

LES COMPOSITES A RENFORTS NATURELS : UN NOUVEAU CHALLENGE POUR L'ETUDE DE L'INTERFACE FIBRE/MATRICE

A. Bergeret et N. Le Moigne, *Ecole des Mines d'Alès, Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA), 6 avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex. Téléphone : 04 66 78 53 44, Télécopie : 04 66 78 53 65, Anne.Bergeret@mines-ales.fr, Nicolas.Le-Moigne@mines-ales.fr*

Mots clés : renfort naturel, interface/interphase fibre/matrice, fonctionnalisation de surface, caractérisations de l'interphase

1. INTRODUCTION : LE CAS DES COMPOSITES A RENFORTS DE VERRE

Il est largement connu que les propriétés mécaniques des matériaux composites renforcés de fibres sont étroitement liées aux propriétés de l'interface/interphase fibre/matrice qui permet un transfert efficace des contraintes mécaniques dans le composite lors d'une sollicitation externe. Cette zone est créée lors de l'étape de mise en œuvre des composites, ce qui rend plus complexe la compréhension des mécanismes réels mis en jeu. Aussi, de nombreux développements ont porté ces dernières décennies sur la mise en place de moyens de caractérisation de cet interface/interphase, en particulier dans le cas des composites renforcés de fibres de verre. Il est possible de classer ces méthodes en quatre familles : les analyses microscopiques, micromécaniques, macromécaniques et physicochimiques.

Les *outils microscopiques* permettent aussi bien de visualiser la rugosité induite par le greffage de molécules en surface d'une fibre (MEB, AFM) que d'identifier les modes de rupture à partir de fractographies effectuées sur les composites (MEB). La zone de contact entre la fibre et la matrice, et en particulier la zone transcristalline susceptible de se développer à partir des fibres, peuvent être observées en mode TEM ou même en microscopie optique. Les couplages des méthodes d'observation avec les essais macro- et micromécaniques semblent être des outils d'avenir.

Par ailleurs, parmi les développements expérimentaux importants réalisés, il est reconnu que les *essais micromécaniques* sur composites modèles monofilamentaires permettent d'accéder localement au comportement de la liaison fibre/matrice en mesurant la résistance interfaciale, essentiellement en cisaillement, plus rarement en traction. Ces essais sont basés sur différentes méthodes de mesure, dont les plus connues sont les méthodes de pull-out, de fragmentation ou d'indentation. Toutefois, des études comparatives et des tentatives de corrélation ont mis en évidence des divergences pour un même système pouvant aller de 10% à plus de 160%, et dont l'origine peut être liée au choix des algorithmes de dépouillement de données ou aux conditions expérimentales délicates de réalisation des composites modèles [Kim et May, 1998 ; Pitkethly *et al.*, 1993]. Des améliorations récentes ont été apportées avec, entre autres, l'utilisation d'un critère énergétique [Zinck *et al.*, 2001], le développement de la technique de nano-indentation permettant d'évaluer également l'épaisseur de l'interphase [Hodzic *et al.*, 2000] ou les nombreuses corrélations établies avec d'autres techniques telles que la chromatographie en phase gazeuse inverse (IGC) [Pisanova *et al.*, 2001a], la technique AFM [Li *et al.*, 2013] ou la spectroscopie Raman [Pisanova *et al.*, 2001b].

Contrairement aux essais micromécaniques, les *analyses macromécaniques* peuvent être menées directement sur les composites industriels et sont très utilisées pour analyser l'évolution des lois de comportement et ainsi caractériser indirectement la qualité interfaciale. Les pratiques les plus courantes consistent à réaliser des essais mécaniques sous sollicitations uniaxiales en traction, flexion, compression, cisaillement. Si l'ensemble des propriétés mécaniques est, dans une certaine mesure, influencé par l'interface fibre/matrice, il est important de souligner que les propriétés non gouvernées par le facteur « fibre » en l'occurrence les propriétés transversales le sont davantage. Les essais macromécaniques ont été associés de longue date à des techniques fines d'endommagement telle que l'émission acoustique. L'influence de l'interface/interphase fibre/matrice sur les propriétés

viscoélastiques a été à ce jour étudiée par diverses techniques telles que la spectrométrie mécanique dynamique (DMA) ou la spectrométrie par fluage thermostimulé (FTS) en analysant la mobilité moléculaire des chaînes macromoléculaires dans la zone de transition vitreuse.

Les *méthodes d'analyse physicochimique* sont nombreuses et variées. Des techniques d'analyse de surface des plus poussées ont été largement exploitées comme les techniques XPS, SIMS, ToF-SIMS ou AES dont la haute sensibilité peut engendrer une complexité des spectres en particulier dans le cas de systèmes industriels de traitements de surface des fibres de verre [Thomason et Dwight, 2000]. L'analyse thermique parfois en mode couplé (DSC, TGA couplé FTIR, pyrolyse couplé GC-MS, micro-TA) constitue un outil de caractérisation de l'interphase intéressant [Thomason, 2013]. L'énergie de surface des fibres est quant à elle un paramètre déterminant pour évaluer la qualité du mouillage des fibres par la résine polymère au moment de la mise en œuvre et donc pour quantifier l'adhésion interfaciale [Feuillade *et al.*, 2006]. Cette énergie peut être déterminée à partir de l'angle de contact (méthode de la goutte), de la vitesse de montée capillaire (méthode de Washburn) ou de la force de mouillage (méthode de Wilhelmy). Différentes techniques spectroscopiques (NIR, MIR, PAS-IR, DRIFT) et chromatographiques (SEC) peuvent apporter des informations sur la qualité et la nature du greffage à la surface des fibres [Bergeret *et al.*, 2002].

Actuellement, l'intérêt croissant pour les composites à base de fibres naturelles, en substitution totale ou partielle des fibres de verre, remet en cause, d'une part la pertinence de la chimie de surface initialement développée dans le cas des fibres de verre en raison du caractère organique et vivant des fibres naturelles, et d'autre part, celle des méthodologies associées pour caractériser l'interphase.

Dans une première partie, cet article abordera la chimie de surface des fibres naturelles (en particulier celle de la fibre de lin) versus celle des fibres de verre et les traitements de surface les plus pertinents actuellement en développement. Dans une seconde partie, les méthodes de caractérisation de la surface des fibres naturelles et de l'interface/interphase fibre naturelle/matrice sont présentées.

