

VERROUS A DEPASSER POUR OPTIMISER LES PERFORMANCES ET DEVELOPPER LES APPLICATIONS DES BIOCOMPOSITES

C. Baley, Limatb, Université de Bretagne sud, rue saint Maudé, 56100 Lorient. *Téléphone : 02 97 87 45 53. Adresse électronique : christophe.baley@univ-ubs.fr*

Mots clés : Polymère, fibres végétales, optimisation, performances, cohérence

1. INTRODUCTION

Compte tenu des spécificités des fibres végétales, les applications utilisant des biocomposites (polymères renforcés par des fibres végétales) progressent. Ces matériaux n'ont pas atteint une grande maturité ce qui explique que la part de marché qu'ils occupent reste modeste. Le développement des biocomposites, qui sont donc des matériaux en devenir, demande une démarche d'innovation, ce qui impose des approches pluriculturelle, pluridisciplinaire, transdisciplinaire, multi-échelle et pluri-partenariales. Le terme transdisciplinaire signifie que les SHS (sciences humaines et sociales) ont un rôle majeur à jouer pour cette problématique à fort enjeu sociétal. L'aspect pluri-partenarial illustre le fait que de nombreux domaines de connaissance sont nécessaires provenant du monde académique mais aussi des mondes agricole et industriel. Il est important de rappeler l'importance des savoir-faires dans le domaine des matériaux composites.

Pour les applications de demain, les matériaux composites renforcés par des fibres de verre ou de carbone doivent répondre à différents challenges (Nicolais et al., 2011) tels que :

- Une meilleure connaissance des mécanismes de transfert de charge entre fibre et matrice et leurs évolutions dans le temps.
- Une amélioration de la fiabilité des structures dans le temps.
- La maîtrise des flux de matière et d'énergie sur toute la durée de vie d'un produit (du berceau à la tombe dans un premier temps, puis du berceau au berceau).
- L'optimisation et le développement de nouvelles méthodes de conception et de transformation ; les exigences sont exprimées en termes d'optimisation des performances, d'augmentation des cadences de fabrication et de réduction des coûts.
- Le suivi de la « santé matière » d'une structure pendant toute la durée d'usage.
- L'intégration de nouvelles fonctions...

Evidemment les biocomposites sont aussi concernés par ces challenges. Par contre il s'agit d'une gamme de matériaux « récente » et les parois végétales présentent des spécificités dont il faut tenir compte. Cet article présente des verrous, au sens large, à lever pour leur développement à grande échelle. Si des verrous sont identifiés, la longueur de ce texte ne permet pas de les développer. Ils seront donc juste illustrés. Pour faciliter la compréhension de différentes notions, le lin et le chanvre seront pris le plus souvent en exemple, car ces fibres sont cultivées et disponibles en France.

2. VERROU 1 : SAVOIR POURQUOI ON UTILISE LES BIOCOMPOSITES

L'usage des fibres végétales n'est pas simplement une opération de substitution, elles ont des spécificités qu'il est intéressant de valoriser (Baley, 2004)(Baley, 2007)(Baley, 2009), par exemple:

- Une origine renouvelable.
- Elles sont durables et biodégradables.
- Les performances mécaniques spécifiques de certaines fibres sont importantes.
- Elles demandent peu d'énergie pour être produites (en comparaison avec les fibres de verre).
- Leur incinération permet de récupérer de l'énergie...

Les industriels exploitent ces spécificités et utilisent les biocomposites avec différents arguments car ils permettent :

- Une réduction des impacts sur l'environnement (Joshi et al.,2004)(Pervaiz et al.,2003)(Le Duigou et al.,2011)(Le Duigou et al.,2011).
- Des gains de masse dans certains cas.
- Différents scénarios en fin de vie (recyclage si la matrice est de type thermoplastique, valorisation énergétique, biocompostage sur la matrice si elle le permet et qu'aucun élément écotoxique n'a été introduit dans la formulation).
- La possibilité de donner une finition naturelle aux pièces.
- La réduction des impacts sur la santé humaine des opérateurs.
- De se préparer à la mise en place d'une législation avec des contraintes environnementales (Reach par ex.).
- De donner une valeur stratégique à des produits...

