



HAL
open science

**Etude de la liaison interfaciale fibre de lin/acide
poly(L-lactique) = Study of interfacial bonding of Flax
fibre/Poly(L-lactide)**

Peter Davies, Christophe Baley, Antoine Le Duigou

► **To cite this version:**

Peter Davies, Christophe Baley, Antoine Le Duigou. Etude de la liaison interfaciale fibre de lin/acide poly(L-lactique) = Study of interfacial bonding of Flax fibre/Poly(L-lactide). JNC 16, Jun 2009, Toulouse, France. 10 p. hal-00388871

HAL Id: hal-00388871

<https://hal.science/hal-00388871>

Submitted on 11 Jun 2009

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 de la liaison interfaciale fibre de lin/acide poly(L-lactique)

Study of interfacial bonding of Flax fibre/Poly(L-lactide)

Antoine Le Duigou¹, 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, christophe.baley@univ-ubs.fr

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

Résumé

L'utilisation de matériaux composites à matrice Polyester renforcés par des fibres de verre soulève de plus en plus de questions tant au niveau sanitaire qu'environnementale. Une alternative consiste à développer des composites entièrement bio-basé, recyclables en fin d'usage [1] et biocompostables en fin de vie [2], avec des propriétés mécaniques élevées [1, 3] et un impact environnementale faible. Peu de travaux décrivent les propriétés de la zone interfaciale de biocomposites alors que l'amélioration des performances mécaniques demande une meilleure compréhension de cette zone. Ainsi ce travail décrit la caractérisation interfaciale à l'échelle microscopique d'un système Fibre de lin/Poly(lactique) acide à l'aide du test de déchaussement de microgoutte. Différents traitements thermiques (refroidissement et recuit) sont réalisés afin de mieux cerner l'influence de la morphologie de la matrice et des contraintes résiduelles sur les propriétés interfaciales. Différents modèles micromécaniques sont utilisés pour évaluer la résistance de l'interface au cisaillement. Lorsque le refroidissement est lent, une amélioration des propriétés est observée Celle-ci est provoquée par une cristallisation importante ainsi que par la présence d'une phase transcristalline. Un recuit du PLLA (refroidit à l'air et donc quasi amorphe) est réalisé en dessous de sa température de transition vitreuse. Les contraintes internes résiduelles sont ainsi relaxées provoquant alors une diminution nette des propriétés de l'interface.

Abstract

The use of Glass fiber reinforced Polyester composites raise many sanitary or environmental questions. One alternative can be the development of high performance bio-based biocomposites with low environmental impact and that can be and recyclable at end of use and biocompostable at end of life [1, 3]. However so far few works deal with interfacial properties while better understanding of this area leads to improvement of mechanical properties and durability. Thus the present work describes the interfacial characterization of Flax fibre /Poly(lactic) acid (PLLA) system at the microscale thanks to microbond test. Different thermal treatment have been carried out (cooling rate and annealing) in order to evaluate the influence of matrix and interfacial morphologies as well as residual stress on interfacial properties. Different micromechanical models have been used to determine the interfacial shear strength. When cooling rate is low, increase of interfacial properties is observed due to transcristallization phenomenon. Annealing under Glass transition temperature of quasi-amorphous PLLA microdroplet is achieved. Thus residual stress are released which involve reduction of interfacial properties.

Mots Clés : Biocomposite, fibre végétale, biopolymère, Propriétés interfaciale

Keywords : Biocomposite, natural fibre, biopolymer, Interfacial properties

1. Introduction

Les matériaux composites à matrice Polyester renforcés par des fibres de verre sont actuellement largement utilisés dans le secteur des composites de grande distribution. Néanmoins ils soulèvent de nombreuses interrogations. Tout d'abord la matrice Polyester est basée sur des ressources non renouvelables, de plus la production de la résine et des renforts nécessite une forte quantité d'énergie pour être produite [4]. Par ailleurs lors de la fabrication des composites, des émissions de Composés Organiques Volatils (COV) apparaissent. Enfin il n'existe à l'heure actuelle aucune solution économiquement viable en

fin de vie et sans transfert de pollution. Une alternative prometteuse consiste à développer des matériaux biocomposites, élaborés avec une matrice et des renforts biocompostables issues tout deux de ressources renouvelables. Ils font l'objet de nombreuses recherches du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques [1, 3], et leur recyclabilité en fin d'usage [1] de leur biocompostabilité en fin de vie [2]. Peu de travaux décrivent les propriétés de la zone interfaciale de biocomposites alors que l'amélioration des performances mécaniques et de la durabilité impose une meilleure compréhension de cette zone. Par mesure de cohérence seule les valeurs de résistance au cisaillement de l'interface déterminé par déchaussement de microgoutte seront exprimés et comparés. Ainsi Baley et al. [5] montrent par exemple que la résistance apparente au cisaillement de la liaison Fibre de lin/Résine Polyester (IFSS ou Interfacial Shear Strength) est de 14.2 ± 0.4 MPa en comparaison de 15.7 ± 2.9 MPa pour la liaison entre une fibre de verre et la même résine Polyester [5]. Les essais avec fibres végétales et polymère thermoplastiques sont néanmoins plus rares car plus difficile à mettre en œuvre.

