



HAL
open science

Importance des interactions fibre/matrice dans le comportement rhéologique des composites renforcés de fibres lignocellulosiques

Loubna Lemkhanter, Bénédicte Goffin, Pierre Lemaitre, Romain Castellani, Bruno Vergnes, Françoise Berzin

► To cite this version:

Loubna Lemkhanter, Bénédicte Goffin, Pierre Lemaitre, Romain Castellani, Bruno Vergnes, et al.. Importance des interactions fibre/matrice dans le comportement rhéologique des composites renforcés de fibres lignocellulosiques. *Rhéologie*, 2020, 37, pp.10-15. hal-04057997

HAL Id: hal-04057997

<https://hal.science/hal-04057997>

Submitted on 5 Apr 2023

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.

Importance des interactions fibre/matrice dans le comportement rhéologique des composites renforcés de fibres lignocellulosiques

L. Lemkhanter¹, P. Lemaitre², B. Goffin², R. Castellani³, B. Vergnes³ et F. Berzin¹

¹ *Université de Reims Champagne Ardenne, INRAE, FARE, UMR A614,
2 esplanade Roland Garros, BP224, 51686 Reims Cedex*

² *CERTECH, Rue Jules Bordet, 7180 Seneffe, Belgique*

³ *MINES ParisTech, PSL Research University, CEMEF, UMR 7635,
CS10207, 06904 Sophia Antipolis Cedex*

Résumé : Les composites à matrice thermoplastique renforcés par des fibres lignocellulosiques se développent en raison du caractère renouvelable de ces fibres et de leur faible densité, ce qui permet d'obtenir des matériaux à la fois légers et résistants. La compréhension du comportement rhéologique de ces composites est un point important pour la maîtrise de leurs procédés de fabrication, que ce soit en extrusion ou en injection. Dans cet article, nous montrons que, pour une matrice donnée, le type de fibre utilisé impacte le comportement rhéologique. De même, pour une fibre donnée, le type de matrice, et principalement sa polarité, joue aussi un rôle significatif. Ces différences de comportement s'expliquent par les différentes interactions entre les composants des fibres lignocellulosiques et les matrices considérées.

Mots-clé : Composites, Fibres lignocellulosiques, Interactions, Polarité.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les composites thermoplastiques renforcés de fibres de carbone ou de verre sont utilisés depuis longtemps dans l'industrie, pour des applications dans l'automobile, le sport, l'aéronautique et d'autres domaines. Cependant, la nécessité de limiter les émissions de gaz à effet de serre en réduisant le poids des véhicules et les tendances actuelles vers une industrie plus « verte » ont conduit au développement récent de composites à base de fibres naturelles [1]. En effet, ces fibres sont légères, peu chères, ont des propriétés mécaniques intéressantes, et sont issues de ressources renouvelables. Elles apparaissent donc comme des candidats potentiels intéressants pour la préparation de composites à matrice thermoplastique.

Différents types de composites peuvent être préparés avec des fibres naturelles. Pour les filaments continus et les fibres longues, l'imprégnation, la stratification, la pultrusion et le moulage par compression sont couramment utilisés. Cependant, ces techniques sont principalement rencontrées dans le cas des matrices thermodurcissables. Pour les fibres courtes et les matrices thermoplastiques, le procédé préféré est le mélange à l'état fondu, c'est-à-dire l'extrusion et le moulage par injection. Dans un

premier temps, les fibres sont mélangées à la matrice polymère, généralement à l'aide d'une extrudeuse baxis, afin d'obtenir des granulés composites. Dans un deuxième temps, ces granulés sont injectés, parfois thermoformés, pour obtenir une forme définitive. La connaissance du comportement rhéologique de ces matériaux composites est un point clé pour la maîtrise de ces procédés de fabrication.

Les fibres lignocellulosiques se composent essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine [2]. La cellulose est le composant principal, responsable des propriétés mécaniques des fibres. L'hémicellulose, la lignine et la pectine sont le « ciment » qui associe les fibres en faisceaux. La composition varie en fonction de différents facteurs, tels que l'origine végétale, l'âge, le climat, la technique d'extraction [3].

