

## **Hygroscopic and Mechanical Properties of Hemp Fibre Reinforced Biocomposites Propriétés Hygroscopiques et Mécaniques d'un Biocomposite Renforcé par des Fibres de Chanvre**

Samuel Réquillé, Antoine Le Duigou\*, Alain Bourmaud, Christophe Baley

Univ. Bretagne Sud, UMR CNRS 6027, IRDL, F-56100 Lorient, France

Corresponding Author Email: [antoine.le-duigou@univ-ubs.fr](mailto:antoine.le-duigou@univ-ubs.fr)

<https://doi.org/10.18280/rcma.290409>

**Received:** 9 October 2018

**Accepted:** 20 January 2019

### **Keywords:**

*natural fibres, biocomposites, hygro-mechanical properties, relative humidity*

### **Mots-clés :**

*fibres végétales, biocomposite, propriétés hygro-mécanique, humidité relative*

### **ABSTRACT:**

Mainly used for the paper industry, hemp fibres present a high potential for valorisation in new industrial of semi-structural or structural composites material applications. To reach certain markets, it is inevitable to certify their behaviour and durability in humid environment which is currently lacking in the literature. This article provides a better insight into the moisture sorption, on a wide range of relative humidity (HR), from 9 % to 98 %, and its effect on the evolution of the tensile behaviour and performances of hemp/epoxy unidirectional biocomposites. Tensile behaviour is significantly modified by moisture content with non-linear behaviour becoming more evidenced. Increase of moisture leads to an exponential decay of tensile modulus but a non-monotonic evolution through an optimum of tensile stress and strain at break. Complex compressive hygroscopic stress state at the fibre/matrix interface is hypothesised so that load transfer is kept until a moisture content threshold is reached and moisture induced degradation triggered.

### **RÉSUMÉ :**

Principalement utilisées dans l'industrie papetière, les fibres de chanvre présentent un fort potentiel de valorisation dans de nouvelles applications industrielles de matériaux composites semi-structuraux ou structuraux. Pour atteindre certains marchés, il est inévitable de valider leur comportement et leur durabilité en milieu humide, domaine encore lacunaire dans la littérature. Cet article donne un meilleur aperçu de teneur en eau sur une large gamme d'humidité relative (HR), de 9 % à 98 % et de son effet sur l'évolution des performances des biocomposites unidirectionnels chanvre/époxy. Le comportement en traction est considérablement modifié par la teneur en eau, le comportement non linéaire devenant de plus en plus marqué. L'élévation de l'humidité entraîne une diminution exponentielle du module de traction et une évolution non monotone des contraintes et déformations maximales, de par la présence d'un optimum. Un état de contrainte de compression hygroscopique à l'interface fibre/matrice est supposé de façon à ce que le transfert de charge soit conservé jusqu'à ce qu'un seuil de teneur en eau soit atteint et que des dégradations induites par l'humidité apparaissent.

## **1. INTRODUCTION**

La tendance écologique actuelle conduit à une alternative pour le développement de matériaux composites utilisant des fibres ligno-cellulosiques comme renforts tel que le chanvre, le lin, le jute, le sisal ou le kenaf. Principalement destinés à l'industrie papetière, à l'isolation, au textile et aux biocomposites thermoplastiques renforcés de fibres courtes, les renforts en fibres de chanvre présentent un potentiel de valorisation dans des applications structurelles ou semi-structurelles nouvelles. Cependant, le développement de composites à haute performance nécessite une connaissance avancée de leur comportement mécanique dans divers environnements. En raison de la nature de leurs applications, les structures biocomposites sont souvent soumises à des environnements humides changeants au cours de leur utilisation. Ils interagissent avec les milieux humides en raison des propriétés hydrophiles des renforts en fibres végétales [1, 2]. La sensibilité à l'humidité des fibres végétales s'explique principalement par leur structure multi-échelle complexe et

leur composition biochimique. La paroi fibreuse riche en polysaccharides amorphes tels que les hémicelluloses (~15 %) et les pectines (~6 %) [3, 4] conduit à une quantité importante de groupements hydroxyyles disponibles responsables de la chimisorption d'eau [1]. Sa diffusion se produit par la pénétration de l'eau sous forme de vapeur d'eau ou d'eau liquide créant des liaisons avec la paroi cellulaire (eau liée) et à travers des micro-capillarités (eau libre) dans un processus continu et dynamique. La sorption d'eau dans les fibres végétales a été identifiée comme le principal responsable de leur gonflement anisotrope, i.e. la différence de gonflement longitudinal et transverse [5, 6]. L'importante sorption d'eau et le gonflement anisotrope des fibres de chanvre associés à la faible capacité de sorption d'eau d'une matrice polymère ont des conséquences réversibles ou partiellement réversibles sur les performances du biocomposite. Plusieurs auteurs ont montré l'impact de la sorption d'eau dans les composites à fibres végétales, provoquant une altération des propriétés mécaniques des matériaux par des processus physico-chimiques : lessivage des polysaccharides, présence de

contraintes hygroscopiques [6–8], dégradation de l'interface fibre/matrice [9], hydrolyse et plastification [10]. Cependant, la plupart des travaux de la littérature portent sur l'influence de la sorption d'eau liquide en immersion sur les propriétés hygroscopiques et mécaniques des biocomposites. Hors, ces conditions expérimentales ne sont pas suffisantes et ne représentent pas toujours les conditions d'utilisation de ces matériaux dans un environnement soumis à des variations d'humidité. Un manque important d'informations et d'analyses sur l'effet de l'humidité relative sur les performances des biocomposites est donc observé.

La présente étude vise à évaluer l'influence de l'humidité sur le comportement hygroscopique et mécanique des biocomposites unidirectionnels chanvre/époxy. Dans un premier temps, des isothermes de sorption seront réalisés associés à des mesures de gonflement dans des environnements dont l'humidité relative varie de 9 % à 98 % HR. Ensuite, l'effet de l'humidité sur le comportement en traction et les propriétés du biocomposite sera comparé et discuté.

