la discontinuité des fibres. Dans le cas des composites PP jute, les estimations par la loi des mélanges sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ceci est dû aux tests de traction menés sur faisceaux et non sur fibres unitaires dans le cas du jute. De plus si l'on connaît la reproductibilité des fibres de lin [72, 73, 282], ce n'est pas le cas des fibres de jute.

L'objectif du chapitre suivant est de déterminer quels sont les paramètres les plus importants, entre les propriétés des constituants et la microstructure, pour le renforcement d'un composite à matrice polypropylène renforcé par des fibres courtes de lin ou de jute et transformé par injection.

Chapitre VII Paramètres prépondérants sur les propriétés des composites injectés : propriétés des constituants ou microstructure ?

L'objectif de ce dernier chapitre est de déterminer quels sont les paramètres les plus importants pour le renforcement d'un composite à matrice polypropylène renforcé par des fibres courtes et transformé par injection. Les fibres végétales ont déjà été caractérisées en traction et les résultats présentés dans le chapitre III ; à partir de ces différentes fibres, des composites injectés à matrice PP sont réalisés. Les performances mécaniques en traction de ces composites seront analysées en s'appuyant sur les performances mécaniques des fibres mais aussi sur leur morphologie et en particulier les évolutions de leurs longueurs et diamètres. Enfin, une analyse fine de leur microstructure sera également conduite afin de comprendre l'importance de cette dernière sur les performances des matériaux élaborés.

1. Introduction

L'utilisation des fibres végétales comme renfort de matériaux composites peut-être judicieuse sur le plan environnemental [283]. Leurs bonnes propriétés spécifiques permettent d'obtenir des structures allégées comparativement à un composite usuel ainsi qu'une diminution des émissions de CO₂ des véhicules [284]. Les fibres végétales sont des ressources renouvelables, demandent peu d'énergie à produire et stockent du CO₂ pendant leur croissance [283]. En fin de vie, le recyclage des biocomposites est possible avec des matrices thermoplastiques telles que le polypropylène [285] et en associant les fibres végétales à des matrices biodégradables, il est possible d'élaborer des biocomposites biocompostables ; c'est en particulier le cas avec du poly-(lactide) PLA [162, 286], du poly-(hydroxybutirate) PHB [33] ou du poly-(butylène-succinate) PBS [287]. Ainsi, ces voies de valorisation en fin de vie permettent d'améliorer significativement l'analyse de cycle de vie du composite [288].

Dans le domaine de la plasturgie les fibres végétales sont utilisées sous forme de fibres courtes (quelques millimètres). Pour atteindre le cahier des charges fixé par le client, des additifs, tels que des agents de couplage, sont intégrés au composite. Tous ces constituants sont mélangés ensemble lors du compoundage puis mis en œuvre par injection ou extrusion. Les performances des composites injectés dépendent des propriétés des constituants, comme vu dans le chapitre précédant, mais également de la microstructure de la pièce et de l'orientation des fibres. Les fibres naturelles présentent, à elles seules, un large spectre de propriétés mécaniques [36]. Il est donc essentiel de sélectionner la variété de fibres végétales qui apporte le meilleur compromis entre les performances visées par le cahier des charges et les problématiques industrielles telles que le coût ou la disponibilité.

Une des principales limites pour l'utilisation des fibres végétales comme renfort est leur modeste tenue en température [127]. Gourier et al. [55] ont effectué des ATG sur des fibres de lin ayant subi trois cycles thermiques différents (140, 190 et 250°C) sous air pour une période de 8 min, représentative d'un cycle de transformation comprenant un compoundage et une injection. Ils ont constaté que plus la température du cycle est élevée et moins la reprise d'eau est importante [55] ce qui appuie l'hypothèse d'une altération de la matrice polysaccharidique pendant un cycle thermique, cette dernière présentant une importante quantité d'eau liée *in planta*. Gassan and Bledzki [102] ont également constaté une dégradation des propriétés structurales des cellulose, hémicelluloses et pectines après 170°C. La connaissance de la limite de tenue en température permet d'établir une fenêtre de processabilité pour la transformation des composites renforcés par des fibres naturelles. Les polyoléfinés, et en particulier le polypropylène, sont particulièrement adaptées pour l'élaboration de composite renforcés par des fibres végétales. En effet le

polypropylène possède des bonnes propriétés mécaniques [41], a un faible coût et affiche une grande disponibilité, ces différents points étant des critères indispensables pour intégrer le marché automobile. De plus, il est facilement transformable à des températures permettant de limiter la dégradation des parois végétales. Cependant il est nécessaire d'être vigilant aux conditions de process qui peuvent entraîner un auto échauffement important (jusqu'à 50°C dans certains cas [124]); ce dernier peut être engendré par un profil de vis trop agressif mais aussi par une forte viscosité du polymère ou un taux de fibres important.

La température n'est pas le seul paramètre amenant une dégradation des fibres pendant le process. Ainsi Doumbia et al. [30] ont montré une baisse du module de nanoindentation sur des fibres de lin après process. Cette baisse de propriétés est plus importante lors d'un long temps de séjour des fibres dans les outillages. Par conséquent, l'utilisation d'un procédé de transformation, permettant à la fois un temps de séjour limité et une bonne dispersion des renforts, doit être privilégiée. Le couple temps-température est donc un paramètre primordial à prendre en compte pour la préservation des fibres lors du process [106].

Durant un cycle de transformation, les propriétés des parois végétales sont donc altérées par la température. Les fibres subissent également des modifications de leur morphologie en raison des taux de cisaillement élevés présents dans les outillages. Plusieurs mécanismes régissent la dégradation morphologique des fibres. Ainsi Peltola et al. [289] ont injecté différents compounds à base de PP et PLA renforcés par des farines et fibres de bois. Il apparaît qu'une viscosité plus importante de la matrice amplifie la dégradation des fibres pendant le process par augmentation des contraintes de cisaillement mais ceci permet aussi de favoriser la division et la dispersion des fibres. Cependant, un cisaillement trop important conduit à l'endommagement des fibres comme observé par Le Duc et al. par rhéologie optique et MEB [128]. Ces taux de cisaillement élevés entraînent une réduction de la longueur des fibres au cours du cycle de transformation. Par ailleurs, Gamon et al. [237] ont constaté que cette réduction de longueur était encore plus importante avec une augmentation du taux de fibre. Berzin et al. [134] ont étudié l'influence de divers paramètres d'extrusion sur la longueur de fibres de chanvre. Il apparaît que la longueur des fibres décroît lors du process et plus particulièrement avec une vitesse de rotation des vis élevée et un débit faible. Beaugrand et al. [124] se sont intéressés à l'influence de l'humidité présente dans des fibres de chanvre sur leur réduction de longueur lors du process. Les fibres sont plus endommagées après process lorsqu'elles contiennent moins d'eau. En effet, l'eau ayant un rôle de plastifiant, elle confère une meilleure souplesse, permettant de diminuer la fragilité des fibres et faisceaux lors de l'extrusion. Ainsi, la résistance au cisaillement des fibres végétales est un critère particulièrement important pour une bonne conservation de leur intégrité. En effet, des ruptures par cisaillement ou par flexion peuvent intervenir lorsque l'une ou les deux extrémités de la fibre sont emprisonnées dans une couche figée et que l'écoulement entraîne l'autre partie de la fibre

[290]. La rupture de la fibre est alors gouvernée par la force maximale admissible par la fibre qui diminue avec son diamètre. Ceci a été montré par Gupta et al [136] sur des fibres de verre mais ce phénomène peut être généralisé aux parois végétales ; dans ce cas il pourra être plus ou moins important selon la rigidité des fibres. Les performances des composites injectés sont naturellement fortement liées aux propriétés mécaniques et morphologiques des fibres de renfort mais sont aussi très dépendantes de la microstructure des pièces.

Les mécanismes d'orientation des fibres courtes lors de l'injection des thermoplastiques renforcés sont désormais bien connus dans le cas du verre. L'effet cœur/peau avec des fibres alignées dans le sens de l'écoulement en peau et perpendiculairement à cœur a été mis en évidence par de nombreux auteurs [139, 291, 292]. Ces mécanismes d'orientation font l'objet de prédictions à partir de simulations numériques [293, 294]. Les propriétés mécaniques des composites varient en fonction de l'orientation des fibres et de l'épaisseur des couches de peau et de cœur. Ainsi Bourmaud et al. [4] ont observé sur des pièces injectées PP/Lin des propriétés mécaniques supérieures en peau, où les fibres sont orientées préférentiellement dans le sens de l'écoulement par rapport au cœur où les fibres sont orientées plus aléatoirement. Graupner et al. [230] ont constaté sur des pièces injectées PLA/Lyocell que plus le taux de fibres est important et moins les fibres sont orientées dans le sens de l'écoulement. En effet avec l'augmentation du taux de fibres, il y a une augmentation des interactions entre les fibres ce qui conduit à une diminution de l'orientation dans le sens du flux.

Ce chapitre analyse l'influence de la nature des fibres et de la microstructure sur les propriétés mécaniques d'un composite à matrice polypropylène renforcé par des fibres végétales transformé par injection. L'influence de la nature du renfort, de sa morphologie, de son taux volumique, de l'introduction de comptabilisant et des propriétés de la matrice sont étudiés dans ce chapitre. En outre, le comportement en traction de ces matériaux composites sera analysé ainsi que la morphologie des fibres après process. Enfin, une analyse fine de leur microstructure sera conduite afin de comprendre quels sont les paramètres les plus influents sur les propriétés mécaniques de ces matériaux injectés.

2. Matériaux de l'étude

2.1.Sélection des fibres

Les fibres de lin textile (variétés Eden et Alizé) ont été cultivées dans le Nord-Ouest de la France, en Normandie. L'association Gold of Bengal (JUTE lab project) nous a fourni les fibres de jute. Il s'agit de jute de la variété olitorius (Tossa) venant de la zone géographique Jamalpur et Faridpur au Bangladesh et cultivé en 2014.

Les fibres de coco viennent de Java. Les granulés de bois Woodforce sont fournis par la société Sonae Industria, les fibres de sisal par la chanvrière de l'Aube, les fibres de bambou par Bamboo Fiber et la cellulose par J. Rettenmaier & Söhne. Dans ce chapitre nous étudions en outre des fibres de chanvre de la variété Fédora 17 cultivées dans l'Est de la France en 2008.

2.2.Matrices et agents de couplage

Le tableau 7-1 présente les propriétés de la matrice utilisée dans cette étude.

	Méthode	Unité	PPC 10642
Propriétés rhéologiques			
MFI (230°C/2.16 kg)	ISO 113	g/10 min	44
Propriétés mécaniques			
Contrainte en traction à l'écoulement	ISO 527-2	MPa	27
Elongation en traction à l'écoulement	ISO 527-2	%	4
Module de traction	ISO 527-2	MPa	1600

Tableau 7-1 Données provenant de fiche technique de la matrice utilisée

Pour améliorer la compatibilité entre les fibres et la matrice, nous utilisons un PP greffé anhydride maléique (PP-g-MA), OREVAC CA 100, d'Arkema ® (tableau 2).

	Méthode	Unité	Orevac CA 100
Propriétés rhéologiques			
MFI (190°C/0.325 kg)	ISO 113	g/10 min	10
Masses moléculaires			
Masse moléculaire moyenne en nombre		g/mol	20 000
Masse moléculaire moyenne en masse		g/mol	80 000
Indice de polydispersité			4

Tableau 7-2 Données provenant de la fiche technique de l'agent de couplage utilisé

2.3. Biocomposites réalisés

Le tableau 7-3 présente les différents composites mis en œuvre pour les études de ce chapitre.

Etude	Nature du renfort	Taux massique de PP	Taux massique de PPgMA	Taux massique de fibre (%)
Influence de la nature du renfort	Lin Eden	67	4	30
	Lin Alizé	67	4	30
	Chanvre	67	4	30
	Jute Jamalpur	67	4	30
	Jute Faridpur	67	4	30
	Sisal	67	4	30
	Bambou	67	4	30
	Coco	67	4	30
	Woodforce	67	4	30
	Cellulose	67	4	30
Influence de fraction volumique	Woodforce	86	4	10
	Woodforce	79	4	17
	Woodforce	70	4	26
	Woodforce	67	4	30
	Woodforce	57	4	39
	Woodforce	52	4	44

Tableau 7-3 Liste des compounds réalisés

3. Influence de la nature du renfort

3.1. Propriétés mécaniques en traction de composites injectés

Des fibres de natures différentes (lin, jute, coco, bambou, chanvre, sisal, woodforce et cellulose) ont été introduites à hauteur de 30% en masse dans une matrice PP (tableau 1). La figure 7-1 présente l'évolution du module d'Young et de la contrainte à rupture en fonction de la nature des renforts introduits.

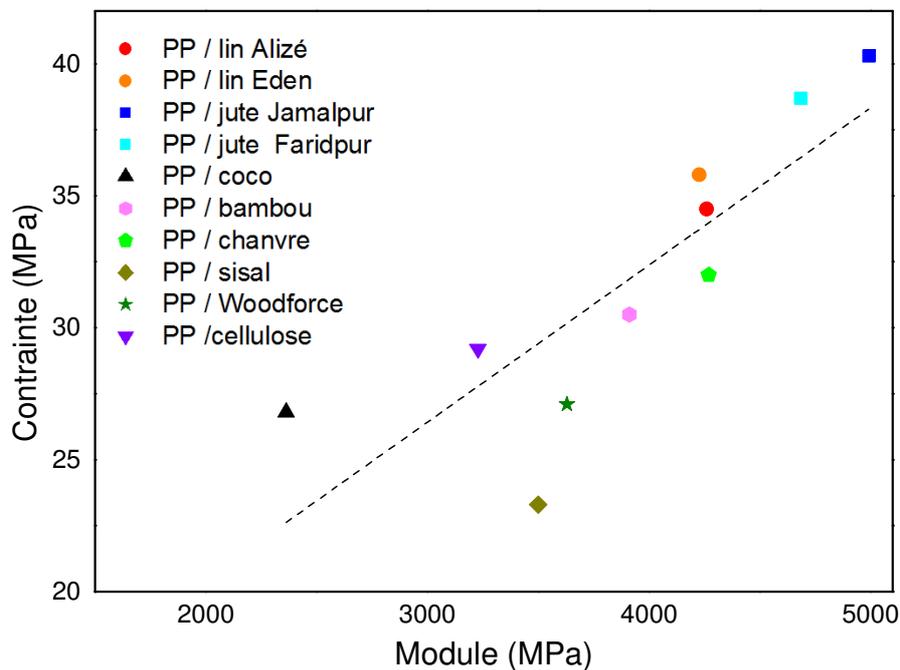


Figure 7-1 Evolution du module longitudinal en traction en fonction de la contrainte

La nature des fibres influence de manière significative les propriétés des composites. Cependant, de manière inattendue, la forte hiérarchie des propriétés mécaniques en traction des fibres élémentaires observée dans le chapitre III n'est pas corrélée avec les performances des composites injectés. La figure 7-2 rappelle les modules d'Young et les contraintes à la rupture des fibres. On observe ainsi que les fibres de jute ont des propriétés mécaniques bien inférieures à celles des fibres de lin. Or sur la figure 7-1 on constate que ce sont les bio-composites PP/jute qui ont les meilleures propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques des fibres ne sont donc pas le seul paramètre à prendre en compte pour obtenir un bon renforcement du composite.