2. LA CHIMIE DE SURFACE DES FIBRES NATURELLES

2.1 Les fibres naturelles et leur spécificités

Parmi toutes les fibres naturelles utilisées pour des applications matériaux composites, les fibres de lin se présentent actuellement comme étant les plus disponibles en France et en Europe [Meirhaeghe, 2011]. Elles sont utilisées soit sous forme de fibres courtes (de 3 à 6 mm) dans des matrices thermoplastiques pour des applications en moulage par injection, soit sous forme de tissus techniques imprégnés de résine thermodurcissable pour des applications en infusion ou en moulage en compression. Leurs propriétés mécaniques figurent parmi les plus élevées avec un module d'Young et une contrainte en traction de 12 à 85 GPa et de 600 à 2000 MPa respectivement. Les fibres de lin sont composées de macromolécules de cellulose (environ 65%) arrangées en microfibrilles et noyées dans une matrice d'hémicellulose (xylane, glucomannane et xyloglucane à hauteur d'environ 15%), de lignine (environ 2%), de pectines (rhamnogalacturoname et autres acides uroniques) et de protéines riches en glycine (environ 2%) [Morvan *et al.*, 2003]. Leur microstructure est extrêmement complexe avec la présence de plusieurs parois cellulaires arrangées en cylindres concentriques autour d'un cœur appelé lumen [Baley *et al.*, 2002 ; Faruk *et al.*, 2012].

2.2 Les traitements de surface des fibres naturelles

Des traitements de surface des fibres naturelles sont généralement nécessaires, d'une part pour améliorer le mouillage de celles-ci par la matrice/résine d'incorporation lors de la phase de mise en œuvre ainsi que la résistance au cisaillement interfaciale, et d'autre part pour diminuer le caractère hydrophile des fibres naturelles lié à la présence de groupes hydroxyles en surface. Ces traitements peuvent se classer en trois catégories : les traitements physiques, physicochimiques et chimiques.

Les *traitements physiques* incluent généralement une séparation mécanique des faisceaux de fibres en filaments (opérations de rouissage, broyage, teillage, peignage) et une modification de composition chimique par extraction au solvant, à la vapeur d'eau ou par traitement thermique.

Les *traitements physicochimiques* induisent un changement des propriétés structurales et surfaciques de la fibre cellulosique. C'est le cas des traitements corona, UV, plasma, à l'ozone.

Les *traitements chimiques* quant à eux, modifient la composition de surface des fibres. Ils sont effectués, soit par enrobage par des composés introduits dans la matrice en phase d'extrusion (cas du PP greffé anhydride maléique pour des composites PP/fibres naturelles), soit par trempage ou pulvérisation des fibres avant leur incorporation dans la matrice (cas des isocyanates, des organosilanes, de l'acétylation et du traitement à la soude).

En ce qui concerne l'incorporation des fibres de lin dans une matrice biosourcée et biodégradable telle que l'acide polylactique (PLA), plusieurs études récentes ont montré que l'interface PLA/lin est intrinsèquement de bonne qualité. Le Duigou *et al.* (2010a, 2010b) ont en effet constaté que la résistance interfaciale du PLA/lin est plus élevée que celle du composite PLA/verre, en raison d'une surface plus rugueuse et de contraintes résiduelles plus faibles pour la fibre de lin par rapport à la fibre de verre. Raj *et al.* (2011) a également montré l'existence d'interactions de Van der Waals et de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles en surface de la fibre de lin et les extrémités carboxyliques de la matrice PLA favorisant l'adhésion interfaciale. Toutefois, de nombreuses recherches concernent actuellement l'amélioration des propriétés de surface des fibres via des traitements de surface, en vue de performances encore meilleures des biocomposites. Parmi ces traitements, les organosilanes utilisés depuis des décennies à l'échelle industrielle pour les fibres de verre [Plueddemann, 1991; Ishida, 1984] apparaissent comme des candidats intéressants pour traiter en surface les fibres naturelles [Huda *et al.*, 2008 ; Yu *et al.*, 2010]. Cependant, la littérature met en exergue que les conditions de traitement par des organosilanes sont loin d'être maîtrisées et conduisent très souvent à des améliorations minimales des performances. Abdelmouleh *et al.* (2002, 2004, 2007), Belgacem et Gandini, (2005) et Le Moigne *et al.* (2014) ont davantage approfondi l'étude en considérant une adsorption et/ou un greffage qui dépend de la composition chimique des fibres. Ces traitements par des organosilanes sont parfois couplés à des traitements alcalins en permettant une extraction préliminaire des composants non-cellulosiques des fibres naturelles et en conséquence une activation des groupes hydroxyles de surface et une amélioration de l'adhésion interfaciale.

3. LES METHODES DE CARACTERISATION DE LA SURFACE DES FIBRES NATURELLES ET DE L'INTERFACE/INTERPHASE FIBRE NATURELLE/MATRICE

3.1 Les méthodes d'observation

3.1.1 MEB: Il s'agit de la technique la plus utilisée pour observer les fibres naturelles elles-mêmes et en particulier leur morphologie et leur mode de rupture mais aussi pour observer les facies de rupture des composites à renforts naturels. Des développements récents ont conduit à coupler cette technique avec des essais mécaniques (Figure 1) permettant de relier la courbe force-déplacement avec des images du composite à différents moments de l'essai. Ainsi Le Moigne *et al.* (2014) ont mis en évidence un mode de rupture adhésif dans le cas d'un composite PLA/lin non traité et cohésif dans le cas d'un composite PLA/lin traité par un silane avec un pré-traitement alcalin. Ces résultats sont confirmés par les courbes force-déplacement avec une rupture à 830 ± 125 N et 0.12 ± 0.02 mm dans le cas des fibres non traitées et à 1250 ± 130 N (+50%) et 0.28 ± 0.045 mm (+133%) dans le cas des fibres traitées. Un autre phénomène qui a pu être mis en évidence est le pelage partiel des fibres traitées indiquant que les interactions PLA/lin sont plus fortes que celles existant entre les couches de la fibre (liaisons hydrogène principalement) [Morvan *et al.*, 2003]. Par ailleurs, l'utilisation de solvants pour les traitements alcalin (soude) et silane (éthanol et eau) peuvent aussi être responsables de cette décohésion des couches en raison de la dissolution des pectines et des hémicelluloses comme observé par Le Duigou *et al.* (2012).

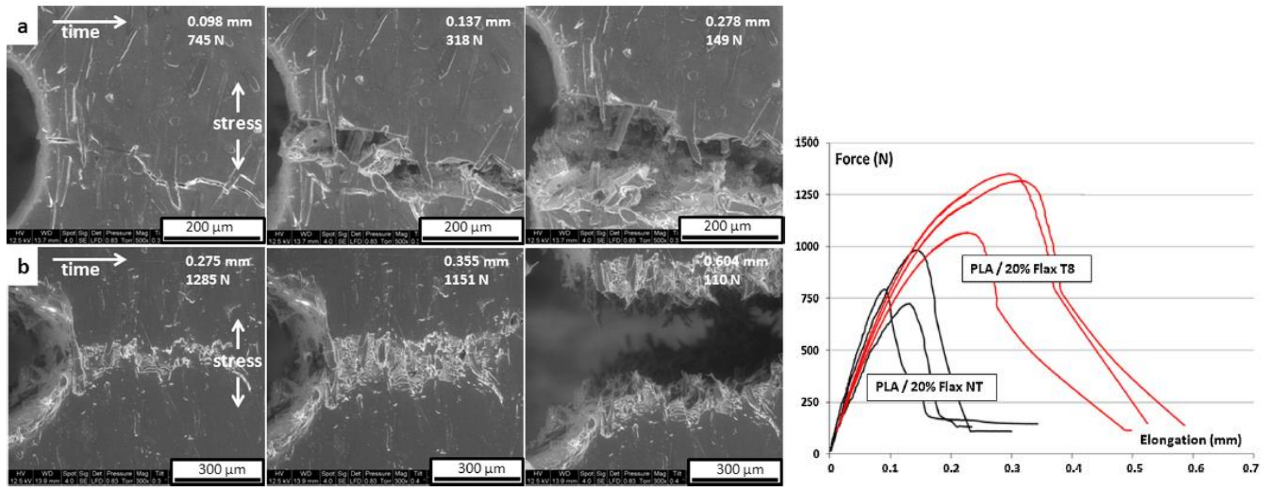


Figure 1. Suivi d'un essai de propagation de fissure sur PLA/20% fibres a) non traité (NT) et b) traité (T8) et courbe force-déplacement correspondante [Le Moigne et al., 2014]

