



HAL
open science

Traitement des interfaces PLA/Lin et PLA/Bambou : rendre possible les vies successives des biocomposites

Herve Nlandu Mayamba, Aurélie Taguet, Perrin Didier, Sébastien Joannès, Florence Delor-Jestin, Haroutioun Askanian, José-Marie Lopez-Cuesta

► To cite this version:

Herve Nlandu Mayamba, Aurélie Taguet, Perrin Didier, Sébastien Joannès, Florence Delor-Jestin, et al.. Traitement des interfaces PLA/Lin et PLA/Bambou : rendre possible les vies successives des biocomposites. JNC23 : Journées Nationales sur les Composites 2023, AMAC, UFC, Supmicrotech-ENSMM, CNRS, Jul 2023, Besançon, France. hal-04606815

HAL Id: hal-04606815

<https://hal.science/hal-04606815v1>

Submitted on 10 Jun 2024

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.

Traitement des interfaces PLA/Lin et PLA/Bambou : rendre possible les vies successives des biocomposites

Processing PLA/Lin and PLA/Bamboo interfaces: enabling successive lives of biocomposites

Hervé Nlandu¹, Aurélie Taguet¹, Didier Perrin¹, Sébastien Joannès²,
Florence Delor-Jestin³, Haroutioun Askanian³ and Jose-Marie Lopez-Cuesta¹

1 : Polymers Composites and Hybrids (PCH)
IMT Mines Ales, 30319 Ales, France

e-mail : herve.nlandu-mayamba@mines-ales.fr, aurelie.taguet@mines-ales.fr,
didier.perrin@mines-ales.fr, jose-marie.lopez-cuesta@mines-ales.fr

2 : Mines Paris, Université PSL,
Centre des Matériaux, CNRS UMR 7633,
Evry Cedex, BP 87 91003, France
e-mail : sebsastien.joannes@minesparis.psl.eu

3 : Clermont Université, ICCF,
Institut de Chimie de Clermont-Ferrand,
UMR CNRS 6296, 63177 Aubière Cedex, France
e-mail : florence.delor_jestin@sigma-clermont.fr
haroutioun.askanian@sigma-clermont.fr

Résumé

De multiples avantages poussent le développement des matériaux composites issus de ressources renouvelables biosourcées. Au-delà des progrès accomplis ces dernières années, bien des questions subsistent quant à la recyclabilité de tels matériaux, notamment en visant des vies successives.

La présente étude s'intéresse à des composites d'acide polylactique renforcés avec 10% en poids de fibres de lin ou de bambou. Les fibres de ces composites (préparés et moulés dans le cadre de l'étude) ont été traitées pour optimiser les interfaces. L'influence du traitement au silane et/ou au Joncryl™ ADR 4468 sur les matériaux composites a été étudié d'un point de vue mécanique, thermique et thermomécanique. Il s'agissait d'analyser l'adhésion fibre/matrice obtenue en soumettant les composites à trois recyclages successifs avec vieillissement (8 heures à 40°C et 90% HR puis 16h à 60°C et 45% HR, répété 3 fois).

Si les composites formés de renforts non traités présentent naturellement des faiblesses interfaciales, ceux utilisant les renforts traités montrent une forte cohésion interfaciale, même après les trois cycles de recyclage. Au fur et à mesure des recyclages, une baisse progressive des modules élastiques a été constatée pour toutes les compositions. Seule la combinaison silane/Joncryl semble efficace pour conserver une résistance à la traction au-delà de 2 cycles de recyclages.

Abstract

Numerous advantages are driving the development of composite materials from renewable biosourced resources. Beyond the progress made in recent years, many questions remain about the recyclability of such materials, targeting successive lives.

The present study focuses on polylactic acid composites reinforced with 10% by weight of flax or bamboo fibers. The fibers of these composites (prepared and molded during the study) were treated to optimize the interfaces. The influence of silane and/or Joncryl™ ADR 4468 treatment on composite materials has been studied from a mechanical, thermal, and thermomechanical point of view. This involved analyzing the fiber/matrix adhesion obtained by subjecting the composite to three successive recycling cycles with aging (8 hours at 40°C and 90% RH then 16 hours at 60°C and 45% RH, repeated 3 times).