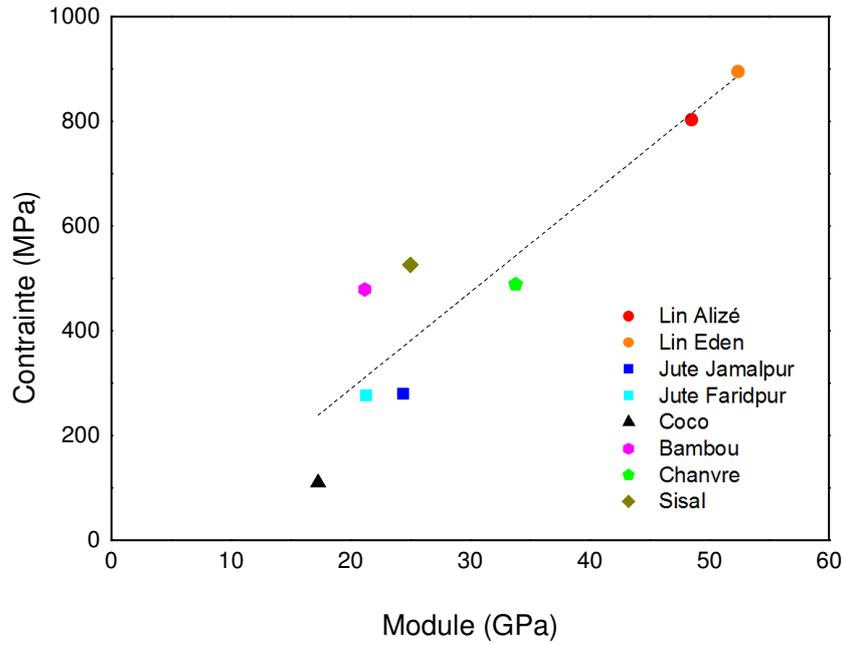


Figure 7-2 Rappel du chapitre III. Propriétés mécaniques en traction de fibres élémentaires ou de faisceau.

La figure 7-3 présente le module d'Young des composites injectés en fonction du rapport d'aspect des fibres après injection. Il apparaît, que dans ce cas non plus, il n'y a pas de corrélation directe entre les deux propriétés. L'augmentation du rapport d'aspect ne conduit pas à une hausse significative du module d'Young. Le rapport d'aspect des fibres n'explique pas les écarts constatés plus haut entre fibres et biocomposites injectés.

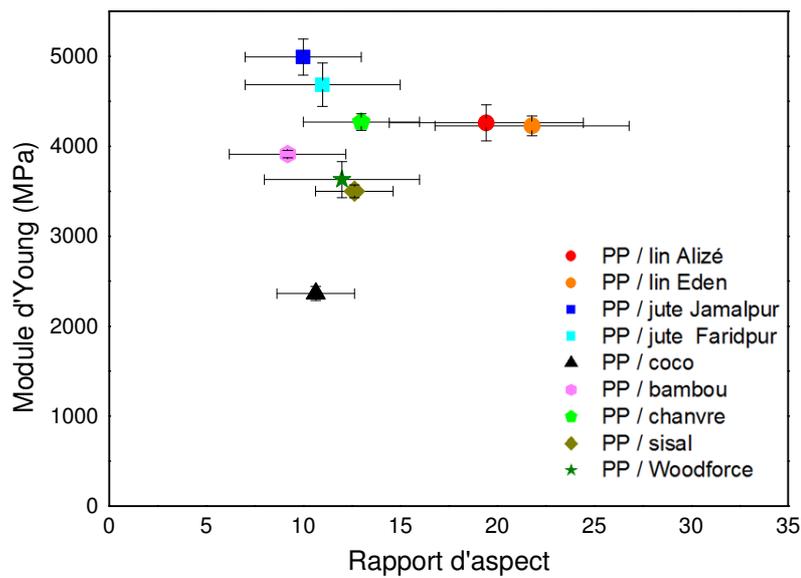


Figure 7-3 Evolution du module d'Young des bio-composites injectés en fonction du rapport d'aspect des fibres après injection.

Afin de comprendre pour quelle raison les fibres de jutes confèrent les performances les plus importantes aux biocomposites que nous avons étudiés, nous nous concentrerons sur les matériaux PP-jute Jamalpur au cours des sections suivantes. Les résultats seront comparés avec ceux de composites PP-lin Eden.

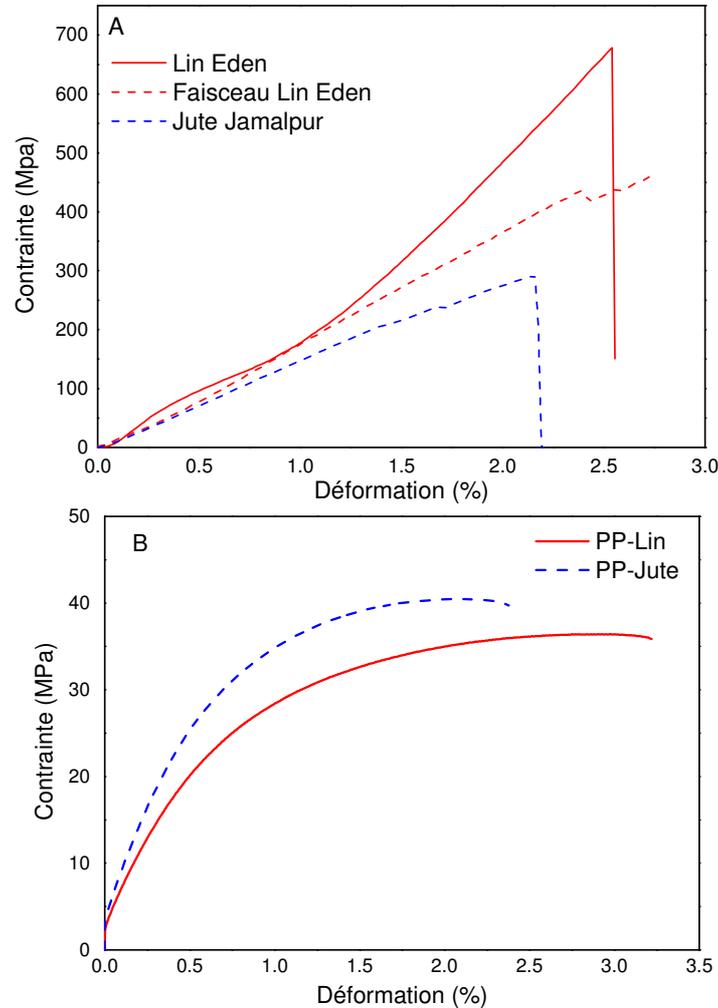


Figure 7-4 Comportement mécanique en traction de fibre de lin et faisceau de lin et de jute (A) et d'éprouvettes injectées PP/lin et PP/ jute (B).

Lors du chapitre III nous avons constaté que les fibres de lin avaient de meilleures propriétés mécaniques en traction que celles de jute (figure 7-4-A) ce qui est en contradiction avec les propriétés mécaniques obtenues sur les biocomposites injectés. Comme présenté en figure 7-4-B, il apparaît que les composites PP jute ont de meilleures performances mécaniques avec un module et une contrainte à la rupture plus élevés. Les propriétés des composites injectés renforcés par des fibres de lin sont similaires à celles observées dans la littérature pour un taux massique de 30%. Dans cette étude le PP-lin injecté a un module initial de 4.23 ± 0.11 GPa et une contrainte à rupture de 32.8 ± 0.95 MPa, quand Ausias et al. [129] obtiennent 4.1 GPa et 33 GPa et Martin et

al. [271] 4.2 GPa et 35 Mpa pour un taux volumique de fibres similaire. En ce qui concerne les composites renforcés par des fibres de jute, le PP/jute Jamalpur présente un module de 4.9 ± 0.24 GPa et une contrainte de 40.3 ± 1.3 Mpa. Toujours pour des composites injectés PP/jute avec 30% de fibres en masse, Aggarwal et al. [295] affichent un module de 4.5 GPa et une contrainte de 46 MPa, Bledzki et al. [33] 5.8 GPa et 47.9 MPa et Doan et al. [115] 3.8 GPa et 35 MPa.

Il est nécessaire d'aller plus loin dans l'analyse pour comprendre cette différence entre les performances des deux matériaux.

3.2. Morphologies des fibres après process

L'évolution des longueurs des fibres avant et après process est présentée en figure 7-5. Les fibres de lin ont une longueur moyenne de 1205 ± 14 mm contre 1243 ± 53 mm pour les fibres de jute avant compoundage. Suite au cycle de process comprenant le compoundage et l'injection, les fibres ont fortement diminué de longueur. Les fibres de lin ont alors une longueur moyenne 592 ± 9 mm contre 508 ± 14 mm pour les fibres de jute soit une baisse de longueur de 51% pour le lin et de 59% pour le jute. Ces valeurs sont cohérentes avec les pourcentages de baisse relevés dans la littérature pour des longueurs de fibres équivalentes [129]. Les fibres de lin ont subi moins de perte de longueur lors du process et il reste une plus grande population de fibres n'ayant pas subi d'endommagement ; cette population ayant une longueur similaire à la longueur initiale a presque totalement disparu pour le jute ce qui signifie que très peu de fibres ont échappé à une rupture pendant le process de transformation. Ces différences d'altération de longueur entre ces deux types de fibre peuvent être partiellement expliquées par la structure des fibres de jute, plus lignifiées et au diamètre plus important les rendant par conséquent certainement plus fragiles et faciles à casser.

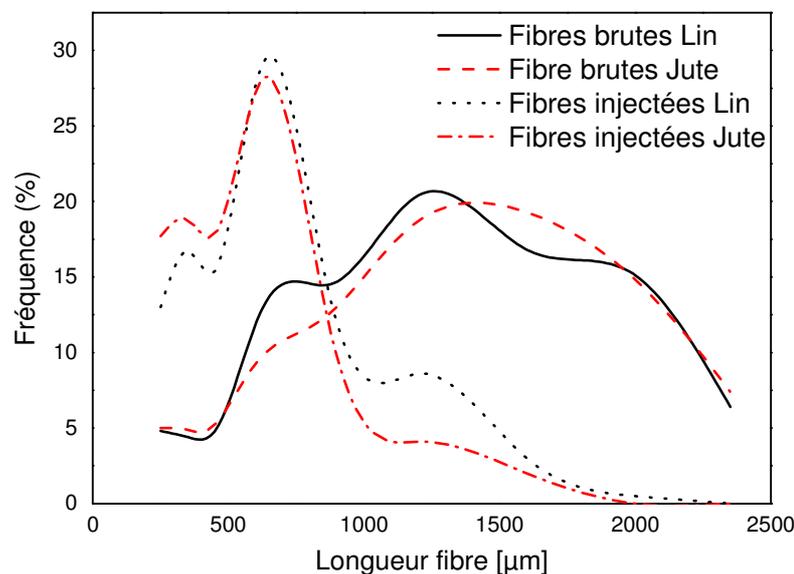


Figure 7-5 Evolution de la longueur des fibres avant et après le cycle de transformation

Après process, le diamètre moyen des renforts est de $27 \pm 0.2 \mu\text{m}$ pour les fibres de lin et de $47 \pm 0.6 \mu\text{m}$ pour les fibres de jute. Comme nous pouvons le voir en figure 7-8, malgré une individualisation d'une grande proportion de fibre, des faisceaux de lin sont toujours présents et le diamètre moyen des éléments de renfort est encore éloigné de celui des fibres élémentaires (environ $15.8 \mu\text{m}$ mesuré avec un microscope optique et $15 \mu\text{m}$ selon la littérature [282]). Ceci est encore plus vrai pour le jute (Figure 7-6), malgré un cisaillement significatif, en raison de leur faible longueur et de leur forte cohésion, l'élément de base reste le faisceau, le diamètre moyen des fibres élémentaires de jute étant généralement compris entre 15 et $35 \mu\text{m}$ [33]. Nous pouvons noter que le diamètre mesuré ($47 \pm 0.6 \mu\text{m}$) est voisin de celui des faisceaux testés en traction ($40.5 \pm 12.4 \mu\text{m}$). Les rapports d'aspect avant compoundage sont de 35 ± 0.4 pour le lin et de 27 ± 1.1 pour les fibres de jute. Après process les rapports d'aspect sont de 22 ± 0.3 pour le lin et de 10 ± 0.1 pour les fibres de jute soit une baisse de -37% , et de -63% respectivement. Les fibres de lin peuvent potentiellement apporter un meilleur renforcement mécanique que les fibres de jute. Pour le jute, la forte altération de ce rapport d'aspect est liée à la rupture importante des faisceaux de fibres ainsi qu'à la faible évolution des diamètres de ces derniers, plus cohésifs (Chap V, Fig 5) et moins enclins à la division lors de sollicitations thermo mécaniques.

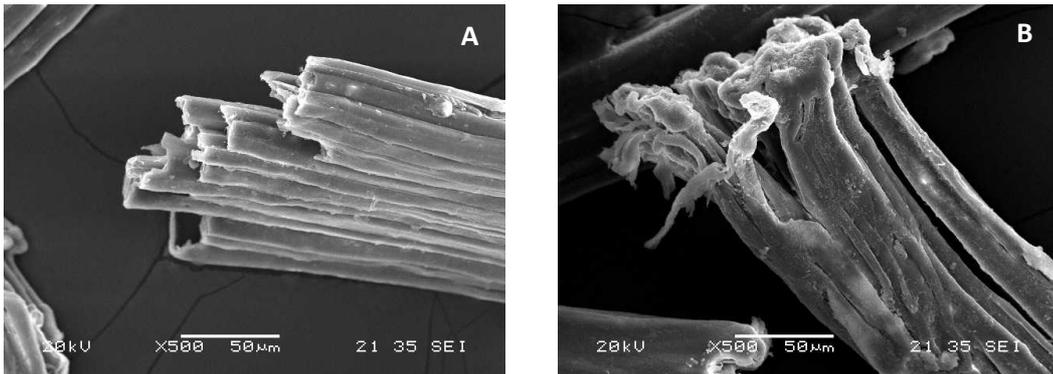


Figure 7-6 Extrémités de fibres de jute avant (A) et après transformation (B)

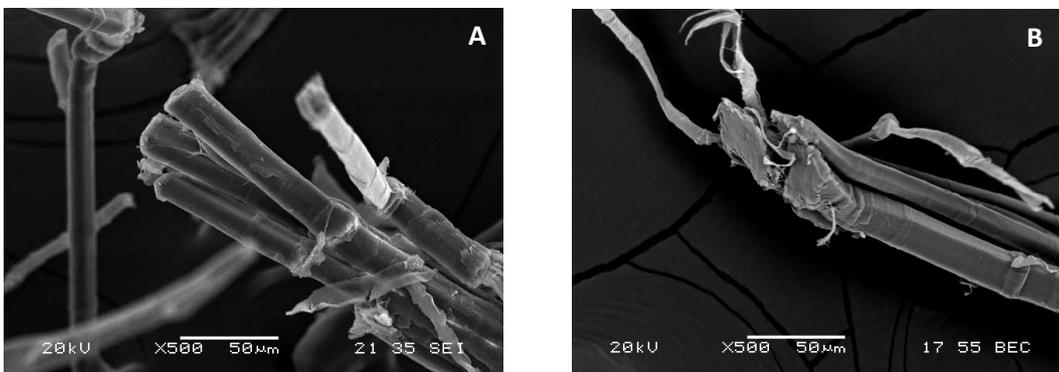


Figure 7-7 Extrémités de fibres de lin avant (A) et après transformation (B)

Les analyses thermogravimétriques menées dans le chapitre III ont montré une première perte de masse de 6.76% pour le Jute Jamalpur et de 6.38% pour le lin Eden. Les pertes en eau sont équivalentes pour les deux fibres, elles présentent des dégradations thermiques similaires.