3.1.2 AFM : Cette technique est actuellement principalement couplée à la nanoindentation afin d'obtenir une cartographie de propriétés mécaniques des fibres naturelles. Bourmaud et Baley (2012) ont ainsi pu d'une part, évaluer le module d'Young longitudinal de différentes fibres de lin et le comparer à celui d'essais conventionnels (Figure 2a) et d'autre part, déterminer la taille et les propriétés des parois cellulaires et du lumen (Figure 2b). Toutefois, à ce jour, seule la paroi cellulaire S2 a pu être caractérisée avec un module d'Young de $19,2 \pm 0,7$ GPa pour 122 indents ce qui représente 75-85% (3-4 μm) de l'épaisseur totale de la paroi secondaire comparativement aux parois S1 (externe) et S3 (interne) dont l'épaisseur se situe entre 150 et 600 nm. Deux explications ont été avancées qui sont la distance minimale entre chaque indent (1 μm) et les effets de bord générés par le lumen.

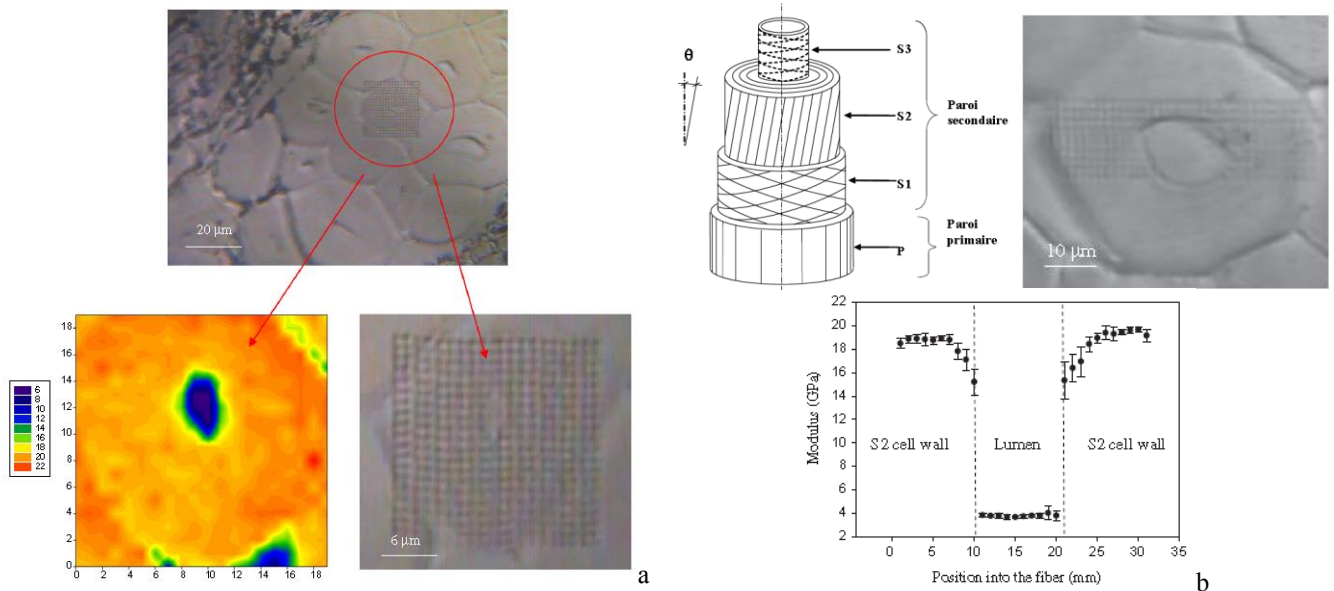


Figure 2. Fibre de lin : a) Zone indentée et cartographie des module dans une paroi cellulaire; b) Lignes d'indentation dans la section et profil de module d'Young [Bourmaud et Baley, 2012]

La technique couplée AFM-nanoindentation est pour le moment peu utilisée pour l'évaluation des propriétés d'interphase dans les composites à renforts naturels à l'exception d'une étude menée par Lee *et al.* (2007) qui a mis en évidence l'existence d'un gradient de dureté et de module sur une épaisseur de 1 μm correspondant à l'interphase dans le cas de composites PP/cellulose. Toutefois même si des traitements entre autres par un agent silane ont été effectués sur la cellulose, les travaux ne présentent pas de résultats en fonction de ceux-ci.

3.2 Les essais micromécaniques

L'essai de pull-out est actuellement le plus utilisé pour évaluer la résistance au cisaillement interfacial dans le cas de composites à renforts naturels. Le Duigou *et al.* (2010b) ont montré que les

propriétés interfaciales dépendent des contraintes résiduelles induites par les cinétiques de refroidissement. Dans le cas d'un composite PLA/lin, une augmentation des propriétés interfaciales est obtenue dans le cas d'un refroidissement lent ($1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en raison de la formation d'une zone transcristalline. Toutefois, ces auteurs relèvent une limitation à l'applicabilité de cet essai de pull-out aux composites à renforts naturels qui est liée à la non prise en compte de la variation de diamètre des fibres naturelles. Aussi, Valadez-Gonzalez *et al.* (1999) ont proposé de remplacer le diamètre équivalent des fibres par leur périmètre réel. Dans ces conditions, les propriétés à l'interface HDPE/henequen ont été évaluées pour différents traitements des fibres. Les résultats mettent clairement en évidence un effet bénéfique des traitements avec un optimum pour le traitement FIBNAPRE (Figure 3a). Cet essai de pull-out a été comparé à l'essai de fragmentation sur les mêmes matériaux (Figure 3b) et des valeurs de résistance au cisaillement interfacial deux fois supérieures sont obtenues comme cela a déjà observé pour des composites à renforts de verre. Dans ce cas, le traitement FIBNASIL apparaît comme le plus performant. Le test de pull-out a aussi été associé à la technique d'émission acoustique [Park *et al.*, 2006] pour comprendre les modes de rupture des fibres élémentaires naturelles (chanvre et jute) noyées dans une goutte de PP.

