

L'EFFET DE L'INTERFACE DANS LES COMPOSITES DE FIBRES NATURELLES ET DE MATIÈRES PLASTIQUES

EFFECT OF INTERFACE IN NATURAL FIBER–POLYMER COMPOSITES

Denis Mihaela PANAITESCU,^{a*} Michaela IORGA,^a Zina VULUGA,^a Dan DONESCU,^a
Maria DAN,^b Sever SERBAN^a et Dorel FLOREA^a

^a L'Institut National de Recherche et Développement en Chimie et Pétrochimie Bucarest,
Spl. Independentei 202, 060021, Roumanie

^b L'Institut National de Recherche et Développement pour Textiles et Maroquinerie Bucarest,
Rue Lucretiu Patrascanu 16, 030508, Roumanie

Reçu le 31 octobre 2005

La connaissance approfondie de la relation entre la structure morphologique, la composition et les caractéristiques des matériaux composites polymère–fibres naturelles biodégradables fait possible le développement de matériaux performants, ayant des propriétés mécaniques excellentes. On a essayé de mettre en évidence quelques aspects concernant l'amélioration de la compatibilité polymère–fibre naturelle et de la dispersion des fibres dans la matrice thermoplastique.

On a réalisé des composites formés de polymère (PP, PE, PVC) et de cellulose provenant du bois et des fibres textiles (chanvre, sisal, lin) et on a étudié plusieurs méthodes d'augmentation de la compatibilité dans ces systèmes multiphasiques parmi lesquelles la modification des fibres naturelles avec des silanes et d'anhydride acide.

The development of high performance mechanical resistant polymer composites with natural, biodegradable fibers is possible only by a throughout understanding of the relation between structure, composition and properties of these materials. The aim of this paper is to discuss some aspects concerning the increase of polymer–natural fiber compatibility and the improvement of fiber dispersion in the polymer matrix.

The composites made from polymers like PP, PE, PVC and cellulose from wood and textile fibers like hemp, sisal or flax were realised and several methods for improving compatibility of these multiphase systems like silane or anhydride acid modification of natural fibers were tried.

INTRODUCTION

La relation entre la structure et les performances des matériaux composites à base de polymères a rapidement avancé dans les dernières années grâce à la capacité augmentée de travailler et de caractériser au niveau nano. Les matériaux performants du futur se basent sur la connaissance approfondie de la relation: structure morphologique – composition – propriétés. Les propriétés de ces matériaux composites dépendent essentiellement des caractéristiques de l'interface polymère–charge.

Depuis plus d'une décennie la modification des polymères avec des fibres naturelles a connu un intérêt de plus en plus élevé grâce à la nouvelle

politique européen concernant l'environnement et surtout grâce au souci de préservation de l'environnement en limitant les prélèvements de matières non renouvelables.¹⁻³ Les fibres végétales ont de certes avantages sur les charges classiques comme la basse densité et abrasivité pour les outillages de mis en œuvre, les excellentes propriétés mécaniques, l'accessibilité. Elles sont renouvelables et recyclables.⁴

Les composites formés de polymères et des fibres naturelles sont des matériaux peu coûteux, avec un impact réduit sur le milieu ambiant et des propriétés mécaniques excellentes qui s'obtiennent seulement au conditions d'une bonne adhésion à l'interface polymère–fibre naturelle et d'une

* Corresponding author: panaitescu@icf.ro

dispersion homogène des fibres dans la matrice thermoplastique.³⁻⁵

L'efficacité de renforcement des fibres naturelles dépend surtout de la capacité de transférer l'effort de la matrice polymère (la phase continue) aux fibres. L'adhésion entre la surface hydrophile des fibres et le polymère hydrophobe utilisé comme matrice est faible et, donc, la capacité de renforcement réduite. Le traitement des fibres naturelles et certaines additives utilisés dans le composite assurent la modification de la tension à l'interface et l'augmentation des propriétés mécaniques. La plupart des études se réfèrent à la modification de l'interface dans les composites bois-polymère.⁶⁻⁹ Les diverses techniques essayées peuvent être divisées en deux catégories: les méthodes de modification physiques et les méthodes chimiques.