## 2. MATERIAUX ET METHODES

### 2.1 Matériaux

Les fibres de chanvre (*Cannabis Sativa* L., cultivars "Fedora 17") ont été fournies par Fibre Recherche Développement (Troyes, France). Les fibres ont été extraites mécaniquement des pailles récoltées par La Chanvrière (Bar-sur-Aube, France) août 2016 après récolte des graines et 37 jours de rouissage au champ. La résine thermodurcissable est un système époxy constitué d'une résine DGEBA (AXSON Epolam 2020) et d'un durcisseur amine aliphatique dans un rapport stœchiométrique de 100 : 34.

### 2.2 Mise en oeuvre des biocomposites

Les fibres ont été extraites et alignées pour former un faisceau unidirectionnel d'environ 10 cm de long. Le faisceau a été imprégné de résine époxy afin d'obtenir une bonne interface fibre/matrice [11] et des biocomposites unidirectionnels ayant une fraction volumique de fibre d'environ 55 %. Les faisceaux de fibres imprégnées ont été placés dans un moule en aluminium de section 6 x 2 mm<sup>2</sup> ouvert à chaque extrémité pour évacuer l'excès de résine pendant la compression. Étant donné la petite taille de la section, l'écoulement de résine est principalement longitudinal et permet de maximiser l'orientation des fibres. Les échantillons ont ensuite subi un cycle de cuisson de 3h à 40 °C, 2h à 60 °C puis 2h à 80 °C et enfin 4h à 100 °C.

### 2.3 Propriétés hygroscopiques

**Teneur en eau :** Les échantillons ont d'abord été séchés pour éliminer le maximum de molécules d'eau libres et liées jusqu'à obtention d'une masse constante [12, 13]. Les composites ont ensuite été placés dans des chambres climatiques pour stockage à une humidité relative (HR) spécifique et une température constante (23 °C). L'humidité est contrôlée et régulée dans chacune des chambres à l'aide d'une solution saline saturée pour atteindre 9 %, 33 %, 75 % et 98 %. Un flux d'air continu à l'intérieur de la chambre permet d'obtenir des conditions ambiantes homogènes. Les échantillons ont ensuite été prélevés périodiquement pour être pesés et caractérisés. La

teneur en eau  $M_t$  à saturation a été calculée de la façon suivante :

$$M_t(\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

Avec  $W_t$  et  $W_0$  la masse de l'échantillon après exposition à l'humidité et la masse de l'échantillon sec avant exposition à l'humidité, respectivement. La sorption d'eau maximale est déterminée comme étant la valeur moyenne de cinq mesures consécutives avec une variation inférieure à 3 %.

**Gonflement hygroscopique :** Le gonflement hygroscopique a été mesuré de la même façon que la prise de masse avec les dimensions mesurées à l'état sec et humide dans les trois directions de l'échantillon en utilisant un micromètre numérique avec une précision de 1 µm. Trois marques ont été faites le long des échantillons pour s'assurer que les mesures de gonflement soient toujours effectuées au même endroit. La moyenne des résultats a ensuite été calculée.

**Cycles de sorption-désorption :** La réversibilité des propriétés hygroscopiques et mécaniques a été analysée sur les échantillons de chanvre/époxy. Avant analyse, les échantillons ont été séchés comme décrit précédemment, puis stockés consécutivement à une humidité relative de 50 %, 98 % et retour à une humidité relative de 50 %. Chaque étape de stockage s'est déroulée à T=23 °C et la stabilité hygroscopique a été vérifiée avant de changer les échantillons d'un environnement.

### 2.4 Caractérisation des propriétés mécaniques

Des essais de traction sur des biocomposites chanvre/époxy UD ont été réalisés sur une machine d'essai Instron 5566 dans des conditions contrôlées (T=23 °C et HR= 50 %) avec une vitesse de la traverse de 1 mm/min. Les essais ont été effectués sur des échantillons secs et humides ayant atteint leur temps de saturation. Un capteur de force de 10 kN a été utilisé pour mesurer la charge et un extensomètre axial d'une longueur nominale de 25 mm a été utilisé pour mesurer la déformation. Le module tangent a été mesuré entre 0,05 % et 0,15 % de la déformation.

### 2.5 Observation au microscope électronique à balayage

Les échantillons ont été recouverts d'une fine couche d'or par pulvérisation cathodique dans un pulvérisateur Edwards Sputter Coater et analysés avec un microscope électronique à balayage Jeol JSM 6460LV à 20 kV.

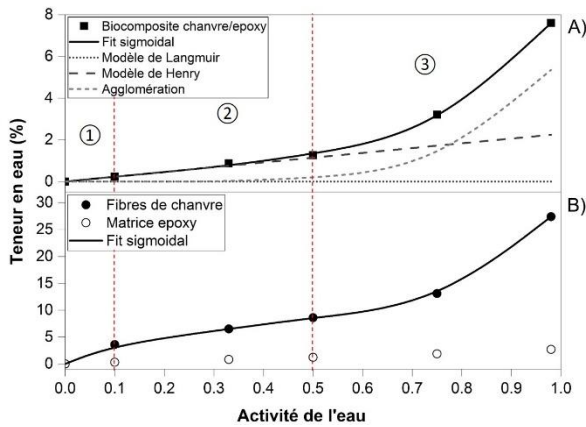
## 3. RESULTATS ET INTERPRETATION

### 3.1 Propriétés hygroscopiques des biocomposites chanvre/époxy

#### 3.1.1 Isothermes de sorption

L'évolution de la teneur en eau des biocomposites UD chanvre/époxy à l'état d'équilibre en fonction de l'activité de l'eau pour une température de 23 °C est présentée Figure 1.A. La teneur en eau ( $M_t$ ) est mesurée à partir d'échantillons stockés à différentes humidités relatives (HR) correspondant à une activité de l'eau ( $a_w$ ) allant de 0,09 à 0,98. Il est important de rappeler que pour une activité de l'eau donnée, la stabilisation de la masse de l'échantillon est atteinte avant chaque mesure. La forme sigmoïdale de la courbe de sorption

rentre dans la classification des différents types d'isothermes de sorption donnée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) comme étant de type II. Ce type de courbe de sorption isotherme est caractéristique d'une absorption multimoléculaire au cours de laquelle les molécules d'eau s'accumulent couche par couche [14] et est généralement observé lors de l'étude de sorption d'eau sur des composites cellulose hydrophiles et dans une plus large mesure sur des composites à fibres végétales [15, 16].