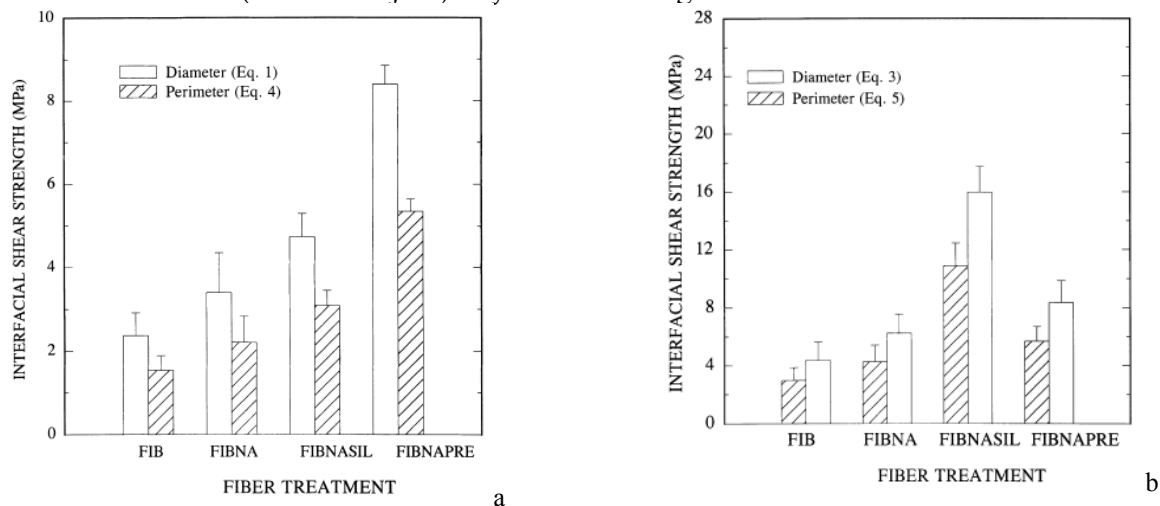


Figure 3. Résistance au cisaillement interfacial pour un composite HDPE/henequen (avec diamètre équivalent ou périmètre réel) : a) Essai de pull-out; b) Essai de fragmentation – FIB : non traitée ; FIBNA : traitement alcalin ; FIBNASIL : traitement alcalin suivi d'un traitement silane ; FIBNAPRE : traitement alcalin suivi d'une imprégnation par une solution de PE [Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999a]

3.3 Les tests macromécaniques

3.3.1 Essais mécaniques statiques : Quasiment tous les travaux concernant le développement de traitements de surface de fibres naturelles présentent des résultats d'essais macromécaniques. Si une amélioration des performances, en particulier à la rupture, est indéniable en présence de traitement de surface, il est à noter que celle-ci s'accompagne souvent d'une réduction de la variabilité des mesures. Toutefois, peu d'études [Le Moigne *et al.*, 2014] cherchent à relier ces résultats à de potentielles variations du facteur de forme des fibres naturelles et donc de la surface de contact fibre/matrice selon la nature du traitement de surface.

3.3.2 Essais mécaniques dynamiques : Le découplage des réponses élastique et visqueuse d'un matériau permet de quantifier sa capacité d'amortissement qui est un paramètre sensible à la mobilité moléculaire des chaînes macromoléculaires. En particulier, de bonnes propriétés interfaciales conduisent à une réduction de la dissipation d'énergie et donc de l'amplitude du pic d'amortissement. Ce résultat a été mis en évidence entre autres dans le cas de traitement par des agents silane de fibres de ramie (Figure 4a) [Yu *et al.*, 2010], de lin (Figure 4b) [Le Moigne *et al.*, 2014], de cellulose et d'alfa (Figure 4c) [Abdelmouleh *et al.*, 2007].