Dans cet article, nous nous intéressons au comportement rhéologique de deux matrices de polarité différente, renforcées par deux types de fibres lignocellulosiques. Nous montrons que, pour des matrices de viscosité semblable, les composites peuvent se comporter différemment, en raison des interactions particulières entre fibres et matrices.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Fibres

Nous avons utilisé deux types de fibres courtes, du chanvre et du lin, fournies par FRD (Fibres Recherche Développement, Troyes). Leurs dimensions initiales sont indiquées Table 1 et leur composition Table 2.

| Fibre | Longueur (mm) | Diamètre (μm) | Rapport de forme (-) |
|---------|---------------|---------------|----------------------|
| Lin | 3,89 | 70 | 43 |
| Chanvre | 2,02 | 77 | 18 |

Table 1. Dimensions initiales des fibres utilisées.

| Fibre | Cellulose (%) | Hemicellulose (%) | Lignine (%) |
|---------|---------------|-------------------|-------------|
| Lin | 74,1 | 11,2 | 5,7 |
| Chanvre | 76,9 | 11,2 | 5,1 |

Table 2. Composition en masse des fibres utilisées.

2.2 Matrices

Nous avons choisi deux matrices de polarité différente mais de viscosité voisine dans la gamme de cisaillements rencontrée en extrusion (10-100 s⁻¹). La première est un polypropylène (PP) homopolymère (Polychim Industries, Mardick), d'indice de fluidité 12 g/10 min (230°C et 2,16 kg) et de masse volumique 0,904 g/cm³. Pour améliorer la compatibilité de ce polymère hydrophobe avec les fibres hydrophiles, on lui a ajouté un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) (Orevac CA100, Arkema), avec un ratio PP-g-MA/PP de 2,5% en masse. Ce ratio a été utilisé pour les deux

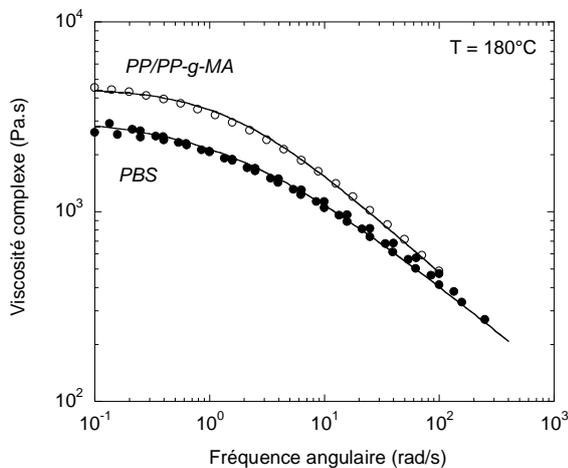


Figure 1. Viscosité complexe des deux matrices à 180°C.

taux de fibres, afin de garantir une viscosité constante pour la matrice. La deuxième matrice est un polybutylène succinate (PBS) fourni par NaturePlast, avec un indice de fluidité de 5 g/10 min (190°C et 2,16 kg) et une masse volumique de 1,26 g/cm³. Comme le montre la Figure 1, il a été choisi pour avoir une viscosité proche de celle du mélange PP/PP-g-MA à 180°C. Les deux matrices suivent des lois de Carreau-Yasuda, avec des viscosités limites de 3100 Pa.s pour le PBS et 4500 Pa.s pour le PP/PP-g-MA.

2.3 Préparation des composites

Les différents composites ont été préparés sur une extrudeuse bavis de laboratoire, avec des teneurs en fibres de 10 et 20% en poids, et à des températures de régulation de 140°C et 180°C pour le PBS et le PP/PP-g-MA. Les fibres ont été introduites après la fusion de la matrice, afin de limiter leur dégradation. On sait toutefois que celle-ci est importante dans ces conditions [4] et il est donc nécessaire de mesurer les dimensions finales des fibres dans les composites. Pour cela, les matrices sont dissoutes (dans le xylène pour le PP/PP-g-MA et le dichlorométhane pour le PBS), puis les fibres sont analysées à l'aide d'un scanner haute résolution (Epson Perfection V550) et d'un logiciel d'analyse d'image (ImageJ) [5]. On mesure ainsi, sur plusieurs centaines de fibres, les distributions de longueur, de diamètre et de rapport de forme, à partir desquelles on calcule ensuite des valeurs moyennes en nombre et en poids. Par la suite, on se focalisera sur les valeurs moyennes en poids, qui donnent plus d'importance aux valeurs élevées de la distribution :

$$L_w = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} n_i L_i^2}{\sum_{i=1}^{N_c} n_i L_i} \quad (1)$$

$$D_w = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} n_i D_i^2}{\sum_{i=1}^{N_c} n_i D_i} \quad (2)$$

$$(L/D)_w = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} n_i (L/D)_i^2}{\sum_{i=1}^{N_c} n_i (L/D)_i} \quad (3)$$

où N_c est le nombre de classes de la distribution et n_i le nombre de fibres de longueur L_i (respectivement, de diamètre D_i et de facteur de forme $(L/D)_i$).

