



HAL
open science

Etude des mécanismes d'adhérence entre une fibre de lin et le PLLA- Influence d'un traitement faiblement impactant à l'eau

Antoine Le Duigou, Alain Bourmaud, Peter Davies, Christophe Baley

► To cite this version:

Antoine Le Duigou, Alain Bourmaud, Peter Davies, Christophe Baley. Etude des mécanismes d'adhérence entre une fibre de lin et le PLLA- Influence d'un traitement faiblement impactant à l'eau. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.89. hal-00598133

HAL Id: hal-00598133

<https://hal.science/hal-00598133>

Submitted on 4 Jun 2011

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.

Etude des mécanismes d'adhérence entre une fibre de lin et le PLLA- Influence d'un traitement faiblement impactant à l'eau

Study of adherence mechanism between flax fibre and PLLA matrix- Influence of low environmental impact water treatment

Antoine Le Duigou¹, Alain Bourmaud¹, Peter Davies² et Christophe Baley¹

1 : LIMATB (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne)
Université de Bretagne Sud – F – 56321 Lorient CEDEX
e-mail : antoine.le-duigou@univ-ubs.fr, Alain.bourmaud@univ-ubs.fr, christophe.baley@univ-ubs.fr

2 : IFREMER Materials and Structures group
– F – 29280 Plouzané CEDEX
e-mail : Peter.davies@ifremer.fr

Résumé

Les travaux présentés dans cet article s'intéressent aux conséquences d'un traitement à l'eau pour nettoyer la surface des fibres de lin sur la résistance en traction des fibres élémentaires et sur la qualité de la liaison lin/biopolymère (PLLA). Le nettoyage des fibres de lin par de l'eau (72h à 23°C) est peu agressif car il induit une faible diminution des propriétés mécaniques en traction. La contrainte de cisaillement interfaciale est déterminée par des essais de déchaussement de microgouttes de PLLA sur fibres unitaires de lin. Globalement, la résistance interfaciale mesurée est du même ordre de grandeur que celle des systèmes verre/polyester. Le traitement à l'eau améliore sensiblement la contrainte de cisaillement interfaciale ainsi que la contrainte de frottement interfaciale après déchaussement notamment à cause du « lessivage » de certains composés faiblement adhérents. Deux types de comportement ont été observés, le premier avec un frottement après déchaussement quasi constant et l'autre non constant. Ces deux comportements correspondent à des mécanismes de rupture différents, le premier est une rupture interfaciale et l'autre est une rupture en partie cohésive par pelage de la fibre de lin. La contribution de ces mécanismes de pelage aux propriétés mécaniques est encore difficile à élucider du fait de la dispersion des résultats.

Abstract

The results shown here indicate that cleaning flax fibres using water (72h at 23°C) only leads to a small drop in tensile properties. Interfacial shear strength is measured by PLLA micro-droplet debonding on single fibres in order to avoid errors caused by adjoining lamellae on the shear behaviour of the interfacial bond and on the matrix wetting. Overall the properties obtained are as high as those of glass/polyester. This clearly disproves arguments suggesting that natural fibres and polymer matrix resins are incompatible. The water treatment increases the interfacial shear strength and the friction stress due to removal of low adhesion components. Two types of behaviour are noted, the first with a quasi-constant friction after debonding, the second non-constant. These correspond to different failure mechanisms, the first is interfacial while the second involves cohesive failure by peeling of the flax fibre surface. However, scatter in data makes it difficult to quantify their relative contributions to mechanical properties.

Mots Clés : interface, traitement de surface, cisaillement interfaciale, fibre de lin

Keywords : Interface, surface treatment, interfacial shear, flax fibre

1. Introduction

Les fibres végétales sont de plus en plus utilisées en substitution des fibres de verre en tant que renfort de matériaux composites. En effet, celles-ci offrent une alternative judicieuse d'un point de vue environnemental [1] et mécanique [2]. Par ailleurs, une fibre végétale est un empilement de plis composites renforcés par des fibrilles de cellulose [3, 4]. La couche extérieure consiste en une paroi primaire (0.1-0.5 μm) [5], une paroi secondaire composée de 3 couches S1 (0.5-2 μm), S2 (5-10 μm) et S3 (0.5-1 μm) et représentant environ 80% de la section de la fibre. Au centre, il peut exister une cavité appelée lumen si la cellule ne s'est pas entièrement remplie lors de son développement. Cette architecture composite hiérarchique induit un comportement mécanique en traction lui-même complexe [6].