On note que la notion d'image verte (green washing) n'est pas un argument très durable. Il y a donc des logiques à l'utilisation des biocomposites et non un simple effet de mode. L'utilisation de la biomasse impose aussi de connaître les règles et les contraintes du monde agricole. En France, une plante à fibres (lin et chanvre) s'inscrit dans un système de rotation des cultures et l'ensemble des co-produits (fibres, graines, bois) doivent être valorisés (Ernst and Young, 2005). Par ailleurs, sa culture doit être au moins aussi rémunératrice qu'une céréale dont les cours changent au cours du temps. Il s'agit de plantes annuelles ce qui impose d'anticiper les besoins pour des volumes importants. Il est aussi possible de s'interroger sur les ressources disponibles (FRD,2011) et la compétition possible avec la production alimentaire. La surface agricole utile (SAU) Française est d'environ 29 millions d'hectares. En 2030, l'Ademe estime que la production de lin et de chanvre représentera 290 000 hectares, soit 1/100^{ième} de la SAU. La perte de terres agricoles (environ 70 000 hectares perdus chaque année en France) et leur possible épuisement si les pratiques n'évoluent pas sont des sujets très inquiétants (Nahon,2008) (Bourguignon,2008).

3. VERROU 2 : APPRENDRE A ECO-CONCEVOIR

Ce point ne sera pas développé dans ce texte, mais il s'agit d'un véritable enjeu. . Un nouveau matériau s'utilise sur des pièces tertiaires (pièce d'habillage par exemple) puis, si les performances sont suffisantes, pour des pièces primaires ayant un rôle structurel. Les biocomposites n'échappent pas à cette règle et il faut du temps pour penser une structure avec un nouveau matériau. De plus il est nécessaire dans les phases de conception de vérifier que l'usage de ces matériaux permettent de réels gains environnementaux démontrés par des outils tels que l'analyse de cycle de vie (ACV). La formation des bureaux d'études à ce type d'outil, en connaissant ses limites, est encore aujourd'hui nécessaire.

4. VERROU 3 ; DEFINIR UN LANGAGE COMMUN ENTRE TOUS LES ACTEURS

Les échanges entre tous les acteurs (académiques, industriels et les acteurs du monde agricole) doivent être facilités. Par exemple, beaucoup de données de la littérature scientifique présentant les propriétés mécaniques de fibres végétales ne sont pas utilisables pour estimer les performances d'un pli (Bledzki et al.,1999)(Mohanty et al.,2000)(Eichorn et al .,2001)(Pichering,2008)(Satyanarayana et al.,2009)(Summerscales et al.,2010))(Summerscales et al.,2010) (Zini et al .,2011)(Faruk et al.,2012)(Fittenber et al.,2012)(Baley,2013)(Dicker et al.,2014). En effet, dans de nombreux cas, il manque des informations sur la variété, le lieu et les conditions de croissance, les traitements imposés, les conditions de caractérisation (protocole, fibre élémentaire ou non, volume sollicité, géométrie, fraction d'eau absorbée dans les parois, température, vitesse de sollicitation...) et l'analyse des résultats. La représentativité et la disponibilité du lot étudié ne sont souvent pas aussi précisées. Par ailleurs, le comportement mécanique d'une fibre végétale est souvent non linéaire.

En simplifiant, traditionnellement les fibres de lin sont principalement utilisées dans l'industrie textile et les fibres de chanvre dans le domaine de la papeterie (Reis et al., 2006). Chacun de ces secteurs dispose de méthodes et de normes pour caractériser et contrôler les matières premières. Ces industriels ont aussi rédigé des cahiers des charges précisant les performances attendues pour leurs matières premières. Pour un usage des fibres végétales dans le domaine de la plasturgie peu de normes spécifiques et de cahier des charges existent et des efforts dans ce sens doivent être poursuivis. On peut néanmoins citer les normes sur la caractérisation en traction des fibres de lin (Afnor XP T 25-501-1) (Afnor XP T 25-501-2) (Afnor XP T 25-501-3). Le comité scientifique de la CELC (Confédération Européenne du Lin et du Chanvre) agit en ce sens pour mettre en place des fiches techniques et diffuser des informations (CELC, 2012).