2.4 Caractérisation rhéologique

Les différents échantillons obtenus par compression (rayon 25 mm, épaisseur 2 mm) ont été caractérisés en petites déformations sur un rhéomètre plan-plan (Ares, TA Instruments). Après détermination du domaine linéaire et vérification de la stabilité thermique, des balayages en fréquence ont été réalisés entre 0,1 et 100 rad/s, à des températures de 180, 190 et 200°C pour le PP/PP-g-MA et 140, 160 et 180°C pour le PBS.

3. Résultats

3.1 Dimension des fibres dans les composites

Comme attendu, les fibres de lin et de chanvre subissent une casse sévère pendant le procédé d'extrusion. La Table 3 présente les dimensions mesurées sur les échantillons extrudés des composites chargés à 20% de fibres. On constate tout d'abord que, dans des conditions d'extrusion identiques, le PBS induit une casse plus importante que le PP/PP-g-MA, aussi bien pour la longueur que pour le diamètre [6]. Les rapports de forme sont aussi plus faibles avec la matrice PBS. On constate également que, quelle que soit la matrice, les fibres de chanvre sont plus courtes que celles de lin, et avec un facteur de forme inférieur. Le fait que les dimensions finales soient différentes suivant la fibre et la matrice, alors que les viscosités des matrices sont proches, laisse à penser que les interactions physicochimiques entre fibres et matrices sont également différentes.

| Composite | Longueur (mm) | Diamètre (μm) | Facteur de forme (-) |
|--------------------|---------------|----------------------------|----------------------|
| PP/PP-g-MA/Lin | 1,60 | 57 | 22 |
| PP/PP-g-MA/Chanvre | 1,27 | 71 | 15 |
| PBS/Lin | 0,72 | 36 | 9 |
| PBS/Chanvre | 0,49 | 36 | 6 |

Table 3. Dimension moyenne des fibres dans les composites chargés à 20% de fibres.

3.2 Influence du type de fibre sur le comportement rhéologique

3.2.1 Composites à matrice PP/PP-g-MA

La Figure 2 présente les courbes de viscosité complexe de la matrice PP/PP-g-MA et des composites à base de lin et de chanvre.

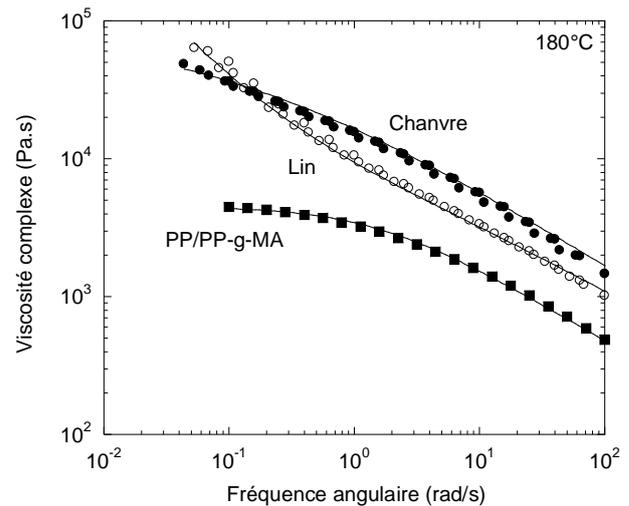


Figure 2. Viscosité complexe à 180°C de la matrices PP/PPg-MA et de ses composites à base de lin (○) et de chanvre (●). Taux de fibres : 20%. Les lignes continues sont les lissages par des lois de Carreau-Yasuda.