**Figure 1.** (A) Isotherme de sorption à 23 °C de biocomposites chanvre/époxy. Le modèle de Park est utilisé pour fitter les données expérimentales et décomposé suivant les modèle de sorption de Langmuir ①, Henry ② et par agglomération ③. (B) Isotherme de sorption d'eau des fibres de chanvre et de la résine vierge

Compte tenu du comportement des courbes, les isothermes de sorption peuvent être décrits par le modèle mathématique de Park selon la formule suivante :

$$M_t = \frac{A_L \cdot b_L \cdot a_{water}}{1 + b_L \cdot a_{water}} + k_H \cdot a_{water} + K_a \cdot a_{water}^{n_a} \quad (2)$$

Avec  $M_t$  : teneur en eau à l'équilibre pour une activité de l'eau spécifique,  $A_L$  : constante de capacité de Langmuir (concentration des sites spécifiques en surface du matériau),  $b_L$  : constante d'affinité de Langmuir,  $k_H$  : constante de solubilité de Henry,  $K_a$  : constante d'équilibre pour la réaction d'agglomération,  $n_a$  : nombre de molécules d'eau par agglomérat.

La contribution de chaque paramètre est différente dans la gamme spécifique d'activité de l'eau correspondant aux trois mécanismes de sorption du modèle de Park. Il est important de préciser que ces modèles ne donnent qu'une interprétation simplifiée des phénomènes se produisant dans le système réel en évolution continue. Le mode de sorption de Langmuir ( $a_w < 0,1$ ) est physiquement observé lorsqu'une monocouche de molécules d'eau (ou eau liée) est absorbée sur des sites spécifiques à la surface des fibres ou dans des microcavités. La deuxième région ( $0,1 < a_w < 0,5$ ) est définie par une régression linéaire et traduit une absorption d'eau multicouche (ou eau libre) se produisant lorsque la saturation de sites spécifiques est atteinte. De nouveaux sites de sorption sont alors créés, conduisant à la diffusion d'eau dans un réseau de volumes libres, responsable des mécanismes de sorption par capillarité. Dans cette région, la présence de molécules d'eau entraîne une augmentation du gonflement des fibres. La dernière région est caractérisée par une forte activité de l'eau

( $a_w > 0,5$ ). L'importante augmentation de la teneur en eau est liée à un phénomène d'agglomération et de capillarité des molécules d'eau dans le système.

La Figure 1.A permet de mettre en évidence une augmentation progressive de la teneur en eau des biocomposites chanvre/époxy avec l'activité de l'eau jusqu'à une valeur maximale de  $7,6 \pm 0,3$  %. Pour comprendre la contribution de la sorption d'eau dans le matériau, ces essais ont été effectués séparément sur des fibres et la matrice (Figure 1.B). L'évolution de la teneur en eau des fibres de chanvre présente également une forme sigmoïdale et atteint  $20,9 \pm 2,1$  % à  $a_w = 0,98$ . La matrice époxy atteint une teneur en eau de  $2,7 \pm 0,1$  % à  $a_w = 0,98$ . La teneur en eau des fibres est donc le principal facteur contribuant à la teneur en eau globale du composite malgré un comportement hydrophile non négligeable de la résine époxy. A des taux d'humidité élevés, l'augmentation importante de la teneur en eau du composite peut être corrélée avec un comportement similaire des fibres de chanvre. Un comportement similaire a été observé dans la littérature sur des fibres cellulose et attribué aux phénomènes d'agglomération des molécules d'eau de par la présence de forces de tension de surface au sein des capillarités [17, 18].

### 3.1.2 Gonflement hygroscopique

Associée à la sorption d'eau, une variation du volume de l'échantillon est généralement observée. La Figure 2 montre une évolution sigmoïdale des gonflements hygroscopiques transverses ( $\Delta \epsilon_y$ ), hors plan ( $\Delta \epsilon_z$ ) et volumiques ( $\Delta \epsilon_v$ ) de biocomposites chanvre/époxy avec une activité croissante de l'eau. Le gonflement longitudinal ( $\Delta \epsilon_x$ ) est ici négligé, les valeurs étant trop faibles pour surmonter l'erreur de mesure. Ceci est dû au faible angle microfibrillaire (MFA) des fibres de chanvre qui entraîne une rigidité longitudinale importante [19, 20]. À l'échelle des fibres, l'eau est absorbée dans la paroi cellulaire causant un gonflement anisotrope avec un maximum atteignant environ 20 % comme observé dans différentes études sur des fibres de lin [7, 21, 22]. Les constituants sensibles à l'eau sont principalement les pectines et les hémicelluloses présents dans les lamelles moyennes des faisceaux de fibres et dans la région amorphe des fibres unitaires. La configuration complexe des fibres joue un rôle important dans leur gonflement anisotrope, principalement piloté par la couche S2 possédant une rigidité longitudinale élevée induite par un MFA élevé [23]. Lorsque les fibres végétales sont incorporé dans une matrice polymère, leur gonflement est considérablement réduit tout en contribuant de manière significative au gonflement hygroscopique du biocomposite [24]. Contrairement au gonflement isotrope transverse des fibres de chanvre, un gonflement orthotrope est observé à l'échelle du biocomposite. Sur toute la gamme d'activité de l'eau, le gonflement hygroscopique dans la direction hors plan est deux fois plus élevé que dans la direction transverse.

La Figure 2.B. montre l'évolution du gonflement hygroscopique transverse et hors plan du composite chanvre/époxy en fonction de la teneur en eau moyenne. Comme précédemment observé, le comportement anisotrope est bien marqué par un gonflement hors plan plus élevé que le gonflement transverse. Plusieurs études ont fait état d'une évolution linéaire entre les gonflements hygroscopiques et la teneur en eau, permettant de déterminer un coefficient de gonflement hygroscopique dans une direction spécifique du pli. La Figure 2.B montre une variation non linéaire du

gonflement en fonction de la teneur en eau jusqu'à environ 1,2 %, suivi d'une tendance linéaire jusqu'à atteindre le taux d'humidité maximal. La déviation du comportement linéaire a déjà été observée dans les biocomposites unidirectionnels et est liée à un effet de gonflement libre. Dans les deux directions de gonflement, les contraintes hygroscopiques générées sont probablement plus élevées que la résistance transverse et hors plan du composite, ce qui peut entraîner des endommagements potentiels créant plus de volume libre et modifiant le comportement de sorption.