Les derniers points à ne pas négliger sont les notions de stabilité des cours et de coût acceptable pour l'agriculteur, les intermédiaires et le plasturgiste. Le monde agricole est habitué à l'évolution des cours (marchés spéculatifs), alors que le monde industriel souhaite une stabilité pour s'engager sur du long terme. Par ailleurs, le prix des demi-produits dépend des volumes consommés et les volumes consommés dépendent des prix, ce qui complique les développements.

5. VERROU 4 : DISPOSER D'UNE CULTURE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE ELARGIE SUR LES FIBRES VÉGÉTALES

Il existe de nombreuses plantes à fibres (Franck, 2005) (Mussig, 2010), mais pour un usage comme renfort de polymère, toutes ne sont pas utilisables. Les fibres les plus intéressantes ont un rôle de structurel (il s'agit de tissus de soutien) dans la plante. Il est donc important de s'intéresser aux plantes et à l'agronomie (Roland, 2002) (Reis et al., 2006). Une terre agricole n'est pas un simple support de culture, elle est un milieu vivant. Une graine a un patrimoine génétique et différents paramètres (météo, nature du sol, distances entre 2 plantes, fertilisation...) vont influencer le développement des plantes. Par la suite, les plantes subissent différents traitements (récolte, rouissage dans le cas du lin, teillage, peignage...) pour faciliter l'extraction des fibres et la division des faisceaux. Toutes les étapes vont influencer les propriétés des parois (Martin et al., 2013) et il est nécessaire de les connaître.

Le caractère naturel des fibres végétales est souvent présenté comme un handicap car entraînant une dispersion de leurs propriétés. Il n'est pas question de nier cette dispersion mais il est possible, par des contrôles et l'homogénéisation des lots, d'obtenir des propriétés reproductibles. Ceci se fait pour des applications textiles depuis de très nombreuses années. On note que les fibres de verre (Coroller et al., 2013) et de carbone présentent elles-aussi une résistance en traction dispersée. Peu de personnes contrôlent des propriétés mécaniques des fibres de synthèse. La reproductibilité des propriétés mécaniques des fibres de lin d'une année sur l'autre a été étudiée par Lefeuvre et al. (2013). Pour la variété Marilyn cultivée sur un terroir donné (plateau du Neubourg) et, malgré des conditions météorologiques différentes, les propriétés mécaniques n'évoluent peu. Ce type de travaux est à reproduire pour d'autres variétés et d'autres plantes. N'oublions l'effet d'homogénéisation que réalise un pli composite.

6. VERROU 5 : MIEUX CONNAÎTRE LES TISSUS DE SOUTIEN

Même si les fibres végétales sont utilisées depuis de très nombreuses années (Franck, 2005) (Mussig, 2010), il reste de nombreux domaines d'études sur la composition, l'organisation et la microstructure des parois. Ces données sont nécessaires pour comprendre l'origine des propriétés et analyser le comportement des parois. Par exemple la microstructure est habituellement décrite par un empilement (Evert, 2006) (Glimn-Lacy et al., 2006) (Cutler, 2007) (Beck, 2010) (Nultsch, 1998) d'une paroi primaire et d'une paroi secondaire. Cette dernière se décomposant en trois couches nommées S1, S2 et S3. Pour des fibres de lin, cette microstructure a été observée au MET (Roland et al., 2005) (Morvan et al., 2003), cette technique permettant de visualiser des zones de transition, c'est-à-dire l'évolution de l'orientation des fibrilles de cellulose

entre les couches. Pour le bois de nombreux travaux décrivent une microstructure identique avec une couche supplémentaire (nommée G) dans le cas des bois de réaction (Pilate et al., 2004). Cette organisation n'est pas toujours identique pour toutes les fibres d'une plante et pour toutes les familles de plante. Pour des fibres de chanvre, Thygesen (2006) propose une autre description : une paroi primaire et une paroi secondaire se décomposant en 2 sous-couches (S1 et S2). La couche S2 se décomposant elle-même en 1 et 4 couches. Pour la compréhension des microstructures, il faut s'intéresser au développement de ces tissus de soutien lors de la croissance de la plante. Un article récent (Gorshkova et al, 2012) présente un état des connaissances sur la formation des fibres et des questions ouvertes.