Les viscosités sont bien entendues plus élevées pour les composites, mais les comportements sont différents pour les deux fibres. Le chanvre montre un comportement semblable à celui de la matrice, alors que le lin présente un seuil d'écoulement, que traduit la remontée de viscosité à basse fréquence [7]. Ce type de comportement a déjà été rapporté dans la bibliographie pour des composites à fibres lignocellulosiques avec une teneur en fibre de l'ordre de 20 à 30 % en poids [8-10]. Il est dû aux interactions entre fibres, qui sont plus marquées pour le lin en raison d'un facteur de forme plus important (22 au lieu de 15). En effet, la percolation, responsable de l'effet de seuil, est obtenue dans ce cas à des fractions volumiques plus faibles. Le fait que le composite à base de chanvre soit plus visqueux à haute fréquence que celui à base de lin peut traduire une affinité préférentielle avec la matrice, peut-être due à une teneur plus élevée en cellulose.

L'effet de la teneur en fibres est montré Figure 3. Une augmentation de 10 à 20 % en poids se traduit par une augmentation de viscosité, sans pour autant affecter son évolution globale. Ces résultats confirment la différence de comportement entre le lin et le chanvre, le lin présentant systématiquement un seuil d'écoulement, même à 10% de fibres.

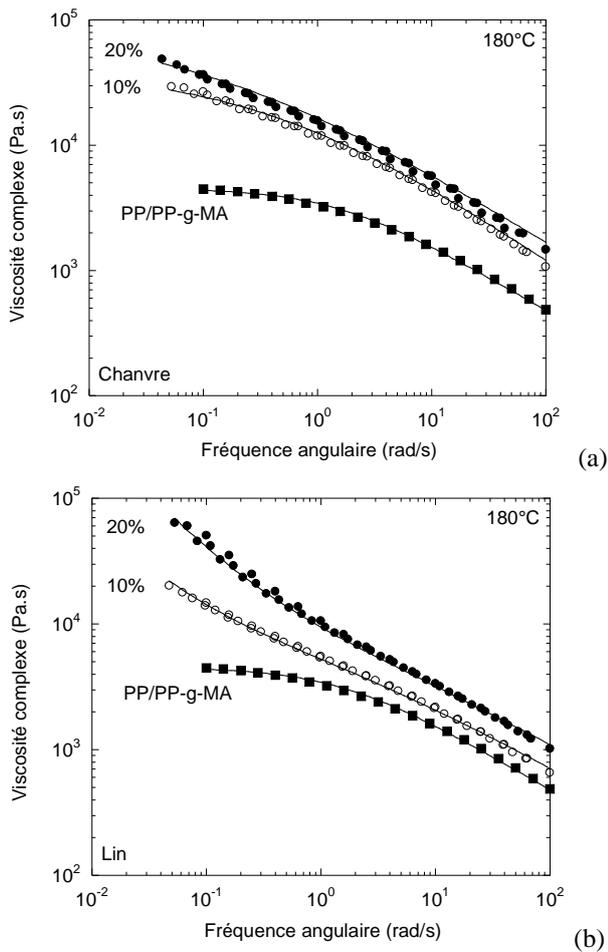


Figure 3. Effet du taux de fibres sur la viscosité complexe à 180°C de la matrice PP/PPg-MA et de ses composites à base de chanvre (a) et de lin (b). Les lignes continues sont les lissages par des lois de Carreau-Yasuda.

3.2.2 Composites à matrice PBS

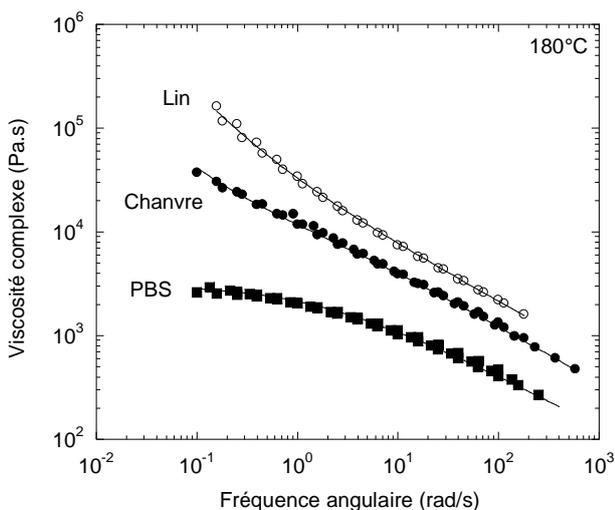


Figure 4. Viscosité complexe à 180°C de la matrice PBS et de ses composites à base de lin (\circ) et de chanvre (\bullet). Taux de fibres : 20%. Les lignes continues sont les lissages par des lois de Carreau-Yasuda.