Les méthodes physiques telles que le calandrage, l'étirement, les traitements thermiques induisent un changement des propriétés structurales et surfaciques de la fibre cellulosique ou de la matrice thermoplastique.^{6,7} Les agents dispersifs et d'autres additifs sont largement utilisés dans les composites à base de bois parce qu'ils agissent sur les propriétés de la surface des composants en déterminant la modification de la tension à l'interface. Les traitements par décharges électriques, très efficaces sur les polymères non actifs comme les polyoléfines, ont été essayés avec succès pour la modification des fibres cellulosiques dans les composites polymère-bois, mais ils représentent une solution coûteuse.

La modification de la surface par des méthodes chimiques a permis le couplage entre les fibres cellulosiques fortement hydrophiles et les polymères hydrophobes.^{8,9} Plusieurs méthodes ont été essayées: le couplage chimique, l'imprégnation des fibres, plastification du bois. Les techniques de couplage chimique qui assurent la formation de ponts chimiques entre les fibres cellulosiques et le polymère thermoplastique sont les plus importantes et utilisent des agents de couplage organiques (isocyanates, anhydride maléique, acide acrylique et métacrylique, triazine et ses dérivés), des agents capable de former des copolymères greffés à l'interface et des agents de couplage inorganiques.

Le but de cette étude est de mettre en évidence quelques aspects fondamentaux de l'amélioration de la compatibilité polymère-fibre naturelle et de la dispersion des fibres dans la matrice thermoplastique. On a réalisé des composites formés de polymères et de cellulose provenant du bois et des fibres végétales (chanvre, sisal, lin) et on a étudié plusieurs méthodes d'augmentation la compatibilité dans ces systèmes multiphasiques

parmi lesquelles la modification des fibres naturelles avec des silanes et d'anhydride acide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les composites polymères-fibres cellulosiques ont été réalisés de la manière suivante:

Le traitement des fibres cellulosiques provenant du bois (farine de bois-hêtre ou sapin), des fibres textiles (chanvre ou sisal) par des méthodes mécaniques, chimiques ou enzymatique.

Le mélange des fibres naturelles (traitées ou non) avec le polymère (polypropylène-PP ou chlorure de polyvinyle - PVC) et autre additives dans un plastographe Brabender à la température de mise en œuvre des polymères vierges suivi par le passage sur le mélangeur à cylindres pour profiler la feuille de matière composite.

La mise en œuvre sur la presse électrique pour obtenir des plaques avec les dimensions 150 × 150 × 1...3 mm (l'épaisseur est déterminée par les dimensions des échantillons nécessaires pour la caractérisation mécanique).

Les matériaux composites ont été caractérisés en déterminant les propriétés mécaniques (la résistance à la traction, l'élongation à la rupture et le module d'élasticité en traction avec une machine Zwick, le module d'élasticité à fréquences ultrasoniques avec un tester ultrasonique ELPAN 543, fréquence de travail 1 MHz, la dureté Shore avec un Duromètre Shore D, la résistance au choc Izod avec un pendule Ceast) et par DSC avec un appareil Du Pont 2000.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

a) Composites avec des fibres de sisal

Les matériaux composites à matrice de polypropylène copolymère avec des fibres de sisal sans traitement en proportion de 0, 5, 10, 15, 20, et 25% ont été caractérisés par la résistance à la traction et le module d'élasticité en traction. Les résultats sont présentés dans la Fig. 1.

Lorsque l'on charge un polymère d'une manière homogène avec des fibres de sisal on obtient un composite dont les fibres sont bien dispersées et les propriétés mécaniques plus élevées en comparaison au polymère matrice. La résistance à la traction et le module d'élasticité en traction augmentent avec le taux des fibres de sisal. Le module d'élasticité devient double dans le domaine de concentration étudié. La variation du module d'élasticité en traction avec la concentration des fibres de sisal dans le matériel composite est presque linéaire et peut être décrite par une relation de la forme suivante:

$$Y = 0,041x + 1,317$$

où Y est le module d'élasticité en traction et x est la concentration de fibres de sisal.