Des essais de déchaussement de microgoutte de PLLA (PURASORB de PURAC®) et de Materbi® sur différentes fibres végétales (lin, chanvre et sisal) ont été réalisés et ont montré une adhérence plus importante entre les fibres de sisal et le PLLA (14.26 ± 3.6 MPa pour le PLLA/sisal ; qu'avec les autres systèmes (8.98 ± 2.99 MPa pour le lin/PLLA et 11.33 ± 3.4 pour le chanvre/PLLA) [6]. Les résultats avec le Materbi présentent des propriétés plus faible (2.97 ± 0.89 MPa avec le Chanvre ; 4.18 ± 0.55 MPa avec le Lin et 3.22 ± 1.13 MPa avec le Sisal). La résistance de la liaison interfaciale dépend de plusieurs paramètres dont l'énergie de surface et la rugosité de la fibre qui peuvent être modifiées par des différents traitements pour les fibres [5, 7, 8]. La liaison peut être modifiée par l'ajout d'agent de couplage [7, 9]. D'autres travaux ont montré que la température de cuisson du polymère thermodurcissable a une influence sur les propriétés de l'interface fibre/matrice [10]. A l'inverse des résines thermodurcissables où l'interface fibre /matrice est formée majoritairement par des liaisons chimiques, l'adhésion entre fibre et résine thermoplastique apparaît grâce aux interactions physiques. Ces interactions sont influencées par les contraintes résiduelles, qui en exerçant une pression radiale sur les fibres accroît les interactions de Van der Waals entre fibre et matrice ainsi que l'ancrage mécanique [11] [12]. Dans le cas de polymère thermoplastiques le cycle thermique (cinétique de refroidissement, recuit...) peut jouer un rôle prépondérant sur les propriétés interfaciales.

Dans certains cas on observe une morphologie particulière à l'interface orientée perpendiculairement à la fibre appelé zone transcristalline [13]. Cette zone augmenterait l'efficacité du transfert de charges entre fibre et matrice [14]. Zafeiropoulos et al. [15] ont montré avec des essais de fragmentation que la présence d'une zone transcristalline de PP autour d'une fibre de lin accroît les performances de l'interface. Cependant d'autres auteurs [16] trouvent des résultats contradictoires sur les mêmes systèmes avec des méthodes de caractérisation différentes (fragmentation [15] et Pull-out [16]).

Le but de ce travail est dans un premier temps de comparer la résistance au cisaillement interfacial entre une fibre de lin/PLLA avec celles de fibre de verre/polyester, verre/époxy, lin/polyester et lin/époxy. L'adhérence fibre/matrice est étudiée à l'aide d'un essai de déchaussement d'une microgoutte. Différents traitements thermiques (vitesse de refroidissement et recuit) sont réalisés afin de mieux cerner l'influence de la morphologie de la matrice (cristallinité) et des contraintes résiduelles sur les propriétés interfaciales.

2. Matériaux et Méthodes

Le Biopolymère utilisé est le PLLA L9000 fournit par Biomer®. Les renforts utilisés sont des fibres de lin de type Hermès cultivé en Normandie (France). Celles ci ont été rouies sur champ avant d'être teillées et peignées. A titre de comparaison, des fibres de verre de type E (Chomarat S.A.) avec un ensimage textile/plastique compatible avec les résines Polyester et Epoxy ainsi que différentes résines thermodurcissables, Polyester (Norsodyne S 70361 TA avec 1.5 w% de catalyseur MEKP) et Epoxy (Axson EPOLAM 2015 avec 32 w% de durcisseur amine) sont utilisés.

2.1 Elaboration des microgouttes

La première étape consiste à séparer des fibres unitaires initialement organisées en faisceaux de fibres. Les fibres sélectionnées sont fixées à un support en papier puis observées au microscope optique (contrôle et mesure du diamètre).

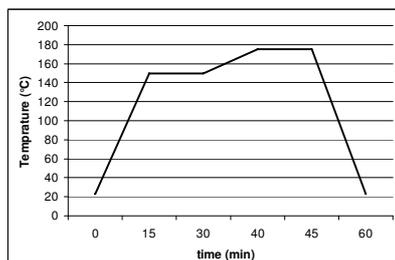


Fig. 1. Exemple de programme de température pour la formation de microgoutte avec refroidissement à $10^\circ\text{C}/\text{min}$

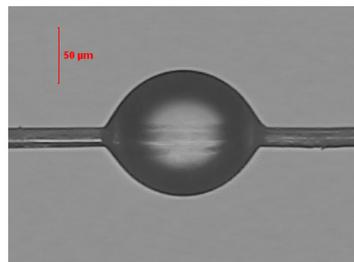


Fig. 2. Exemple de goutte de PLLA considérée comme acceptable

Ensuite une petite longueur de fil de PLA est fixée à l'aide d'un nœud sur une fibre de lin. L'ensemble est placé dans une étuve en température (contrôle de la vitesse de montée et de descente en température) (Fig.1.) Les éprouvettes goutte/fibre sont ensuite vérifiées au microscope (LEICA) pour étudier leur géométrie (Longueur, hauteur et diamètre de la fibre). Les échantillons présentant des défauts sont systématiquement exclus. La figure 2 montre un exemple de goutte considérée comme acceptable. Outre la symétrie, les gouttes doivent avoir une longueur enchâssée inférieure à 250µm [17] pour éviter les ruptures des fibres à la place du déchaussement.

2.2 Déchaussement de microgoutte

Il existe différents essais micromécaniques (fragmentation, pull-out, déchaussement de microgoutte...) pour évaluer la résistance au cisaillement de l'interface fibre/matrice. Ces essais sont largement décrits, confrontés et critiqués dans la littérature [18]. Un des essais les plus utilisés est le déchaussement de microgoutte qui consiste à déchausser une microgoutte de résine préalablement déposée sur une fibre unitaire [19]. Cet essai présente l'avantage de permettre le contrôle de la longueur de goutte enchâssée et d'étudier le mouillage (angle de contact). Une machine de traction (MTS Synergie) équipée d'un capteur 2N est utilisée. Le support papier est découpé puis la fibre est fixée au mors supérieur (Fig. 3. [20]). Ensuite la fibre est sollicitée en traction à 0.1 mm/min alors que la goutte est bloquée par deux couteaux contrôlés par des vis micrométriques. Des contraintes de cisaillement sont ainsi générées à l'interface fibre/matrice. La force et le déplacement sont enregistrés et permettent d'identifier la force nécessaire au déchaussement de la goutte ainsi que les forces de friction.