La zone de collage fibre et matrice est de première importance pour les matériaux composites. Cette zone, peut être le siège de nombreux phénomènes complexes, (ségrégation de phase, création de liaisons, interdiffusion, interactions physiques...) assure le transfert de charge entre les fibres et la matrice et permet d'obtenir des matériaux à hautes performances mécaniques. L'utilisation de fibres végétales nécessite une vision multi-échelles intégrant aussi les interfaces entre fibres dans le cas d'utilisation de faisceaux de fibres et les interfaces entre parois dans le cas de fibres unitaires. Peu de travaux ont étudié l'influence de la structure complexe des fibres végétales sur les propriétés d'adhérence avec une matrice biopolymère. De plus, la plupart des travaux sur l'analyse de l'adhérence par déchaussement de microgoutte entre une fibre végétale et une matrice biopolymère [7-13] se contente souvent de la détermination d'une contrainte de cisaillement interfacial apparente et ne tiennent pas compte des phénomènes de frottement. Pourtant ceux-ci sont fondamentaux pour le transfert de charge et pour la ténacité du composite élaboré [14].

L'accroissement de la résistance de la liaison interfaciale est souvent recherché dans les travaux présentés dans la littérature. Les fibres végétales sont assemblées dans la tige sous forme de faisceaux. L'opération de rouissage permet de dégrader les pectines assurant la cohésion entre fibres et entre les faisceaux de fibres et le reste de la tige. Par la suite, les fibres subissent des traitements mécaniques de teillage (voir de peignage) pour séparer les fibres du reste de la plante. Suite à ces traitements, la surface des fibres élémentaires est constituée de composants comme les restes de tissus corticaux qui vont affecter la qualité de la liaison fibre/matrice. Dans une démarche d'optimisation des performances de la liaison interfaciale, il est nécessaire de nettoyer la surface des fibres. Ainsi la majeure partie des travaux sont basés sur l'utilisation de la soude [13], de l'acétone [15] du chloroforme [16]... La majeure partie d'entre eux sont dangereux pour la santé humaine et ont un impact sur l'environnement important [17, 18]. Des traitements plus respectueux de l'environnement sont donc nécessaires afin de mener une démarche de recherche cohérente. Par exemple, Bourmaud et al [19] ont évalués l'effet de traitements à l'eau sur les propriétés des fibres de lin ainsi que les composés lessivés par ce traitement.

Le but de cet article est d'évaluer la conséquence d'un traitement à l'eau sur les propriétés mécaniques en traction des fibres de lin puis sur l'adhérence fibre/matrice.

2. Matériaux et Méthodes

2.1 Matériaux

Des fibres de lin de variétés Hermès (2003) sont utilisées dans cette étude. Celles-ci ont déjà fait l'objet de travaux de caractérisation [20, 21].

Ces fibres sont issues de plantes cultivées en France (Normandie), elles ont subi un rouissage au sol puis deux opérations successives de teillage et de peignage afin de faciliter leur extraction. Pour la caractérisation en traction, les fibres sont extraites manuellement puis collées sur un support cartonné. Chaque fibre est vérifiée au microscope optique afin de s'affranchir des faisceaux.

Le biopolymère utilisé est le Poly(L-Lactique) acide Ingeo™ fourni par Naturworks®. Il est présenté sous forme de fibres de 25µm de diamètre.

2.2 Traitement des fibres de lin

Un traitement à l'eau basé sur le protocole décrit par Bourmaud et al. [19] est utilisé. Les fibres sont plongées dans un bain d'eau distillée à 23°C pendant 72 h. Le but est de nettoyer la surface de la fibre et d'améliorer la compatibilité avec une matrice PLLA tout en utilisant un traitement peu impactant. Les fibres sont ensuite séchées à l'air ambiant pendant 8 jours.

2.3 Essai de traction sur fibres unitaires

Les essais de traction sur fibres unitaires sont effectués en suivant les normes NFT 25-704 et ASTM 3379-75 en prenant en compte la compliance du système de mesure. La cellule de force est de 2N et la vitesse de traction est fixée à 1mm/min. La longueur libre initiale est de 10mm.