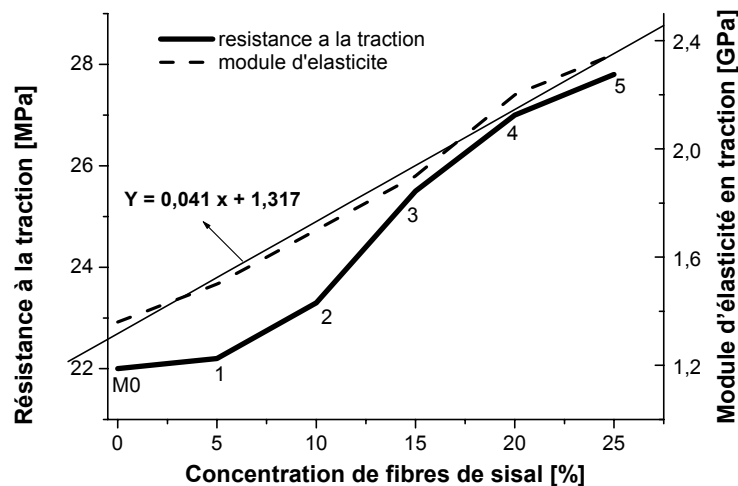


Fig. 1 – La variation de la résistance à la traction et du module d'élasticité en traction avec la concentration des fibres de sisal dans le composite;
M0 – sans fibres; **1–5** – avec 5, 10, 15, 20, et 25% fibres de sisal sans traitement.

Dans le Tableau 1 sont présentées les caractéristiques mécaniques d'un composite avec 15% fibres de sisal soumis au traitement mécanique et chimique en comparaison à un composite avec 15% fibres de sisal sans traitement.

La résistance à la traction et le module d'élasticité en traction sont plus élevés dans le cas du composite avec les fibres de sisal traitées. Toutefois cette augmentation ne justifie la nécessité d'un traitement dans ce cas.

Tableau 1

Caractéristiques mécaniques des composites avec fibres de sisal traitées et non traitées

Matériaux composites	Résistance à la traction MPa	Module d'élasticité en traction GPa
Échantillon 3 (sans traitement)	25	1,9
Échantillon 6 (fibres traitées)	29	2,3

L'interaction entre la matrice de polypropylène copolymère et les fibres de sisal traitées a été mise en évidence par les analyses DCS (Fig. 2). On observe une diminution de plus de 3 fois de l'enthalpie de fusion et une décroissance de quelques degrés de la température de fusion de la matrice polymérique après l'introduction des fibres.

b) Composites avec des fibres de chanvre

Pour les utiliser comme renforts dans les polymères, les fibres de chanvre doivent être soumises à un traitement complexe, mécanique, chimique et enzymatique. Ce traitement n'est pas suffisant si on veut obtenir des produits avec des caractéristiques mécaniques performantes. Dans ce cas l'utilisation d'un agent de compatibilité supplémentaire peut constituer la solution.

Pour vérifier cette hypothèse on a réalisé deux séries des échantillons de PP homopolymère (PP HP 500N) avec des fibres de chanvre:

Série **M** avec 0-30% fibres de chanvre traités mais sans agents de compatibilité supplémentaires en composite;

Série **C** avec 0-30% fibres de chanvre traités et avec des agents de compatibilité supplémentaires en composite.

Dans les Figs. 3 et 4 sont présentées les variations de la résistance à la traction et du module d'élasticité quand le taux du renfort augmente.

Sans l'agent de compatibilité la variation de la résistance à la traction des composites à la croissance du taux des fibres de sisal est décroissante et l'augmentation du module d'élasticité assez faible (série M – Figs. 3 et 4). Dans la présence d'un agent de compatibilité un effet synergique est observé: la résistance à la traction augmente légèrement avec le taux des fibres et le module devient double à une concentration de 25% fibres de chanvre (série C – Figs. 3 et 4).