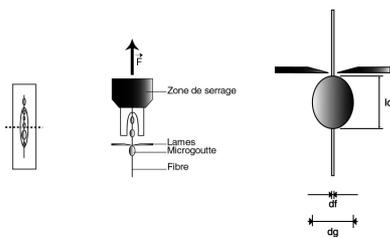


Fig. 3. Schéma représentatif d'un essai de déchaussement [20]

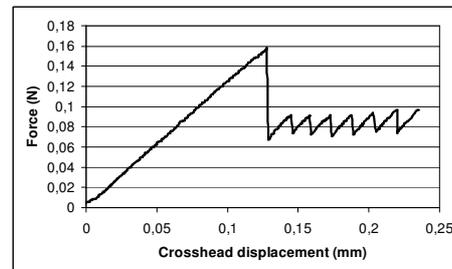


Fig. 4. Courbe de déchaussement Force Vs déplacement

Lors de l'essai, sont enregistrés la force ainsi que le déplacement de la traverse (Fig.4.). On observe un comportement linéaire jusqu'à la force maximale. L'énergie stockée est libérée ensuite par fissuration rapide de l'interface. Ensuite la microgoutte glisse le long de la fibre avec une force de friction oscillant autour d'une valeur presque constante. A partir de ce moment seul les interactions de friction entre fibre et matrice agissent [21]. Dans notre étude, les courbes ne permettent pas de discerner l'apparition de la fissure du déchaussement complet, certainement à cause du comportement rigide et fragile du PLLA ($E \approx 3.5 \text{ GPa}$ et $\varepsilon = 2.4\%$)

2.3 Analyse micromécanique

L'analyse des résultats fait appel à différentes équations de micro mécanique. Le modèle le plus connu est celui de la contrainte apparente de cisaillement τ_{app} basée sur l'hypothèse d'une répartition uniforme des contraintes interfaciales développé par [22] déterminé selon l'équation (1) :

$$\tau_{app} = \frac{F_{max}}{2\pi r_f l_e} \quad (\text{Eq.1.})$$

Où F_{\max} est la force maximal enregistrée, r_f est le rayon de la fibre et l_g la longueur de la goutte. On détermine aussi la contrainte de cisaillement apparente grâce à la pente de la courbe (Force maximale Vs surface de la goutte). A l'inverse, la contrainte de cisaillement ultime τ_{ult} [23] tient compte de la non uniformité du champ de contrainte le long de l'interface provoqué par les conditions limites. En effet la contrainte interfaciale ultime correspond à la valeur maximale aux extrémités de goutte et à proximité des couteaux. De plus les contraintes thermiques résiduelles τ_t sont prises en compte comme le montre l'équation (2).

$$\tau_{ult} = \left[\frac{\tau_{app} L_e \beta}{\tanh(\beta L_e)} - \tau_t \tanh\left(\frac{\beta L_e}{2}\right) \right] \quad \text{Avec} \quad \tau_t = \left[E_f \frac{r_f}{2} \beta (\alpha_f - \alpha_m) \Delta T \right] \quad (\text{Eq. 2.})$$

Où E_f et r_f sont le module longitudinal et le diamètre des fibres. α_f et α_m sont les coefficients de dilation thermique de la fibre et de la matrice (PLLA $\alpha_m = 78.5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ($T < T_g$) ; Polyester $\alpha_m = 75 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$; Epoxy $\alpha_m = 78.5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$; Fibre de lin $\alpha_f = -1 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ et fibre de verre $\alpha_f = 5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$). ΔT est la différence de température entre la température de libération des contraintes résiduelles (Température de cristallisation pour les échantillons semi-cristallin [24] et la T_g pour les éprouvettes amorphes) et la température d'essai. Sa valeur conditionne l'amplitude des contraintes résiduelles au sein du matériau [25]. Le paramètre β est issu de la théorie du shear-lag (Eq. 4) [23] :

$$\beta^2 = \frac{8G_m}{E_f d^2 \ln\left(2 \frac{R_m}{d_f}\right)} \quad (\text{Eq.4.})$$

Avec G_m le module de cisaillement de la matrice et R_m le rayon de la goutte. Pour plus de détail le lecteur pourra se référer aux travaux de Zhandarov et al. [23]. Un autre type de modélisation intégrant les contraintes thermiques est développé par Nairn et al. [26]. Dans ce cas, la qualité de l'adhérence fibre/matrice est évaluée à partir de l'énergie nécessaire pour initier une fissure au point où la goutte est en contact avec les couteaux du montage de déchaussement. Le taux de restitution d'énergie G_i est calculé en faisant l'hypothèse que la rupture de l'échantillon apparaît lorsque G_i atteint le taux de restitution d'énergie critique G_{ic} (ténacité interfaciale). On la détermine avec l'équation 5 issues de la théorie du Shear-Lag. Cette équation est valable pour des gouttes dont le rapport d'aspect (L/d) est inférieur à 5 :

$$G_{ic} = \frac{r_f}{2} \left[C_{33s} \tau_{app}^2 + 2\tau_{app} D_{3s} \Delta T + \frac{(D_{3s} \Delta T)^2}{C_{33s}} \right] \quad (\text{Eq.5.})$$

$$\text{Avec} \quad C_{33s} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E_a} + \frac{\nu_f}{\nu_m E_m} \right) \quad (\text{Eq.6.})$$

$$\text{Et} \quad D_{3s} = \frac{1}{2} (\alpha_f - \alpha_m) \quad (\text{Eq.7.})$$