En complément les mécanismes de rigidification lors d'une sollicitation de traction d'une fibre élémentaire ne sont pas parfaitement connus. S'agit-il principalement d'un mécanisme de réorientation des fibrilles de cellulose tel que décrit pour le bois (Fratzl et al., 2007) et le lin (Baley, 2002) ou d'un phénomène de cristallisation sous contrainte proposé pour le chanvre (Placet et al., 2014). Evidemment, il n'y a pas de réponse unique compte tenu des différences de composition, d'organisation et d'itinéraire technique suivi par les fibres.

7. VERROU 6 : LE CHOIX DES CONSTITUANTS

Le choix des constituants (polymère, fibres végétales avec leur traitement) rejoint le point verrou 1. Si l'objectif est la réduction des impacts environnementaux il est important de limiter le transport et de valoriser une ressource locale telle que le lin ou le chanvre (Ernst and Youg, 2005). Pour le choix de la matrice, différents critères sont possibles: l'origine pour un polymère biobasé, la fin de vie par biodégradation pour un polymère biocompostable ou la possibilité de recyclage pour un polymère thermoplastique.

Les traitements (chimique, thermique, physique, mécanique, enzymatique...) appliqués aux fibres sont l'objet de synthèses bibliographiques (Bledzki et al., 1999)(George et al., 2001) (John et al., 2008)(Xie et al., 2010)(Zafeiropoulos, 2011)(Faruk et al., 2013). Ces traitements peuvent avoir différents objectifs: favoriser l'individualisation des fibres (la logique est de renforcer un polymère par des fibres élémentaires pour augmenter les surfaces de collage), nettoyer leurs surfaces, favoriser le mouillage et l'adhérence, diminuer la tendance hydrophile des parois, améliorer la stabilité thermique, diminuer le dégagement d'odeur, modifier la couleur, améliorer la tenue au feu, introduire un fongicide, favoriser la transformation... Il y a donc un spectre très large de traitements possibles qui ont, pour certains, des impacts environnementaux non négligeables.

Par ailleurs, il est important de considérer une fibre végétale comme un empilement de plis renforcés par des fibrilles de cellulose. La notion d'interface ne peut se résumer à la liaison fibre/matrice, c'est-à-dire paroi primaire/polymère. Il existe de nombreuses interfaces (Baley et al., 2014) (par exemple entre parois primaire et secondaire, entre les couches de la paroi secondaire, entre les macro-fibrilles, entre les micro-fibrilles de cellulose...) et l'une des difficultés est de connaître l'interface pertinent. On note que les traitements et le cycle de transformation affectent ces zones de liaisons (Baley et al., 2012) (Le Duigou et al., 2013).

8. VERROU 7 : ADAPTER LE PROCESS DE TRANSFORMATION POUR RESPECTER LES PAROIS

Les propriétés des fibres végétales sont affectées par un cycle de température (Bourmaud et al., 2010) (Baley et al., 2012). En effet, la tenue thermique des fibres (environ 200-230°C) est une limite d'utilisation des structures, mais aussi une limite pour la température de transformation, particulièrement pour les matrices thermoplastiques. On note qu'en réalité les deux paramètres importants sont le temps et la température et pas uniquement la température.

Lors d'une transformation en température non maîtrisée, l'eau contenue dans les fibres s'évapore (si elles n'ont pas été étuvées ou si le process n'est pas parfaitement piloté), ce qui entraîne une évolution des caractéristiques mécaniques des fibres (perte de résistance) et un risque d'émission gazeuse avec création de porosités. Pour des compounds injectés, la phase d'extrusion peut endommager les fibres, mais aussi permettre l'individualisation (Ausias et al.,2013) (Bourmaud et al.,2013)(Beaugrand et al.,2012).

Par ailleurs, pour différents usages, par exemple la réalisation de pièces d'habillage intérieur de véhicule, il est important que les pièces ne dégagent que très peu d'odeur. Ceci impose de ne pas laisser à la surface des fibres des éléments se dégradant à basse température et de limiter l'endommagement des fibres lors du cycle de transformation. On note qu'il existe aujourd'hui des pièces renforcées par des fibres végétales et répondant aux cahiers des charges sur les odeurs des constructeurs automobiles (Baley,2013).