3.3. Microstructure

Les résultats précédents portant sur les mesures de diamètres sont confirmés par la figure 7-8 qui montre un nombre de particules beaucoup plus important pour le composite injecté PP/lin. Les composites injectés sont renforcés par 30% de fibres en masse ce qui correspond à une fraction volumique de 20.8 % pour le PP/lin et de 23.3 % pour le PP/jute. Les fractions surfaciques de fibres soulignent la qualité de notre process de compoundage qui permet de développer des composites ayant des taux de fibres très proche des valeurs souhaitées. De plus les indices d'homogénéisation R présentés en figure 7-8 sont élevés aussi bien pour le PP/lin que pour le PP/jute ce qui confirme la qualité de la dispersion et par conséquent celle du compoundage. Notons que les fibres de lin sont légèrement mieux distribuées que les fibres de jute. Encore une fois, cette différence s'explique par le caractère très cohésif des faisceaux fortement lignifiés de jute. Les fibres de jute ont subi un rouissage à l'eau ; celles de lin un rouissage au sol suivi d'un teillage et d'un peignage qui sont des opérations très favorables à l'individualisation des fibres [271].

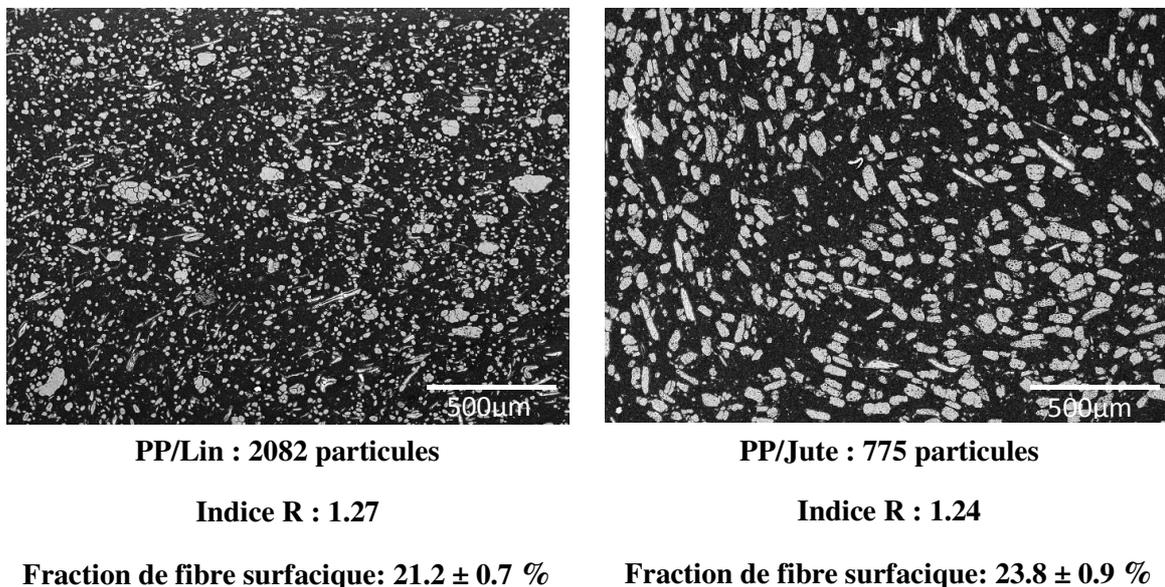


Figure 7-8 Observation de sections injectées de PP/flax et PP/jute dans la partie peau (sections de 2400µm*860µm)

La figure 7-9 montre l'orientation des fibres au centre des éprouvettes injectées sur toute son épaisseur. Tout d'abord, nous pouvons voir une différence d'orientation des fibres entre la

partie peau de l'éprouvette et la partie cœur. En peau, les fibres sont orientées préférentiellement dans le sens de l'écoulement alors qu'en cœur elles s'orientent avec un effet fontaine (figure 7-9). Le PP/jute semble avoir des fibres globalement plus orientées dans le sens de l'écoulement avec une proportion de couche de peau plus importante. En effet, pour le composite injecté PP/lin la peau représente 40.5% contre 53% pour le PP/jute.

Après traitement et analyse des images, la distribution des orientations des fibres dans les différentes couches a pu être tracée (figure 7-10). Dans la couche supérieure de l'éprouvette, c'est-à-dire en peau, les fibres sont plus orientées dans le sens de l'écoulement (respectivement 29% et 53% des fibres orientés entre 0 et 10° pour le lin et le jute) tandis qu'au cœur elles sont plus aléatoirement dispersées. L'analyse d'image confirme donc la présence d'un effet cœur-peau. Ce constat a également été établi par Graupner and al. [230] sur les éprouvettes injectées de PLA renforcées par des fibres de Lyocell avec 35% des fibres orientées dans le sens de l'écoulement en peau contre 30% en cœur. Ces valeurs de la littérature sont bien corrélées avec nos données concernant le lin, les fibres Lyocell ayant des longueurs et diamètres proches de ceux de nos fibres de lin.

Ces différences d'orientation influencent les propriétés mécaniques des composites injectés. Hine and al. [296] ont constaté une corrélation linéaire entre le module d'Young ainsi que la contrainte avec le coefficient $\cos^4\theta_x$, θ étant l'angle d'orientation de la fibre. Plus le coefficient est élevé (donc les fibres dans le sens de l'écoulement) meilleures sont les propriétés mécaniques. Bourmaud and al. [4] ont testé mécaniquement des éprouvettes de composites PP/lin qui ont été polies afin de ne solliciter que la partie peau ou bien la partie cœur. Dans ce cas, la partie peau montre des propriétés mécaniques supérieures par rapport au cœur où les fibres sont orientées plus aléatoirement. En effet, pendant le test de traction les éprouvettes sont sollicitées longitudinalement ce qui correspond au sens d'écoulement et donc à l'orientation marquée des fibres dans cette direction au niveau de la peau. Ces fibres participeront donc activement au renforcement de la matrice. A l'inverse, les fibres ou les faisceaux orientés dans le sens transverse peuvent initier des fissures et fragiliser l'interface fibre-matrice ou fibre-fibre, et donc diminuer de manière significative la contrainte à la rupture. Des fissures au sein des faisceaux peuvent également intervenir.

L'orientation préférentielle dans le sens de l'écoulement des fibres de jute est l'élément principal permettant d'expliquer les bonnes propriétés mécaniques des composites PP-jute. De plus les composites PP jute ont une plus grande proportion de couche de peau par rapport aux composite PP lin (fig 8). Ceci amplifie le renforcement des PP jute grâce à cette orientation préférentielle dans le sens de l'écoulement (figure 7-10).

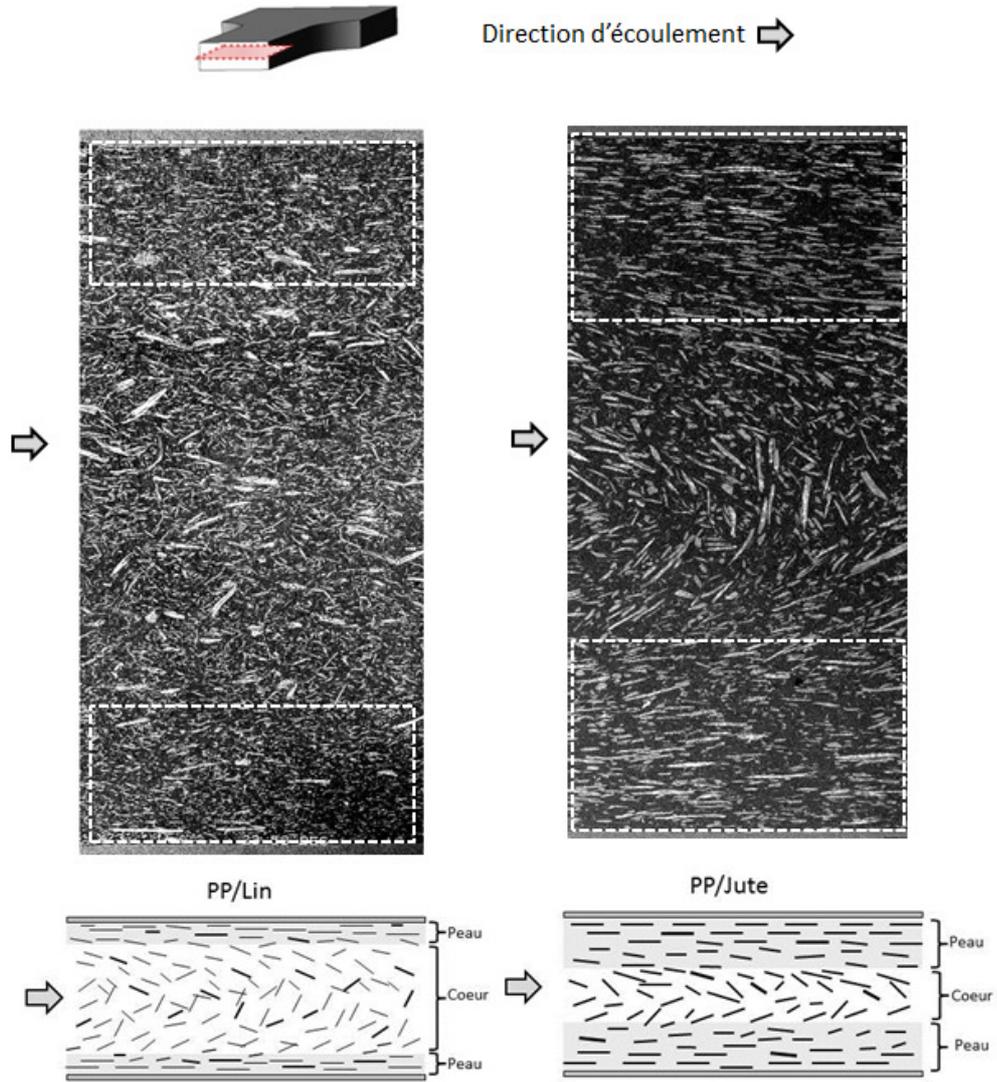


Figure 7-9 Proportion cœur/peau du PP lin (A) et du PP jute (B).

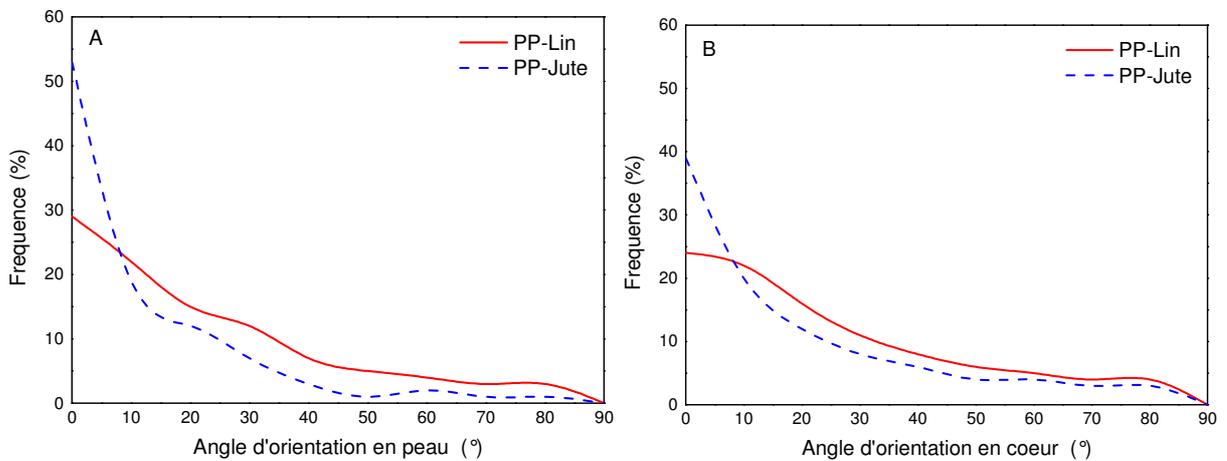


Figure 7-10 Orientation des fibres dans les couches peau (A) et cœur (B) des composites injectés PP lin et PP Jute.

Ces différences d'orientation sont dues à des variations d'écoulements [138]. Lors du remplissage du moule une couche de polymère solidifié se forme contre les parois du moule (figure 7-11). Dans cette couche de peau les fibres sont orientées dans le sens de l'écoulement sous l'effet du cisaillement. Au centre de l'empreinte, près du seuil d'injection, le polymère fondu subit un écoulement élongationnel divergeant et un faible cisaillement ce qui favorise la rotation des fibres et donc une orientation transverse possible des fibres par rapport à la direction d'écoulement. Dans la région d'avancée du front, un écoulement fontaine s'établit [139]. Cet écoulement fontaine est un écoulement de type élongationnel, où des éléments sont étirés à partir du cœur de la pièce vers le front d'avancée de la matière. En arrivant au front de matière fondu, les fibres sont entraînées vers les parois du moule où les fibres s'orientent alors dans le sens de l'écoulement sous l'effet du cisaillement et le mélange se fige en contact de la couche de polymère solidifié. L'orientation est figée par l'avancée du front de solidification vers le centre de la pièce.

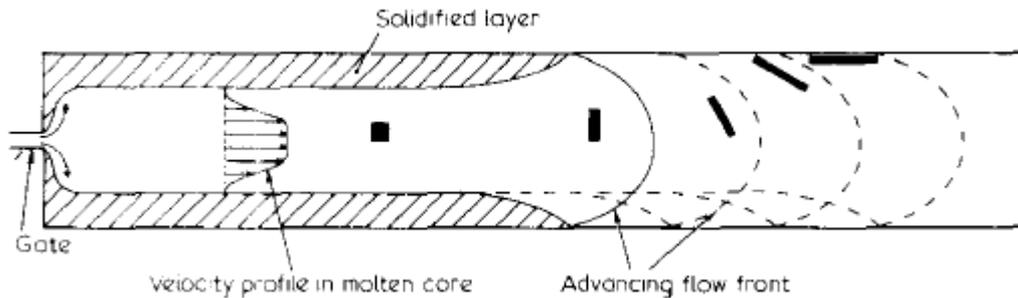


Figure 7-11 Avancée du front de matière lors du remplissage du moule [138]

Dans notre étude l'épaisseur de l'éprouvette est importante (4mm), ce qui amplifie l'effet cœur-peau car l'écoulement cisailant n'est pas assez important pour réorienter les fibres dans le sens du flux ce qui induit une proportion de cœur importante.

Les fibres de jute sont nettement plus orientées dans le sens de l'écoulement. Cette différence d'orientation avec les fibres de lin peut s'expliquer par la différence de morphologie existant entre les deux renforts. Comme nous l'avons vu précédemment, les fibres de jute se présentent sous forme de faisceaux de forme et de taille régulière qui se divisent très peu lors du process. Elles ont donc un diamètre plus important que les fibres de lin, ce qui peut permettre au jute de s'orienter plus facilement dans le sens de l'écoulement, les objets ayant une rigidité en flexion supérieure. Graupner et al. [230] ont également constaté que plus le diamètre des fibres est important et plus elles sont orientées dans le sens de l'écoulement pour des composites PLA/Lyocell mis en œuvre par thermocompression. La figure 7-12 confirme cette hypothèse. En effet on constate que plus le diamètre des fibres est important et meilleure est leur orientation dans le sens de l'écoulement.

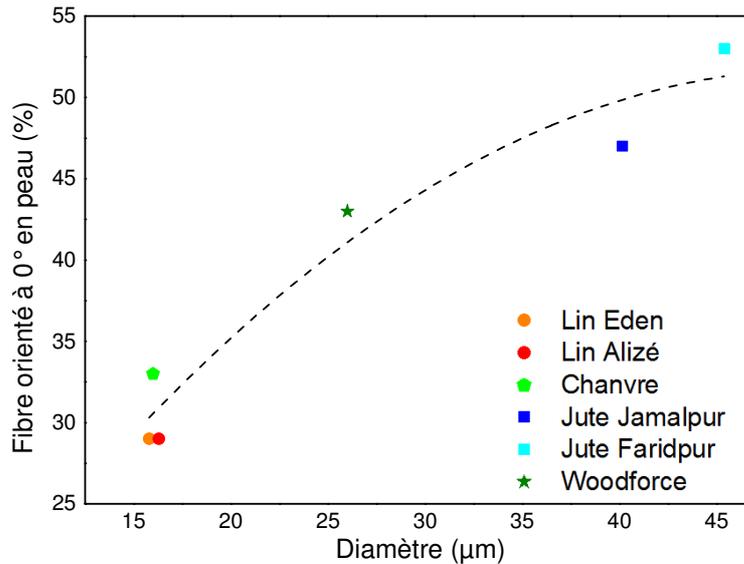


Figure 7-12 Proportion de fibres orientées dans le sens de l'écoulement en peau en fonction du diamètre des fibres (lin Eden, lin Alizé, chanvre, jute Jamalpur, jute Faridpur, Woodforce®).