2.4 Réalisation des microgouttes

Les microgouttes sont réalisées en effectuant un nœud à l'aide de fibres PLA autour des fibres de lin. L'excédent de fil est coupé aux micro-ciseaux. L'ensemble est ensuite mis à l'étuve à 175°C pendant 8 minutes suivant le protocole utilisé pour les biocomposites PLLA renforcé par des fibres de lin précédemment étudiés au sein de notre équipe [22, 23]. Les microgouttes sont refroidies à l'air à température ambiante. Enfin la géométrie des gouttes est vérifiée au microscope optique. Tous les échantillons présentant des défauts, soit au niveau de la fibre (Kink band), soit au niveau de la goutte, sont systématiquement rejetés. En plus d'être symétriques, les microgouttes doivent avoir une longueur inférieure à 250µm afin de conserver une relation linéaire entre la force de décohésion et la surface enchâssée [24].

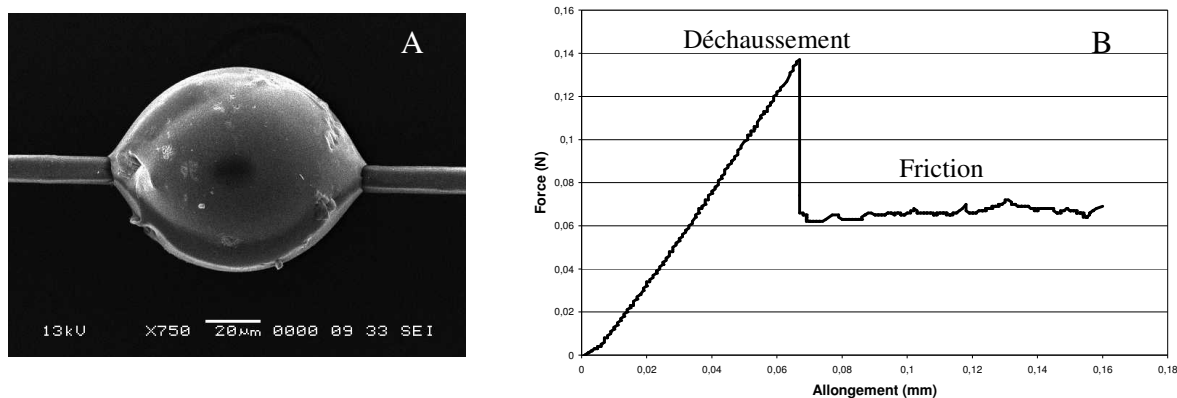


Figure 1 A Microgoutte de PLA sur fibre unitaire de lin- B Comportement typique enregistré lors du déchaussement de système Lin/PLLA

2.5 Déchaussement de microgouttes

Les essais réalisés consistent à déchausser au minimum 40 microgouttes de résine chacune étant préalablement déposée sur une fibre unitaire de lin. La force et le déplacement sont enregistrés et permettent d'identifier la contrainte de cisaillement interfaciale. Dans notre cas, on constate un comportement linéaire jusqu'au déchaussement de l'interface. Il n'a pas été possible de différencier l'apparition de la fissure (perte de linéarité) du processus de déchaussement (force maximale) certainement à cause du comportement élastique fragile du PLLA [21] (Figure 1B).

Le dépouillement des résultats est effectué grâce à l'utilisation d'équations micromécaniques qui fournissent la contrainte apparente de cisaillement τ_{app} [25]. Ce modèle est basé sur une répartition des contraintes uniformes à l'interface et a été développé à l'origine pour des fibres synthétiques dont la section est circulaire. Dans le cas des fibres végétales, l'hypothèse d'une section de fibre circulaire est effectuée même si ce n'est pas strictement vrai. En effet, les fibres végétales possèdent une section polygonale due à leur croissance dans la plante sous forme de faisceaux. L'approximation d'une section circulaire induit une erreur de l'ordre de 10% par rapport à la section réelle [26] ce qui laisse penser à une erreur moindre pour la détermination de la surface enchâssée.

La contrainte de friction est également déterminée à partir des forces de friction enregistrées après rupture de la liaison fibre/matrice (2^{ème} partie de la courbe 1B).

3. Résultats et interprétations

3.1 Effet sur les propriétés mécaniques des fibres de lin

Le tableau 1 rassemble les propriétés mécaniques en traction des fibres de lin brutes et après traitement à l'eau. Le premier point à souligner concerne les valeurs obtenues pour les fibres brutes. Celles-ci sont proches de celles précédemment obtenues par Charlet et al. [20].