While composites formed from untreated reinforcements naturally exhibit interfacial weaknesses, those using treated reinforcements show strong interfacial cohesion, even after the three recycling cycles. As the recycling progressed, a gradual drop in the elastic moduli was observed for all the compositions. Only the silane/Joncryl combination seems effective in maintaining tensile strength beyond 2 recycling cycles.

Mots Clés : PLA-composite, recyclage, adhésion fibres/matrice, traitement de surface

Keywords : PLA-composite, recycling, fiber/matrix adhesion, surface treatment

1. Introduction

L'acide polylactique (PLA), qui appartient à la famille des polyesters aliphatiques, est l'un des principaux représentants des polymères biodégradables. Il a une transparence, un module et une résistance élevés, comparables à de nombreux polymères pétrosourcés [1]. Si les fibres naturelles végétales sont des renforts de choix pour constituer des composites à base de PLA [2], un problème important demeure : la mauvaise adhérence des fibres à la matrice, notamment en raison des groupes hydroxyle fortement polarisés de la lignocellulose. Ce problème est d'autant plus important lorsque l'on considère la recyclabilité de tels matériaux composites en visant des vies successives.

Dans cette étude, des composites à base de PLA renforcé avec 10% en masse de fibres de lin (FF) ou de bambou (BF) sont considérées. Les étapes de compoundage puis de moulage des composites ont été réalisées en interne, permettant ainsi de véritablement maîtriser les conditions de recyclage. Si différentes solutions existent pour compenser la faiblesse interfaciale évoquée dans le paragraphe précédent [3-5], il s'est agi ici d'évaluer la pertinence d'un traitement au silane (APS) et/ou au Joncryl™ ADR 4468 (agissant comme un allongeur de chaînes [6]) pour optimiser l'endurance des composites à des vieillissements hydrothermiques et retransformations successives. Les performances ont été évaluées en considérant les propriétés mécaniques, thermiques et thermomécaniques des composites. De nombreuses techniques de caractérisation ont ainsi été mises en œuvre pour évaluer la pertinence des traitements proposés : Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), Microscopie électronique à balayage (MEB), Analyse thermogravimétrique (ATG), Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), Rhéologie, Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) ainsi que des tests mécaniques.

Dans ce papier, nous présentons de manière synthétique les principaux résultats obtenus qui feront par ailleurs l'objet de publications plus complètes, en cours de rédaction. Dans un premier temps, des précisions sont apportées quant aux matériaux et aux protocoles d'évaluation des performances. Dans un second temps, une synthèse des résultats est proposée avec un focus tourné vers les tests mécaniques.

2. Matériaux et protocoles d'évaluation des performances

2.1 Matériaux

Le PLA de cette étude est un PLA 4043D transparent de qualité film de NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, USA), disponible sous forme de granulés, avec une densité de 1,24 g/cm³ contenant 4,8% de D-lactide. La température de transition vitreuse (T_g) de ce biopolymère est d'environ 55 à 60°C et le point de fusion (T_m) est compris entre 145 et 160°C.

Les renforts utilisés sont de l'étope de lin, un sous-produit fibreux résultant du teillage du lin, ainsi que des copeaux de bambou. Les renforts en lin, découpés et fournis par Terre de lin (St Pierre le Viger, France), ont une longueur de 6 mm pour des fibres d'environ 10 µm de « diamètre ». Les copeaux de bambou, d'environ 300 µm de longueur pour des « diamètres » de fibre d'environ 100 µm, sont des déchets issus de la fabrication de rubans UD développés par Cobratex (Carbonne, France). Les fractions respectives de cellulose, hémicellulose et lignine sont de 80, 13, 2 pour le lin, et 55, 11, 22 pour les fibres de bambou, selon Dorez et al. [7]. Il faut notamment remarquer la plus forte concentration en lignine du bambou sur laquelle nous reviendrons dans les résultats.