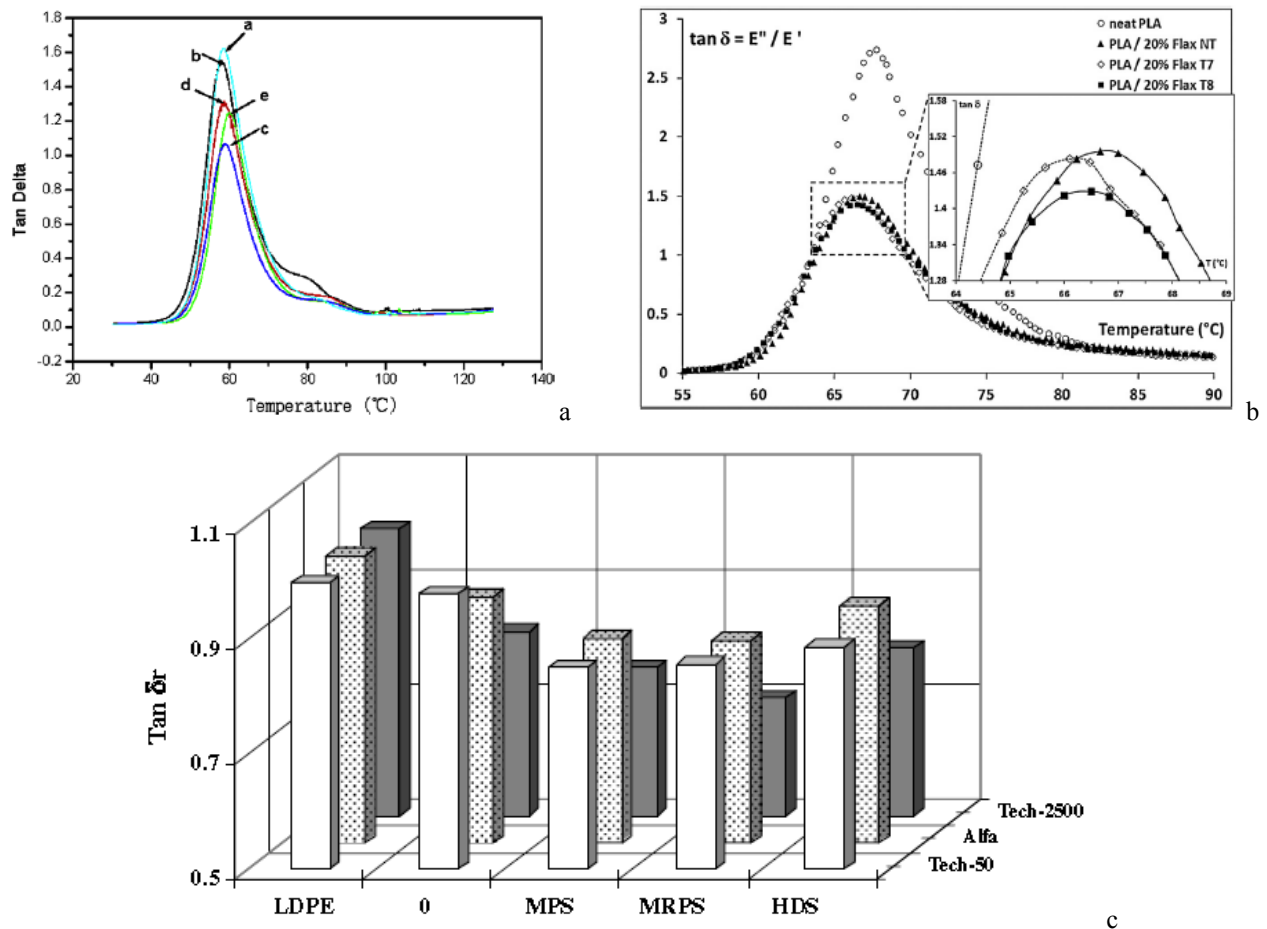


Figure 4. Facteur d'amortissement: a) Composites PLA/ramie – a : PLA ; b : PLA/ramie non traité ; c : PLA/ramie avec traitement alcalin ; d et e : PLA/ramie avec traitement silane [Yu et al., 2010] ; b) Composites PLA/lin – T7 : PLA/lin avec traitement silane ; T8 : PLA/lin avec traitements alcalin et silane [Le Moigne et al., 2014] ; c) Composites LDPE/fibre d'alfa et LDPE/fibre de cellulose de longueur 50 μm (Tech-50) ou 2,5 mm (Tech-2500) – MPS, MRPS, HDS : différents organosilanes

3.4 Les analyses physicochimiques

3.4.1 Les techniques d'analyse de surface: Dans une moindre mesure par rapport aux fibres de verre, les techniques d'analyse de surface, en particulier la technique XPS, ont également été utilisées pour analyser la surface des fibres naturelles. Plusieurs pics d'émission pour l'atome de carbone (localisés à 288, 285,7 et 285,5 eV) sont généralement obtenus pour les fibres naturelles étant donné la présence simultanée de cellulose, de lignine et de cires [Noah et Prud'homme, 1994 ; Barry et al., 1990]. Valadez-Gonzales et al. (1999b) ont analysé par XPS des fibres de henequen traitées (solution alcaline ou agent de couplage silane ou les deux) et ont mis en évidence un épaulement au niveau du pic à 288 eV, indiquant la présence d'une liaison C-O-Si supposant qu'une réaction de condensation entre le silane et la fibre de henequen a pu se produire. Par ailleurs, un léger décalage du pic à 285,5 eV a été observé en présence d'un traitement alcalin. Morra et al. (1994) ont également rapporté l'apparition de pics d'émission vers 102 eV par analyse ESCA signifiant la présence d'une liaison entre un atome de Si et plus de deux atomes d'oxygène.

3.4.2 Les techniques spectroscopiques: La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une technique qui a fait l'objet de nombreux travaux pour caractériser les modifications de surface induites par les traitements de surface. Dans le cas de la fibre de lin, des fonctions libres et réactives hydroxyle, phénoliques et acides, ainsi que des groupements acéthyle non réactifs sont présents à la surface des fibres. Dans le cas d'un traitement par un agent de couplage silane, comme supposé par de nombreux auteurs [Abdelmouleh et al., 2002, 2004 ; Belgacem et Gandini, 2005 ; Bledzki et Gassan, 1999 ; Xie et al., 2010], les organosilanes hydrolysés, c'est-à-dire les silanols $-\text{Si}-\text{OH}$, peuvent s'adsorber à la surface des fibres lignocellulosiques tout en se condensant sous forme de polysiloxanes et peuvent donc se greffer chimiquement après un traitement thermique approprié. La réaction conduit à la création de liaisons $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ et $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ ($1200-1140\text{ cm}^{-1}$ pour l'allongement asymétrique et 1370 et

965 cm^{-1} pour la liaison Si-O-C et 1040 et 700 cm^{-1} pour la liaison Si-O-Si pour l'allongement symétrique) et à l'adsorption mais non le greffage de groupements Si-OH (1015 cm^{-1}) et Si-OCH₃ (1100-1080 cm^{-1}) non hydrolysés qui ont été identifiés par analyse FTIR [Abdelmouleh *et al.*, 2004 ; Valadez-Gonzales *et al.*, 1999b]. Une étude approfondie a été menée par Le Moigne *et al.* (2014) afin d'étudier l'influence de différentes conditions de greffage d'un époxysilane (3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane) sur des fibres de lin (en faisceaux de $6\pm 0,5$ mm de long et 260 ± 150 μm de diamètre). Différentes conditions de traitement ont été étudiées (Table 1) en faisant varier la concentration en silane (1, 5 ou 10% par rapport à la masse de fibre), le temps et la température d'hydrolyse de la solution de silane (5 min, 1h ou 24h à 20°C ou 70°C), la température de cuisson (105°C ou 60°C en étuve ventilée pendant 2h). La présence ou non d'un pré-traitement alcalin (trempage pendant 1 h dans une solution de soude avec une concentration de 5%, considérée comme optimale par d'autres auteurs [Faruk *et al.*, 2012]) est également examinée. La Figure 5 montre l'influence de ces différents paramètres sur les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge en mode ATR.

Fibre de lin	Traitement alcalin	Concentration en organosilane (%)	Temps de trempage (h)	Température d'hydrolyse (°C)	Température de cuisson (°C)
NT					
T1	Non	1	1	20	105
T2	Non	5	1	20	105
T3	Non	10	1	20	105
T4	Non	5	0,08 (5 min)	20	105
T5	Non	5	24	20	105
T6	Non	5	1	20	60
T7	Non	5	1	70	105
T8	Oui	5	1	20	105

Tableau 1. Conditions de traitement des fibres de lin selon Le Moigne *et al.* (2014)