Tableau 1 Propriétés mécaniques des fibres de lin unitaires brutes et traitées à l'eau

Propriétés des fibres	Nombre de fibre testées	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Lin brut	98	66911± 26308	1057 ± 462	2.21 ± 0.81
Lin traité à l'eau	98	66124 ± 15026	913 ± 381	1.81 ± 0.6

Le traitement à l'eau ne modifie pas la rigidité des fibres alors qu'il induit une légère réduction de la contrainte à rupture (-15%) et de l'allongement à rupture (-18%). Morvan et al [27] indiquent que le lavage à l'eau des fibres de lin permet d'évacuer majoritairement des oligomères originaires de tissus corticaux. Bourmaud et al. [19], après analyse des sucres relargués lors du même traitement à l'eau, montrent que ces oligosaccharides relargués sont enrichis équitablement en glucose, originaire de l'hydrolyse partielle de la cellulose, en galactose et en acide galacturonique issus de polymères pectiniques. L'analyse par AFM (Microscope à Force Atomique) de l'influence du nettoyage à l'eau sur la topographie de surface est par ailleurs en cours.

3.2 Caractérisation de l'adhérence entre une fibre de lin (brut et traitée à l'eau) et le PLLA

Le tableau 2 présente les rapport d'aspect (L_e/d_g) des microgouttes ainsi que les résultats issus des essais de déchaussement : la résistance apparente au cisaillement et la contrainte de friction.

Tableau 1 Récapitulatif de la géométrie et des propriétés mécaniques (L_e : Longueur de goutte enchâssée, D_g diamètre des gouttes, τ_{app} contrainte de cisaillement apparente et $\tau_{friction}$ contrainte de friction) des systèmes fibres de lin/PLLA Brut et traité à l'eau

Matériaux	L_e/D_g	τ_{app} (MPa)	$\tau_{friction}$ (MPa)
PLLA/lin Brut	1.32 ± 0.10	16.4 ± 3.8	5.7 ± 1.3
PLLA/Lin Traité à l'eau	1.27 ± 0.11	18.8 ± 3.2	8.2 ± 1.1
Polyester/Verre [28]	1.5 ± 0.14	14.2 ± 0.4	4.4 ± 0.7

L'analyse des résultats souligne que le rapport d'aspect des gouttes de PLLA est dans une gamme de données proche ce qui implique que les essais mécaniques sont peu affectés par la différence de géométrie des gouttes. En comparaison du système verre/Polyester, les valeurs de rapport d'aspect sont plus faibles (1.32 et 1.27 contre 1.5) ce qui s'explique par à une mouillabilité plus faible.

Dans un premier temps, on constate que la contrainte de cisaillement apparente est proche de celle déterminée précédemment avec un autre PLLA (Biomer L9000) ($\tau_{app} = 15.3 \pm 3.3$ MPa) [21]. Les valeurs obtenues pour le système lin/PLLA demeurent supérieures à celles du système verre/polyester. La contrainte de frottement est également nettement plus élevée que pour le système verre/polyester.

Pourtant, une majeure partie des travaux disponibles dans la littérature soutient que les composites renforcés par des fibres végétales ont une interface entre fibre et matrice de mauvaise qualité. Par exemple, Thomason et al [29] ont évalué analytiquement le niveau de contraintes radiales pour des systèmes PP/verre et PP/sisal. D'après eux, le coefficient de dilatation transverse élevé des fibres de sisal induit des contraintes radiales faibles ($\alpha_{Lverre} = 5 \cdot 10^{-6} / ^\circ C$, $\alpha_{Tverre} = 5 \cdot 10^{-6} / ^\circ C$ et $\alpha_{Llin} = -1.10^{-6} / ^\circ C$, $\alpha_{Llute} = 77.10^{-6} / ^\circ C$) ce qui expliquerait les faibles propriétés des composites PP/sisal par rapport aux PP/verre. Les résultats présentés dans le tableau 1 montrent que l'adhérence entre une fibre végétale et une matrice biopolymère est de qualité.