Avant toute transformation, les fibres ont subi un traitement de mercerisation : elles sont trempées dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 5% en poids à température ambiante pendant

3 heures avant d'être lavées plusieurs fois à l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Elles sont ensuite séchées au four à 60°C pendant 24 heures. Dans un second temps et pour les échantillons concernés, les fibres mercerisées ont été immergées pendant 1 heure dans une solution à 1% en poids de (3-aminopropyl)triéthoxysilane, un aminosilane promoteur d'adhésion préparée dans l'acétone, ajustée à un pH de 3,5 avec de l'acide acétique. Les fibres sont ensuite filtrées, séchées au four à 65°C pendant 12 heures, puis soigneusement lavées à l'eau et séchées à nouveau au four à 80°C.

2.2 Compoundage et injection des composites

Différentes configurations ont été produites (Tab. 1), incluant les traitements au silane et/ou au Joncryl. Le Joncryl™ ADR 4468, possède des fonctions époxy montrant une réactivité efficace avec les groupes hydroxyle et les acides carboxyliques des chaînes de PLA.

Les composites sont obtenus après compoundage en laboratoire et présentent un taux de 10% en poids de fibres. Les configurations PLAJ sont celles incluant le Joncryl avec un taux massique de 0,8%. Après plusieurs étapes de malaxage et d'extrusion, des granulés sont obtenus et séchés à 65°C afin d'éliminer les traces résiduelles d'humidité.

	Traitement silane	Traitement Joncryl	Lin 10% mass.	Bambou 10% mass.
PLA	-	-	-	-
PLAJ	-	V	-	-
PLA-FF	-	-	V	-
PLA-SFF	V	-	V	-
PLAJ-FF	-	V	V	-
PLAJ-SFF	V	V	V	-
PLA-BF	-	-	-	V
PLA-SBF	V	-	-	V
PLAJ-BF	-	V	-	V
PLAJ-SBF	V	V	-	V

Tab. 1. Différentes configurations de composites ont été produites dans le cadre de cette étude.

L'injection des éprouvettes (ISO 1A selon ISO 527-2) est réalisée avec une presse Krauss-Maffei KM50-T180CX dans un moule maintenu à 30°C.

2.3 Protocoles d'évaluation des performances

Les caractéristiques et performances des composites ont été évalués à différentes étapes simulant l'usage (vieillessement) et le recyclage des matériaux. Les étapes de vieillissement ont consisté à appliquer les conditions hydrothermiques suivantes : 8 heures à 40°C et 90% HR puis 16h à 60°C et 45% HR, répété 3 fois. Les composites ont par ailleurs été recyclés 3 fois.

Différentes techniques ont été mises en œuvre pour évaluer la pertinence des traitements proposés. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont notamment permis de confirmer le bon greffage du silane, notamment sur les fibres de bambou grâce à leur plus forte teneur en lignine. La stabilité thermique des composites a pu être évaluée avec des analyses thermogravimétrique (ATG). L'utilisation du Joncryl seul abaisse notablement la stabilité thermique des composites mais l'utilisation combinée du silane et du Joncryl produit un résultat très différent, la stabilité thermique est alors améliorée. La bonne performance du couplage silane/Joncryl a également pu être confirmée avec des analyses de Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de rhéologie. Les détails de ces résultats sont en cours de publication. La section suivante propose un focus sur les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) et les résultats des tests mécaniques en traction.

3. Focus sur les observations MEB et les tests de traction

Des images en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur les surfaces fracturées des différentes configurations préalablement présentées (Fig. 1) et avant tout vieillissement et recyclage.