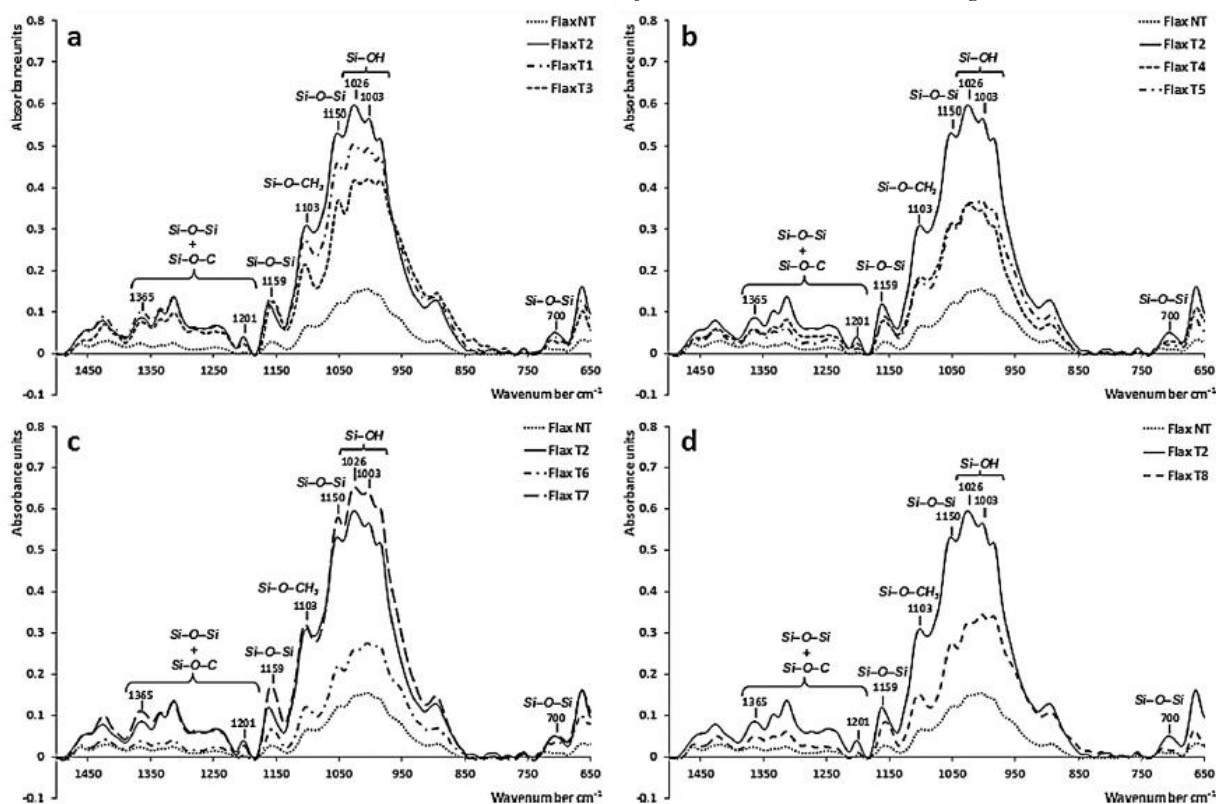
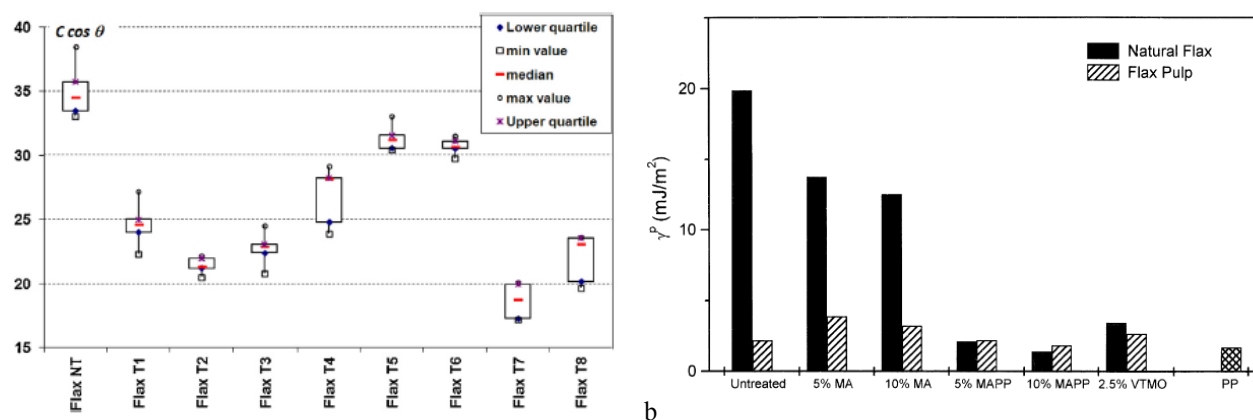


Figure 5. Spectres FTIR de fibres de lin non traitées et traitées par un époxysilane (conditions en Tableau 1) : influence a) de la concentration en silane, b) du temps d'hydrolyse du silane, c) des températures de cuisson et d'hydrolyse, d) du pré-traitement alcalin [Le Moigne *et al.*, 2014]

La concentration en silane (T1, T2, T3) a peu d'influence sur la chimie de surface du lin, ce qui peut être expliqué par le fait que la réaction de condensation et de greffage des silanols s'effectue dans les mêmes conditions de temps et de température. Les concentrations classiquement utilisées dans la littérature s'échelonnent entre 0,5% [Kushwaha et Kumar, 2010] et 5% [Assumani *et al.*, 2012] en masse par rapport à la masse de fibres. Abdelmouleh *et al.* (2002) ont montré que la concentration

maximale de silanes adsorbés pouvant former une monocouche à la surface d'une cellulose microcristalline est de 5,68% et 20,1% pour un γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et un 3-aminopropyltriéthoxysilane respectivement. La nature du silane influence donc significativement son taux de greffage en lien avec sa réactivité. Dans l'étude de Le Moigne *et al.* (2014), une concentration en silane de 5 et 10% en masse est considérée comme optimale pour la formation d'une monocouche de polysiloxane à la surface des faisceaux de fibres de lin. Le temps d'hydrolyse (T2, T4, T5) est un paramètre plus influent. L'intensité des pics relatifs aux liaisons Si-O-C et Si-O-Si apparaît comme maximale pour une durée de 1h. Les temps d'hydrolyse présentés dans la littérature varient de 5 min [Rong *et al.*, 2001] à 24h [Yu *et al.*, 2010]. Une durée de 5 min ne semble pas être suffisante pour une bonne adsorption à la surface des fibres alors qu'une durée de 24h semble favoriser l'hydrolyse des liaisons hydrogène formées entre les silanols et les groupements hydroxyles des oligosaccharides présents à la surface des fibres. Abdelmouleh *et al.* (2002, 2004) ont mis en évidence un équilibre d'adsorption sur de la cellulose microcristalline après 1h et 2h dans le cas du γ -phénylaminopropyltriméthoxysilane et du γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane respectivement. Les températures de cuisson et d'hydrolyse (T2, T6, T7) sont des paramètres critiques pour l'efficacité du greffage des silanes. Dans la littérature, les températures de cuisson varient de 45°C [Asumani *et al.*, 2012] à 120°C [Abdelmouleh *et al.*, 2002, 2004, 2007]. Dans le cas de l'étude de Le Moigne *et al.* (2014), l'intensité des pics relatifs aux liaisons Si-O-C et Si-O-Si apparaît comme plus faible à 60°C que 120°C signifiant que la condensation et le greffage ne s'effectuent pas à basse température. De même, une température d'hydrolyse plus élevée (70°C) favorise la réaction entre les silanols et les groupes hydroxyles de surface des fibres comme le montre l'intensité plus élevée des pics relatifs aux liaisons Si-O-C et Si-O-Si. Ce résultat est cohérent avec les conditions de condensation des fibres de verre qui est effectuée à haute température sur le verre filé. Toutefois il est à noter que la polycondensation des silanols est activée par la température [Brochier Salon *et al.*, 2008]. Un traitement alcalin des fibres naturelles modifie la composition chimique et la morphologie des fibres, en particulier en augmentant la rugosité de surface favorable à un ancrage mécanique des chaînes et le nombre de groupements hydroxyles en surface induisant une plus grande réactivité. Toutefois, Le Moigne *et al.* (2014) mettent en évidence une diminution de l'intensité des pics relatifs aux liaisons Si-O-C et Si-O-Si (T2, T8) en présence d'un pré-traitement alcalin. Ce résultat peut être lié à une différence de réactivité des silanols avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les fonctions phénoliques de la lignine [Belgacem et Gandini, 2005].