Par ailleurs, la longueur des fibres a également une influence puisque plus elle est importante et plus les fibres sont orientées dans le sens de l'écoulement [297], cependant la rigidité des objets reste prépondérante. Les fibres de jute contiennent plus de lignine que les fibres de lin ; cette lignine contribue à rendre les faisceaux plus cohésifs et plus rigides en flexion. Ils seront plus sensibles à une orientation dans le sens de l'écoulement sous l'effet du cisaillement que des fibres isolées et plus souples. De plus, la transition entre les zones avec de hauts degrés d'orientation est moins nette pour les fibres de lin que pour les fibres de jute (Figure 7-9). En raison de différences de rigidité et de morphologie, les fibres de lin ont la capacité de s'enchevêtrer lorsqu'elles sont soumises à un écoulement [128] ce qui les rend plus instables dans le flux et donc moins facilement orientables.

3.4. Comportement rhéologique

Pour mieux comprendre les raisons de cette orientation préférentielle des fibres de jute en peau, des mesures de viscosité ont été menées avec un rhéomètre capillaire. En effet, la littérature montre que la viscosité du matériaux joue un rôle dans l'épaisseur de la couche de peau, une forte viscosité est favorable à la formation d'une couche de peau plus importante [138] en raison d'une solidification facilitée par les vitesses d'écoulement plus faibles. Les viscosités du PP vierge et des différents composites ont été mesurées pour connaître le comportement des mélanges pendant le process (Figure 7-13).

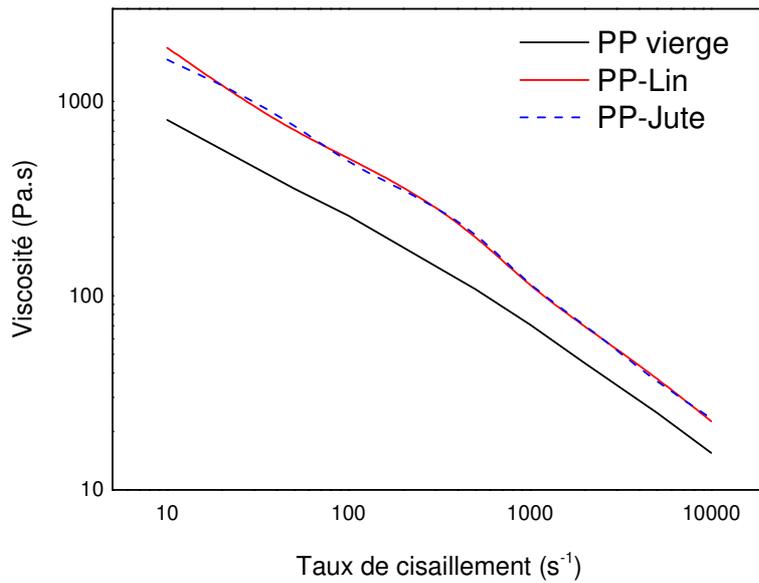


Figure 7-13 Viscosité apparente du PP vierge, PP-Lin et PP-Jute

Nous pouvons voir que l'addition des fibres augmente significativement la viscosité du PP vierge. Les fibres restent solides et sont dispersées dans le polymère fondu, entravant le flux de polymère et entraînant une augmentation de la viscosité. Cette augmentation intervient dès les faibles taux de cisaillement. Ceci est en accord avec les travaux de Gamon [237] et al et de Kalaprasad et al [238]. Dans un second temps les fibres de lin augmentent très légèrement la viscosité du PP par rapport aux fibres de jute dans le domaine de cisaillement correspondant à l'extrusion ($10-1000 s^{-1}$). Lors du compoundage cette plus grande viscosité induit un plus fort cisaillement des fibres, et donc une meilleure division des faisceaux. En injection ($1000-10000 s^{-1}$) les viscosités entre les composites fibres de lin et fibres de jute sont voisines.

Cette orientation préférentielle du jute ne peut être expliquée par la viscosité du mélange puisque les mélanges PP Jute et PP lin présentent des comportements rhéologiques très voisins. Le fait qu'il y ait une plus grande partie peau pour le jute est donc principalement dû au diamètre plus important des fibres et à leur facilité à s'orienter dans le sens du flux.

3.5. Bilan

Des composites à matrice polypropylène (PP) renforcés par 30% en masse de fibres courtes ont été extrudés puis injectés sous forme d'éprouvettes normalisées. Nous avons pu constater qu'il existait de grandes différences de comportement mécanique selon les fibres utilisées. Nous avons ensuite cherché à comprendre quel était le paramètre prépondérant dans le renforcement des composites entre les propriétés des renforts et la microstructure. Le comportement en traction des matériaux composites renforcés par du lin et du jute a été analysé ainsi que la morphologie des fibres après process. Il apparaît que malgré un rapport d'aspect deux fois plus important et de meilleures propriétés mécaniques pour les fibres de lin, les composites PP jute présentent de meilleures propriétés mécaniques que ceux renforcés par du lin. Une analyse de la microstructure a permis d'établir l'importance de l'orientation des fibres dans les éprouvettes injectées et de l'influence du phénomène cœur/peau. Dans le cas des fibres courtes et d'une transformation par injection, la microstructure est donc plus influente sur les propriétés du composite final que les propriétés des constituants eux-mêmes. Notons toutefois que ces conclusions pourraient varier avec des pièces présentant des épaisseurs, donc des épaisseurs relatives de peaux et de cœur différentes.

Ces résultats posent la question du choix des fibres en fonction du mode de transformation utilisé et de l'application visée. Dans le cas des composites injectés renforcés par des fibres courtes, les performances des fibres ne peuvent expliquer à elles seules les performances des matériaux. La morphologie des fibres est également primordiale puisqu'elle conditionne la capacité des fibres à s'orienter dans le sens de l'écoulement. Ceci nous donne des pistes d'amélioration pour mieux bénéficier des propriétés des fibres de lin dans le cas des composites injectés. L'amélioration de l'adhérence fibre/matrice ou la modification de la viscosité de la matrice pour permettre une meilleure orientation peuvent être envisagée. Cependant les éprouvettes haltères ne sont pas forcément représentatives d'une pièce industrielle, un travail à plus grande échelle devrait être mené pour comparer les résultats dans des conditions industrielles réelles et sur des pièces ayant des caractéristiques géométriques similaires à celles des produits visés.

4. Influence du taux de renfort

La rigidité et la résistance des composites sont également sensibles aux taux de renforts présents dans la matrice. Dans cette étude nous avons mis en œuvre des éprouvettes renforcées avec des fractions volumiques de 7.85, 13.6, 20, 24.7, 32.9 et 37.6% de fibres Woodforce®. Les résultats ont été comparés aux travaux de Coroller [150] qui avait étudié l'influence de la fraction volumique de lin pour le renforcement d'une matrice PPC 10642. Des essais de traction ont été menés sur des éprouvettes injectées à une vitesse de 1mm/min pour la prise de module et de contrainte.

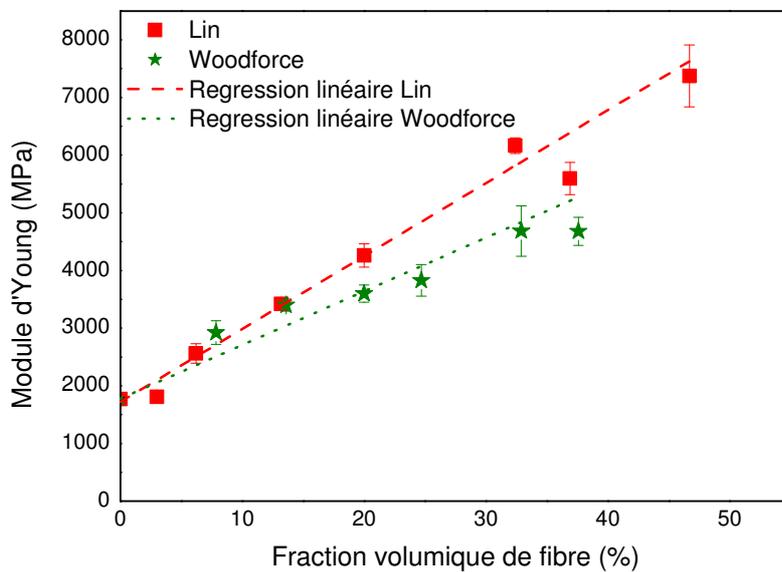


Figure 7-14 Evolution du module d'Young d'un composite PP/lin en fonction de la fraction volumique de fibre ($R^2 = 0,97$) et PP/Woodforce® ($R^2 = 0,95$)

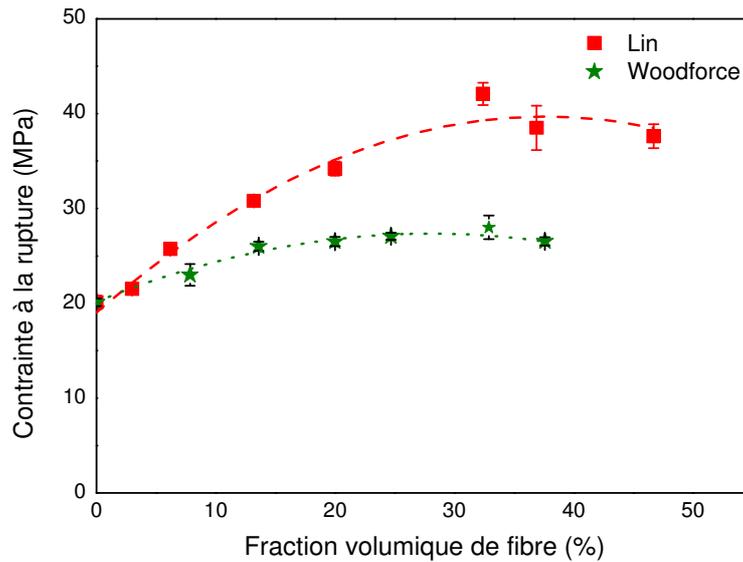


Figure 7-15 Evolution de la contrainte à la rupture d'un composite PP/lin et PP/Woodforce® en fonction de la fraction volumique de fibre

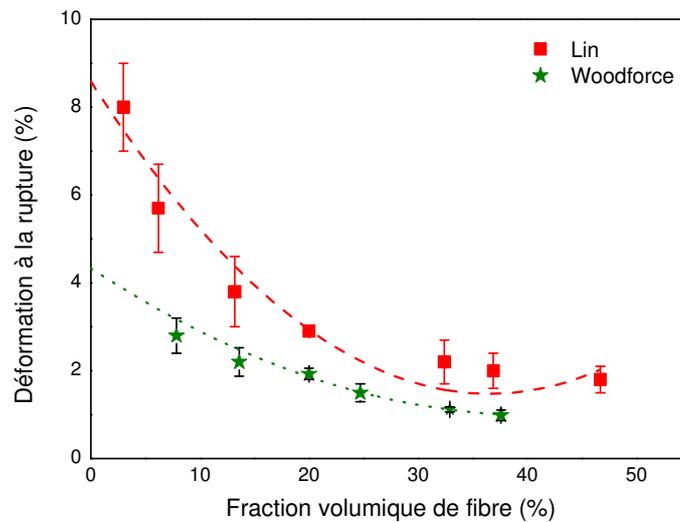


Figure 7-16 Evolution de la déformation à la rupture d'un composite PP/lin et PP/Woodforce® en fonction de la fraction volumique de fibre.

Les composites injectés ont été sollicités en traction, la Figure 7-14 présente l'évolution du module en fonction de la fraction volumique. Le module d'Young du composite augmente de manière quasi-linéaire avec l'augmentation du taux volumique de fibres de lin ou de bois. Ceci est également observé par John et al. [197], Baiardo et al. [198] et Joseph et al. [233]. Les fibres de bois ont une moindre capacité de renforcement par rapport aux fibres de lin (figure 7-3). Contrairement aux fibres de jute, les fibres de bois issues des granulés Woodforce® présentent

une individualisation satisfaisante qui se rapproche de celle des fibres de lin et la hiérarchie entre les performances des fibres et celles des composites injectés est respectée (cf chapitre III).

La contrainte à rupture (figure 7-15) en traction augmente avec la fraction volumique jusqu'à atteindre un maximum de renforcement de 42 MPa, pour une fraction volumique d'environ 30 % pour le lin et de 28 MPa pour le bois à 30% en volume également. Arbelaiz et al. [298] montrent également une amélioration de la résistance avec l'augmentation du taux de fibre, jusqu'à 30-40% en masse. Pour les fractions massiques importantes, on observe une diminution de la résistance (Figure 7-15) qui indique l'apparition d'interactions fibre-fibre. Ce comportement est également observé par d'autres auteurs pour les composites à matrice polypropylène renforcés par des fibres lignocellulosiques [192, 199, 200]. Plusieurs d'entre eux ont constaté les mêmes tendances avec des fibres de lin [129] avec une augmentation linéaire de la rigidité et la présence d'un plateau pour la résistance vers 30% en volume de fibres. Thomason [147] a étudié l'effet de la concentration en fibres de verre sur la résistance de composites à matrice polypropylène et transformés par injection. Il observe le même comportement, avec un maximum de la contrainte autour de 20 % en volume pour une contrainte de 100 MPa.