Les mécanismes d'adhérence entre une fibre végétale et un polymère sont complexes et sont influencés par la rugosité des fibres (supérieure à 35 nm) [30], la différence de coefficient de poisson et les interactions de van der Waals et hydrogènes entre la surface de la fibre rouie et ses groupements hydroxyles et les groupements carboxyles du PLLA [30]. Par ailleurs, peu d'information existe sur la contribution de la dilatation négative longitudinale des fibres végétales sur l'adhérence.

Ensuite, le nettoyage de la surface des fibres à l'eau induit une légère augmentation de τ_{app} (+13%) (tableau 1). Cette tendance s'explique par le lessivage de certains composés. En effet, Bourmaud et al. [19], après analyse des sucres relargués lors du même traitement à l'eau, montrent que les oligosaccharides largués sont enrichis équitablement en glucose, originaire de l'hydrolyse partielle de la cellulose, en galactose et en acide galacturonique issus de polymères pectiniques. Par ailleurs, Raj et al. [30] ont mis en avant que la suppression de certains polysaccharides hydrophiles en surface comme les pectines, permet d'accroître les interactions avec le PLLA via des interactions de type van der Waals.

Le traitement à l'eau influence également la contrainte de frottement à l'interface fibre/matrice (+30%). Des informations complémentaires sur la rugosité de surface après traitement, ainsi qu'une connaissance précise de l'évolution des coefficients de dilatation et de poisson permettraient d'affiner ces interprétations.

3.3 Analyse des mécanismes de friction

L'analyse du comportement mécanique du système Lin/PLLA met en avant deux catégories distinctes de comportement : le cas d'une force de friction quasi constante après déchaussement (Figure 2) (Type A) et le cas d'une force de friction décroissante (Type B).

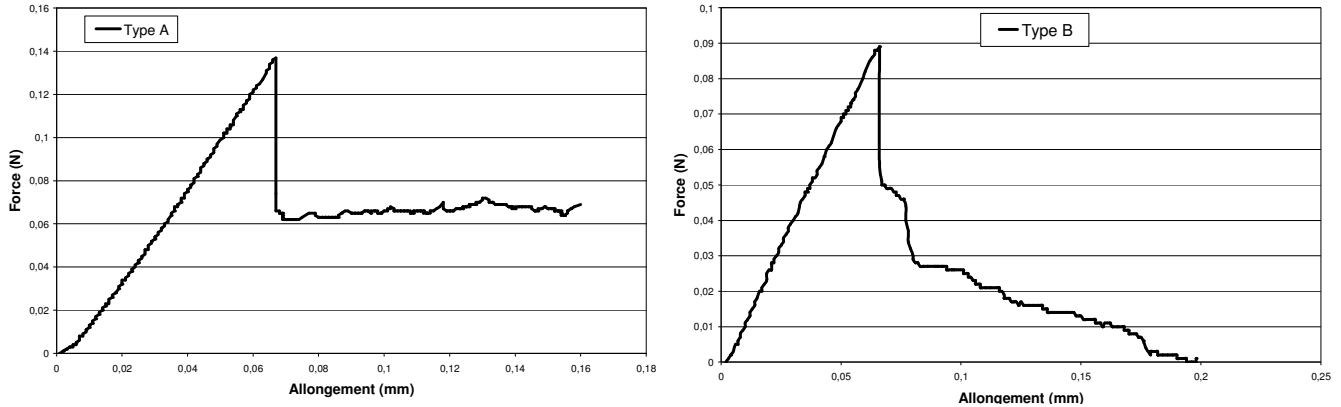


Figure 2 Comportement mécanique typique observé lors du déchaussement des systèmes lin/PLLA

Le tableau 2 recense la distribution (en %) de ces deux catégories sur l'ensemble des lots étudiés de fibre de lin brut/PLLA et lin traité à l'eau/PLLA.