3.4.3 Les propriétés de surface: La chimie de surface des fibres naturelles a une influence sur les propriétés de surface. Dans le cas d'un greffage efficace, une diminution du caractère hydrophile est attendue. L'impact de différentes conditions de traitement des fibres de lin par une solution alcaline et un organosilane (Tableau 1) a été évalué par la méthode de Washburn [Le Moigne *et al.*, 2014]. Les résultats (Figure 6a), qui sont en parfait accord avec ceux obtenus par spectroscopie infrarouge, montrent que la présence d'un traitement de surface fait chuter la valeur de $C\cos\theta$ de 10% à 45% selon les conditions de traitement, témoin d'une amélioration significative de l'aptitude au mouillage des fibres. Park *et al.* (2006) s'appuie, quant à eux, sur la méthode de Wilhelmy et montrent que l'énergie de surface totale décroît après un traitement silane de fibres de chanvre et de jute en raison du blocage des sites de haute énergie alors qu'elle augmente après un traitement alcalin en raison de l'augmentation de la surface des fibres par disparition des couches de surface faiblement liées. Une comparaison des deux techniques a été présentée par Cantero *et al.* (2003) dans le cas de fibres et de pulpes de lin traitées par un silane ou par différentes solutions d'anhydride maléique (MA) et de copolymère anhydride-polypropylène (MAPP). Dans le cas de surface de haute énergie (comme la pulpe de lin), des valeurs d'angle de contact plus faibles sont obtenues avec la technique de Wilhelmy par rapport à la méthode de Washburn. Par ailleurs, le traitement MAPP semble être un bon compromis pour les deux renforts naturels avec des composantes polaires plus proches de celle de la matrice PP d'incorporation que les traitements MA et silane (Figure 6b).



a) *Propriétés de surface des fibres de lin évaluées à partir du paramètre $C \cos \theta$ défini par la méthode de Washburn [Le Moigne et al., 2014] ; b) Composante polaire de l'énergie de surface évaluée par la méthode de Washburn (pulpe de lin) et de Wilhelmy (fibre de lin) en fonction du traitement de surface appliqué [Cantero et al., 2003]*

3.4.4 Les propriétés thermiques: L'analyse thermique (TGA , DSC) a été utilisée directement sur les fibres naturelles pour étudier leur stabilité thermique après traitement. Si les processus de dégradation des fibres naturelles non traitées sont maintenant bien connus (processus en 4 étapes successives d'élimination de l'eau, de dégradation de l'hémicellulose puis de la cellulose, décomposition des lignines), la présence d'un traitement peut les modifier. Ainsi l'élimination d'une fraction d'hémicellulose et de lignine en particulier dans le cas de traitements avec la soude conduit à une amélioration de la stabilité des fibres traitées par rapport aux fibres non traitées dans la plage de température de 250 à 350°C [Kabir *et al.*, 2013]. En ce qui concerne le traitement silane, Kabir *et al.* (2013) suppose que la présence de la couche greffée en surface empêche le départ d'hémicellulose et de lignine et de ce fait améliore la stabilité thermique par rapport aux fibres non traitées. La stabilité thermique des composites incorporant des fibres naturelles traitées fait également l'objet de nombreux travaux [Yu *et al.*, 2010 ; Chun *et al.*, 2012]. Dans la majorité des études, la présence d'un traitement de surface va dans le sens d'une amélioration de la stabilité thermique des composites et d'une augmentation du taux de cristallinité. Enfin, la technique de pyrolyse couplée avec la chromatographie et la spectrométrie de masse (Py-GC/MS) semble être un bon outil pour mettre en évidence le greffage de molécules en surface des fibres naturelles [Dorez *et al.*, 2014].

4. CONCLUSIONS

Cette étude non exhaustive a permis de mettre en évidence la complexité de la chimie de surface des fibres naturelles en raison de la présence de nombreux constituants (cellulose, hémicelluloses, pectines, lignines, protéines...) qui possèdent tous une réactivité spécifique dans un environnement particulier. Par ailleurs, le caractère évolutif de cette chimie de surface (comme le phénomène de dissolution d'une fraction d'hémicellulose et de lignine en milieu alcalin) ajoute une difficulté supplémentaire lors de la réalisation des traitements de surface. Toutefois, des mécanismes de greffage tout à fait pertinents sont actuellement proposés dans la littérature et devront permettre de mieux comprendre les phénomènes interfaciaux.

Par ailleurs, les méthodologies de caractérisation de l'interface/interphase fibre/matrice qui ont été largement éprouvées dans le cas des composites à renforts de verre doivent être remises en question dans le cas des composites à renforts naturels. Toutefois, les développements technologiques actuels devront permettre de soulever très bientôt.

REFERENCES

Abdelmouleh M., Boufi S., Salah A.B., Belgacem M.N. et Gandini A., "Interaction of silane coupling agents with cellulose", *Langmuir*, **18**, (2002), pp. 3203–3208.

- Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem M.N., Duarte A.P., Salah A.B. et Gandini, A., "Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties", *Intern. J. of Adhesion and Adhesives*, **24**, (2004), pp. 43–54.
- Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem M.N. et Dufresne A., "Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibres loading", *Comp. Sci. Tech.*, **67**, 7-8, (2007), pp.1627-1639.
- Asumani O.M.L., Reid R.G. et Paskaramoorthy R., "The effects of alkali-silane treatment on the tensile and flexural properties of short fibre non-woven kenaf reinforced polypropylene composites", *Composites Part A*, **43**, (2012), pp. 1431–1440.
- Baley C., "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase", *Composites Part A*, **33**, 7, (2002), pp. 939-948.
- Barry A.O. et Koran Z., "Surface analysis by ESCA of sulfite post treated CTMP", *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, (1990), pp. 31-42.
- Belgacem M.N. et Gandini A., "The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials", *Composite Interfaces*, **12**, 1-2, (2005), pp.41-75.
- Bergeret A., Le Bozec M.P., Quantin J.C. Crespy, A., Gasca J.P. et Arpin M., "Study of interphase in glass fiber reinforced polybutylene terephthalate", *Polym. Comp.*, **25**, 1, (2002), pp. 12-25.
- Bledzki A.K. et Gassan J., "Composites reinforced with cellulose based fibres", *Prog. Polym. Sci.*, **24**, (1999), pp.221-274.
- Bourmaud A. et Baley C., "Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers", *Composites Part B*, **43**, (2012), pp.2861–2866.
- Brochier Salon M.C., Bayle P., Abdelmouleh M., Boufi S. et Belgacem M.N., "Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy", *Colloids and Surfaces A*, **312**, (2008), pp. 83–91.
- Cantero G., Arbelaiz A., Llano-Ponte E. et Mondragon I., "Effect of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites", *Comp. Sci. Technolo.*, **63**, (2003), pp. 1247-1254.
- Chun K.S., Husseinsyah S. et Osman H., "Mechanical and thermal properties of cocnut shell powder filled polylactic acid biocomposites: effects of the filler content and silane coupling agent", *J. Polym. Res.*, **19**, (2012), pp. 1-8.
- Dorez G., Otazaghine B., Taguet A., Ferry L. et Lopez Cuesta J.M., "Use of Py-GC/MS and PCFC to characterize the surface modification of flax fibres", *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, **105**, (2014), pp. 122-130.
- Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.P. et Sain M., "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010", *Prog. In Polym. Sci.*, **37** (2012), pp. 1552-1596.
- Feuillade V., Bergeret A., Quantin J.C. et Crespy A., "Characterization of glass fibres used in automotive industry for SMC body panels", *Composites Part A*, **37**, (2006), pp. 1536-1544.
- Ishida H., "A review of recent progress in the studies of molecular and microstructure of coupling agents and their functions in composites, coatings and adhesive joints", *Polym. Comp.*, **5**, 2, (1984), pp. 101-123.
- Hodzic A., Stachurski Z.H. et Kim J.M., "Nano-indentation of polymer-glass interfaces. Part I. Experimental and mechanical analysis", *Polymer*, **41**, 18, (2000), pp. 6895-6905.
- Huda, M.S., Drazl L.T., Mohanty A.K. et Misra M., "Effect of fiber surface treatment on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers", *Comp. Sci. and Technol.*, **68**, 2, (2008), pp. 424-432.
- Kabir M.M., Wang H., Lau K.T. et Cardona F., "Effects of chemical treatments on hemp fibre structure", *Appl. Surface Sci.*, **276**, (2011), pp. 13-23.
- Kim J.K. et Mai Y.W., "Engineering interfaces in fiber reinforced composites", Elsevier (1998).
- Kushwaha P.K. et Kumar R., "Effect of silanes on mechanical properties of bamboo fiber-epoxy composites", *J. of Reinforced Plastics and Composites*, **29**, (2010), pp. 718-724.
- Le Duigou A., Davies P. et Baley C., "Interfacial bonding of flax fibre/Poly(l-lactide) biocomposites", *Comp. Sci. and Technol.*, **70**, (2010a), pp. 231-239.
- Le Duigou A., Davies P. et Baley C., "Macroscopic analysis of interfacial properties of flax/PLLA biocomposites", *Comp. Sci. and Technol.*, **70**, (2010b), pp. 1612-1620.
- Le Duigou A., Davies P. et Baley C., "Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle", *Ind. Crops and Prod.*, **39**, (2012), pp. 31-39.
- Lee S.H., Wang S., Pharr G.M. et Xu H., "Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis", *Composites Part A*, **38**, (2007), pp. 1517-1524.

- Le Moigne N., Longerey M., Taulemesse J.M., Benezet J.C. et Bergeret A., "Study of the interface in natural fibres reinforced poly(lactic acid) biocomposites modified by optimized organosilane treatments", *Ind. Crops and Products*, **52**, (2014), pp. 481-494.
- Li M., Gu Y., Liu Y. et Zhang Z., "Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers", *Carbon*, **52**, (2013), pp.109-121.
- Morvan C., Onzighi C.A., Girault R., Himmelsbach D.S., Driouich A. et Akin D.E., "Building flax fibres: more than one brick in the walls", *Plant Physiology and Biochemistry*, **41**, (2003), pp. 935-944.
- Meirhaeghe C., Etude réalisée pour le compte de l'ADEME par Fibres Recherche Développement, "Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usage matériaux en France", (2011)
- Morra M., Ochiello E. et Garbassi F., "The effect of plasma deposited siloxane coatings on the barrier properties of HDPE", *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 8, (1993), pp. 1331-1340.
- Noah J. et Prud'homme R. "Spectroscopic analysis of fraké treated with periodic acid. I. Electron spectroscopy for chemical analysis ESCA", *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, (1994), pp. 763-768.
- Park J.M., Quang S.T., Hwang B.S. et DeVries K.L., "Interfacial evaluation of modified juet and hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission", *Comp. Sci. Technol.*, **66**, (2006), pp. 2686-2699.
- Pisanova E., Zhandarov S. et Mader E., "How can adhesion be determined from micromechanical tests ?", *Composites Part A*, **32**, 3-4, (2001a), pp. 425-434.
- Pisanova E., Zhandarov S., Mader E., Ahmad I. et Young R.J., "Three techniques of interfacial bond strength estimation from direct observation of crack initiation and propagation in polymer-fibre systems", *Composites Part A*, **32**, 3-4, (2001b), pp. 435-443.
- Pitkethly M.J., Favre J.P., Gaur U., Jakubowski J., Mudrich S.F., Caldwell D.L., Drzal L.T., Nardin M., Wagner H.D., Di Landro L., Hampe A., Armistead J.P., Deseager M. et Verpoest I., "A round-robin programme on interfacial test methods", *Comp. Sci. and Technol.*, **48**, (1993), pp. 205-214.
- Plueddemann E.P., "Silane coupling agents", Plenum Press:New York and London (1991).
- Raj G., Balnois E., Baley C. et Grohens Y., "Role of polysaccharides on mechanical and adhesion properties of flax fibres in flax/PLA biocomposite", *Int. J. Polym. Sci.*, **2011**, (2011), pp.1-11.
- Rong M.Z., Zhang M.Q., Liu Y., Yang G.C. et Zeng H.M., "The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites", *Comp. Sci. Technol.*, **61**, (2001), pp. 1437-1447.
- Thomason J.L. et Dwight D., "XPS analysis of the coverage and composition of coatings on glass fibres", *J. Adhesion Sci. and Technol.*, **14**, 5, (2000), pp. 745-764.
- Thomason J.L. "Glass Fibre Sizing. A review of the Scientific Literature", ISBN 978-0-9573814-1-4, (2013), pp. 73-77.
- Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J.M., Olayo R. et Herrera-Franco P.J., "Effect of fiber surface treatment on the fiber matrix bond strength of natural fiber reinforced composites", *Comp. Part B*, **30**, 3, (1999a), pp. 309-320.
- Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J.M., Olayo R. et Herrera-Franco P.J., "Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent", *Comp. Part B*, **30**, 3, (1999b), pp. 321-331.
- Xie Y., Hill C.A.S., Xiao Z., Militz H. et Mai C., "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review", *Composites Part A*, **41**, (2010), pp.806-819.
- Yu T., Ren J., Li S. Yuan H. et Li Y., "Effect of fiber surface treatments on the properties of poly(lactic acid) ramie composites", *Comp. Part A*, **41**, 4, (2010), pp. 499-505.
- Zinck P., Wagner H.D., Salmon L. et Gérard J.F., "Are microcomposites realistic models of the fibre/matrix interface? I. Micromechanical modelling", *Polymer*, **42**, 12, (2001), pp.5401-5413.