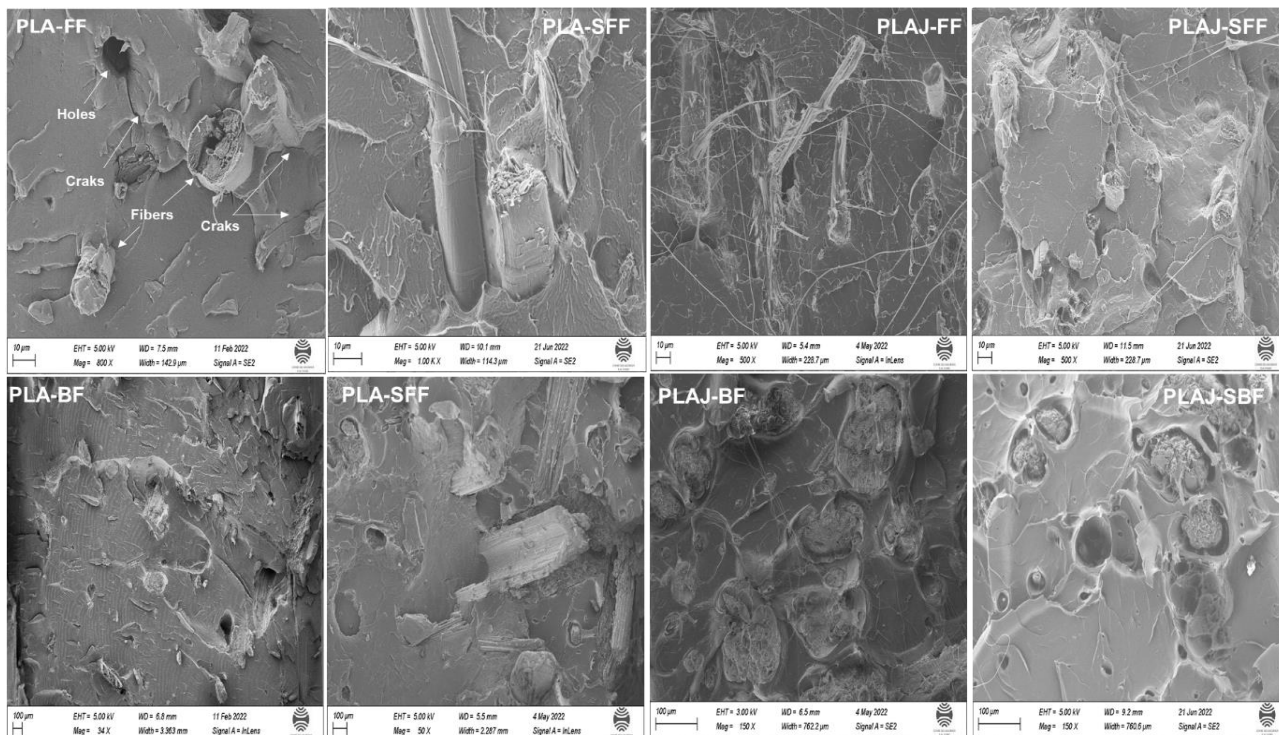


Fig. 1. Faciès de rupture pour différentes configurations de composites. Sans traitement la matrice présente des trous (fibres déchaussées) et une surface relativement lisse (PLA-FF et PLA-BF), images de gauche. Avec les fibres de lin (FF) ou de bambou (BF) traitées au silane (SFF ou SBF) ou une matrice modifiée au Joncryl (PLAJ), les fibres adhèrent mieux à la matrice et la surface de celle-ci présente une plus grande rugosité.

A l'état de « référence », les biocomposites PLA (PLA-FF et PLA-BF à gauche de (Fig. 1)) présentent des fissures et des vides dans la matrice, résultant de l'arrachement des fibres et reflétant une mauvaise adhérence interfaciale entre la matrice PLA et le renfort. La matrice PLA présente une surface relativement lisse révélant une rupture fragile. Pour les composites à base de fibres traitées au silane (PLA-SFF et PLA-SBF), on observe une bien meilleure adhérence entre les fibres et la matrice. Lorsque le Joncryl est ajouté seul ou en combinaison avec le traitement au silane, les fibres restent noyées dans la matrice et un étirement du PLA est visible. Ces observations pour les composites contenant du Joncryl reflètent une modification significative des propriétés mécaniques de la matrice, modifiant le comportement à la rupture comme nous pourrions le voir ci-après.

Après les étapes de vieillissement et recyclage, les composites sans traitement des fibres présentent toujours des phénomènes d'arrachement et des cavités. Les configurations traitées au silane et/ou Joncryl présentent une surface à rupture plus rugueuse et une bonne cohésion entre les fibres et la matrice même après plusieurs étapes de vieillissement/recyclage (Fig. 2).