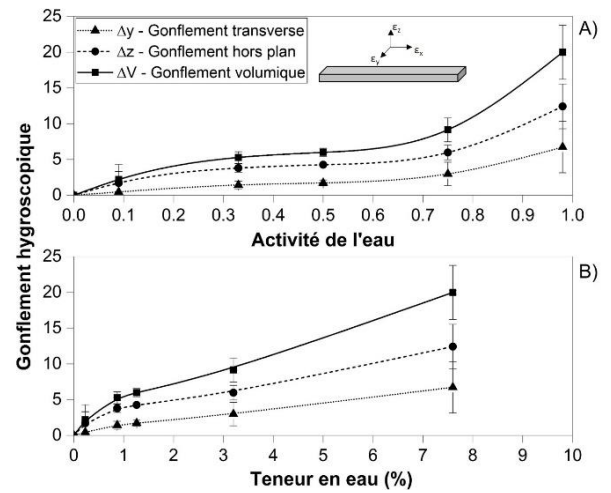
### Gonflement anisotrope

Différentes hypothèses ont été retenues pour comprendre le gonflement anisotrope des biocomposites chanvre/époxy : la génération de contraintes de compression, l'augmentation du contact fibre-fibre et l'influence de la géométrie.

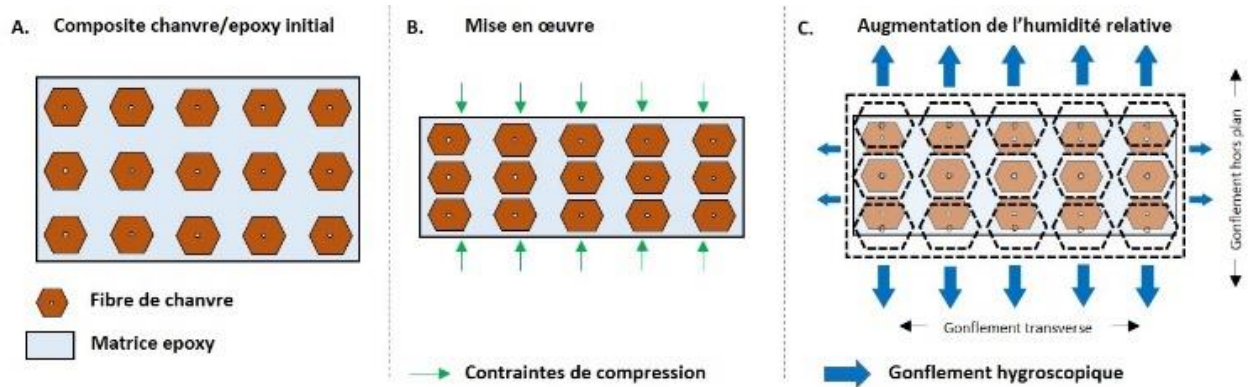
#### Génération de contraintes de compression et contact fibre-fibre :

Le gonflement hygroscopique hors plan ( $\Delta\epsilon_z$ ) prédominant par rapport au gonflement transverse ( $\Delta\epsilon_y$ ) pourrait être causé par le procédé de mise en œuvre des biocomposites, présenté Figure 3. Comme indiqué au point 2.2, une force de compression est appliquée pendant la mise en œuvre du biocomposite dans la direction hors plan pour contrôler son épaisseur (Figure 3.B). L'augmentation de la force de compression entraîne inévitablement une génération de contraintes de compression dans cette même direction.

Lorsque les échantillons sont placés dans un environnement humide (Figure 3.C), ces contraintes de compression peuvent être relaxées avec une prédominance dans la direction d'application des contraintes, c'est-à-dire la direction hors plan, entraînant ainsi un gonflement plus important.



**Figure 2.** A) Gonflement hygroscopique transverse ( $\Delta\epsilon_y$ ), hors plan ( $\Delta\epsilon_z$ ) et volumique ( $\Delta\epsilon_V$ ) de biocomposites de chanvre/époxy sur une gamme d'activité de l'eau 0,09 et 0,98. B) Gonflement hygroscopique en fonction de la teneur en eau



**Figure 3.** Représentation schématique de la variation dimensionnelle d'un biocomposite chanvre/époxy entre l'état initial (A), après mise en œuvre (B) et après augmentation de l'humidité relative (C). (Pour la version couleur de cette figure, consulter la version web de cet article)

Associée à cette génération de contraintes, une augmentation de la distance fibre-fibre lors de la mise en œuvre peut également induire un gonflement anisotrope en raison de la pression exercée uniquement dans la direction hors plan. Lors de la compression, l'excès de résine a tendance à diffuser hors du moule à travers les côtés ouverts, laissant une possible distribution hétérogène de résine (Figure 3.B). Malgré un gonflement constant de la section des fibres dans un environnement humide, le rapport surface des fibres/surface de la résine potentiellement plus élevé dans la direction hors plan pourrait entraîner un gonflement plus important de la structure globale dans cette même direction. Ce phénomène a été observé par Rouch (2018) [25] soulignant l'influence de la microstructure de matériaux sur les variations dimensionnelles des composites unidirectionnels lin/polyester insaturé. En choisissant un volume élémentaire représentatif, une analyse d'image de section d'échantillon a permis de vérifier la fraction volumique des fibres dans la direction hors

plan ( $Vf_z$ ) et transverse ( $Vf_y$ ). Le rapport surface des fibres/surface de résine diffère d'une direction à l'autre ( $Vf_y=50,2\pm 1,1$  % et  $Vf_z=58,7\pm 1,2$  %), ce qui signifie que la distance fibre-fibre est plus élevée dans la direction hors plan que dans la direction transverse. Cela confirme le fait que l'augmentation du contact fibre/fibre dans la direction hors plan est une explication possible du gonflement anisotrope du biocomposite.

De plus, l'influence de la géométrie de l'échantillon a été analysée. Le Tableau 1 rapporte la teneur en eau à HR=98 % des échantillons présentant un rapport largeur/épaisseur différent : 3,0, 1,7 et 1,0. Tous les échantillons montrent une teneur en eau similaire d'environ 8,5 % à l'équilibre. Cependant, une importante différence peut être observée en terme de gonflements hygroscopiques. La diminution du rapport largeur/épaisseur entraîne un gonflement anisotrope plus important, montrant l'influence de la géométrie de l'échantillon sur la capacité de gonflement des composites.