2.4 Dynamic Scanning Calorimetry (DSC)

Des analyses thermiques par DSC sont réalisées avec un appareil Mettler TOLEDO pour déterminer les températures de transition vitreuse, de cristallisation, les enthalpies de cristallisation et de fusion. La calibration a été effectuée avec de l'indium sur une gamme de température de (+15 to +350 °C). Les échantillons pèsent approximativement 5 mg. Nous utilisons la première montée en température du thermogramme pour déterminer le taux de cristallinité des gouttes induit par les différentes cinétiques de refroidissement. Le taux de cristallinité χ_c est estimé avec l'équation 8 :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_{100\%}} \quad (\text{Eq.8.})$$

Avec ΔH_c et ΔH_m les enthalpies de cristallisation et fusion et $\Delta H_{100\% \text{ cristalline}} = 93.7 \text{ J/g}$ [27] l'enthalpie de fusion dans le cas théorique d'un PLLA 100% cristallin . Par ailleurs différentes vitesses de refroidissement (correspondant aux traitements thermiques des microgouttes) ont été réalisé pour déterminer les températures de cristallisation T_c et de transition vitreuse T_g .

2.5 Essai de traction quasi-statique

Des éprouvettes en forme d'haltère de PLLA sont réalisées par compression à chaud dans un moule normalisé et permettant le contrôle de la cinétique de refroidissement. Les cinétiques de refroidissement sont suivit avec un thermocouple. Les essais de traction quasi-statique sont réalisés à 23°C et 48% d'humidité relative. La vitesse de traction est fixé à 1mm/min. Un extensomètre biaxial est utilisé pour la détermination du module d'Young et des coefficients de poisson ν .

2.6 Microscopie à polarisation

Le PLLA est un polymère semi-cristallin. Lors de son refroidissement un phénomène de cristallisation apparaît. En présence de fibre de renfort, ce mécanisme peut être modifié et s'organiser tel une structure cristalline orientée autour des fibres appelées transcristallisation. La réalisation d'un empilement de film de polymère/fibre/film de polymère compressé en température [28] permet d'étudier la morphologie de l'interface fibre/matrice. Dans cette étude un microscope équipé du logiciel LIDA relié à une platine chauffante programmable METTLER TOLEDO est utilisé.

2.7 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les modes de rupture sont analysés au MEB Jeol JSM 6460LV. Les échantillons sont métallisés avec une fine couche d'or.

3 Résultats

3.1 Essai de déchaussement de microgoutte

Les données collectées lors des essais de déchaussement ainsi que les équations micromécaniques (1, 2 et 5) permettent de déterminer les propriétés mécaniques de l'interface (Tab.1). Ainsi la contrainte interfaciale apparente τ_{app} (eq. 1.) puis ensuite la contrainte ultime τ_{ult} (Eq. 2.) et le taux de restitution d'énergie G_{ic} (eq. 5.) sont calculés. Les propriétés mécaniques de l'interface fibre de lin/PLLA en cisaillement, sont évaluées pour différentes cinétiques de refroidissement. Outre les différentes morphologies de la matrice, différents états de contraintes résiduelles peuvent être testés et confrontés notamment grâce aux contraintes de frottement ou friction $\tau_{friction}$ (Tab. 1). Un recuit est effectué au dessous de T_g du PLLA pendant 72h sur des éprouvettes quasi-amorphe (refroidit à l'air) pour permettre une réduction des contraintes thermiques résiduelles sans pour autant induire un phénomène de cristallisation. Les échantillons sont suivit par DSC où la relaxation est traduite par un pic endothermique est observée au passage de T_g (non présenté ici). Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 1. Il est important de noter que les résines polyester et époxy ont été post-cuites à 65°C pendant 14 heures après polymérisation à température ambiante.

Matériau	Traitement thermique		τ_{app} (MPa) (Eq. 1)	τ_{ult} (MPa) (Eq. 2)	G_{ic} (J/m ²) (Eq. 3)	$\tau_{friction}$ (MPa)
Lin/PLLA	refroidissement	Air	15.3 ± 3.3	65.0 ± 23	28.5 ± 17	7.7 ± 1.5
		10°C/min	18.2 ± 1.8	80.5 ± 25.5	32.6 ± 14	8.2 ± 1.9
		1°C/min	22.2 ± 3.4	95.7 ± 19	41.4 ± 16.8	8.8 ± 3.3
	recuit	50°C pendant 72h	9.9 ± 1.5	40.6 ± 13.1	12.9 ± 1.6	6.4 ± 2.4
Lin/Epoxy	cuisson	65°C pendant 14 heures	16.1 ± 0.8	x	78.1 ± 10.4	5.4 ± 2.2
Lin/Polyester			14.2 ± 0.4	x	45.4 ± 11.9	9.8 ± 4.6
Verre/Epoxy			29.3 ± 2.4	74.7 ± 9.7	62.2 ± 12.3	7.7 ± 1.4
Verre/Polyester			14.2 ± 0.4	70.9 ± 14.7	41.1 ± 6.5	4.4 ± 0.7

Tab. 1 Résultats d'essai de déchaussement de microgoutte de PLLA (en fonction du traitement thermique) avec une fibre de lin en comparaison d'autres systèmes

Une tendance commune est observée, c'est à dire une influence de la cinétique de refroidissement sur les propriétés interfaciales. En effet un refroidissement lent (1°C/min) provoque une augmentation des propriétés de résistance au cisaillement de la liaison interfaciale ainsi que des contraintes de friction (Tab.1). L'analyse de la friction (τ_{Friction}) après déchaussement démontre par ailleurs l'existence de contraintes thermiques résiduelles. On observe également que les éprouvettes dont les contraintes thermiques résiduelles sont en partie relaxées lors d'un recuit ont des valeurs de propriétés interfaciales et des contraintes de friction nettement inférieures aux autres traitements thermiques (Tab. 1.). Les contraintes résiduelles induites par un refroidissement rapide modifie donc le comportement de l'interface fibre/matrice. Les résultats soulignent par ailleurs que la résistance interfaciale au cisaillement, caractérisée par des critères de contraintes (τ_{app} et τ_{ult}) sont proche aux systèmes fibres de lin/polyester, fibres de lin/époxy et fibre de verre/Polyester. Il est intéressant de noter que les fibres de verre possèdent pourtant un ensimage spécifique contrairement aux fibres de lin.