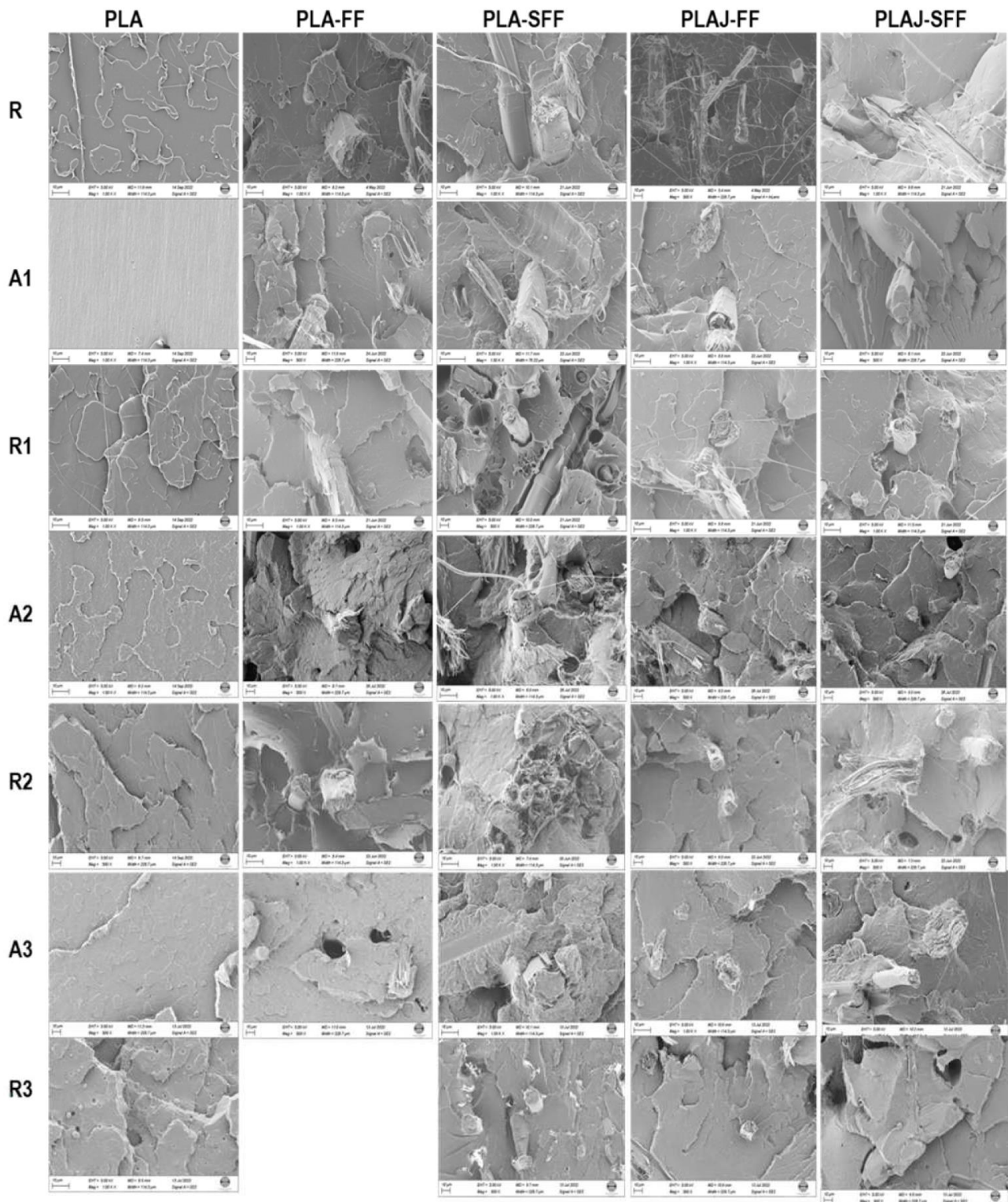


Fig. 2. Faciès de rupture des différentes configurations de composites après étapes de vieillissement et recyclage. La ligne R correspond à la référence (cf. Fig. 1). A1, A2 et A3 correspondent aux étapes simulant l'usage (8 heures à 40°C et 90% HR puis 16h à 60°C et 45% HR, répété 3 fois). R1, R2 et R3 correspondent aux étapes de recyclage. Même après 3 cycles de vieillissement/recyclage, les compositions à base de silane/Joncryl semblent toujours présenter une bonne adhésion entre fibres et matrice.