**Tableau 1.** Propriétés hygroscopiques des biocomposites chanvre/époxy présentant des rapports largeur/épaisseur différents et une anisotropie  $\Delta\varepsilon_y/\Delta\varepsilon_z$

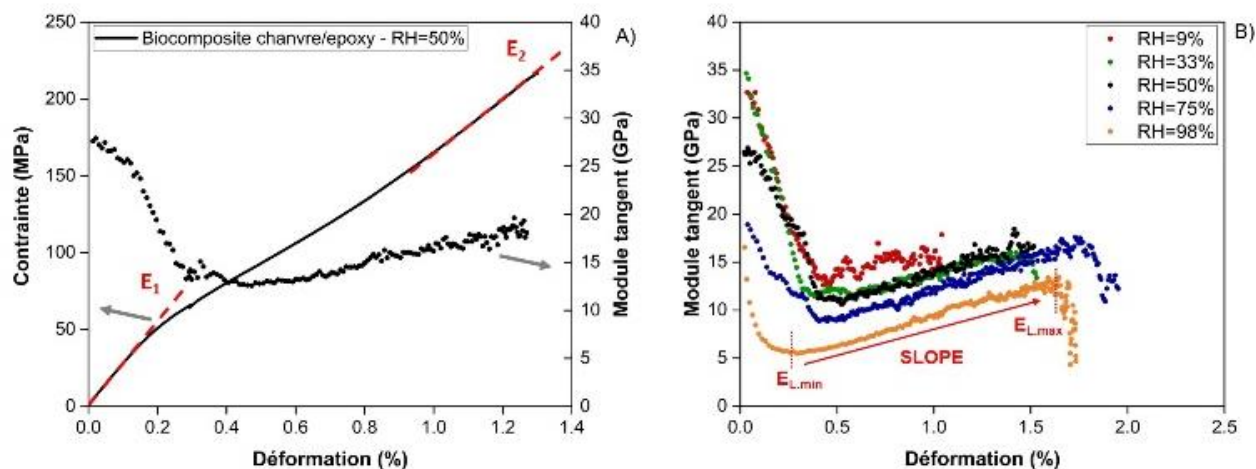
Largeur/ épaisseur	$\Delta m$ (%)	$\Delta\varepsilon_y$ (%)	$\Delta\varepsilon_z$ (%)	$\Delta\varepsilon_y / \Delta\varepsilon_z$
3.0	8.53±1.22	4.27±0.29	6.45±0.62	0.67±0.11
1.7	8.48±1.07	3.54±0.40	4.22±0.52	0.84±0.01
1.0	8.51±0.42	2.80±0.15	2.83±0.37	1.01±0.19

Ces résultats mettent en évidence l'influence de la microstructure du composite (géométrie), dans le cas simple d'un composite unidirectionnel. De plus, malgré une géométrie d'échantillon similaire (largeur/épaisseur=1), le gonflement hygroscopique hors plan est supérieur au gonflement hygroscopique transverse. La génération de contraintes de compression dont il a été question précédemment peut expliquer cette différence. En choisissant judicieusement la nature du renforcement et de la matrice ainsi que le taux de fibres, le contrôle de la teneur en eau et du gonflement du composite pourrait ainsi être envisagé

### 3.2 Propriétés hygro-mécaniques

#### 3.2.1 Comportement en traction

Une courbe type contrainte/déformation ainsi que



**Figure 4.** A) Courbe type de contrainte/déformation et évolution du module tangent d'un biocomposite chanvre/époxy à 50 % d'humidité relative. B) Évolution du module tangent en fonction de la déformation longitudinale des biocomposites saturés en eau à différentes humidités relatives : 9 %, 33 %, 50 %, 75 %, 98 %. (Pour la version couleur de cette figure, consulter la version web de cet article)

La Figure 4.B montre l'évolution du module tangent en fonction de la déformation appliquée aux biocomposites chanvre/époxy après saturation en eau à une humidité relative comprise entre 9 % et 98 %. Il est évident que la sorption d'eau modifie le comportement global du biocomposite en traction, et notamment sa non-linéarité. Malgré le fait que l'on observe une baisse globale du module tangent de 9 % à 98 % HR, après le point d'inflexion et en raison de l'augmentation de la teneur en eau, le module tangent a tendance à augmenter avec la déformation. Une première observation concerne le point d'inflexion : au fur et à mesure que l'humidité relative augmente, la stabilisation du module tangent apparaît vers des déformations plus faibles et pourrait refléter une amorce prématurée des endommagements. De plus, l'effet de l'augmentation du module tangent dans la deuxième partie de

l'évolution du module tangent, pour un biocomposite chanvre/époxy UD à humidité ambiante (HR=50 %) sont représentées sur la figure 4.A. La courbe  $\sigma$ - $\varepsilon$  et l'évolution du module tangent peuvent être divisées en deux régions distinctes (E1 et E2) selon une gamme de déformation avec un point d'inflexion à environ 0,2 %. En ce point, une rupture de pente se produit suivie d'une relation quasi-linéaire entre la contrainte et la déformation avant une légère augmentation du module jusqu'à rupture du matériau. Cependant, la rigidité du composite est plus faible dans la deuxième partie de la courbe. Poilane et al. (2014) [26] et Chilali et al. (2017) [27] ont obtenu des comportements similaires à l'échelle des fibres et du composite. Ils attribuent la diminution de la pente après le point d'inflexion en réponse au comportement élastique et viscoélastique des fibres végétales en supposant une bonne cohésion à l'interface fibres/matrice. Cette évolution du module tangent observé Figure 4.A reflète le comportement non linéaire de la courbe  $\sigma$ - $\varepsilon$  des biocomposites chanvre/époxy associés aux propriétés intrinsèques des fibres végétales et en raison d'un bon transfert de charge à l'interface fibre/matrice. Ce transfert de charge, ou force de liaison interfaciale dans les systèmes biocomposites, est généralement assuré par plusieurs mécanismes complexes et constitue une condition fondamentale pour l'obtention de biocomposites hautes performances [28].