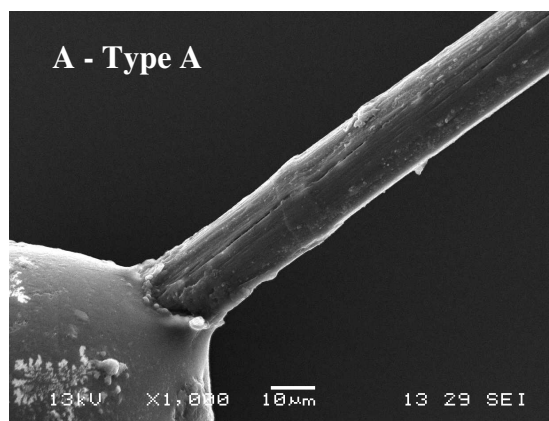
Tableau 2 Distribution des deux types de comportement observés pour les systèmes lin brut et traité à l'eau/PLLA

Matériaux	Nombre d'éprouvettes	Type A : Friction constante (%)	Type B : Friction non constante (%)
Lin/PLLA Brut	40	82.3	17.7
Lin/PLLA Eau	40	72.8	27.2

L'analyse des résultats souligne que la liaison fibre de lin/PLLA présente un comportement majoritairement de type A. Yang et al [31] ont pu observer ce type de comportement sur des systèmes verre ensimé/PP mais avec un ratio de 40% de friction non constante (Type B) et 60% de friction constante (Type B). Le traitement à l'eau influence la distribution de comportement de Type B avec davantage de friction non constante.

Généralement ces différences de comportement sont attribués aux déformations des aspérités à la surface de la fibre, aux variations de physico-chimie de surface ou à la variation de contrainte radiale de compression [14].

Les figures 3A et 3B présentent les phénomènes constatés après glissement d'une microgoutte. Sur la figure 3A, la microgoutte glisse sur la fibre et la force de friction est quasiment constante (95% des éprouvettes) (figure 2 Type A).



Sur la figure 3B, on constate en surface un mécanisme de pelage (rupture cohésive) et la force de friction est non constante. La figure 3C présente la structure schématique d'une fibre de lin constituée de 2 parois (primaire et secondaire).

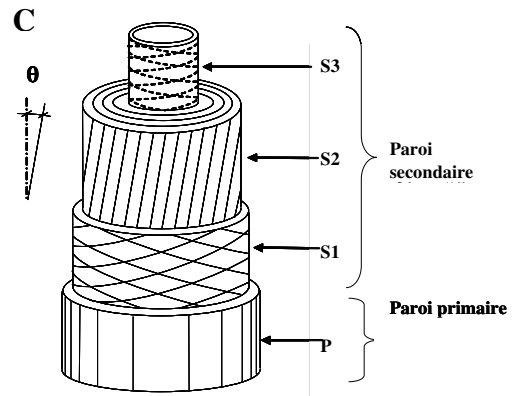
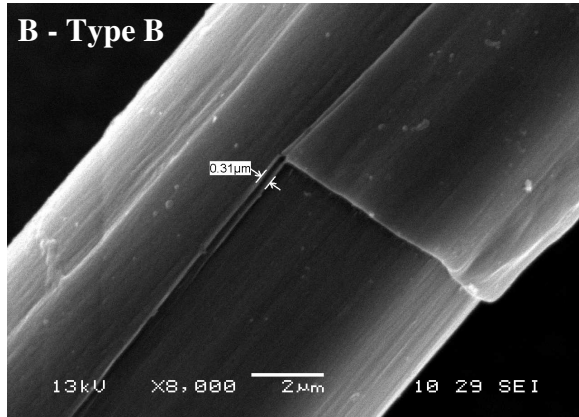


Figure 3 A et B : Surface de fibres après glissement de la microgoutte type A et de type B. C présentation schématique de la structure d'une fibre végétale

La photo B (figure 3) illustre le pelage d'une couche externe d'épaisseur environ 0.3μm correspondant à l'épaisseur de la paroi primaire des fibres de lin (figure 3C). Le pelage des fibres ne provient pas d'un endommagement créé par les couteaux puisque des marques d'indentation (couteaux) sont systématiquement observées sur les gouttes.

Ainsi, à la différence de l'interface fibres de verre/matrice polymère, l'interface fibre végétale/matrice n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour les biocomposites, il faut également tenir compte de la cohésion de la cellule.

Le traitement à l'eau provoque comparativement aux fibres brutes davantage de phénomènes de pelage de la fibre lors du déchaussement (friction non constante) (tableau 2). Ceci s'explique par le lessivage de certains composés assurant un rôle dans la cohésion de la cellule.

Le tableau 3 présente la distribution de la contrainte de cisaillement apparente en fonction du comportement à la friction.