3.2 Analyse thermo-mécanique de PLLA

Le tableau 2 rassemble les propriétés thermiques du PLLA obtenues après les mêmes traitements thermiques subis par les gouttes. Ces valeurs ont été prises sur la première montée en température du thermogramme. Les valeurs de ΔT sont estimés en prenant les valeurs de température de libération des contraintes résiduelles égales à la température de cristallisation lorsque l'échantillon cristallise au refroidissement (échantillon refroidi à 10 et 1°C/min). Pour un refroidissement rapide (refroidissement à l'air) aucun pic de cristallisation n'est détectée, T_{free} est donc égale à la température de transition vitreuse T_g .

Matériau	Traitement thermique	Enthalpie de cristallisation (J/g)	Enthalpie de fusion (J/g)	Taux de cristallinité (%)	Température de libération des contraintes résiduelles T_{free}	$\Delta T (T_{\text{free}} - T_{\text{test}})$
PLLA	Refroidi à l'air	10.9	11.3	/	58	35
	10°C/min	7	18	11.7	102.4	79.4
	1°C/min	/	41	43	116.8	93.8
	Recuit	9.4	10.5	0.01	58	35

Tab. 2. Influence de l'histoire thermique sur les propriétés thermique du PLLA

Le cycle de refroidissement influence la structure cristalline du PLLA. En effet le taux de cristallinité du polymère augmente très nettement lorsque la vitesse de refroidissement ralentie. On note également une importante augmentation de ΔT pour les échantillons refroidis lentement, ce qui signifie davantage de contraintes résiduelles au sein de la goutte de PLLA. Le recuit réalisé en dessous de la T_g n'induit par ailleurs pas de cristallisation. Le changement de structure du PLLA modifie par ailleurs les propriétés mécaniques en traction et cisaillement (tab. 3.)

Comme il est très difficile d'évaluer les propriétés mécaniques des gouttes, des éprouvettes de traction sont réalisées. Les cinétiques de refroidissement imposées à ces éprouvettes ne sont exactement identiques à celle des gouttes et cela pour des raisons techniques. Cependant des analyses thermiques (non montrées ici) ont été réalisées sur les éprouvettes de traction et ont montré des tendances similaires avec des taux de cristallinité proches. Les gouttes refroidies à l'air possèdent une vitesse de refroidissement difficilement quantifiable. Néanmoins elle est extrêmement rapide à la vue de la faible inertie thermique d'une goutte de polymère. On estime pour nos éprouvettes de traction qu'un refroidissement par trempe à l'eau (93°C/min) simule correctement la vitesse de refroidissement des gouttes de PLLA à l'air.

Les propriétés mécaniques en cisaillement des éprouvettes de traction sont évaluées en considérant le caractère isotrope de la matrice (Eq. 9 et 10) :

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)} \quad (\text{Eq.9})$$

Avec G_m le module de cisaillement de la matrice, E_m son module d'Young en traction et ν_m le coefficient de poisson

$$\tau_m = \frac{\sigma_m}{\sqrt{3}} \quad (\text{Eq.10.})$$

Avec τ_m la résistance au cisaillement de la matrice, σ_m sa résistance en traction.

Le coefficient de dilatation est déterminé à l'aide d'un DMA (mode compression) sur une plage de température de -20 à 60°C.

Matériau	Traitement thermique	E_m (MPa)	G_m (MPa)	σ_m (Mpa)	τ_m (MPa)	ν_m	α (/°C) ($T < T_g$)
PLLA	93 °C/min	3029 ± 410	1303 ± 476	56 ± 1	33 ± 0.6	0.162 ± 0.02	$(78 \pm 2.2) \cdot 10^{-6}$
	15.5 °C/min	3743 ± 368	1609 ± 144	60.9 ± 3.2	35.2 ± 1.8	0.162 ± 0.03	
	1.5 °C/min	4003 ± 410	1743 ± 176	64.4 ± 1	37.8 ± 3.3	0.148 ± 0.02	
	Recuit	3394 ± 149	1463 ± 120	58.3 ± 3	33.7 ± 1.7	0.163 ± 0.01	

Tab. 3. Propriétés mécaniques en traction et cisaillement du PLLA en fonction de différents traitements thermiques

Les propriétés mécaniques en traction et cisaillement dépendent de la cinétique de refroidissement. Les éprouvettes refroidies lentement (1.5°C/min), de par leur fort taux de cristallinité, affichent un module et une contrainte à rupture (traction et cisaillement) plus importante. De plus une augmentation du coefficient de poisson du polymère est constatée. Le coefficient de dilation thermique ne varie pas avec les traitements thermiques. En effet l'évaluation de ce paramètre n'est fait que sur une faible gamme de température (-20 à 60°C) où les variations de volume libre sont restreintes. Une analyse sur une gamme incluant les variations de volume libre autour de la température de cristallisation permettrait de différencier les différentes cinétiques de refroidissement et donc de structure (taux de cristallinité).

3.3 Analyse de la morphologie du polymère et de l'interface fibre/matrice

Les figures 5a, 6a et 7a sont les résultats de l'observation de sandwich (empilement) film de PLLA/fibre de lin/Film de PLLA au microscope à polarisation. Les figures 5b, 6b et 7b sont les gouttes correspondantes aux mêmes cinétiques de refroidissement.