la courbe est amplifiée par l'augmentation de l'humidité relative. À 9 % HR, la pente de la fonction  $E_L=f(\varepsilon)$  entre  $E_{L,min}$  et  $E_{L,max}$  est négligeable et le module tangent est quasi constant jusqu'à un maximum. L'élévation de l'humidité relative de 33 %, 50 % et 75 % entraîne une augmentation de la pente  $E_L=f(\varepsilon)$  à 4,4, 5,9 et 6,3, la pente maximale obtenue dans la gamme d'études d'humidité relative. Une diminution de la pente jusqu'à 5,7 est ensuite observée pour une humidité relative de 98 % et pourrait être attribuée à un changement de comportement de sorption comme vu section 3.1.1 et à une plastification du matériau. Une tendance similaire a déjà été observée par plusieurs auteurs à l'échelle de la fibre [29, 30]. Le comportement spécifique en traction des fibres végétales est donc amplifié par l'humidité qui facilite la mobilité moléculaire au sein de la paroi cellulaire. Le réarrangement

des microfibrilles de cellulose est ainsi hygro-activé avec l'augmentation de la teneur en eau [31]. Il est intéressant de noter qu'à l'échelle composite, ce mécanisme est également visible et amplifié par l'augmentation de la teneur en eau jusqu'à une certaine valeur, reflétant une conservation du transfert de charge à l'interface et une augmentation potentielle de la qualité de l'interface fibre/matrice jusqu'à HR=75 %.

### 3.2.2 Relation entre propriétés en traction et sorption d'eau

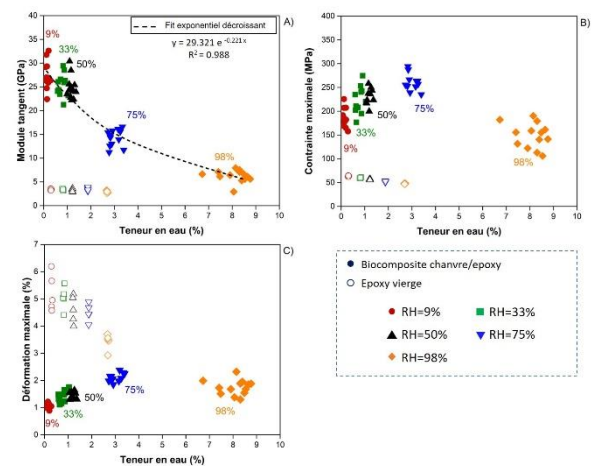
La Figure 5 montre l'évolution du module tangent, de la contrainte et de la déformation maximale pour les échantillons chanvre/époxy ainsi que l'époxy vierge en fonction de la teneur en eau dans la gamme HR de 9 à 98 %. Comme montré précédemment, la sorption d'eau de la résine époxy n'est pas négligeable et peut affecter les propriétés mécaniques à l'échelle composite. Une légère évolution du module tangent de 13 % est observée de 9 à 98 % HR atteignant une valeur d'environ 3,4±0,2 GPa. La contrainte et la déformation maximale montrent une augmentation monotone de 25 % et 34 % de 9 % à 98 % HR. Chaque échantillon étant un système différent dans lequel une légère variation de microstructure ou de composition peut modifier le comportement hygroscopique, chaque échantillon testé est représenté sur cette figure. L'augmentation de la teneur en eau, liée à l'augmentation de l'humidité relative, conduit à une réduction monotone du module tangent, comme montré précédemment. Une teneur en eau supérieure à 3 % entraîne une diminution de la rigidité d'environ 50%. Pour une sorption d'eau plus élevée (≈ 8 %) correspondant à une humidité relative de 98 %, la rigidité atteint une valeur de 5,6±1,3 GPa, légèrement supérieure à celle de l'époxy vierge. Ce comportement, associé à l'évolution des propriétés de la matrice, peut être attribué à une augmentation générale de la mobilité des chaînes moléculaires au sein de la matrice, des fibres et de l'interface fibre/matrice, et donc une diminution de la rigidité du composite. Cette hypothèse a été vérifiée en évaluant la réversibilité des propriétés mécaniques des échantillons. Le Tableau 2 présente l'évolution du module tangent pendant un cycle de sorption/désorption (50 %-98 %-50 % HR). Le module tangent à HR=98 % est fortement réduit par rapport à HR=50 % avec une chute de 70 % de sa valeur initiale. La caractérisation après cycle de sorption/désorption met en évidence l'irréversibilité du module tangent qui ne vaut que 30 % de sa valeur initiale, principalement en raison d'endommagement potentiels induits à l'interface fibre/matrice et à un phénomène de plastification du composite à différentes échelles [32]. Cependant, une attention particulière doit être portée car la présence d'une hystérèse est couramment observée entre les isothermes de sorption et de désorption dans le cas des fibres végétales conduisant à une sorption d'eau différente à 50 % HR avant et après le cycle de sorption/désorption [33].

**Tableau 2.** Teneur en eau et évolution des propriétés mécaniques lors d'un cycle de sorption/désorption des biocomposites chanvre/époxy

HR	50 %	98 %	50 %
Δm (%)	1.1±0.1	8.5±0.2	3.3±0.1
σ (MPa)	212±18	149±23	172±18
ε (%)	1.38±0.13	1.74±0.21	1.51±0.27
E <sub>L</sub> (GPa)	24.4±2.3	6.2±0.7	15.9±2.6