Des essais de traction ont été menés sur les éprouvettes ISO 527 à différentes étapes des « vies successives » du matériau (Fig. 3). Les essais ont été menés en quasi-statique sur une machine d'essai universelle de type Instron 5900 (Instron, Norwood (MA), USA), avec une capacité de charge maximale de 100 kN.

La résistance à la traction, la déformation à la rupture ainsi que le module élastique des composites fabriqués ont été mesurés selon la norme ISO 527-4. La déformation est obtenue à l'aide d'un extensomètre vidéo (sans contact) fixée à l'Instron. La charge a été appliquée avec une vitesse de déplacement imposé de 1 mm/min. Les étapes successives de vieillissement et de recyclage induisent une diminution modérée des modules élastiques. Le traitement au silane et l'ajout de Joncryl permettent de compenser cette perte de rigidité, notamment pour le 2^{ème} cycle de vieillissement/recyclage. Sur la (Fig. 3), les résistances à rupture sont reportées pour les différents cycles de vieillissement/recyclage. Sans Joncryl, une forte baisse des contraintes à rupture est constatée au cours des vies successives qu'il s'agisse du lin ou du bambou. L'incorporation de Joncryl utilisé seul est plus efficace pour les composites PLA/lin que pour les composites PLA/bambou et plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène (étendue de l'interface, réaction préférentielle avec la cellulose, ...). Seule l'association silane/Joncryl permet de maintenir le niveau de contrainte à rupture pour les deux types de composites et au-delà de 2 cycles de vieillissement/recyclage. Après un troisième recyclage, une baisse de résistance est malgré tout constatée (20% à 25% de perte) avec un traitement silane/Joncryl mais il faut noter que certaines configurations sans silane et/ou sans Joncryl ne passe pas 2 « cycles de vie ».