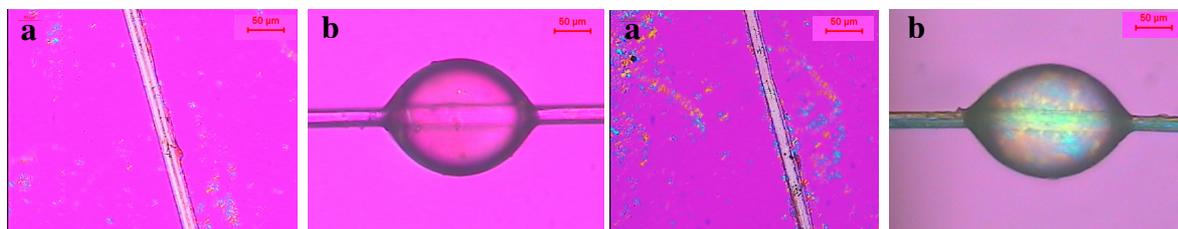


Fig. 5 a-b. Microgoutte refroidie à l'air

Fig. 6 a-b. Microgoutte refroidie à 10 °C/min

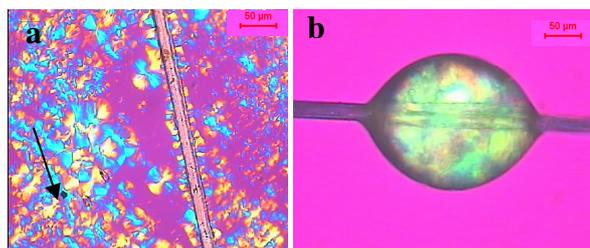


Fig. 7 a-b. Microgoutte refroidie à 1 °C/min

En observant la morphologie de la matrice, on note que les empilements refroidis à l'air (Fig.5a) possèdent une structure quasi-amorphe où les sphérolites sont de petites tailles et peu nombreuses. Les échantillons avec un refroidissement intermédiaire à 10°C/min (Fig. 6a.) montrent davantage de sphérolites avec des tailles plus importante. Enfin les sandwiches refroidis lentement (1°C/min) (Fig. 7a.) présentent une structure beaucoup plus cristalline avec des sphérolites nettement plus grosse que précédemment. Ces observations confirment les résultats obtenus par DSC. On observe également la présence d'impuretés ou cavités sur les échantillons refroidis lentement (Fig.7a). Les cinétiques de refroidissement impliquent également une modification de la morphologie de l'interface fibre/matrice. Outre le nombre croissant de sphérolites lorsque la vitesse de refroidissement ralentie, on peut aussi distinguer une zone de transcristallisation autour des

fibres qui grossit à mesure que le refroidissement est lent (Fig. 6a et 7a). Le mécanisme de formation de la zone transcristalline et son effet sur les propriétés mécaniques est imparfaitement connue pour la communauté scientifique et dépend largement du système étudié [13].

3.4 Observation du faciès de rupture après déchaussement d'une microgoutte

Les observations au MEB (Fig. 8 a, b) montrent que les gouttes de PLLA ont des modes de rupture différents de ceux observés avec une matrice Epoxy.

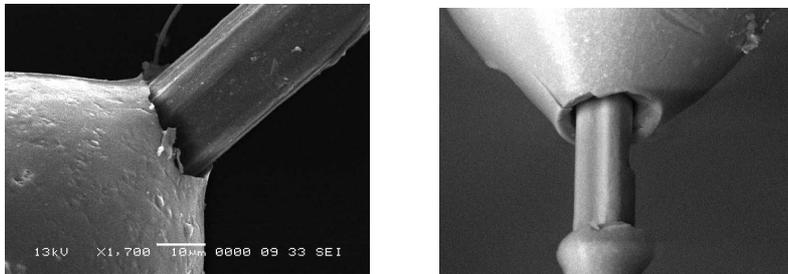


Fig. 8. a : Goutte de PLLA après déchaussement ; b : Goutte de résine Epoxy recuite à 65 °C après déchaussement

L'interface fibre de lin/PLLA présente des ruptures de type adhésive (Fig. 8 a) confirmant la présence de liaison faible. Dans le cas d'une microgoutte d'Epoxy, la fissure est initiée en mode I dans la matrice puis se propage à l'interface fibre/matrice (Fig 8b). Des observations identiques ont été faites pour l'interface fibre de lin/Polyester [5].

4. Discussion

A l'inverse des résine thermodurcissable où l'interface fibre /matrice est formé majoritairement par des liaisons chimiques, l'adhérence entre fibre et résine thermoplastique apparaît grâce aux interactions physiques [25]. Ces interactions sont favorisées par les contraintes résiduelles qui en exerçant une pression radiale de compression sur les fibres accroît les interactions faibles de Van der Waals entre fibre et matrice ainsi que l'ancrage mécanique [11] [12]. Les mécanismes de transfert de charges seront affectés grâce aux phénomènes de friction [25]. Ceux ci traduisent la présence de contraintes résiduelles.

Les tests de déchaussement ont montré que les propriétés interfaciales (résistance au cisaillement et à la friction) varient avec la cinétique de refroidissement. Dans un premier temps nous avons montré une augmentation de la contrainte de cisaillement interfaciale et de la contrainte de friction lorsque le refroidissement est lent. En effet une cinétique de refroidissement lente provoque une forte cristallisation du PLLA ce qui induit une augmentation des propriétés mécaniques de la matrice et une diminution du coefficient de poisson (Tab. 3.). De plus, un fort taux de cristallinité induit un retrait plus important de la matrice et donc une augmentation de la différence de coefficient de dilation thermique entre la fibre et la matrice. Cette différence génère une part importante des contraintes résiduelles de compression responsables du transfert de contrainte entre fibre et matrice [25]. L'amplitude des contraintes thermiques résiduelles est aussi influencée par la différence ΔT de température entre la température de libération des contraintes et la température d'essai [24]. Comme la température de libération des contraintes est située autour de la température de cristallisation pour les polymères semi-cristallin, plus le refroidissement est lent plus ΔT sera élevée.