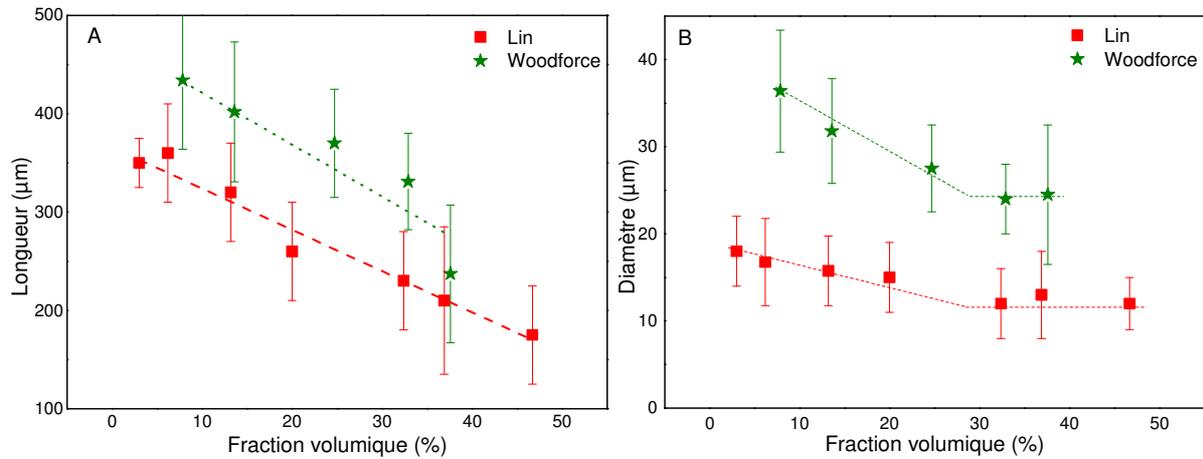


Figure 7-17 Evolution de la longueur (A) des fibres et de leurs diamètres (B) en fonction du taux de fibres volumiques

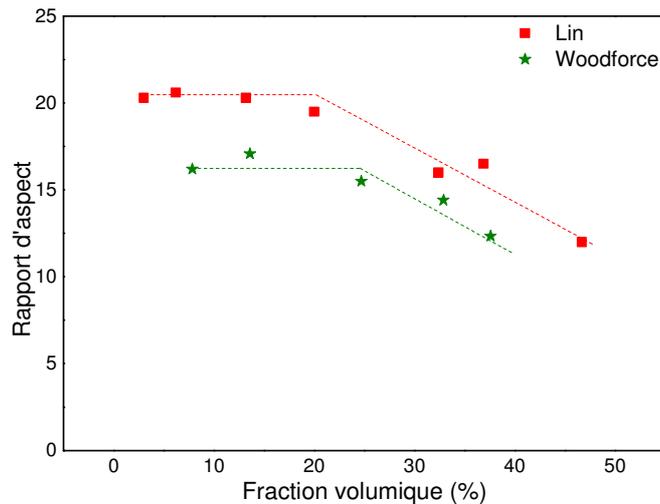


Figure 7-18 Evolution du rapport d'aspect des fibres en fonction du taux de fibres volumiques

L'augmentation de la fraction volumique de renforts entraîne plusieurs phénomènes : la diminution de la longueur des fibres, une moins bonne dispersion des fibres qui provoque une baisse de la contrainte par manque d'homogénéité. La diminution de la longueur des renforts a été observée par Coroller [201]. L'augmentation de la fraction volumique de fibres entraîne une augmentation des contraintes de cisaillement pendant l'écoulement. Il y a une multiplication des frictions fibre/fibre qui favorise leur rupture [128]. Le diamètre des fibres baisse également sous l'effet du cisaillement jusqu'à la division complète des faisceaux pour environ une fraction volumique de 30% dans le composite. Ceci est observé par plusieurs auteurs [129, 157, 192]. Ensuite le diamètre des fibres n'évolue plus et le rapport d'aspect des fibres chute car les longueurs de fibres continuent de diminuer. Cette chute du rapport L/d des fibres à partir d'un taux de renforcement de 30% en volume est corrélée avec la diminution observée de la contrainte après ce seuil. Le rapport d'aspect des fibres de lin après injection à 30% en volume est de 18 et celui pour le bois au même taux est de 11, ceci met en évidence la moins bonne capacité de renforcement pour les fibres de Woodforce® pour ce taux de fibres.

Ainsi l'augmentation du taux volumique de fibres permet de renforcer significativement la matrice polypropylène. Si le module augmente proportionnellement avec le taux de fibre, que ce soit avec le lin ou le bois, dans le cas de la contrainte un seuil existe à 30% en volume de fibre. Au-delà de ce seuil, la contrainte a tendance à baisser du fait de la diminution du rapport d'aspect des fibres causé par le cisaillement entre les fibres. Le taux optimal de fibre végétale dans un composite semble donc être de 30% ; ces travaux confirment sur le bois la tendance déjà observée avec des fibres de lin.

5. Bilan du chapitre

Dans ce chapitre les composants et la microstructure d'un composite renforcé par des fibres courtes et transformé par injection ont été étudiés.

Il existe de grandes différences de potentiel de renforcement selon le type de fibre utilisé. Ainsi la nature des fibres influence de manière significative la microstructure des composites injectés et donc les propriétés mécaniques. L'étude ciblée des composite PP/lin et PP/jute a permis d'établir l'importance de l'orientation des fibres sur les propriétés mécaniques du composite final par rapport aux propriétés des constituants eux-mêmes. Dans le cas des composites injectés renforcés par des fibres courtes, les performances des fibres ne sont pas le seul paramètre influent. La morphologie des fibres est également primordiale puisqu'elle conditionne la capacité des fibres à s'orienter ou non dans le sens de l'écoulement, par conséquent la microstructure des pièces qui constitue un paramètre prépondérant pour les propriétés mécaniques des composites injectés.

Un taux optimum de fibres quant à lui permet de s'assurer d'un renforcement maximum du composite sans diminuer la résistance.

CONCLUSION GENERALE

Cette seconde thèse sur l'incorporation de fibres végétales dans les profilés extrudés de l'entreprise Cooper Standard nous a permis d'acquérir des connaissances nouvelles sur le sujet. Elle a permis d'explorer de nouvelles voies, d'asseoir des hypothèses mais aussi de lever certains verrous technologiques et d'aller plus loin dans la compréhension de points clefs comme par exemple la phase de compoundage, point préliminaire et essentiel à une transformation de qualité. Elle a également permis de confirmer la qualité et les performances de la fibre de lin pour la fabrication de profilés extrudés mais aussi de constater la difficulté de développer son utilisation sur les marchés automobiles, importants en volumes mais exigeants en terme de compétitivité des prix. La fibre de bois est une alternative d'avenir.

Conclusions

L'état de l'art du **premier chapitre** illustre les intérêts de l'utilisation des fibres végétales comme renforts dans les composites. Leurs propriétés mécaniques élevées et leurs faibles densités les rendent intéressantes pour l'allègement de pièces, comparées aux renforts synthétiques et minéraux. De plus, les fibres végétales tendent à améliorer le cycle de vie des pièces composites. Un grand nombre de paramètres sont à prendre en compte et à maîtriser (structure et propriétés des fibres, dispersion, influence de l'eau et de la chaleur). Pour des applications en plasturgie, le choix du procédé est lui aussi important pour obtenir des composites performants, que ce soit au niveau du compoundage ou de la transformation par injection ou extrusion.

La compréhension du comportement mécanique d'un composite renforcé par des fibres végétales est une étape prépondérante pour leur développement à l'échelle industrielle. Il s'avère donc nécessaire de connaître celui de chacun des constituants. **Dans le troisième chapitre**, différentes fibres végétales, sous forme de fibres élémentaires ou de faisceaux, ont été caractérisées en traction et en nanoindentation. Ces différents essais ont démontré l'intérêt de la technique pour estimer de manière expérimentale la rigidité des parois végétales. Cette donnée est parfois difficilement accessible par traction pour des raisons morphologiques. Ces mesures, associées aux essais de traction sur fibres, ont permis d'établir une corrélation utilisée pour estimer la valeur de module de traction des fibres de bois. La caractérisation des propriétés thermiques des fibres a permis de montrer leur forte dégradation après 200°C ce qui constitue une limite de température à ne pas dépasser lors du process, pour la gamme de temps considérée et correspondant à ces phases de mises en œuvre. Il est également important de contrôler de temps d'exposition des fibres à haute température.

Le **quatrième chapitre** présente l'influence de la nature du renfort (lin, bois, cellulose), mais également du mode de compoundage (extrudeuse bivis et co malaxeur) ou du procédé de transformation (injection et extrusion) sur les performances et la microstructure des biocomposites élaborés. L'étude des fibres a permis de considérer les fibres de lin et de bois comme des renforts capables de renforcer la matrice et également d'améliorer la stabilité dimensionnelle. En revanche, les fibres de cellulose, de par leur morphologie, renforcent moins efficacement la matrice. Cependant, elles permettent d'obtenir une bonne résistance aux chocs. Les composites extrudés présentent des propriétés mécaniques moindres en raison de la présence de porosités. La comparaison des moyens de compoundage a permis d'établir que le co-malaxeur Buss entraîne une meilleure division des faisceaux favorisant un facteur de forme plus élevé. Ceci favorise la stabilité dimensionnelle des bandes plates extrudées. Cependant, cette division des faisceaux entraîne également une diminution du diamètre des objets et impacte la capacité des fibres à s'orienter dans le sens de l'écoulement. Ceci entraîne une diminution du module d'Young des pièces. D'un point vue industriel, le plus judicieux est d'utiliser les fibres de bois comme renforts, et l'extrudeuse bivis comme moyen de compoundage. En effet les fibres de bois renforcent et stabilisent efficacement la matrice, et par ailleurs sont facilement dosables lors du compoundage. De plus, les volumes d'approvisionnement sont importants avec des coûts maîtrisés. Ces paramètres technico économiques sont prépondérants pour une réussite de l'industrialisation. De même le compoundage par extrudeuse bivis est plus productif et les écarts de propriétés constatés sur les composites ne justifient pas l'utilisation d'un co-malaxeur.

Le **cinquième chapitre** se focalise sur les problématiques industrielles rencontrées lors de l'extrusion de composites PP/bois compoundés par extrudeuse bivis. Leurs propriétés mécaniques et stabilités dimensionnelles ont été comparées au polypropylène chargé par 30% de talc utilisé aujourd'hui en série et servant de référence. Comme évoqué dans le chapitre IV, la mise en œuvre par extrusion des composites renforcés par des fibres végétales induit la formation de porosités, malgré l'étuvage préalable des compounds, ce qui abaisse leurs propriétés mécaniques et leur stabilité dimensionnelle. L'utilisation d'une extrudeuse équipée d'une unité de dégazage permet de diminuer ce taux de porosités. Cependant la présence de porosités permet également d'abaisser la densité des pièces ce qui est intéressant pour l'allègement des pièces. L'introduction de fibres végétales abaisse fortement l'allongement à la rupture de la matrice polypropylène et rend les composites fragiles, posant des problèmes lors de la découpe des profilés sur la ligne d'extrusion. L'introduction d'un élastomère, à hauteur de 5% en masse, a permis d'augmenter la résistance aux chocs, la capacité d'allongement et leur découpe des composites PP/bois. L'introduction d'un taux optimal de 30% en masse de fibres de bois s'est avérée pertinent pour abaisser fortement le retrait longitudinal et le coefficient de dilatation thermique. De plus, ceci a également permis de

diminuer la densité et d'augmenter les propriétés mécaniques spécifiques par rapport au PP/talc de référence.

Lors du **sixième chapitre**, nous avons étudié un composite modèle pour mieux comprendre le renforcement de la matrice polypropylène par des fibres végétales. Les composites à matrice PP et renforcés par 60% en volume environ de fibres unidirectionnelle ont été choisis. La relation entre les propriétés en traction des fibres (lin et jute) et les performances mécaniques des composites associés a été analysée. L'analyse de la microstructure a permis d'observer une moins bonne division et distribution des fibres de jute par rapport aux fibres de lin. Puis le comportement en traction des composites a été observés. Les composites UD renforcés par des fibres végétales ont des comportements non linéaires en traction longitudinale. Ceci s'explique par la non linéarité du comportement des fibres végétales et au cumul d'endommagements lors de l'augmentation de la déformation. Les composites UD PP lin présentent des propriétés mécaniques plus importantes que les celles des composites PP jute. L'application de la loi des mélanges pour l'estimation du module d'Young a permis de corrélérer les propriétés des fibres à celles des composites. Les composites PP lin unidirectionnels profitent donc pleinement du potentiel de renforcement des fibres de lin. Dans le cas des composites PP jute, les estimations par la loi des mélanges sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ceci est dû aux tests de traction menés sur faisceaux et non sur fibre unitaire dans le cas du jute.

Les travaux du septième et **dernier chapitre** portent sur des composites renforcés par des fibres (lin et jute) courtes et transformés par injection. Nous y avons montré que la nature des fibres influence de manière significative la microstructure des composites injectés et donc leurs propriétés mécaniques. L'étude ciblée des composite PP/lin et PP/jute a permis d'établir l'importance de l'orientation des fibres sur les propriétés mécaniques du composite. Dans le cas des composites injectés renforcés par des fibres courtes, les performances des fibres ne sont pas le seul paramètre influent. La morphologie des fibres est primordiale puisqu'elle conditionne la capacité des fibres à s'orienter ou non dans le sens de l'écoulement. Par conséquent elle influence la microstructure des pièces qui constitue un paramètre prépondérant pour les propriétés mécaniques des composites injectés. Ainsi, les composites injectés PP-jute possèdent des performances mécaniques supérieures à ceux renforcés par du lin malgré des propriétés de fibres plus faibles. En raison de leur morphologie, les fibres de jute sont plus orientées dans le sens de l'écoulement qui est aussi celui de la sollicitation en traction.

Les trois années passées sur ce projet ont donc permis d'apporter un certain nombre de réponses mais aussi de solutions techniques. En effet, les études expérimentales menées en laboratoire ont permis d'analyser de nombreuses fibres végétales pouvant servir de renfort, (lin, bois et jute) et de montrer leur intérêt pour l'amélioration de la stabilité dimensionnelle des profilés extrudés. Il a aussi été mis en avant l'importance de la microstructure sur les propriétés mécaniques des composites fibres courtes. Cependant la fragilité à la découpe est une limite qui peut en partie être résolu avec l'introduction d'un élastomère.

Perspectives

Les travaux ont montré que l'optimisation des formulations était complexe du fait de l'évolution du renfort pendant la thèse. Les granulés de bois ont désormais atteint une maturité suffisante après l'optimisation de sa formulation, de son dosage et de sa compatibilité à une matrice thermoplastique. Ces granulés de bois sont disponibles en grande quantité à un coût maîtrisé, en faisant des fibres très compétitives pour l'industrie automobile.

L'introduction de talc, ou d'une autre charge, pourrait également améliorer le comportement à la découpe et l'extrudabilité du mélange. Il faudrait alors déterminer les couples fibres végétales/charges les plus performants, choisir un agent de couplage adéquat, et analyser le comportement lors de l'écoulement. Le taux de charges à incorporer relèvera d'un compromis entre les propriétés mécaniques, l'extrudabilité, la découpe et la stabilité dimensionnelle. Des essais, non présentés dans ce manuscrit sont en cours chez les partenaires industriels compoisseurs pour explorer cette voie.

Des analyses de cycle de vie du matériau seraient à réaliser sur les compounds finaux, retenus pour les applications industrielles. Cette phase comporte une phase de collecte des données qui aurait lieu chez les partenaires industriels. Ces analyses permettraient de valoriser l'utilisation des fibres végétales pour réduire les impacts environnementaux. L'utilisation de polypropylène recyclé serait un plus pour diminuer encore davantage les impacts [285, 299].

Le procédé d'extrusion est difficile à optimiser car il y a peu de réglages possibles. Néanmoins les travaux ont montré qu'équiper les extrudeuses mono-vis de Cooper Standard de puits de dégazage permettrait de limiter les taux de porosités. De plus des nouveaux outillages pour la découpe des profilés en ligne, plus adaptés aux biocomposites, peuvent être envisagés.

Ces travaux de thèse ont donné lieu à beaucoup d'essais : une partie seulement est présentée dans ce mémoire.