9. VERROU 8 : OPTIMISER LA PRESENTATION DES FIBRES VEGETALES

Ce verrou concerne la présentation des fibres sous des formes telles que des mats, tissus, unidirectionnels et bibiais. A titre d'illustration, dans la plante de lin les fibres sont sous forme de faisceaux de fibres discontinues. Une fibre élémentaire de lin a une longueur comprise entre 15 et 60 mm environ. Le rouissage altère les lamelles mitoyennes, ce qui favorise par la suite leurs extractions. Le teillage permet de récupérer les faisceaux de fibres sur la hauteur de la plante et le peignage permet de compléter la division des faisceaux et de constituer un ruban utilisable en filature. Lors de l'opération de filature, l'objectif est d'individualiser les fibres et de les torsader, pour disposer d'un fil ayant une bonne résistance en traction. Dans un fil sollicité en traction, le transfert de charge entre les fibres est assuré par des frottements. Par la suite, le fil est tissé.

Pour le renforcement d'un polymère, d'autres mécanismes de transfert de charges sont en jeu à travers les interfaces. Pour un usage optimum des fibres végétales dans un pli, il est nécessaire de tenir compte de leur forte anisotropie. L'usage d'un tissu constitué d'un assemblage de fils torsadés ne permet pas de profiter de leur performance mécanique et conduit à une répartition non homogène du renfort dans la matrice. La constitution d'une mèche manipulable fait l'objet des différents travaux de recherche avec différentes orientations : la réduction de la torsion des fils, la constitution de mèches unidirectionnelles à l'aide d'un liant et l'assemblage par couture (CELC, 2012). La perméabilité de ces renforts est aussi un large sujet de recherche (Ouagne et al.,2009)

Différentes natures de plis (mats, bibiais, unidirectionnels, tissus..) sont aujourd'hui en cours de développement pour tenir compte des spécificités de ce type de renfort. Le prix de certains demi-produits est aujourd'hui un frein majeur à leur diffusion, c'est un paramètre dont il faut tenir compte pour le choix d'une technologie.

10. VERROU 9 : CONNAITRE ET MAITRISER L'EVOLUTION DES PROPRIETES AU COURS DU TEMPS

L'évolution dans un environnement hostile des propriétés d'une pièce en biocomposite n'est pas un sujet encore très exploré (Le Duigou et al.,2009)(Celino et al.,2013) (Liang et al.,2013). Nous disposons aujourd'hui d'outils pour étudier, analyser et simuler le vieillissement des structures en matériaux composites renforcés par des fibres de synthèse (Davies et al., 2014) (Harris, 2000). Pour ces nouveaux matériaux, une des difficultés est de ne pas disposer de matériaux de références, c'est-à-dire de matériaux modèles avec des fibres individualisées et distribuées de manière régulière et sans défaut (absence de porosité, de mé-alignement...). Il est aussi nécessaire de connaître la géométrie du renfort, ses propriétés initiales, la qualité de la liaison fibre/matrice, le degré de remplissage des cellules (présence ou non d'un lumen) et les propriétés de la matrice. Les

particularités des fibres végétales dont il faut tenir compte sont : la microstructure et la composition des tissus de soutien, l'existence d'un lumen et la présence de faisceaux.

Par ailleurs leur potentiel de recyclage a été étudié (Bourmaud et al.,2007)(Bourmaud et al.,2009) (Bourmaud et al.,2011) et il faudra étudier le recyclage couplé avec le vieillissement. Les biocomposites permettent un paradoxe, il est en effet possible de disposer de matériaux durables, recyclables en fin d'usage et biocompostables en fin de vie (Le Duigou et al.,2008). De larges sujets d'étude en perspective.

11. VERROU 10 : MODELISER ET SIMULER AVEC DES DONNEES ROBUSTES

Ce point sera rapidement abordé. Les enjeux sont à la fois de simuler le comportement des structures mais aussi de comprendre les paramètres influençant le comportement d'une fibre élémentaire. A terme, l'objectif est de relier les propriétés des fibrilles de cellulose à celles d'une structure complexe, il y donc de nombreuses échelles d'étude. Une des difficultés est de disposer de données robustes utilisables pour les outils de simulation. Par la suite, nous souhaitons simuler l'influence d'un vieillissement, mais aussi le comportement au feu et, pour certaines matrices, les mécanismes de biodégradation.