Contrairement à la rigidité des biocomposites, la contrainte

et la déformation maximale varient de façon non monotone en fonction de la teneur en eau. Les figures 5.B et 5.C montrent une augmentation de 35 % et 48 % entre 9 % HR et 75 % HR pour la contrainte et la déformation maximale, respectivement. Au-delà de ce point à 75 % HR, ces propriétés sont considérablement réduites potentiellement en raison de plusieurs mécanismes induits : modification du mécanisme de sorption par agglomération des molécules d'eau, plastification potentielle des lamelles mitoyennes dans les faisceaux de fibres (en raison de la forte affinité des pectines et pectates présents au niveau de la jonction cellulaire) et plastification globale du composite. La contrainte et la déformation maximale présentent des propriétés optimales pour une teneur en eau dans le système d'environ 3 %, ce qui correspond à 75 % HR. Dans cet état du système, la contrainte maximale atteint une valeur moyenne de 265±31 MPa et la déformation maximale atteint 2,18±0,15 %. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer les performances optimales observées : A l'échelle des fibres, plusieurs études ont observé une plastification des échantillons avec l'augmentation de la teneur en eau, favorisant le réalignement des microfibrilles et provoquant une augmentation de la rigidité des fibres dans une gamme d'humidité similaire [31, 34]. La deuxième hypothèse faite pour l'évolution des performances des biocomposites et plus particulièrement la résistance en traction concerne une modification au niveau de l'interface fibre/matrice. Une condition fondamentale pour obtenir des composites de haute performance est l'efficacité du transfert de charges se produisant à l'interface fibre/matrice. Comme indiqué section 3.1.2, la sorption d'eau dans les biocomposites de chanvre entraîne un gonflement isotrope transverse des fibres important par rapport à la matrice elle-même. L'augmentation de l'humidité relative entraîne donc une modification de l'état de contrainte hygroscopique avec création de contraintes radiales de par le gonflement différentiel entre les fibres et la matrice.



**Figure 5.** Évolution du module tangent (A), de la contrainte maximale (B) et de la déformation maximale (C) en fonction de la teneur en eau pour des biocomposites chanvre/époxy. (Pour la version couleur de cette figure, consulter la version web de cet article)

Cet état de contrainte hygroscopique a été observé sur des biocomposites hygromorphes MAPP ou PP [8, 35]. Une quantification de l'état de contrainte a également été réalisée dans la littérature à l'aide de stratifiés asymétriques et a montré

la génération de contraintes radiales à l'interface, favorisant les performances de l'interface [7], de manière similaire à cette étude. Bien que les performances longitudinales soient évaluées, l'évolution des propriétés mécaniques longitudinales de la fibre n'est pas la seule à contribuer aux performances du composite. La capacité de transfert de charges à l'interface fibre/matrice joue également un rôle important dans l'apparition des endommagements et les performances des composites, liés à la perte de linéarité sur la courbe  $\sigma$ - $\epsilon$ .

#### 4. CONCLUSION

Visant à améliorer la compréhension de l'effet de l'humidité sur les biocomposites, cette étude porte sur les performances hygroscopiques et mécaniques des composites renforcés par des fibres de chanvre. Les composites unidirectionnels chanvre/époxy ont été équilibrés dans cinq environnements différents (9 %, 33 %, 50 %, 75 % et 98 %) avec une température constante de 23 °C. Pour comprendre la contribution de la sorption d'eau dans le matériau, une analyse gravimétrique a été effectuée à la fois sur le composite, le renforcement et la matrice séparément. Il a été démontré que la sorption d'eau des fibres est le principal facteur contribuant à la sorption globale du composite malgré un comportement hydrophile non négligeable de la résine époxy. Associée à la sorption d'eau, un gonflement hygroscopique anisotrope a été observé sur toute la gamme d'activité de l'eau avec un gonflement hors plan supérieure au gonflement transverse. Il a été montré que ce comportement est lié à l'influence de la microstructure du composite (géométrie) et à la génération de contraintes de compression pendant la mise en œuvre. Ces résultats peuvent conduire à un potentiel contrôle de la sorption et du gonflement du composite par un choix judicieux de la nature du renfort, de la matrice et de la teneur en fibres. Le comportement en traction a également été étudié et a montré d'importantes variations liées à la teneur en eau. L'évolution du module tangent reflète le comportement non linéaire de la courbe  $\sigma$ - $\epsilon$  des biocomposites chanvre/époxy associés aux propriétés intrinsèques des fibres végétales. Également, l'augmentation du module tangent après le point d'inflexion et en lien avec l'augmentation de la déformation, montrent que le réarrangement des microfibrilles de cellulose est hygro-activé, reflétant un bon transfert de charge à l'interface fibre/matrice. De plus, l'élévation de la teneur en eau entraîne également une diminution monotone de la rigidité du composite. Les cycles de sorption/désorption ont permis d'attribuer cette évolution de performance à une plastification globale du composite. La contrainte et la déformation maximale présentent des propriétés optimales à 70 % d'humidité relative ( $\approx 3$  % de teneur en eau dans le matériau). Ces résultats sont liés à une potentielle augmentation des performances des fibres végétales et au gonflement hygroscopique différentiel entre la fibre et la matrice. L'augmentation de la teneur en eau dans le matériau entraîne la création de contraintes radiales de compression à l'interface fibre/matrice et donc une augmentation de la pression d'adhésion. Le transfert de charge est donc favorisé et peut être bénéfique aux performances de l'interface.

#### ACKNOWLEDGMENT

Les auteurs remercient l'ADEME pour son soutien financier

au projet RIGHLAB.

#### REFERENCES

- [1] Hill, C., A.S., Norton, A., Newman, G. (2009). The water vapor sorption behavior of natural fibers. *J Appl Polym Sci*, 112: 1524-37. <https://doi.org/10.1002/app.29725>
- [2] Azwa, Z.N., Yousif, B.F., Manalo, A.C., Karunasena, W. (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater Des*, 47: 424-42. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.025>
- [3] Bourmaud, A., Morvan, C., Bouali, A., Placet, V., Perré, P., Baley, C. (2013). Relationships between microfibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. *Ind Crops Prod*, 44: 343-51. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.11.031>
- [4] Liu, M., Fernando, D., Daniel, G., Madsen, B., Meyer, A.S., Ale, M.T., Thygesen, A. (2015). Effect of harvest time and field retting duration on the chemical composition, morphology and mechanical properties of hemp fibers. *Ind Crops Prod*, 69: 29-39. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.010>
- [5] Joffre, T., Wernersson, E.L.G., Miettinen, A., Luengo Hendriks, C.L., Gamstedt, E.K. (2013). Swelling of cellulose fibres in composite materials: Constraint effects of the surrounding matrix. *Compos Sci Technol*, 74: 52-9. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.006>
- [6] Le Duigou, A., Requile, S., Beaugrand, J., Scarpa, F., Castro, M. (2017). Natural fibres actuators for smart bio-inspired hygromorph biocomposites. *Smart Mater Struct*, 26: 125009. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa9410>
- [7] Le Duigou, A., Merotte, J., Bourmaud, A., Davies, P., Belhouli, K., Baley, C. (2017). Hygroscopic expansion: A key point to describe natural fibre/polymer matrix interface bond strength. *Compos Sci Technol*, 151: 228-33. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.08.028>
- [8] Péron, M., Céline, A., Castro, M., Jacquemin, F., Le Duigou, A. (2019). Study of hygroscopic stresses in asymmetric biocomposite laminates. *Compos Sci Technol*, 169: 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.10.027>
- [9] Le Duigou, A., Davies, P., Baley, C. (2013). Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 48: 121-8. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.01.010>
- [10] Alix, S., Philippe, E., Bessadok, A., Lebrun, L., Morvan, C., Marais, S. (2009). Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres. *Bioresour Technol*, 100: 4742-9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.067>
- [11] Coroller, G., Lefeuvre, A., Le Duigou, A., Bourmaud, A., Ausias, G., Gaudry, T., Baley, C. (2013). Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 51: 62-70. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.03.018>
- [12] Baley, C., Le Duigou, A., Bourmaud, A., Davies, P. (2012). Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 43: 1226-33. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.03.005>
- [13] Toury-Triboulot, M., Triboulot, P. (2012). Matériaux bois - Structure et caractéristiques. *Tech l'ingénieur*,