Bibliographie

- [1] Gourier C. Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique Polyamide-11 et renforcés par des fibres de lin. Lorient: Université de Bretagne Sud; 2016.
- [2] Daniel IM, Ishai O. Engineering mechanics of composite materials. 2nd ed ed. New York: Oxford University Press; 2006.
- [3] Oksman K, Sain M. Wood-polymer composites. Cambridge: Woodhead; 2006.
- [4] Bourmaud A, Ausias G, Lebrun G, Tachon ML, Baley C. Observation of the structure of a composite polypropylene/flax and damage mechanisms under stress. *Industrial Crops and Products*. 2013;43:225-36.
- [5] Jawaid M, Abdul Khalil HPS. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2011;86(1):1-18.
- [6] Mohini S, Faruk O. *Biofiber Reinforcement in Composite Materials*: Woodhead Publishing; 2015.
- [7] Meirhaeghe C. Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France. *FRD*; 2011.
- [8] Baley C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2002;33(7):939-48.
- [9] Hill CAS. *Wood modification: chemical, thermal and other processes*. Chichester, England ; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2006.
- [10] Liese W. Anatomy and properties of bamboo. *Proceedings of the International Bamboo workshop 1985*.
- [11] 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*. 2015;66:27-37.
- [12] Evert RF, Esau K. *Esau's Plant anatomy*. 3rd ed ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience; 2006.
- [13] Gorshkova TA, Sal'nikov VV, Chemikosova SB, Ageeva MV, Pavlencheva NV, van Dam JEG. The snap point: a transition point in *Linum usitatissimum* bast fiber development. *Industrial Crops and Products*. 2003;18(3):213-21.
- [14] Dam JEG, Gorshkova TA. *Encyclopedia of applied plant sciences*: Elsevier; 2003.
- [15] Li Y, Ma H, Shen Y, Li Q, Zheng Z. Effects of resin inside fiber lumen on the mechanical properties of sisal fiber reinforced composites. *Composites Science and Technology*. 2015;108:32-40.
- [16] Wang G, Shi SQ, Wang J, Yu Y, Cao S, Cheng H. Tensile properties of four types of individual cellulosic fibers. *Wood and Fiber Science*. 2011;43(4):353.
- [17] Tran LQN, Minh TN, Fuentes CA, Chi TT, Van Vuure AW, Verpoest I. Investigation of microstructure and tensile properties of porous natural coir fibre for use in composite materials. *Industrial Crops and Products*. 2015;65:437-45.
- [18] 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*. 2013;44:343-51.
- [19] Salmén L. Micromechanical understanding of the cell-wall structure. *Comptes Rendus Biologies*. 2004;327(9-10):873-80.
- [20] Brändström J. Micro-and ultrastructural aspects of Norway spruce tracheids: a review. *Iawa Journal*. 2001;22(4):333-53.
- [21] Morvan C, Andème-Onzighi C, Girault R, Himmelsbach DS, Driouich A, Akin DE. Building flax fibres: more than one brick in the walls. *Plant Physiology and Biochemistry*. 2003;41(11-12):935-44.

- [22] Davies GC, Bruce DM. Effect of environmental relative humidity and damage on the tensile properties of flax and nettle fibers. *Textile Research Journal*. 1998;68(9):623-9.
- [23] Cousins WJ. Young's modulus of hemicellulose as related to moisture content. *Wood science and technology*. 1978;12(3):161-7.
- [24] Morvan C, Jauneau A, Flaman A, Millet J, Demarty M. Degradation of flax polysaccharides with purified endo-polygalacturonase. *Carbohydrate Polymers*1990. p. 149-63.
- [25] Zykwinska A, Thibault J-F, Ralet M-C. Competitive binding of pectin and xyloglucan with primary cell wall cellulose. *Carbohydrate Polymers*. 2008;74(4):957-61.
- [26] Gassan J, Chate A, Bledzki AK. Calculation of elastic properties of natural fibers. *Journal of materials science*. 2001;36(15):3715-20.
- [27] Sedighi-Gilani M, Navi P. Experimental observations and micromechanical modeling of successive-damaging phenomenon in wood cells' tensile behavior. *Wood Science and Technology*. 2007;41(1):69-85.
- [28] Gorshkova TA, Gurjanov OP, Mikshina PV, Ibragimova NN, Mokshina NE, Salnikov VV, et al. Specific type of secondary cell wall formed by plant fibers. *Russian Journal of Plant Physiology*. 2010;57(3):328-41.
- [29] Hodgson KT, Berg JC. Dynamic wettability properties of single wood pulp fibers and their relationship to absorbency. *Wood and fiber science*1988. p. 3-17.
- [30] Baley C, Morvan C, Grohens Y. Influence of the Absorbed Water on the Tensile Strength of Flax Fibers. *Macromolecular Symposia*. 2005;222(1):195-202.
- [31] Liu L, Yu J, Cheng L, Qu W. Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009;40(5):669-74.
- [32] Shah AN, Lakkad SC. Mechanical properties of jute-reinforced plastics. *Fibre Science and Technology*. 1981;15(1):41-6.
- [33] Bledzki AK, Jaszkiwicz A. Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres – A comparative study to PP. *Composites Science and Technology*. 2010;70(12):1687-96.
- [34] 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*. 2002;23(5):872-94.
- [35] Khalil HPSA, Ismail H. Effect of acetylation and coupling agent treatments upon biological degradation of plant fibre reinforced polyester composites. *Polymer Testing*. 2000;20(1):65-75.
- [36] Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*. 2012;37(11):1552-96.
- [37] Biagiotti J, Puglia D, Kenny JM. A Review on Natural Fibre-Based Composites-Part I: Structure, Processing and Properties of Vegetable Fibres. *Journal of Natural Fibers*. 2004;1(2):37-68.
- [38] Marrot L, Lefeuvre A, Pontoire B, Bourmaud A, Baley C. Analysis of the hemp fiber mechanical properties and their scattering (Fedora 17). *Industrial Crops and Products*. 2013;51:317-27.
- [39] 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.
- [40] Bonatti PM, Ferrari C, Focher B, Grippo C, Torri G, Cosentino C. Histochemical and supramolecular studies in determining quality of hemp fibres for textile applications. *Euphytica*. 2004;140(1-2):55-64.
- [41] Bourmaud A, Baley C. Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling. *Polymer Degradation and Stability*. 2009;94(3):297-305.
- [42] Kumar RP, Amma MLG, Thomas S. Short sisal fiber reinforced styrene-butadiene rubber composites. *Journal of applied polymer science*1995. p. 597-612.
- [43] Pillai MS, Vasudev R. Application of coir in agricultural textiles. 2001. p. 2-3.

- [44] Rao KMM, Rao KM. Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo. *Composite Structures*. 2007;77(3):288-95.
- [45] Amada S, Ichikawa Y, Munekata T, Nagase Y, Shimizu H. Fiber texture and mechanical graded structure of bamboo. *Composites Part B: Engineering*1997. p. 13-20.
- [46] Amada S, Untao S. Fracture properties of bamboo. *Composites Part B: Engineering*2001. p. 451-9.
- [47] Jain S, Kumar R, Jindal UC. Mechanical behaviour of bamboo and bamboo composite. *Journal of Materials Science*. 1992;27(17):4598-604.
- [48] Vi DTV. *Matériaux composites à fibres naturelles/polymère biodégradables ou non*: Grenoble; 2011.
- [49] Pettersen RC. The chemical composition of wood. *The chemistry of solid wood*. Washington DC: Rowell, RM ed; 1984. p. 76-81.
- [50] Mikshina P, Chernova T, Chemikosova S, Ibragimova N, Mokshina N, Gorshkov T. Cellulosic Fibers: Role of Matrix Polysaccharides in Structure and Function. In: Van De Ven TGM, editor. *Cellulose - Fundamental Aspects*: InTech; 2013.
- [51] Gorshkova T, Morvan C. Secondary cell-wall assembly in flax phloem fibres: role of galactans. *Planta*. 2006;223(2):149-58.
- [52] Charlet K, Béakou A. Mechanical characterization and modeling of interfacial lamella within a flax bundle. *Procedia Engineering*. 2011;10:906-11.
- [53] Bos HL. *The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials*. Eindhoven: University Press; 2004.
- [54] 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*. 2014;52:762-9.
- [55] 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*. 2014;64:159-66.
- [56] Le Troëdec M, Peyratout CS, Smith A, Chotard T. Influence of various chemical treatments on the interactions between hemp fibres and a lime matrix. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(10):1861-8.
- [57] Liu L, Yu J, Cheng L, Yang X. Biodegradability of poly(butylene succinate) (PBS) composite reinforced with jute fibre. *Polymer Degradation and Stability*. 2009;94(1):90-4.
- [58] Idicula M, Malhotra SK, Joseph K, Thomas S. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*. 2005;65(7-8):1077-87.
- [59] 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*. 2009;49(1):69-79.
- [60] Fratzl P, Burgert I, Gupta HS. On the role of interface polymers for the mechanics of natural polymeric composites. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2004;6(24):5575.
- [61] Keckes J, Burgert I, Frühmann K, Müller M, Kölln K, Hamilton M, et al. Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood. *Nature Materials*. 2003;2(12):810-3.
- [62] 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*. 2014;56:319-27.
- [63] Roe PJ, Ansell MP. Jute-reinforced polyester composites. *Journal of Materials Science*. 1985;20(11):4015-20.
- [64] Charlet K, Baley C, Morvan C, Jernot JP, 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*. 2007;38(8):1912-21.
- [65] Charlet K, Jernot JP, 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*. 2009;69(9):1399-403.

- [66] 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*. 2011;65(4):797-800.
- [67] Franck RR. Bast and other plant fibres. Cambridge, UK: Woodhead; 2005.
- [68] Burgert I, Frühmann K, Keckes J, Fratzl P, Stanzl-Tschegg SE. Microtensile testing of wood fibers combined with video extensometry for efficient strain detection. *Holzforschung*. 2003;57(6):661-4.
- [69] Kretschmann DE, Green DW. Moisture content-specific gravity relationships for clear Southern pine. 1996. p. 536-42.
- [70] Kellogg. Physical properties of wood, in *Wood: Its Structure and Properties*. Wangaard, F F ed ed1981. p. 191-223.
- [71] Guillon D. Fibres de verre de renforcement. *Techniques de l'Ingénieur*. 1995:A2110.
- [72] Baley C, Bourmaud A. Average tensile properties of French elementary flax fibers. *Materials Letters*. 2014;122:159-61.
- [73] Lefevre A, Bourmaud A, Morvan C, Baley C. Tensile properties of elementary fibres of flax and glass: Analysis of reproducibility and scattering. *Materials Letters*. 2014;130:289-91.
- [74] 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*. 2008;39(9):1444-54.
- [75] Gindl W, Reifferscheid M, Adusumalli RB, Weber H, Röder T, Sixta H, et al. Anisotropy of the modulus of elasticity in regenerated cellulose fibres related to molecular orientation. *Polymer*. 2008;49(3):792-9.
- [76] Cichocki Jr FR, Thomason JL. Thermoelastic anisotropy of a natural fiber. *Composites Science and Technology*. 2002;62(5):669-78.
- [77] Bourmaud A, Baley C. Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers. *Composites Part B: Engineering*. 2012;43(7):2861-6.
- [78] Soccalingame L, Bourmaud A, Perrin D, Bénézet JC, 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*. 2015;113:72-85.
- [79] Jäger A, Bader T, Hofstetter K, Eberhardsteiner J. The relation between indentation modulus, microfibril angle, and elastic properties of wood cell walls. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011;42(6):677-85.
- [80] Gindl W, Gupta HS. Cell-wall hardness and Young's modulus of melamine-modified spruce wood by nano-indentation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2002;33(8):1141-5.
- [81] Hettich C. Nanometer Resolution and Coherent Optical Dipole Coupling of Two Individual Molecules. *Science*. 2002;298(5592):385-9.
- [82] Zou L, Jin H, Lu W-Y, Li X. Nanoscale structural and mechanical characterization of the cell wall of bamboo fibers. *Materials Science and Engineering: C*. 2009;29(4):1375-9.
- [83] Tze WTY, Wang S, Rials TG, Pharr GM, Kelley SS. Nanoindentation of wood cell walls: Continuous stiffness and hardness measurements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(3):945-53.
- [84] Bourmaud A, Åkesson D, Beaugrand J, Le Duigou A, Skrifvars M, Baley C. Recycling of L-Poly-(lactide)-Poly-(butylene-succinate)-flax biocomposite. *Polymer Degradation and Stability*. 2016;128:77-88.
- [85] Kroon-Batenburg LMJ, Kroon J, Northolt MG. Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibers. *Polymer Communications*1986. p. 290-2.
- [86] Hofstetter K, Hellmich C, Eberhardsteiner J. Development and experimental validation of a continuum micromechanics model for the elasticity of wood. *European Journal of Mechanics - A/Solids*. 2005;24(6):1030-53.
- [87] Anagnost SE, Mark RE, Hanna RB. Variation of microfibril angle within individual tracheids. *Wood and fiber science*. 2007;34(2):337-49.

- [88] 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*. 2009;100(20):4742-9.
- [89] Wang HH, Drummond JG, Reath SM, Hunt K, Watson PA. An improved fibril angle measured method for wood fibres. *Wood Science and Technology* 2001. p. 493-503.
- [90] Burgert I. Exploring the micromechanical design of plant cell walls. *American journal of botany*. 2006;93(10):1391-401.
- [91] Trivaudey F, Placet V. Influence de l'angle des microfibrilles sur le module d'élasticité longitudinal des fibres végétales - Approche expérimentale et numérique. *Journées scientifiques et Techniques*. Lorient 2010.
- [92] Thuault A. Approche multiechelle de la structure et du comportement mécanique de la fibre de lin: Université de Caen/Basse-Normandie; 2006.
- [93] Montero C, Clair B, Alméras T, Lee Avd, Gril J. Relationship between wood elastic strain under bending and cellulose crystal strain. *Composites Science and Technology*. 2012;72(2):175-81.
- [94] Ruelle J, Beauchêne J, Yamamoto H, Thibaut B. Variations in physical and mechanical properties between tension and opposite wood from three tropical rainforest species. *Wood Science and Technology*. 2011;45(2):339-57.
- [95] Clair B, Alméras T, Yamamoto H, Okuyama T, Sugiyama J. Mechanical Behavior of Cellulose Microfibrils in Tension Wood, in Relation with Maturation Stress Generation. *Biophysical Journal*. 2006;91(3):1128-35.
- [96] 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.
- [97] Thomason JL, Carruthers J, Kelly J, Johnson G. Fibre cross-section determination and variability in sisal and flax and its effects on fibre performance characterisation. *Composites Science and Technology*. 2011;71(7):1008-15.
- [98] 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.
- [99] Hearle JWS. ID. *MECHANICS OF FIBERS*. Fracture processes in polymeric solids: phenomena and theory. 1964:107.
- [100] Altaner CM, Jarvis MC. Modelling polymer interactions of the 'molecular Velcro' type in wood under mechanical stress. *Journal of Theoretical Biology*. 2008;253(3):434-45.
- [101] Rizvi GM, Park CB, Lin WS, Guo G, Pop-Iliev R. Expansion mechanisms of plastic/wood-flour composite foams with moisture, dissolved gaseous volatiles, and undissolved gas bubbles. *Polymer Engineering and science* 2003. p. 1347-60.
- [102] Gassan J, Bledzki AK. Thermal degradation of flax and jute fibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001;82(6):1417-22.
- [103] Hosseinaei O, Wang S, Rials TG, Xing C, Zhang Y. Effects of decreasing carbohydrate content on properties of wood strands. *Cellulose*. 2011;18(3):841-50.
- [104] Stamboulis, Baillie, Peijs. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2001. p. 1105-15.
- [105] George J, Klompen E, Peijs T. Thermal degradation of green and upgraded flax fibres. . *Advanced Composites Letters (UK)*. 2001;81.
- [106] Liang S, Nouri H, Lafranche E. Thermo-compression forming of flax fibre-reinforced polyamide 6 composites: influence of the fibre thermal degradation on mechanical properties. *Journal of Materials Science*. 2015;50(23):7660-72.
- [107] Ashby MF. *Materials and the environment: eco-informed material choice*. Amsterdam; Boston: Butterworth-Heinemann/Elsevier; 2009.
- [108] Holbery J, Houston D. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *Jom*. 2006;58(11):80-6.
- [109] Rojstaczer S, Cohn D, Marom G. Thermal expansion of Kevlar fibres and composites. *Journal of materials science letters*. 1985;4(10):1233-6.