12. BILAN

Ce tour d'horizon n'a pas la prétention d'être complet. Ce n'est qu'un regard à un moment donné. Les biocomposites sont des matériaux en devenir et il reste de nombreuses questions telles que :

- Les propriétés des fibres (origine, reproductibilité, paramètres pertinents),
- L'extraction, la présentation des fibres et la transformation du composite en respectant les parois cellulaires,
- La dispersion des fibres dans un polymère pour réaliser un matériau composite performant (maîtrise de la dispersion et de l'orientation, du mouillage, de la liaison fibre/matrice...), durable avec une (ou +) solutions de fin de vie,
- Comment « Penser Biocomposite » en s'inspirant des éco-systèmes naturels. Ce qui impose des approches multi-échelles et pluridisciplinaires. Il est nécessaire de tenir compte des spécificités des fibres végétales et d'éco-concevoir en tenant compte de l'anisotropie,
- La cohérence de l'usage des fibres végétales comme renfort (choix du polymère, du process...)

REFERENCES

- Ausias G., Bourmaud A., Coroller G., Baley C., "Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites", *Polymer Degradation and Stability*, 98, (2013), pp 1216–1224
- Baley C., "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase", *Composites Part A* , 33 (2002) 939-948
- Baley C., « Biocomposites : utopia or reality ? », *JEC Composites*. 9 (2004), pp28-29.
- Baley C., "High-performance natural fibres ?", *JEC Composites Magazine*, 37 (2007), pp 47-49
- Baley C., "A review of biocomposite development", *JEC Composites Magazine* 46 (2009), pp 32-33
- 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*. 43, 8 (2012) pp. 1226-1233
- Baley C., « Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites », *Techniques de l'Ingénieur*. Ref. AM. 5 130, (2013), 22 pages
- Baley C., Le Duigou A., Bourmaud A., Davies P., Nardin M., Morvan C., « Reinforcement of polymers by flax fibres: The role of interfaces", Chapitre de l'ouvrage: Bio-based Composites for High-Performance Materials: From Strategy to Industrial application. W. Smitthipong, R. Chollakup, M. Nardin, *Editeurs: CRC Press, Taylor & Francis Group*, (2014)