- c925.
- [14] Alix, S., Lebrun, L., Marais, S., Philippe, E., Bourmaud, A., Baley, C., Morvan, C. (2012). Pectinase treatments on technical fibres of flax: Effects on water sorption and mechanical properties. *Carbohydr Polym*, 87(1): 177-85. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.035>
- [15] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. (1940). On a theory of the van der waals adsorption of gases. *J Am Chem Soc*, 62: 1723-32. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- [16] Guicheret-Retel, V., Cisse, O., Placet, V., Beaugrand, J., Pernes, M., Boubakar, M.L. (2015). Creep behaviour of single hemp fibres. Part II: Influence of loading level, moisture content and moisture variation. *J Mater Sci*, 50: 2061-72. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8768-0>
- [17] Chen, H., Miao, M., Ding, X. (2009). Influence of moisture absorption on the interfacial strength of bamboo/vinyl ester composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 40: 2013-9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.003>
- [18] Moudood, A., Hall, W., Öchsner, A., Li, H., Rahman, A., Francucci, G. (2017). Effect of moisture in flax fibres on the quality of their composites. *J Nat Fibers*, 0478: 1-16. <https://doi.org/10.1080/15440478.2017.1414651>
- [19] Shah, D.U. (2013). Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: A critical review. *J Mater Sci*, 48: 6083-107. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7458-7>
- [20] Lee, J.M., Pawlak, J.J., Heitmann, J.A. (2010). Longitudinal and concurrent dimensional changes of cellulose aggregate fibrils during sorption stages. *Mater Charact*, 61: 507-17. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.02.007>
- [21] Pejic, B.M., Kostic, M.M., Skundric, P.D., Praskalo, J.Z. (2008). The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers. *Bioresour Technol*, 99: 7152-9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.073>
- [22] Pucci, M.F., Liotier, P., Seveno, D., Fuentes, C., Van Vuure, A.W., Drapier S. (2016). Swelling of flax fibers: Effect of thermal treatment on their dimensional stability. *ECCM 17*.
- [23] Rafsanjani, A., Stiefel, M., Jefimovs, K., Mokso, R., Derome, D., Carmeliet, J. (2014). Hygroscopic swelling and shrinkage of latewood cell wall micropillars reveal ultrastructural anisotropy. *J R Soc Interface*, 11: 20140126-20140126. <https://doi.org/10.1098/rsif.2014.0126>
- [24] Joffre, T., Neagu, R.C., Bardage, S.L., Gamstedt, E.K. (2014). Modelling of the hygroelastic behaviour of normal and compression wood tracheids. *J Struct Biol*, 185: 89-98. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2013.10.014>
- [25] Rouch, M. (2018). Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissements hydrothermiques des matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin. Université Caen Normandie.
- [26] Poilâne, C., Cherif, Z.E., Richard, F., Vivet, A., Doudou, B.B., Chen, J. (2014). Polymer reinforced by flax fibres as a viscoelastoplastic material. *Composte Structures*, 112: 100-12. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.01.043>
- [27] Chilali, A., Zouari, W., Assarar, M., Kebir, H., Ayad, R. (2017). Effect of water ageing on the load-unload cyclic behaviour of flax fibre-reinforced thermoplastic and thermosetting composites. *Compos Struct*, 183: 309-19. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.03.077>
- [28] Le Moigne, N., Otazaghine, B., Corn, S., Angellier-Coussy, H., Bergeret, A. (2018). Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites. Springer. Cham: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-71410-3>
- [29] Placet, V., Cissé, O., Lamine Boubakar, M. (2014). Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 56: 319-27. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.11.019>
- [30] Shah, D.U., Nag, R.K., Clifford, M.J. (2016). Why do we observe significant differences between measured and 'back-calculated' properties of natural fibres? *Cellulose*, 23: 1481-90. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0926-x>
- [31] Placet, V., Cisse, O., Boubakar, M.L. (2012). Influence of environmental relative humidity on the tensile and rotational behaviour of hemp fibres. *J Mater Sci*, 47: 3435-46. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6191-3>
- [32] Almgren, M.K., Gamstedt, E.K., Varna, J. (2010). Contribution of wood fiber hygroexpansion to moisture induced thickness swelling of composite plates. *Polym Compos*, 31: 762-71. <https://doi.org/10.1002/pc.20858>
- [33] Patera, A., Derome, D., Griffa, M., Carmeliet, J. (2013). Hysteresis in swelling and in sorption of wood tissue. *J Struct Biol*, 182: 226-34. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2013.03.003>
- [34] Stamboulis, A., Baillie, C.A., Peijs, T. (2001). Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 32: 1105-15. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00032-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00032-X)
- [35] Le Duigou, A., Keryvin, V., Beaugrand, J., Pernes, M., Scarpa, F., Castro, M. (2019). Humidity responsive actuation of bioinspired hygromorph biocomposites (HBC) for adaptive structures. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 116: 36-45. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.10.018>