- [110] Sideridis E. Thermal expansion coefficients of fiber composites defined by the concept of the interphase. *Composites Sciences and Technology*1994. p. 301-17.
- [111] Nishino T, Matsuda I, Hirao K. All-Cellulose Composite. *Macromolecules*. 2004;37(20):7683-7.
- [112] Pomel C. Contribution à l'étude de matériaux composites renforcés par des fibres de lin Université de Nantes; 2003.
- [113] Zamri MH, Akil HM, Safiee S, Ishak ZAM, Bakar AA. Predicting the Coefficient of Thermal Expansion of Pultruded Composites with a Natural-Fiber Reinforcement. *Mechanics of Composite Materials*. 2014;50(5):603-12.
- [114] McKinsty HA. Thermal expansion of clay minerals. *The american mineralogist*1965. p. 212-22.
- [115] Bledzki AK. Abaca fibre reinforced PP composites and comparison with jute and flax fibre PP composites. *eXPRESS Polymer Letters*. 2007;1(11):755-62.
- [116] Espert A, de las Heras LA, Karlsson S. Emission of possible odourous low molecular weight compounds in recycled biofibre/polypropylene composites monitored by head-space SPME-GC-MS. *Polymer Degradation and Stability*. 2005;90(3):555-62.
- [117] Nechwatal A, Mieck K-P, Reußmann T. Developments in the characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibres for composites. *Composites Science and Technology*. 2003;63(9):1273-9.
- [118] Vergnes B, Chapet M. Extrusion-Procédés d'extrusion bivis. *Techniques de l'ingénieur*2001.
- [119] Lucas P, Zanella G. Mise en oeuvre des composites TP, Compounds à fibres courtes et longues. *Techniques de l'ingénieur*2007.
- [120] Manas Z. *Mixing and Compounding of Polymers : Theory and practice*: Hanser; 2009.
- [121] Loux C. *Modélisation du fonctionnement d'un nouveau type de mélangeur : simulation des écoulements, validation sur des systèmes modèles et optimisation du procédé*: Université de Strasbourg; 2011.
- [122] Altskar A, Andersson R, Boldizar A, Koch K, Stading M, Rigdahl M, et al. Some effects of processing on the molecular structure and morphology of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*. 2008;71(4):591-7.
- [123] Magnani, Fischer. Internal Mixer compounding process for Natural Fiber reinforced thermoplastics -Investigation of material formulations and processes.
- [124] Beaugrand J, Berzin F. Lignocellulosic fiber reinforced composites: Influence of compounding conditions on defibrization and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013;128(2):1227-38.
- [125] Shon K, White JL. A comparative study of fiber breakage in compounding glass fiber-reinforced thermoplastics in a buss kneader, modular Co-rotating and counter-rotating twin screw extruders. *Polymer Engineering & Science*. 1999;39(9):1757-68.
- [126] Bigg DM. Effect of compounding on the properties of short fiber reinforced injection moldable thermoplastic composites. *Polymer composites*. 1985;6(1):20-8.
- [127] Bourmaud A, Baley C. Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation. *Polymer Degradation and Stability*. 2010;95(9):1488-94.
- [128] Duc AL, 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*. 2011;42(11):1727-37.
- [129] Ausias G, Bourmaud A, Coroller G, Baley C. Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98(6):1216-24.
- [130] Oksman K, Mathew AP, Långström R, Nyström B, Joseph K. The influence of fibre microstructure on fibre breakage and mechanical properties of natural fibre reinforced polypropylene. *Composites Science and Technology*. 2009;69(11-12):1847-53.
- [131] Moigne NL, Oever Mvd, Budtova T. A statistical analysis of fibre size and shape distribution after compounding in composites reinforced by natural fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011;42(10):1542-50.

- [132] Bos HL, Müssig J, van den Oever MJA. Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006;37(10):1591-604.
- [133] Mano B, Araújo JR, Spinacé MAS, De Paoli MA. Polyolefin composites with curaua fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. *Composites Science and Technology*. 2010;70(1):29-35.
- [134] 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*. 2014;59:30-6.
- [135] Wolf HJ. Screw plasticating of discontinuous fiber filled thermoplastic: Mechanisms and prevention of fiber attrition. *Polymer composites*. 1994;15(5):375-83.
- [136] Gupta VB, Mittal RK, Sharma PK, Mennig G, Wolters J. Some studies on glass fiber-reinforced polypropylene. Part I: Reduction in fiber length during processing. *Polymer composites*. 1989;10(1):8-15.
- [137] Barkoula NM, Garkhail SK, Peijs T. Effect of Compounding and Injection Molding on the Mechanical Properties of Flax Fiber Polypropylene Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2010;29(9):1366-85.
- [138] Folkes MJ, Russell DAM. Orientation effects during the flow of short-fibre reinforced thermoplastics. *Polymer* 1980. p. 1252-8.
- [139] Kenig S. Fiber orientation development in molding of polymer composites. *Polymer composites* 1986. p. 50-5.
- [140] Carin A. Etude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en polyamide 12: Ecole nationale supérieure des Mines de Paris; 2005.
- [141] Agassant, Arda, Combeaud, Merten, Münsted, Mackley, et al. Polymer Processing Extrusion Instabilities and Methods for their Elimination or Minimisation. *International Polymer Processing*. 2006;21:239-55.
- [142] Tadmor Z. Molecular orientation in injection molding. *Journal of Applied Polymer Science*. 1974;18(6):1753-72.
- [143] Parlevliet PP, Bersee HEN, Beukers A. Residual stresses in thermoplastic composites—A study of the literature—Part I: Formation of residual stresses. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006;37(11):1847-57.
- [144] Endo S, Min K, White JL, Kyu T. Polyethylene-polycarbonate blends: Interface modification, phase morphology and measurement of orientation development during cast film and tubular extrusion by infrared dichroism. *Polymer Engineering & Science*. 1986;26(1):45-53.
- [145] Yu Y, White JL. Comparison of structure development in quiescent crystallization, die extrusion and melt spinning of isotactic polypropylene and its compounds containing fillers and nucleating agents. *Polymer Engineering & Science*. 2001;41(7):1292-8.
- [146] Hine PJ, Davidson N, Duckett RA, Clarke AR, Ward IM. Hydrostatically extruded glass-fiber-reinforced polyoxymethylene. I: The development of fiber and matrix orientation. *Polymer composites*. 1996;17(5):720-9.
- [147] Thomason JL. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2002;33(12):1641-52.
- [148] Analyse de cycle de vie comparative d'une piece automobile en materiaux verts.pdf. Journée FRD2011.
- [149] Passebon P. L'A350 XWB, premier Airbus avec plus de 50 % de composites. 2013.
- [150] Coroller G. Contribution à l'étude de matériaux composites renforcés par des fibres végétales - Cas de composites extrudés à matrice polypropylène: Université Bretagne Sud; 2013.
- [151] Murali Mohan Rao K, Mohana Rao K, Ratna Prasad AV. Fabrication and testing of natural fibre composites: Vakka, sisal, bamboo and banana. *Materials & Design*. 2010;31(1):508-13.

- [152] Miyagawa H, Misra M, Drzal LT, Mohanty AK. Fracture toughness and impact strength of anhydride-cured biobased epoxy. *Polymer Engineering & Science*. 2005;45(4):487-95.
- [153] Shen L, Haufe J, Patel MK. Product overview and market projection of emerging biobased plastics PRO-BIP 2009. Report for European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE) and European Bioplastics. 2009;243.
- [154] Pompidou S, Prinçaud M, Adrianakaja H, Sonneman G, Perry N. Viabilisation du recyclage de composites à renfort carbone et matrice thermodurcissable. Premiers éléments d'étude. 2014. p. 1-6.
- [155] Krawczak P. Recyclage des composites. *Techniques de l'ingénieur* 2011.
- [156] Polymer handbook. 4th ed ed. New York: Wiley; 1999.
- [157] Bourmaud A, Baley C. Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*. 2007;92(6):1034-45.
- [158] Directive 2000/53/CE du 18/09/00 relative aux véhicules hors d'usage. 2000.
- [159] Klyosov. Wood-plastic Composites. Hoboken , New Jersey: John Wiley and sons; 2007.
- [160] Joshi PS, Marathe DS. Mechanical Properties of Highly Filled PVC/Wood-Flour Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2010;29(16):2522-33.
- [161] 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*. 2008;39(9):1471-8.
- [162] Bax B, Müssig J. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. *Composites Science and Technology*. 2008;68(7-8):1601-7.
- [163] Karian H. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded: CRC Press; 2003.
- [164] Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *composites science and technology*. 2003;63(9):1259-64.
- [165] Espert A, Vilaplana F, Karlsson S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35(11):1267-76.
- [166] Keener TJ, Stuart RK, Brown TK. Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35(3):357-62.
- [167] QuÉRÉ D. Lois du mouillage et de l'imprégnation: Ed. Techniques Ingénieur; 2003.
- [168] 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*. 2006;37(10):1626-37.
- [169] Park J-M, Kim P-G, Jang J-H, Wang Z, Hwang B-S, DeVries KL. Interfacial evaluation and durability of modified Jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission. *Composites Part B: Engineering*. 2008;39(6):1042-61.
- [170] Aranberri-Askargorta I, Lampke T, Bismarck A. Wetting behavior of flax fibers as reinforcement for polypropylene. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003;263(2):580-9.
- [171] Le Digabel F, Avérous L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 2006;66(4):537-45.
- [172] Moreira JC, Demarquette NR. 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*. 2001;82(8):1907-20.
- [173] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Interfacial bonding of Flax fibre/Poly(l-lactide) biocomposites. *Composites Science and Technology*. 2010;70(2):231-9.
- [174] Joffe R, Andersons J, Wallström L. Interfacial shear strength of flax fiber/thermoset polymers estimated by fiber fragmentation tests. *Journal of materials science*. 2005;40(9):2721-2.
- [175] Arbelaiz A, Cantero G, Fernández B, Mondragon I, Gañán P, Kenny JM. Flax fiber surface modifications: Effects on fiber physico mechanical and flax/polypropylene interface properties. *Polymer Composites*. 2005;26(3):324-32.

- [176] van de Velde K, Kiekens P. Influence of Fiber Surface Characteristics on the Flax/Polypropylene Interface. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2001;14(3):244-60.
- [177] Morlin, Czigany. Investigation of the surface adhesion of natural fiber reinforced polymer composites with acoustic emission technique. 8th International Symposium on Polymers for Advanced Technology (PAT 2005), Budapest, Hungary. 2005;131:3.
- [178] Westerlind BS, Berg JC. Surface energy of untreated and surface-modified cellulose fibers. *Journal of applied polymer science*. 1988;36(3):523-34.
- [179] Awal A, Cescutti G, Ghosh SB, Müssig J. Interfacial studies of natural fibre/polypropylene composites using single fibre fragmentation test (SFFT). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011;42(1):50-6.
- [180] 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*. 2012;39:31-9.
- [181] 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*. 2012;43(8):1226-33.
- [182] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013;48:121-8.
- [183] Thomason JL. Micromechanical parameters from macromechanical measurements on glass reinforced polypropylene. *Composites Science and Technology*. 2002;62(10-11):1455-68.
- [184] Nairn JA. Thermoelastic analysis of residual stresses in unidirectional, high-performance composites. *Polymer Composites*. 1985;6(2):123-30.
- [185] Di L, Pegoraro. Evaluation of residual stresses and adhesion in polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1996;27A:847-53.
- [186] Thomason JL. Dependence of interfacial strength on the anisotropic fiber properties of jute reinforced composites. *Polymer Composites*. 2010;31(9):1525-34.
- [187] Kim, Mai. *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*. Oxford : Elsevier Science ed1998.
- [188] Sjögren A, Joffe R, Berglund L, Mäder E. Effects of fibre coating (size) on properties of glass fibre/vinyl ester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1999;30(8):1009-15.
- [189] Nielsen AS, Pyrz R. The effect of cooling rate on thermal residual strains in carbon/polypropylene microcomposites. *Science and Engineering of Composite Materials*. 1998;7(1-2):1-22.
- [190] Khunova V, Sain MM, Brunovska Z. Studies on the Effect of Reactive Polypropylene on the Properties of Filled Polyolefin Composites. Part 3. Effect of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene on the Nature of Polyolefin Matrix. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 1993;32(4):311-20.
- [191] Park J-M, Quang ST, Hwang B-S, DeVries KL. Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission. *Composites Science and Technology*. 2006;66(15):2686-99.
- [192] Arbelaiz A, Fernández B, Ramos JA, 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*. 2005;65(10):1582-92.
- [193] Felix JM, Gatenholm P, Schreiber HP. Controlled interactions in cellulose-polymer composites. 1: Effect on mechanical properties. *Polymer Composites*. 1993;14(6):449-57.
- [194] Zhou X, Dai G, Guo W. Influence of functionalized polyolefin on interfacial adhesion of glass fiber-reinforced polypropylene. *Journal of applied polymer science*. 2000;76(8):1359-65.

- [195] Sombatsompop N, Yotinwattanakumtorn C, Thongpin C. Influence of type and concentration of maleic anhydride grafted polypropylene and impact modifiers on mechanical properties of PP/wood sawdust composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005;97(2):475-84.
- [196] Hristov V, Krumova M, Michler G. The Influence of Excess Coupling Agent on the Microdeformation Processes and Mechanical Properties of Poly(propylene)/Wood-Flour Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2006;291(6):677-83.
- [197] John MJ, Anandjiwala RD. Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009;40(4):442-8.
- [198] Baiardo M, Zini E, Scandola M. Flax fibre–polyester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35(6):703-10.
- [199] Elsabbagh A, Steuernagel L, Ziegmann G. Effect of fiber/matrix chemical modification on the mechanical properties and water absorption of extruded flax/polypropylene composite. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009;111(5):2279-89.
- [200] Vlasveld DPN, Parlevliet PP, Bersee HEN, Picken SJ. Fibre–matrix adhesion in glass-fibre reinforced polyamide-6 silicate nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;36(1):1-11.
- [201] 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*. 2013;51:62-70.
- [202] Santos PA, Spinacé MAS, Feroselli KKG, De Paoli M-A. Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(12):2404-11.
- [203] Dombia AS, 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*. 2015;87:331-41.
- [204] Bourmaud A, Keryvin V, Charleux L, Baley C. Approche du comportement viscoélastique d'une fibre de lin par analyse du recouvrement d'empreintes de nanoindentation. 2011. p. 164.
- [205] Taylor PJ. *Quantitative Methods in Geography*: Waveland Pr Inc; 1977.
- [206] Béguin J. Méthodes d'analyse géographique quantitative. *Revue de géographie alpine*. 1979;68(3):270-80.
- [207] Kersavage PC. A system for automatically recording the load-elongation characteristics of single wood fibers under controlled relative humidity conditions. United States Department of Agriculture (USDA) 1973.
- [208] Vlassak JJ, Ciavarella M, Barber JR, Wang X. The indentation modulus of elastically anisotropic materials for indenters of arbitrary shape. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2003;51(9):1701-21.
- [209] Lima, Conceição, Silva, Lima, Conrado, Leao. Characterization of acid hydrolysis of sisal. *Appl Energy* 2013. p. 254-9.
- [210] Stewart D, Azzini A, Hall A, Morrison I. Sisal fibres and their constituent non-cellulosic polymers. *Industrial Crops and Products*. 1997;6:17-26.
- [211] Varma DS, Varma M, Varma IK. Thermal behaviour of coir fibres. *Thermochimica Acta*. 1986;108:199-210.
- [212] Khan F, Ahmad SR. Chemical modification and spectroscopic analysis of jute fibre. *Polymer degradation and stability*. 1996;52(3):335-40.
- [213] Alméras T, Clair B. Critical review on the mechanisms of maturation stress generation in trees. *Journal of The Royal Society Interface*. 2016;13(122):20160550.
- [214] Ghazil S. *Etude de la migration des fluides dans le bois*: Université de Nancy; 2010.
- [215] Ilvessalo-Pfäffli M-S. *Fiber Atlas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1995.
- [216] Warnes J, Fernyhough A, Anderson C, Lee B, Witt M. Method for producing wood fiber pellets. *Rotorua* 2005.
- [217] Warnes J, Fernyhough A. Method for producing wood fibre-plastics composite products. *Rotorua* 2011.