La Figure 4 présente les courbes de viscosité des composites à base de PBS. Ici, les deux fibres ont des comportements similaires, avec toutefois un seuil plus  lev e pour le lin. Le composite à base de lin est ici plus visqueux que celui à base de chanvre sur toute la gamme de fréquence. Cela montre clairement que les interactions entre PBS, lin et chanvre sont différentes de celles avec le PP/PP-g-MA.

3.3 Influence du type de matrice sur le comportement rh elologique

Nous allons maintenant étudier le rôle de la matrice pour une fibre donnée. Rappelons toutefois que les dimensions des fibres ne sont pas identiques, puisque la matrice PBS provoque des casses plus importantes lors de l'extrusion (voir Table 3).

3.3.1 Composites à base de chanvre

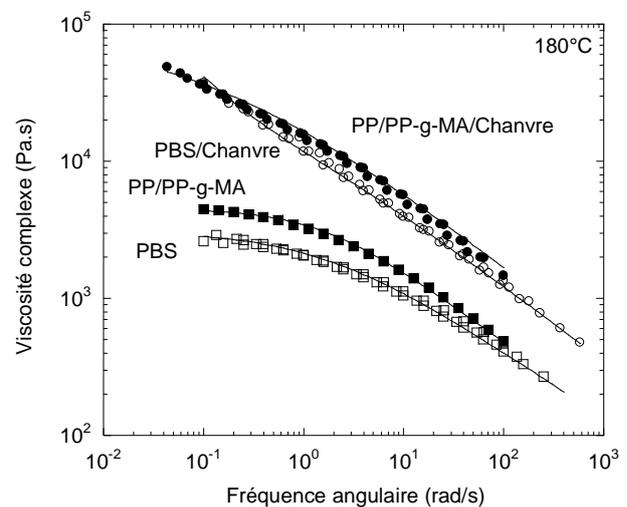


Figure 5. Viscosité complexe à 180°C des matrices PBS (\square) et PP/PPg-MA (\blacksquare) et de leurs composites à base de chanvre. Taux de fibres : 20%. Les lignes continues sont les lissages par des lois de Carreau-Yasuda.

La Figure 5 montre que les deux composites à base de chanvre ont des viscosités très proches. Celui à matrice PBS présente toutefois un comportement un peu diff erent dans la mesure où apparait un faible seuil d'écoulement, traduisant des interactions plus marquées avec la matrice. Ceci est d'autant plus remarquable que les fibres de chanvre dans la matrice PBS sont beaucoup plus courtes que celles dans la matrice PP/PP-g-MA (0,49 pour 1,27 mm) et ont un facteur de forme plus faible (6 pour 15).

3.3.2 Composites à base de lin

Les résultats des composites à base de lin sont présentés Figure 6. Cette fois-ci, le composite à matrice PBS est beaucoup plus visqueux que celui à matrice PP/PP-g-MA (environ d'un facteur trois),

alors que la matrice est légèrement plus fluide et que les fibres sont là aussi plus courtes (0,72 mm pour 1,60 mm) et moins élancées (9 pour 22 comme facteur de forme). Ce comportement très particulier ne peut s'expliquer que par des interactions beaucoup plus marquées entre le lin et le PBS. Dans la bibliographie, seules quelques études rapportent une hausse de la viscosité de composites polyoléfin/fibres naturelles en présence de polyéthylène greffé anhydride maléique, attribuée à des interactions charge/matrice largement améliorées [11-13].

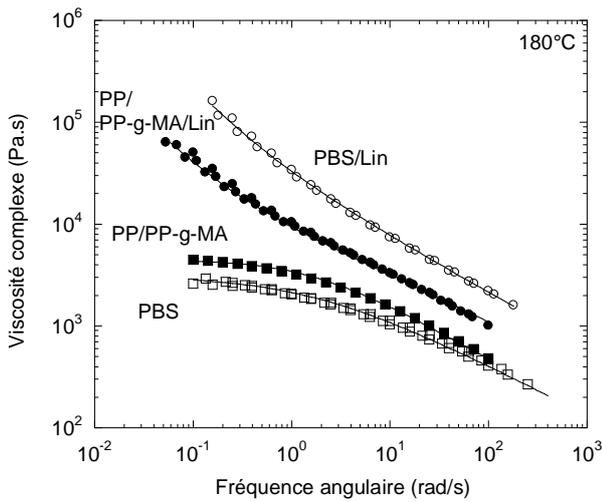


Figure 6. Viscosité complexe à 180°C des matrices PBS (□) et PP/PPg-MA (■) et de leurs composites à base de lin. Taux de fibres : 20%. Les lignes continues sont les lissages par des lois de Carreau-Yasuda.