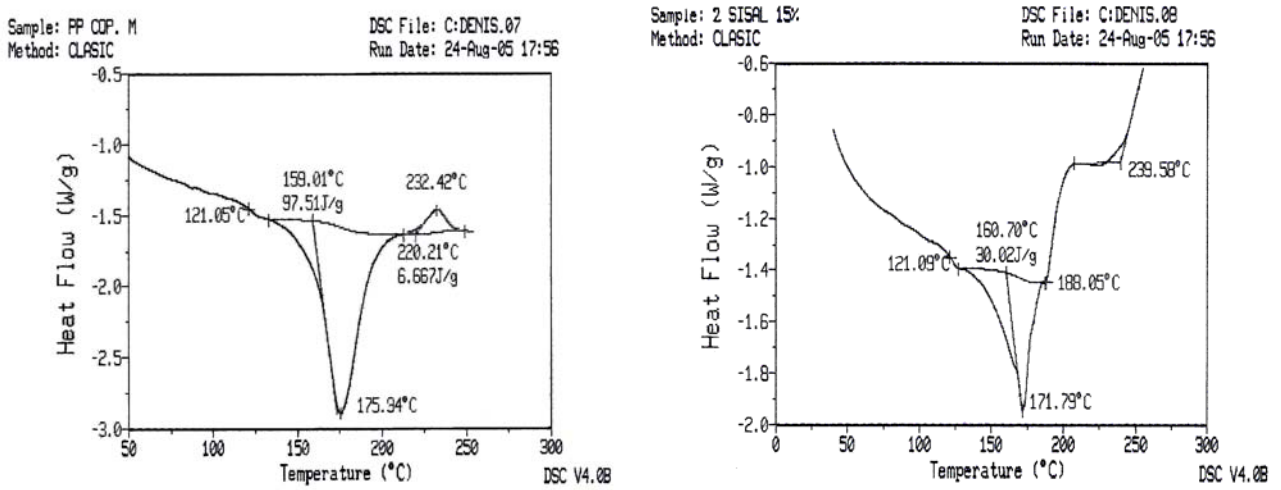


Fig. 2 – Diagramme DSC de polypropylène copolymère (gauche) et du composite PP – fibres de sisal (droite).

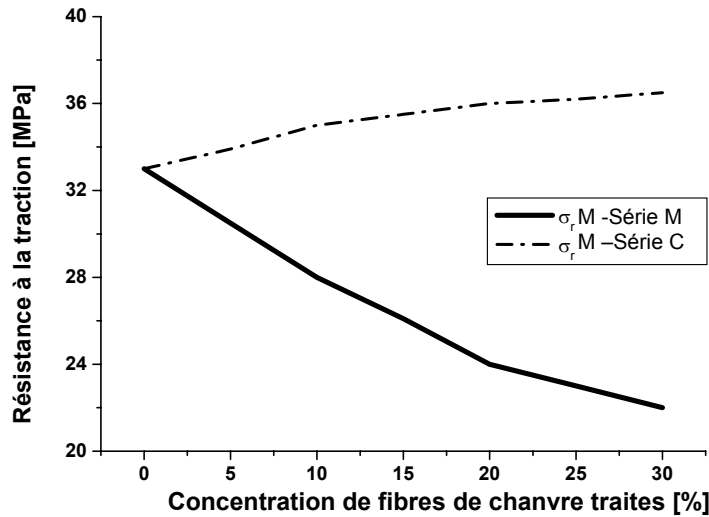


Fig. 3 – La variation de la résistance à la traction avec la concentration des fibres de chanvre dans le composite **Série M** – sans agent de compatibilité; **Série C** – avec agent de compatibilité PP-MA.

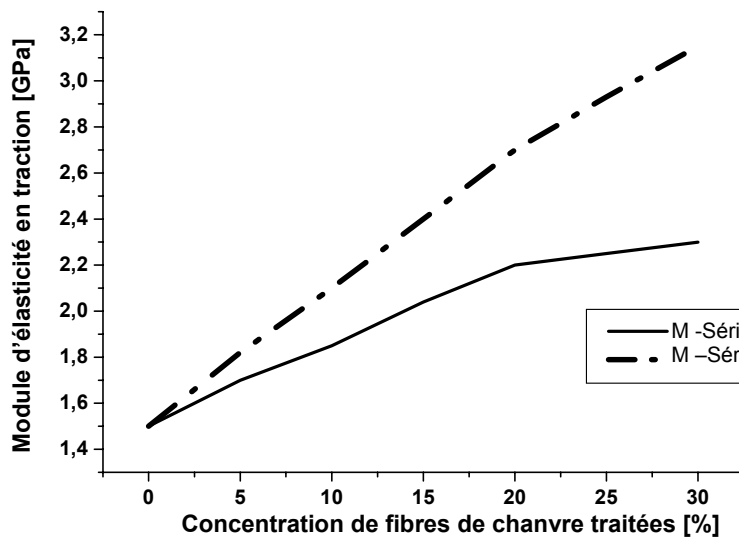


Fig. 4 – La variation du module d'élasticité traction avec la concentration des fibres de chanvre dans le composite **Série M** – sans agent de compatibilité; **Série C** – avec agent de compatibilité PP-MA.

c) Composites de PP avec farine de bois

Les matériaux composites à matrice PP homopolymère (PP HP 500N) avec farine de bois (hêtre et sapin) ont été caractérisés par la résistance à la traction, le module d'élasticité à fréquences ultrasoniques et la dureté Shore.