- [218] Wang Y, Leppänen K, Andersson S, Serimaa R, Ren H, Fei B. Studies on the nanostructure of the cell wall of bamboo using X-ray scattering. *Wood Science and Technology*. 2012;46(1-3):317-32.
- [219] Placet V, Trivaudey F, Cisse O, Gucheret-Retel V, Boubakar ML. Diameter dependence of the apparent tensile modulus of hemp fibres: A morphological, structural or ultrastructural effect? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012;43(2):275-87.
- [220] Andersons J, Modniks J, Sparnins E. Modeling the nonlinear deformation of flax-fiber-reinforced polymer matrix laminates in active loading. *J Reinf Plast Comps*2015. p. 248-56.
- [221] Aslan M, Chinga-Carrasco G, Sørensen BF, Madsen B. Strength variability of single flax fibres. *Journal of Materials Science*. 2011;46(19):6344-54.
- [222] Placet V, Bouali A, Garcin C, Cote J-M, PerrÉ P. Suivi par DRX des réarrangements microstructuraux induits par sollicitations mécaniques dans les fibres végétales tirées du chanvre. 20ème Congrès Français de Mécanique, 28 août/2 sept 2011-25044 Besançon, France (FR). 2011.
- [223] Eder M, Arnould O, Dunlop JWC, Hornatowska J, Salmén L. Experimental micromechanical characterisation of wood cell walls. *Wood Science and Technology*. 2013;47(1):163-82.
- [224] Gindl W, Schöberl T. The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35(11):1345-9.
- [225] 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*. 2015;68:219-25.
- [226] Arnould O, Arinero R. Towards a better understanding of wood cell wall characterisation with contact resonance atomic force microscopy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*2015. p. 69-76.
- [227] Zhang X, Zhao Q, Wang S, Trejo R, Lara-Curzio E, Du G. Characterizing strength and fracture of wood cell wall through uniaxial micro-compression test. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010;41(5):632-8.
- [228] Adusumalli R-B, Raghavan R, Ghisleni R, Zimmermann T, Michler J. Deformation and failure mechanism of secondary cell wall in Spruce late wood. *Applied Physics A*. 2010;100(2):447-52.
- [229] Mounier D, Poilâne C, Khelfa H, Picart P. Sub-gigahertz laser resonant ultrasound spectroscopy for the evaluation of elastic properties of micrometric fibers. *Ultrasonics*. 2014;54(1):259-67.
- [230] Graupner N, Ziegmann G, Wilde F, Beckmann F, Müssig J. Procedural influences on compression and injection moulded cellulose fibre-reinforced polylactide (PLA) composites: Influence of fibre loading, fibre length, fibre orientation and voids. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016;81:158-71.
- [231] 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*. 2015;77:204-8.
- [232] Wollerdorfer M, Bader H. Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. *Industrial Crops and Products*. 1998;8(2):105-12.
- [233] Joseph PV, Joseph K, Thomas S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Sciences and Technology*. 1999;59(11):1625-40.
- [234] van de Velde K, Baetens E. Thermal and mechanical properties of flax fibres as potential composite reinforcement. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2001;286(6):342-9.
- [235] Li X, Panigrahi S, Tabil LG. A Study on Flax Fiber-Reinforced Polyethylene Biocomposites. *Applied Engineering in Agriculture*. 2009;25(4):525-31.

- [236] Siao tong BAC, Tabil LG, Panigrahi SA, Crerar WJ. Determination of optimum extrusion parameters in compounding flax fibers reinforced polyethylene composites. *Am SocAgriBioEng*. 2006.
- [237] Gamon G, Evon P, Rigal L. Twin-screw extrusion impact on natural fibre morphology and material properties in poly(lactic acid) based biocomposites. *Industrial Crops and Products*. 2013;46:173-85.
- [238] Kalaprasad G, Thomas S. Melt rheological behavior of intimately mixed short sisal-glass hybrid fiber-reinforced low-density polyethylene composites. II Chemical modification. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003;89:443-50.
- [239] Crowson RJ, Folkes MJ. Rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics and its application to injection molding. II. The effect of material parameters. *Polymer Engineering & Science*. 1980;20(14):934-40.
- [240] Wang J, Geng C, Luo F, Liu Y, Wang K, Fu Q, et al. Shear induced fiber orientation, fiber breakage and matrix molecular orientation in long glass fiber reinforced polypropylene composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2011;528(7-8):3169-76.
- [241] Tsoumis G. *Science and technology of wood. Structure, properties,utilization*: Verlag Kessel; 2009.
- [242] Rizvi GM, Pop-Iliev R, Park CB. A Novel System Design for Continuous Processing of Plastic/Wood-Fiber Composite Foams with Improved Cell Morphology. *Journal of Cellular Plastics*. 2002;38(5):367-83.
- [243] Markarian J. *Wood-plastic composites: current trends in materials and processing. Plastics, additives and Compounding*. 2005;7(5):20-6.
- [244] Rauwendaal C. *Polymer extrusion*: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG; 2014.
- [245] Luz SM, Caldeira-Pires A, Ferrão PMC. Environmental benefits of substituting talc by sugarcane bagasse fibers as reinforcement in polypropylene composites: Ecodesign and LCA as strategy for automotive components. *Resources, Conservation and Recycling*. 2010;54(12):1135-44.
- [246] Wypych G. *Handbook of fillers*. 3rd edition ed: Chentec Publishing; 2010.
- [247] Zhang S, Rodrigue D, Riedl B. Preparation and morphology of polypropylene/wood flour composite foams via extrusion. *Polymer Composites*. 2005;26(6):731-8.
- [248] Tajvidi M, Ebrahimi G. Water uptake and mechanical characteristics of natural filler-polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003;88(4):941-6.
- [249] Jancar J, Dibenedetto AT. Effect of morphology on the behaviour of ternary composites of polypropylene with inorganic fillers and elastomer inclusions. *Journal of materials science*. 1995;30(6):1601-8.
- [250] Mouzakis DE, Stricker F, Mulhaupt R, Karger-Kocsis J. Fracture behaviour of polypropylene/glass bead elastomer composites by using the essential work-of-fracture method. *Journal of materials science*. 1998;33(10):2551-62.
- [251] Wang K, Addiego F, Bahlouli N, Ahzi S, Rémond Y, Toniazzo V. Impact response of recycled polypropylene-based composites under a wide range of temperature: Effect of filler content and recycling. *Composites Science and Technology*. 2014;95:89-99.
- [252] Wang K, Addiego F, Bahlouli N, Ahzi S, Rémond Y, Toniazzo V, et al. Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2012;97(8):1475-84.
- [253] Choi DS, Im YT. Prediction of shrinkage and warpage in consideration of residual stress in integrated simulation of injection molding. *Composite Structures*. 2000;34:1213-9.
- [254] Baets J, Plastria D, Ivens J, Verpoest I. Determination of the optimal flax fibre preparation for use in UD flax-epoxy composites. 2011.
- [255] 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*. 2003;63(9):1241-6.
- [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*. 2005;36(7):975-86.
- [257] Shah DU. Damage in biocomposites: Stiffness evolution of aligned plant fibre composites during monotonic and cyclic fatigue loading. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016;83:160-8.
- [258] 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*. 2016;84:151-65.
- [259] Shah DU, Schubel PJ, Clifford MJ, Licence P. The tensile behavior of off-axis loaded plant fiber composites : an insight on the non-linear stress-strain response. 2012;33(9):1494-504.
- [260] Kersani M, Lomov SV, Van Vuure AW, Bouabdallah A, Verpoest I. Damage in flax/epoxy quasi-unidirectional woven laminates under quasi-static tension. *Journal of Composite Materials*. 2015;49(4):403-13.
- [261] Hughes M, Carpenter J, Hill C. Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites. *Journal of Materials Science*. 2007;42(7):2499-511.
- [262] Poilâne C, Cherif ZE, Richard F, Vivet A, Ben Doudou B, Chen J. Polymer reinforced by flax fibres as a viscoelastoplastic material. *Composite Structures*. 2014;112:100-12.
- [263] Madsen B, Lilholt H. Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites—an evaluation of the influence of porosity. *Composites Science and Technology*. 2003;63(9):1265-72.
- [264] 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*. 2016;94:207-13.
- [265] Cox. The relaxation method in stress analysis. *British Journal of Applied Physics*. 1952;3(3):65.
- [266] Chateauminois A. Transfert de charge et processus de renforcement. 2000.
- [267] Kelly A, Tyson WR. Tensile properties of fiber-reinforced metals : copper/tungsten and copper/molybdenum. *J Mech Phys Solids*. 1965;13:329-50.
- [268] Piggott MR. Load-bearing fibre composites. 1st ed ed. Oxford ; New York: Pergamon Press; 1980.
- [269] Mutjé P, Lòpez A, Vallejos ME, Lòpez JP, Vilaseca F. Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(2):369-77.
- [270] Bos HL, Van Den Oever MJA, Peters O. Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. *Journal of Materials Science*. 2002;37(8):1683-92.
- [271] 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*. 2013;49:755-67.
- [272] 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*. 2010;32(3):662-7.
- [273] Khalfallah M, Abbès B, Abbès F, Guo YQ, Marcel V, Duval A, et al. Innovative flax tapes reinforced Acrodur biocomposites: A new alternative for automotive applications. *Materials & Design*. 2014;64:116-26.
- [274] Decorme J, Duval A, Vanfleteren E, Vanfleteren F. Method for producing a continuous web of fibers comprising long natural fibers, and associated apparatus and web. 2012.
- [275] Virk, Hall, Summerscales. Modulus and Strength Prediction for Natural Fibre Composites: *Materials Science and Technology*; 2012.
- [276] Hagstrand PO, Bonjour F, Månson JAE. The influence of void content on the structural flexural performance of unidirectional glass fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;36(5):705-14.

- [277] Rijdsdijk HA, Contant M, Peijs A. Continuous-glass-fibre-reinforced polypropylene composites: I. Influence of maleic-anhydride-modified polypropylene on mechanical properties. *Composites Science and Technology*. 1993;48(1-4):161-72.
- [278] Joffre T, Neagu RC, Bardage SL, Gamstedt EK. Modelling of the hygroelastic behaviour of normal and compression wood tracheids. *Journal of Structural Biology*. 2014;185(1):89-98.
- [279] Neagu RC, Gamstedt EK. Modelling of effects of ultrastructural morphology on the hygroelastic properties of wood fibres. *Journal of Materials Science*. 2007;42(24):10254-74.
- [280] Shah DU, Nag RK, Clifford MJ. Why do we observe significant differences between measured and 'back-calculated' properties of natural fibres? *Cellulose*. 2016;23(3):1481-90.
- [281] Baley C, Perrot Y, Busnel F, Guezenoc H, Davies P. Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres. *Materials Letters*. 2006;60(24):2984-7.
- [282] Lefevre A, Bourmaud A, Lebrun L, Morvan C, Baley C. A study of the yearly reproducibility of flax fiber tensile properties. *Industrial Crops and Products*. 2013;50:400-7.
- [283] 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*. 2011;5(1):153-65.
- [284] Joshi SV, Drzal LT, Mohanty AK, Arora S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35(3):371-6.
- [285] 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*. 2011;96(10):1732-9.
- [286] Oksman K, Skrifvars M, Selin JF. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*. 2003;63(9):1317-24.
- [287] Dorez G, Taguet A, Ferry L, Lopez-Cuesta JM. Thermal and fire behavior of natural fibers/PBS biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98(1):87-95.
- [288] Zah R, Hischier R, Leão AL, Braun I. Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment. *Journal of Cleaner Production*. 2007;15(11-12):1032-40.
- [289] 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*. 2014;61:13-22.
- [290] Coulon A. Injection des polyamides renforcés de fibre de verre longues : Relations mise en oeuvre/comportement thermomécanique: Université des sciences et technologies de Lille; 2008.
- [291] Bay RS, Tucker CL. Fiber Orientation in Simple Injection Moldings. Part II: Experimental Results. *Polymer composites*. 1992;13(4):332-3341.
- [292] Zainudin ES, Sapuan SM, Sulaiman S, Ahmad MMHM. Fiber orientation of short fiber reinforced injection molded thermoplastic composites: A review. *The Journal of injection molding technology*. 2002;6(1):1-10.
- [293] Gupta M, Wang KK. Fiber orientation and mechanical properties of short-fiber-reinforced injection-molded composites: Simulated and experimental results. *Polymer Composites*1993. p. 367-82.
- [294] Vincent M, Giroud T, Clarke A, Eberhardt C. Description and modeling of fiber orientation in injection molding of fiber reinforced thermoplastics. *Polymer*. 2005;46(17):6719-25.
- [295] Aggarwal PK, Raghu N, Karmarkar A, Chuahan S. Jute-polypropylene composites using m-TMI-grafted-polypropylene as a coupling agent. *Materials & Design*. 2013;43:112-7.
- [296] Hine P, Parveen B, Brands D, Caton-Rose F. Validation of the modified rule of mixtures using a combination of fibre orientation and fibre length measurements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014;64:70-8.

- [297] Mortazavian S, Fatemi A. Effects of fiber orientation and anisotropy on tensile strength and elastic modulus of short fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2015;72:116-29.
- [298] Arbelaiz A, Fernández B, Valea A, Mondragon I. Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(ϵ -caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content. *Carbohydrate Polymers*. 2006;64(2):224-32.
- [299] Kozderka M, Rose B, Kočí V, Caillaud E, Bahlouli N. High impact polypropylene (HIPP) recycling – Mechanical resistance and Lifecycle Assessment (LCA) case study with improved efficiency by preliminary sensitivity analysis. *Journal of Cleaner Production*. 2016;137:1004-17.

Résumé

Cette thèse a été financée par l'équipementier automobile Cooper Standard afin de développer des éléments de pièces automobiles en polypropylène (PP) renforcés par des fibres végétales. Son objectif majeur est d'identifier les paramètres clés permettant l'obtention de composites performants pour ensuite les développer industriellement.

Une grande diversité de parois végétales a été testée mécaniquement, étape primordiale pour l'analyse du comportement des composites. Les fibres sélectionnées ont ensuite été mélangées au PP et l'étude du compoundage a mis en évidence son impact sur les propriétés des futurs composites et la difficulté de mélanger des fibres végétales dans une matrice fondue. Les compounds PP/fibres végétales ont ensuite été transformés par extrusion et les travaux menés ont permis de développer des composites renforcés par des fibres de bois respectant le cahier des charges de Cooper Standard. Une comparaison entre l'injection et l'extrusion a souligné l'effet de la mise en œuvre sur les propriétés mécaniques et la microstructure des composites. Des composites modèles unidirectionnels renforcés par des fibres longues ont permis de comprendre les mécanismes de renforcement d'une matrice polypropylène par des fibres végétales de jute et de lin, et ont mis en évidence l'importance des propriétés mécaniques des constituants. Au contraire des composites injectés et renforcés par des fibres courtes de lin et de jute ont, eux, montré la prépondérance de la microstructure, par rapport aux performances des fibres, sur les propriétés mécaniques des pièces

Abstract

This thesis was funded by the automotive supplier Cooper Standard to develop auto parts in polypropylene (PP) reinforced with plant fibers. Its major objective is to identify key parameters for obtaining high performance composites and then develop industrially.

A great variety of plant cell walls was tested mechanically, critical step for the composite behavior analysis. The selected fibers were then mixed in PP and the study of compounding highlighted its impact on the properties of future composite and the difficulty of mixing plant fibers into a molten matrix. The compounds PP / vegetal fibers were then processed by extrusion and the work carried out has allowed the development of composite reinforced with wood fibers respecting the specifications of Cooper Standard. A comparison between extrusion molding and injection molding has showed the effect of molding process on mechanical properties and microstructure of composites. Unidirectional composites models reinforced with long fibers helped to understand the mechanisms of strengthening of a polypropylene matrix with jute and flax fibers, and highlighted the importance of constituents' mechanical properties. Unlike injected composites and reinforced by short jute and flax fibers have them, showed the predominance of microstructure, compared with the performance of the fibers, on the mechanical properties of the parts.