La relaxation des contraintes résiduelles opérée par recuit en dessous de la température de transition vitreuse provoque une diminution nette des propriétés à l'interface (τ_{app} , τ_{ult} et G_{ic}). Lors d'un refroidissement rapide, la phase amorphe est prépondérante et selon ses propriétés viscoélastiques [25] elle n'a pas le temps de se relaxer. C'est donc les contraintes résiduelles développées au sein de cette phase qui contrôlent les propriétés interfaciales.

Outre la morphologie de la matrice, celle de l'interface fibre/matrice change avec les différentes cinétiques de refroidissement. En effet on observe une phase transcristalline de plus en plus présente lorsque le refroidissement ralenti. De par son anisotropie, cette zone peut accentuer l'amplitude des contraintes résiduelles appliquées aux fibres et par conséquent augmenterait encore l'efficacité du transfert de charges entre fibre et matrice [14, 25, 29] ainsi que l'ancrage mécanique entre fibre et matrice [30]. Nos résultats corroborent d'autres travaux [15, 31]. Les faciès de rupture des microgouttes après déchaussement (Fig. 8a

et b) ont montré qu'à la différence des interfaces fibre de lin/Epoxy, l'interface fibre de lin/PLLA présente une rupture de type adhésive expliqué par la présence d'interactions faibles (Van der Waals).

Les propriétés à l'interface fibre de lin/PLLA sont donc influencés par deux mécanismes : les contraintes induites par la cristallinité (retrait plus important) et la différence de température ΔT lors de refroidissement lent et le comportement visco-élastique du polymère (capacité de se relaxer) lors d'un refroidissement rapide.

Les propriétés interfaciales ont été évaluées avec différents modèles micromécaniques afin de refléter au mieux les conditions opératoires (contraintes résiduelles, cristallisation...). Néanmoins différents critères peuvent être émis quant à leur utilisation. Le modèle de contrainte apparente de cisaillement τ_{app} présente l'avantage d'être simple d'utilisation. Pourtant cette approche est trop simpliste puisqu'elle se base sur le fait que la distribution des contraintes de cisaillement à l'interface est constante. Plusieurs travaux ont montré l'inexactitude de cette hypothèse soit par élément finis [18, 32, 33], par spectroscopie Raman [33] ou par Photoélasticité [18, 32, 33]. On peut ajouter que ce modèle ne tient pas compte des contraintes d'origine thermiques. De plus les valeurs obtenues sont souvent dispersées et peuvent être difficilement comparées avec d'autres méthodes de caractérisation.

L'utilisation de la contrainte interfaciale ultime τ_{ult} basée sur la théorie du Shear-lag traduit des phénomènes locaux et non moyen. A l'inverse de τ_{app} , il permet des résultats comparables aux autres méthodes de caractérisation micromécaniques (fragmentation, pull out et microgoutte) [34]. Par ailleurs il tient compte des contraintes thermiques et de la non uniformité du champ de contrainte le long de l'interface dû aux conditions limites. L'autre modèle également basé sur la théorie du Shear-lag propose une approche énergétique G_{ic} du déchaussement de la microgoutte. D'après Zinck et al. [19], l'approche locale énergétique est plus adaptée au dépouillement des essais de déchaussement que la contrainte apparente de cisaillement ou IFSS. D'après Van de Weyenberg et al. [35] les modèles basés sur un critère de contrainte locale comme τ_{ult} fonctionnent mieux que les critères énergétiques G_{ic} lorsque la longueur enchâssée est faible. Les modèles énergétiques fonctionnent bien lorsque la longueur enchâssée est supérieure à 20 fois le diamètre de la fibre [35]. De plus les modèles basés sur la contrainte simulent mieux l'initiation de la fissure (fissure très petite) alors que le modèle basé sur l'énergie est davantage relié à la propagation de la fissure. Enfin la détermination de G_{ic} nécessite des longueurs libres de fibre (entre le mors et le haut de la goutte) faible puisque plus la longueur libre est longue plus l'énergie peut être dissipée par déformation élastique [35].

Il est important de noter que l'utilisation de fibres végétales dont le diamètre n'est pas constant peut induire une incertitude élevée. De plus l'intégration du coefficient de dilatation thermique pose problème. D'une part il n'est pas constant sur toute la gamme de température du processus et d'autre part il ne peut être déterminé que sur une faible gamme de température. La méthode de caractérisation ainsi que la gamme de température étudiée ne permet pas de détecter de différences provoquées par les différentes vitesses de refroidissement. On peut donc se poser la question de la validité d'un tel paramètre dans les modèles micromécaniques. La différence de température ΔT responsable de l'intensité des contraintes internes résiduelles dépend de la température à laquelle les contraintes ne sont plus relaxées et donc du comportement visco-élastique du polymère. Il paraît donc important de tenir compte du module de relaxation de la matrice comme le suggère [36]. Pour un polymère semi-cristallin, il apparaît judicieux de tenir compte également de la cinétique et du taux de cristallisation de la matrice pour pouvoir mieux comprendre la formation des contraintes thermiques résiduelles [29]. Le volume de renfort dans la goutte de polymère est calculé de différentes manières, se basant sur différentes géométries de la goutte. Soit sphérique, elliptique [19] ou cylindrique [17]. Par ailleurs la section d'une fibre de lin n'est pas cylindrique mais polygonale et non constante. Ce paramètre complique l'usage de modèles micromécaniques. Finalement aucune distinction entre la contribution de l'adhésion et celle de la friction n'est réalisée avec ces modèles, il serait intéressant de découpler adhésion et friction.

5. Conclusion

L'intérêt grandissant pour la préservation de notre environnement pousse à chercher des solutions pour élaborer des matériaux moins impactants. Ainsi le développement de biocomposites élaborés avec des ressources renouvelables, recyclables et biocomposables en fin de vie paraît une alternative intéressante. Le développement de ces matériaux est récent et peu d'études concernant l'interface fibre/matrice sont disponibles alors que cette zone influence fortement les matériaux composites.