- Beaugrand J., Berzin F., "Lignocellulosic Fiber Reinforced Composites: Influence of Compounding Conditions on Defibrization and Mechanical Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, (2012), DOI: 10.1002/APP.38468
- Beck C., "An Introduction to Plant Structure and Development. Plant Anatomy for the Twenty-First Century", Second Edition, *Cambridge University Press* (2010)
- Bledzki A., Gassan J., "Composites reinforced with cellulose based fibres", *Prog Polym Sci*, 24 (1999), pp. 221–274
- Boulloc P., "Le chanvre industriel : Production et utilisations", *Editeur: France agricole*, (2006), 432 pages
- Bourmaud A., Baley C., "Investigations on the recycling of hemp and sisal fibres reinforced polypropylene composites", *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) pp 1034-1045
- Bourmaud A., Baley C., "Rigidity analysis after recycling of polypropylene/vegetal fibers composites", *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009) pp 297-305
- Bourmaud A., Baley C., "Effects of thermo mechanical processing on mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation", *Polymer Degradation and Stability*, 95, 9 (2010) pp 1488-1494
- Bourmaud A., Le Duigou A., Baley C., "What's the technical and environmental interest of reusing a recycled poly(propylene) - hemp fiber composite?", *Polymer Degradation and Stability*, 96, 10 (2011) pp 1732-1739
- Bourmaud A., Ausias G., Lebrun G., Tachon M.L., Baley C., "Observation of the structure of a composite polypropylene/flax and damage mechanisms under stress", *Industrial Crops and Products*, 43 (2013) pp 225– 236
- Bourguignon C. et L. Le sol, la terre et les champs. *Editeur : Sang de la terre*, (2008)
- CELC. "Flax and hemp fibres: a natural solution for the composite industry", *Editeurs : JEC Composites and CELC* (2012), 216 pages
- Célino A., Gonçalves O., Jacquemin F., Fréour S., « Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy », *Carbohydrate Polymers*, 101, 30, (2014), pp 163-170
- Colonna P., « La chimie verte », *Editeur : Tec et Doc – Lavoisier*, (2006), 532 pages.
- Coroller G., Lefeuvre A., Le Duigou A., Bourmaud A., Ausias G., Gaudry T., Baley C., « Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite », *Composites Part A*, 51 (2013) pp 62-70
- Cutler D., Botha C., Stevenson D., "Plant Anatomy. An Applied Approach", *Editeur: Blackwell Publishing* (2007)
- Davies P., Rajapakse Y., "Durability of composites in a marine environment", *Editeur: Springer* (2014)
- Dicker M., Duckworth P., Baker A., Francois G., Hazzard M., Weaver P., "Green composites: A review of material attributes and complementary applications ", *Composites Part A*, 56, (2014), pp 280-289
- Dittenber D., GangaRao H., "Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure", *Composites Part A*, 43, 8 (2012), pp. 1419-1429
- Eichhorn, S.J.; Baillie, C.A.; Zafeiropoulos, N.; Mwaikambo, L.Y.; Ansell, M.P.; Dufresne, A.; Entwistle, K.M.; Herrera-Franco, P.J.; Escamilla, G.C.; Groom, Leslie H.; Hughes, M.; Hill, C.; Rials, Timothy G.; Wild, P.M., "Review. Current international research into cellulosic fibres and composites", *Journal of Materials Science*, 36 (2001) pp. 2107-2131
- Ernst and Young, « Etude de marché des nouvelles utilisations des fibres végétales », Ernst and Young pour l'Ademe. (2005) 38pages. Disponible en ligne sur le site de l'Ademe (www2.ademe.fr)
- Evert R., "ESAU'S Plant Anatomy. Meristems, Cells, and Tissues of the Plant Body: Their Structure, Function, and Development", Third Edition, *Wiley Interscience* (2006)
- Faruk O., Bledzki A., Fink H., Sain M., "Biocomposites reinforced with natural fibers : 2000-2010", *Progress in Polymer Science*, 37, 11 (2012) pp. 1552-1596
- Franck R., "Bast and other plant fibres", *Editeur : Woodhead and CRC Press* (2005) 397 pages
- Fratzl P., Weinkamer R., "Nature's hierarchical materials", *Progress in Materials Science* 52 (2007) pp 1263–1334
- FRD, « Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usage matériaux en France ». Etude réalisée pour le compte de l'ADEME par Fibres Recherche Développement®. Disponible en ligne sur le site de l'Ademe (www2.ademe.fr). (2011), 84 pages