Comme on peut le voir sur les Figures 1 à 6, toutes les courbes de viscosité peuvent être parfaitement ajustées par des lois de Carreau-Yasuda à seuil [7] :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 a_T \left[1 + (\lambda a_T \omega)^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (4)$$

où ω est la fréquence, σ_0 le seuil d'écoulement, η_0 la viscosité limite, λ le temps caractéristique, a le paramètre de Yasuda et n l'indice de la loi puissance. a_T est le facteur de glissement, défini par une loi d'Arrhenius :

$$a_T = \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5)$$

où E est l'énergie d'activation et T_0 la température de référence. A titre d'information, les paramètres des lois de comportement des différents composites sont donnés en Annexe.

4. Discussion

La viscosité complexe d'un composite thermostique renforcé de fibres lignocellulosiques dépend de nombreux facteurs : la viscosité de la matrice, le taux de fibres, les dimensions de celles-ci, leur état de dispersion et éventuellement leur orientation, les interactions entre fibres et les interactions fibre/matrice. En comparant deux matrices, de polarité différente, et deux types de fibres, de nature différente, nous avons voulu mettre en évidence le rôle important joué par les interactions fibre/matrice. Les résultats que nous venons de présenter ne peuvent s'interpréter que par des interactions différentes entre le lin, le chanvre, le PBS et le PP/PP-g-MA. De plus, en fonction du classement des courbes, on peut dire que les interactions fibre/PBS sont plus fortes que celles fibre/PP/PP-g-MA et que les interactions lin/matrice sont plus fortes que celles chanvre/matrice. Ces interactions sont vraisemblablement dues à des liaisons hydrogène entre les groupes ester du PBS, les groupes anhydride maléique du PP-g-MA et les groupes hydroxyles de la cellulose.

Ces interactions mises en évidence à l'état fondu se retrouvent à l'état solide. Nous avons montré que, comparativement à celui des matrices, le module de Young des composites était augmenté de manière plus significative pour la matrice PBS (+ 210-230%, par rapport à + 130-160% pour le PP). Quelle que soit la matrice, il était également plus important pour les composites à base de lin que pour ceux à base de chanvre [6]. Enfin, des mesures de force entre une pointe AFM recouverte de nanocristaux de cellulose et des surfaces planes de PP, PP/PP-g-MA et PBS ont confirmé une adhésion préférentielle avec le PBS, suivi par le PP/PP-g-MA et le PP [6].

5. Conclusion

Nous avons montré l'importance des interactions fibre/matrice dans le comportement rhéologique de composites à base de fibres lignocellulosiques. Pour des matrices de viscosité semblable, à côté de la morphologie des fibres, la nature de celles-ci et la polarité de la matrice jouent des rôles importants. Les interactions de type liaison hydrogène qui peuvent se créer entre des groupes réactifs de la matrice et les groupes hydroxyles de la cellulose constituant les fibres entraînent une hausse significative de la viscosité. L'influence de la nature des fibres peut s'expliquer par des variations de composition physicochimique, mais aussi par des flexibilités différentes, se traduisant par des comportements différents en écoulement.

Remerciements

Une partie de ce travail a été réalisée dans le cadre du programme INTERREG France-Wallonie-Vlaanderen, projet transfrontalier Composens, financé par le fonds européen FEDER, la Wallonie (Belgique), la région Grand Est et le département des Ardennes.