Tableau 3 Distribution des propriétés mécaniques suivant le type de comportement

Matériaux	Propriétés	Comportement	
		Type A : Friction constante	Type B : Friction Non constante
Lin/PLLA brut	τ_{app} (MPa)	16.6 ± 3.6	17.0 ± 4.1
Lin/PLLA eau		16.5 ± 4.3	19.3 ± 3.0

L'analyse des résultats souligne que le lot d'échantillons présentant une rupture partiellement cohésive au sein de la fibre possède une résistance au déchaussement équivalente. Les systèmes avec fibre de lin traitées à l'eau présente une légère différence entre le type A et B. Les dispersions demeurent toutefois trop élevées pour permettre une conclusion claire et objective concernant la contribution des mécanismes de pelage à l'énergie mécanique absorbée lors du déchaussement.

4. Conclusion

Les travaux présentés dans cet article ont mis en avant que le nettoyage de la surface des fibres de lin par de l'eau (72h à 23°C) est peu agressif pour la fibre et induit une faible diminution des propriétés mécaniques en traction.

Pour déterminer les propriétés d'adhérence, les essais de déchaussement doivent être effectués sur des systèmes de fibres unitaires afin de s'affranchir des imprécisions liées à la contribution des propriétés des lamelles mitoyennes dans un faisceau. Globalement, les propriétés obtenues pour le lin/PLLA sont aussi élevées que les systèmes verre/polyester.

Le traitement à l'eau permet d'améliorer sensiblement la contrainte de cisaillement interfaciale ainsi que la contrainte de friction notamment à cause du « lessivage » de certains composés faiblement adhérents. Deux types de comportement ont été observés, le premier avec un frottement après déchaussement quasi constant et l'autre non constant. En fait, ces deux comportements correspondent à des mécanismes de rupture différents, le premier est une rupture interfaciale et l'autre est une rupture en partie cohésive avec pelage de paroi. La contribution de ces mécanismes de pelage aux propriétés mécaniques est encore difficile à quantifier du fait de la dispersion des résultats.

Dans le cas de fibres végétales, il est nécessaire d'obtenir une liaison fibre/matrice de qualité, mais au-delà d'un seuil la rupture devient cohésive au sein des parois. L'étude de la cohésion fibrillaire en fonction de différents paramètres (variétés, croissance des plantes, rouissage, teillage, traitement de surface et procédés de mise en œuvre) fera l'objet de travaux futurs.

Par ailleurs, des travaux complémentaires sont nécessaires pour caractériser la surface des fibres de lin avant et après traitement (AFM, XPS), de plus une meilleure connaissance des paramètres physiques des fibres (coefficient de dilatation thermique, coefficient de poisson) demeure nécessaire.

Références

- 1 Le Duigou A, Davies P, and Baley C, (2011), "Environmental impact analysis of the production of flax fibres to be used as composite material reinforcement"; *Journal of biobased materials and bioenergy*, 5: p.1-13
- 2 Baley C, (2002), "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase"; *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33, 7: p.939-948
- 3 Hearle J, (1963), "The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers"; *Journal of Applied Polymer Science*, 7: p.1207-23
- 4 Morvan C, Andème-Onzighi C, Girault R, Himmelsbach DS, Driouich A, and Akin DE, (2003), "Building flax fibres: more than one brick in the walls"; *Plant Physiology and Biochemistry*, 41, 11-12: p.935-944
- 5 Burgert I, (2006), "Exploring the micromechanical design of plant cell walls"; *American Journal of Botany*, 93, 10: p.1391-1401
- 6 Charlet K, Eve S, Jernot JP, Gomina M, and Breard J, (2009), "Tensile deformation of a flax fiber"; *Procedia Engineering*, 1, 1: p.233-236
- 7 Bouzouita S, Salvia M, Ben Daly H, Dogui A, and Forest E. in *Matériaux 2010*. Nantes, 2010
- 8 Park J-M, Kim P-G, Jang J-H, Wang Z, Hwang B-S, and DeVries KL, (2008), "Interfacial evaluation and durability of modified Jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission"; *Composites Part B: Engineering*, 39, 6: p.1042-1061
- 9 Towo A, Ansell M, Pastor M, and Packham D, (2005), "Weibull analysis of microbond shear strength at sisal fibre-polyester interfaces"; *Composite Interfaces*, 12, 1-2: p.77-93
- 10 Pomet M, Juntaro J, Heng J, Mantalaris A, Lee A, Wilson K, Kalinka G, Shaffer M, and Bismarck A, (2008), "Surface modification of natural using bacteria : Depositing bacterial cellulose onto natural fibers to create hierarchical fiber reinforced nanocomposites"; *Biomacromolecules*, 9: p.1643-1651
- 11 Czigan T, Morlin B, and Mezey Z, (2007), "Interfacial adhesion in fully and partially biodegradable polymer composites examined with microdroplet test and acoustic emission"; *Composite Interfaces*, 14, 7-9: p.869-878
- 12 Adusumalli R, Weber H, Roeder T, Sixta H, and Gindl W, (2010), "Evaluation of experimental parameters in the microbond test with regards to lyocell fibers"; *Journal of reinforced plastics and composites*, 29, 15: p.2356-2366
- 13 Baley C, Busnel F, Grohens Y, and Sire O, (2006), "Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre-polyester resin"; *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 10: p.1626-1637