Des essais de déchaussement ont été utilisés pour caractériser la résistance au cisaillement de l'interface fibre de lin/PLLA. Les propriétés à l'interface se situent dans la même gamme que celles des fibres de verre/Polyester, lin/polyester et lin/epoxy. Nous avons observé que les propriétés interfaciales dépendent de l'amplitude des contraintes résiduelles induites par les cinétiques de refroidissement.

Lors d'un refroidissement lent, les contraintes résiduelles contrôlent les propriétés interfaciales grâce à une cristallisation importante (retrait important), à l'apparition d'une phase transcristalline et à l'augmentation

de ΔT alors que pour un refroidissement rapide, le comportement visco-élastique de la matrice conditionne davantage les contraintes thermiques.

L'évaluation des propriétés à l'aide de différents modèles micromécaniques et de la contrainte de friction à permis de tenir compte de façon plus précise de l'influence du process sur les propriétés (contraintes résiduelles) mais aussi de simuler de façon plus réaliste l'état de contrainte lors du déchaussement. Des limites ont été perçues notamment par rapport à l'utilisation de fibres végétales qui présentent une variation de leur diamètre, une dispersion de leurs propriétés mécaniques et un manque de compréhension des phénomènes liés à la désorption de l'eau liée au fibres lors du process.

Finalement d'autres études sur la contribution de la friction permettront de compléter les travaux sur l'influence des contraintes résiduelles thermiques sur les propriétés interfaciales. En parallèle l'analyse sur les angles de mouillage serait intéressante pour coupler les phénomènes d'adhésion à l'adhérence.

Références

1. Le Duigou, A., et al., Comp. Part A, 2008. **39**(9): p. 1471-1478.
2. Baley, C., Y. Grohens, and I. Pillin, Revue des composites et des matériaux composites avancés, 2004. **14**: p. 135-166.
3. Bodros, E., et al., Comp Sci & Technol, 2007. **67**(3-4): p. 462-470.
4. Corbière-Nicollier, T., et al., Resources, Conservation and Recycling, 2001. **33**(4): p. 267-287.
5. Baley, C., et al., Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006. **37**(10): p. 1626-1637.
6. Morlin, B. and T. Czigany., Proceeding of the 8th Polymers for advanced Technologies International Symposium, 2005.
7. Arbelaiz, A., et al., Polymer Composites, 2005. **26**(3): p. 324-332.
8. A. Stamboulis, C.B., E. Schulz,, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999. **272**(1): p. 117-120.
9. Jerico Biagiotti, et al., Polymer Composites, 2004. **25**(5): p. 470-479.
10. Baley, C., et al., Applied Composite Materials, 2004. **11**: p. 77-98.
11. Kim, K.-Y. and L. Ye., Comp Part A: App Sci and Manuf, 2004. **35**(4): p. 477-487.
12. DiLandro, L. and M. Pegoraro., Composites, 1996. **27A**: p. 847-853.
13. Quan, H., et al., Composites Science and Technology, 2005. **65**(7-8): p. 999-1021.
14. Unger, W.J. and J.S. Hansen., Compos Mater, 1993. **29**: p. 108-137.
15. Zafeiropoulos, N.E., C.A. Baillie, and F.L. Matthews, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**(3-4): p. 525-543.
16. Garkhail, S., et al., Journal of Materials Science, 2009. **44**(2): p. 510-519.
17. Liu, C.-H. and J.A. Nairn., International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999. **19**(1): p. 59-70.
18. Herrera-Franco, P. and L. Drzal., Composites, 1992. **23**(1).
19. Zinck, P., et al., Polymer, 2001. **42**(12): p. 5401-5413.
20. Pomel, C., in *mécanique, thermique et Génie civil*. 2003, Université de Nantes: Nantes.
21. Zhandarov, S. and E. Mäder, Composites Science and Technology, 2005. **65**(1): p. 149-160.
22. Miller, B., Comp. Sci. & Technol, 1987. **28**: p. 17-32.
23. Zhandarov, S. and E. Pisanova., Comp. Sci. & Technol, 1997. **57**(8): p. 957-964.
24. Nairn, J.A. and P. Zoller., Journal of Materials Science, 1985. **20**(1): p. 355-367.
25. Parlevliet, P.P., H.E.N. Bersee, and A. Beukers, . Comp Part A: App Sci and Manuf, 2006. **37**(11): p. 1847-1857.
26. Nairn, J.A., Mechanics of Materials, 1997. **26**(2): p. 63-80.
27. Ray, S., et al., Polymer, 2003. **44**: p. 857-866.
28. Cartledge, H.C.Y. and C.A. Baillie., Journal of Materials Science, 1999. **34**(20): p. 5099-5111.
29. Nielsen, A. and R. Pyrz, . Sci Eng Compos Mater, 1998. **32**(4): p. 1-22.
30. Parlevliet, P.P., H.E.N. Bersee, and A. Beukers., Comp Part A: App Sci and Manuf, 2007. **38**(6): p. 1581-1596.
31. Felix, J.M. and P. Gatenholm, . Journal of Materials Science, 1994. **29**(11): p. 3043-3049.
32. Day, R.J. and J.V.C. Rodrigez., Comp Sci and Technol, 1998. **58**(6): p. 907-914.
33. Herrera-Franco, P. and L. Drzal, Composites, 1992. **23**(1).
34. Zhandarov, S.F. and E.V. Pisanova, Comp Sci and Technol, 1997. **57**(8): p. 957-964.
35. Van de Weyenberg, I., 2005, Katholieke universiteit leuven.
36. Di Landro, L. and M. Pegoraro, Comp Part A: App Sci and Manuf., 1996. **27**(9): p. 847-853.