Références

- [1] Berzin F., *Composites polymères et fibres lignocellulosiques. Propriétés, transformation et caractérisation*, Lavoisier Hermès, Paris (2017).
- [2] Kozłowski R.M., Muzyczek M., *Natural Fibers: Properties, Mechanical Behavior, Functionalization and Applications*, Nova Science, Hauppauge, NY (2017).
- [3] Summerscale J., Dissanayake N.P.J., Virk A.S., Hall W., A review of bast fibres and their composites. Part 1 - Fibres as reinforcements, *Comp. Part A*, 41, 1329-1335 (2010).
- [4] Berzin F., Beaugrand J., Dobosz S., Budtova T., Vergnes B., Lignocellulosic fiber breakage in a molten polymer. Part 3. Modelling of the dimensional evolution of the fibers during compounding by twin screw extrusion, *Comp. Part A*, 101, 422-431 (2017).
- [5] Di Giuseppe E., Castellani R., Dobosz S., Malvestio J., Berzin F., Beaugrand J., Delisée C., Vergnes B., Budtova T., Reliability evaluation of automated analysis, 2D scanner, and micro-tomography methods for measuring fiber dimensions in polymer-lignocellulosic fiber composites, *Comp. Part A*, 90, 320-329 (2016).

[6] Berzin F., Lemkhanter L., Marcuello-Angles C., Molinari M., Chabbert B., Aguié V., Castellani R., Vergnes B., Influence of the polarity of the matrix on the breakage mechanisms of lignocellulosic fibers during twin-screw extrusion, *Polym. Comp.*, sous presse (2019).

[7] Vergnes B., The use of apparent yield stress to characterize exfoliation in polymer nanocomposites, *Intern. Polym. Proc.*, 26, 229-232 (2011).

[8] Berzin F., Amornsakchai T., Lemaitre A., Castellani R., Vergnes B., Influence of fiber content on rheological and mechanical properties of pineapple leaf fibers-polypropylene composites prepared by twin-screw extrusion, *Polym. Comp.*, 40, 4519-4529 (2019).

[9] Abdennadher A., Vincent M., Budtova T., Rheological properties of molten flax- and Tencel[®]-polypropylene composites: Influence of fiber morphology and concentration, *J. Rheol.*, 60, 191-201 (2016).

[10] Le Moigne N., van den Oever M., Budtova T., Dynamic and capillary shear rheology of natural fiber-reinforced composites, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 1-12 (2013).

[11] Hristov V., Vlachopoulos J., Influence of coupling agent on melt flow behavior of natural fiber composites, *Macromol. Mat. Eng.*, 292, 608-619 (2007).

[12] Li T.Q., Wolcott M.P., Rheology of wood plastics melt. Part 1. Capillary rheometry of HDPE filled with maple, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 549-559 (2005).

[13] Twite-Kabamba E., Mechraoui A., Rodrigue D., Rheological properties of polypropylene/hemp fiber composites, *Polym. Comp.*, 30, 1401-1407 (2009).

Annexe

| Matériau | σ_0 (Pa) | η_0 (Pa.s) | λ (s) | n (-) | a (-) | E (kJ/mol) |
|--------------------|-----------------|-----------------|---------------|---------|---------|--------------|
| PP/PP-g-MA | 0 | 4 500 | 0,65 | 0,46 | 1,00 | 39,9 |
| PBS | 0 | 3 100 | 0,60 | 0,51 | 0,70 | 35,8 |
| PP/PP-g-MA/lin | 3 000 | 19 000 | 1,90 | 0,48 | 0,40 | 57,2 |
| PBS/lin | 20 000 | 22 000 | 1,00 | 0,48 | 0,70 | 48,2 |
| PP/PP-g-MA/chanvre | 0 | 87 400 | 8,05 | 0,42 | 0,43 | 74,3 |
| PBS/chanvre | 2 500 | 25 000 | 2,00 | 0,44 | 0,50 | 68,6 |

Paramètres des lois de Carreau-Yasuda à seuil des matériaux de l'étude à la température de 180°C.

[Abridged English version]

Importance of fiber / matrix interactions in the rheological behavior of composites reinforced with lignocellulosic fibers

Thermoplastic based-composites reinforced with lignocellulosic fibers develop because of the renewable nature of these fibers and their low density, which makes it possible to obtain materials that are both light and resistant. Understanding the rheological behavior of these composites is an important point for mastering their manufacturing processes, whether in extrusion or injection. In this article, we show that, for a given matrix, the type of fiber impacts the rheological behavior. Likewise, for a given fiber, the type of matrix, and mainly its polarity, also plays a significant role. These differences in behavior are explained by the different interactions between the components of lignocellulosic fibers and the matrices.