- 14 Baillet L, Berthier Y, Bontemps O, and Brunet M, (1997), "Tribologie de l'interface fibre/matrice- A pproche théorique et expérimentale"; *Revue des composites et matériaux avancés- renforcement des polymères par des fibres végétales*, 7: p.89-105
- 15 Wong S, Shanks RA, and Hodzic A, (2007), "Effect of additives on the interfacial strength of poly(l-lactic acid) and poly(3-hydroxy butyric acid)-flax fibre composites"; *Composites Science and Technology*, 67, 11-12: p.2478-2484
- 16 Plackett D, (2004), "Maleated polylactide as an interfacial compatibilizer in biocomposites"; *Journal of polymers and environment*, 12, 3: p.131-138
- 17 Vilaplana F, Strömberg E, and Karlsson S, (2010), "Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites"; *Polymer Degradation and Stability*, 95, 11: p.2147-2161
- 18 Kim S, Dale B, Drzal L, and Misra M, (2008), "Life cycle assessment of kenaf fiber reinforced biocomposite"; *J. of biobased mater. bioenergy*, 2, 85-93:
- 19 Bourmaud A, Morvan C, and Baley C, (2010), "Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber"; *Industrial Crops and Products*, 32, 3: p.662-667
- 20 Charlet K, Baley C, Morvan C, Jernot JP, Gomina M, and Bréard J, (2007), "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*, 38, 8: p.1912-1921
- 21 Le Duigou A, Davies P, and Baley C, (2010), "Interfacial bonding of flax/Poly(L-Lactide) biocomposites"; *Composites Science and Technology*, 70, 2: p.231-239
- 22 Le Duigou A, Davies P, and Baley C, (2009), "Seawater ageing of Flax/PLLA biocomposites"; *Polym Degrad and Stab*, 94, 1151-62:
- 23 Le Duigou A, Davies P, and Baley C, (2010), "Macroscopic analysis of interfacial properties of flax/PLLA biocomposites"; *Composites Science and Technology*, 70, 11: p.1612-1620
- 24 Liu C and Nairn J, (1999), "Analytical and experimental methods for a fracture mechanics interpretation of the microbond test including the effects of friction and thermal stresses"; *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 19, 1: p.59-70
- 25 Miller B, (1987), "A microbond method for determination for determination of the shear strength of a fiber/resin interface"; *Composites Science and Technology*, 28: p.17-32
- 26 Charlet K, (2008), Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques, Caen;
- 27 Morvan C, Abdul Hafez A, Morvan O, Jauneau A, and Demarty M, (1989), "Etude Physicochimique et biochimique de polysaccharides extraits de lin sous roui"; *Plant Physiology and Biochemistry*, 41: p.935-944
- 28 Baley C, Grohens Y, Busnel F, and Davies P, (2004), "Application of interlaminar test to marine composites. Relation between glass fibre/polymer interfaces and interlaminar properties of marine composites"; *Applied Composite Materials*, 11: p.77-98
- 29 Thomason J. in 17 th International conference on composite materials (ICCM). Edimburg, 2009
- 30 Raj G, Balnois E, Baley C, and Grohens Y, (2011), "Role of polysaccharides on mechanical and adhesion properties of flax fibres in flax/PLA biocomposite"; www.hindawi.com/journals/ijps/aip/503940.pdf:
- 31 Yang L and Thomason JL, (2010), "Interface strength in glass fibre-polypropylene measured using the fibre pull-out and microbond methods"; *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 9: p.1077-1083