- George J., Sreekala M., Thomas S., "A Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites", *Polymer Engineering and Science*, 41, 9 (2001) pp 1471-1485
- Glimn-Lacy J., Kaufman P., "Botany Illustrated. Introduction to plants, major groups, flowering plant families", Second edition, *Springer* (2006)
- Gorshkova T., Brutch N., Chabbert B., Deyholos M., Hayashi T., Lev-Yadun S., Mellerowicz E., Morvan C., Neutelings G., Pilate G., "Plant Fiber Formation: State of the Art, Recent and Expected Progress and Open Questions", *Critical Reviews in Plant Sciences*, 31, (2012) pp 201–228
- Harris B., "Fatigue in composites", *CRC press* (2000)
- John M., Thomas S., " Biofibres and biocomposites ", *Carbohydrate Polymers*, 71, 3, 8 (2008) pp. 343-364
- Joshi S, Drzal L., Mohanty A., Arora S., "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?", *Composites: Part A*, 35 (2004) pp. 371–376
- 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*, 39, 9, (2008), pp 1471-1478
- Le Duigou A., Davies P., Baley C., « Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 94, 7, (2009), pp 1151-1162
- Le Duigou A., Davies P., Baley C., « Replacement of glass/unsaturated polyester composites by flax/PLLA biocomposites : Is it justified ?", *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 5, (2011), pp 1–17
- 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*, 5, (2011), pp 1–13
- Le Duigou A., Davies P., Baley C., « Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites », *Composites Part A*, 48, (2013), pp 121-128
- Lefevre A., Bourmaud A., Lebrun L., Morvan C., Baley C., "A study of the yearly reproductibility of flax fiber tensile properties", *Industrial Crops and Products*, 50, (2013), pp 400-407
- Liang S., Gning P.B., Guillaumat L., "A comparative study of fatigue behaviour of flax/epoxy and glass/epoxy composites», *Composites Science and Technology*, 72, 5, 8 (2012), pp 535-543
- 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 composite", *Industrial Crops and Products* 49 (2013) pp755– 767
- Mohanty A., Misra M., Hinrichsen G., „Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview“, *Macromol Mater Eng*, 276 (2000) pp. 1–24
- Morvan C., Andème-Onzighi C., Girault R., Himmelsbach D., Driouich A., Akin D., "Building flax fibres: more than one brick in the walls", *Plant Physiology and Biochemistry*, 41, 11–12, (2003), pp 935-944
- Mussig J., "Industrial applications of natural fibres. Structure, properties and technical applications“, *Editeur : Wiley* (2010), 538 pages
- Nahon D., « Épuisement de la terre L'enjeu du XXIe siècle », *Editeur : Odile Jacob*, (2008)
- Nicolais L., Meo M., Milella E., "Composite Materials. A Vision for the Future", *Editeur: Springer* (2011)
- Norme Afnor XP T 25-501-1, "Fibres de renfort – fibres de lin pour composites plastiques – Partie 1 : terminologie et caractérisation des fibres de lin“, Juillet 2010
- Norme Afnor XP T 25-501-2, "Fibres de renfort – fibres de lin pour composites plastiques – Partie 2 : détermination des propriétés en traction de fibres élémentaires“. Juillet 2010
- Norme Afnor XP T 25-501-3, "Fibres de renfort – fibres de lin pour composites plastiques – Partie 3 : détermination des propriétés en traction des fibres techniques (faisceaux de fibres) “. Juillet 2010
- Nultsch W., « Botanique générale », *Editeur: De Boeck Université*, (1998)
- Ouagne P., Bizet L., Baley C., Bréard J., « Analysis of the film stacking processing parameters for PLLA/flax fibre bio-composites". *Journal of Composite materials*, 44, 10 (2010) pp1201-1215
- Pervaiz M., Sain M., "Carbon storage potential in natural fiber composites", *Resources, Conservation and Recycling*, 39 (2003) pp. 325-340
- Pickering K., "Properties and performance of natural-fibre composites", *Editeur : Woodhead and CRC Press*, (2008), 557 pages
- Pilate G., Chabbert B., Cathala B., Yoshinaga A., Leplé J., Laurans F., Lapierre C., Ruel K., «Lignification and tension wood". *C. R. Biologies*, 327 (2004) pp 889–901,

- Placet V., Cissé O., Boubakar L., « 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*, 56, (2014), pp 319-327
- Reis D., Vian B., Bajon C., « Le monde des fibres », *Editeur Belin*, (2006), 351 pages.
- Roland J-C. « Des plantes et des hommes », *Editeur Vuibert*, (2002), 165 pages.
- Roland J-C., Mosiniak M., Roland D., « Dynamique du positionnement de la cellulose dans les parois des fibres textiles du lin (*linum usitatissimum*) », *Acta Botanica Gallica*, 142 ,5, (1995) pp 463-484.
- Satyanarayana K.G., Arizaga G., Wypych F., « Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview », *Prog Polym Sci*, 34 (2009) pp. 982–1021
- Summerscales J., Dissanayake N., Virk A., Hall W., « A review of bast fibres and their composites. part 1-fibres as reinforcements », *Composites Part A*, 41 (2010) pp. 1329–1335
- Summerscales J., Dissanayake N., Virk A., Hall W., « A review of bast fibres and their composites. Part 2 – Composites », *Composites Part A*, 41, 10 (2010) pp. 1336-1344
- Thygesen A., « Properties of hemp fibre polymer composites - An optimisation of fibre properties using novel defibration methods and fibre characterisation », *Thèse, University of Denmark*, (2006)
- Xie Y., Hill C., Xiao Z., Militz H., Mai C., « Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review », *Composites Part A*, 41, 7 (2010) pp. 806-819
- Zafeiropoulos N., « Interface engineering of natural fibre composites for maximum performances », *Editeur : Woodhead Publishing*, (2011), 416 pages
- Zini E., Scandola M., « Green composites: An overview », *Polymer Composites*, 32, 12 (2011) pp.1905–1915