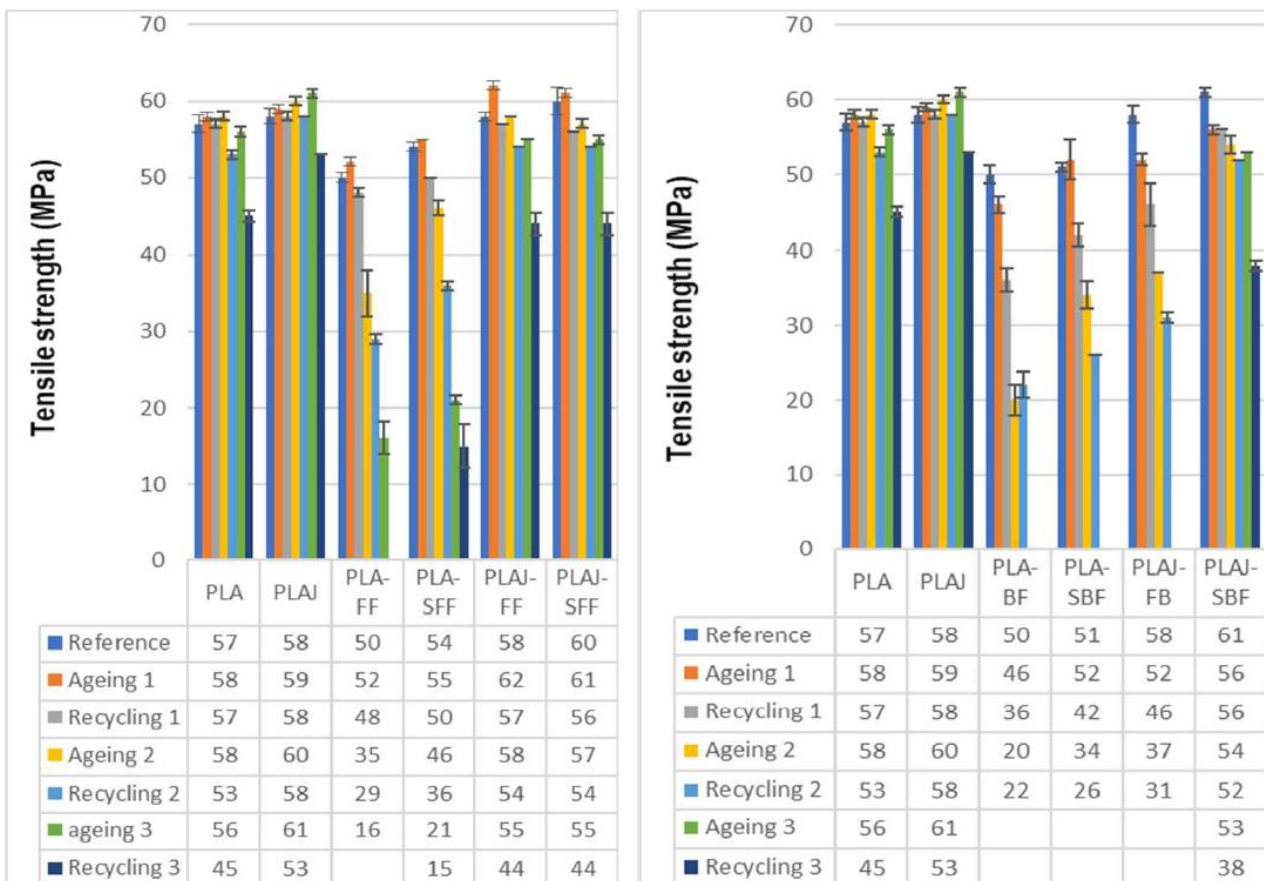


Fig. 3. Evolution des contraintes à rupture en fonction des cycles de vieillissement et de recyclage.

4. Conclusion

Cette étude a permis d'évaluer l'influence d'un traitement au silane et/ou d'un agent réactif comme le Joncryl sur les propriétés mécanique, thermique et thermomécanique d'un composite PLA renforcé par des fibres de lin ou de bambou. Le traitement (mercerisation + silanisation) des fibres de lin et de bambou conduit à une fixation efficace de l'agent de couplage et à la modification de l'interface entre le renfort et le PLA. Plusieurs techniques ont permis de montrer que l'utilisation d'un copolymère Joncryl™ ADR 4468 portant des groupes époxy permet d'agir à la fois comme allongeur de chaîne et agent de couplage supplémentaire. L'incorporation de Joncryl avec ou sans silane limite notamment les effets des étapes de vieillissement/recyclage. L'association du silane et du Joncryl dans les composites étudiés améliore considérablement la tenue aux recyclages. Le PLAJ-SFF et le PLAJ-SBF sont des composites prometteurs avec un module élastique en traction amélioré intéressant et une résistance à la traction stabilisée après 2 cycles complets (par rapport au PLA pur). Des travaux complémentaires sur la durabilité et la recyclabilité de ces biocomposites ont été menés et seront soumis prochainement.

Remerciements

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet fédérateur RecComBioS « Recyclabilité de Composites Biosourcés », porté et financé par le Carnot M.I.N.E.S.

Les auteurs remercient tous les acteurs du projet.

Références

- [1] F.F. Li, C.L. Zhang, Y.N. Weng, X.Q. Diao, Y.X. Zhou, X.Y. Song, « Enhancement of Gas Barrier Properties of Graphene Oxide/Poly (Lactic Acid) Films Using a Solvent-free Method », *Materials*, Vol. 13 n°13, 2020.
- [2] P.K. Bajpai, I. Singh, J. Madaan, « Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites », *Wear*, Vol. 297 n° 1-2, pp. 829-840, 2013.
- [3] S. Farah, D.G. Anderson, R. Langer, Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, *Adv. Drug Deliv.Rev* 107 (2016) 367
- [4] K. Zhang, Z. Chen, M. Boukhir et al. Bioinspired polydopamine deposition and silane grafting modification of bamboo fiber for improved interface compatibility of poly (lactic acid) composites, *Int. J. of Biol. Macromol.* 201 (2022) 121
- [5] A. Hasan, M.S. Rabbi, Md. Maruf Billah, Making the lignocellulosic fibers chemically compatible for composite: A comprehensive review, *Clean. Mat.* 4 (2022) 100078
- [6] D. Rasselet, A.-S. Caro-Bretelle, A. Taguet, J.-M. Lopez-Cuesta, « Reactive compatibilization of PLA/PA11 Blends and Their Application in Additive Manufacturing », *Materials*, Vol. 12 n°3, 2019.
- [7] G. Dorez, L. Ferry, R.Sonnier, A. Taguet, J.M. Lopez-Cuesta, Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107 (2014) 323–331