Dans le Tableau 2 ces caractéristiques mécaniques sont présentées dans le cas des composites sans farine de bois – NF et avec 30%

farine de bois sans traitement (hêtre **NF0** et sapin **NF1**) et pour les composites avec 30% farine de bois avec les traitements suivants:

- Hêtre et sapin traité avec anhydride acide **NF2** et **NF3**.
- Hêtre et sapin traité avec un agent de couplage qui introduit le groupe mercapto **NF8** et **NF9**,
- Hêtre et sapin traité avec un agent de couplage qui introduit le groupe amino **NF10** et **NF11**.

Tableau 2

Caractéristiques mécaniques des composites PP avec farine de bois traitée et non traitée

Matériaux composites	Résistance à la traction MPa	Module d'élasticité à fréquences ultrasoniques GPa	Dureté Shore °Sh
NF	26	-	65
NF0	20	7,1	68
NF1	22	-	71
NF2	26	7,4	71
NF3	32	-	74
NF8	34	7,7	73
NF9	34	-	73
NF10	32	7,7	72
NF11	30	-	73

En l'absence d'un traitement, la farine de bois (hêtre ou sapin) détermine la diminution de la résistance et l'augmentation de la dureté. Le traitement de la farine détermine l'augmentation, en différents degrés, de la résistance à la traction et du module d'élasticité aussi que de la dureté: l'anhydride acide est plus efficace pour la farine de sapin et l'agent de couplage aminé pour la farine de hêtre. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour le traitement avec l'agent de couplage qui contient le groupe mercapto, quel que soit le type de bois. Les résultats ont mis en évidence la nécessité du traitement de la charge dans le cas des composites à matrice polypropylène renforcée avec de la farine de bois.

de hêtre sont présentés dans le Tableau 3. Les matériaux composites contiennent 30% farine de hêtre sans traitement, **H0** et traitée avec un isocyanate, **H1** et avec des agents de couplage qui contiennent le groupe acrylique **H2** et le groupe mercapto **H3**.

Les caractéristiques mécaniques des composites sont influencées par le traitement de la fibre cellulosique qui détermine une augmentation de la résistance à la traction et de la dureté. L'élongation à la rupture n'est pas influencée par le traitement et la résistance au choc seulement par le traitement avec un isocyanate ou un agent de couplage avec le groupe mercapto.

d) Composites de PVC avec farine de bois

Les caractéristiques mécaniques des matériaux composites à matrice PVC (Roumanie) avec farine

Tableau 3

Caractéristiques mécaniques des composites PVC - farine de bois traitée et non traitée

Matériaux composites	Résistance à la traction MPa	Elongation a la rupture %	Résistance au choc KJ/m	Dureté Shore °Sh
H0	26,5	6	8,5	76
H1	38,0	8	11,5	79
H2	33,0	6	8,0	79
H3	36,0	6	15,5	80

CONCLUSIONS

Le traitement (mécanique, chimique et enzymatique) des fibres naturelles est très important pour obtenir des matériaux composites avec de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et une résistance augmentée aux conditions de l'environnement. Le traitement combiné des fibres et de la matrice polymère donne des résultats exceptionnels et, en certains cas, on observe un effet synergique.

L'amélioration de la compatibilité polymère – fibre naturelle et de la dispersion des fibres dans la matrice thermoplastique a été mise en évidence par l'augmentation des résistances mécaniques et par DSC. Des composites avec des caractéristiques performantes ont été obtenus en utilisant des fibres de sisal et de chanvre en PP. Bien que les matrices polaires soient plus efficaces dans les composites avec farine de bois, on peut obtenir des composites à matrice PP avec des caractéristiques excellentes

en utilisant un traitement adéquat des fibres de bois.

RÉFÉRENCES

1. J. Biagiotti, S. Fiori, L. Torre, M. A. Lopez-Manchado et J.M. Kenny, *Polym. Compos.*, **2004**, *25*, 26-36.
2. M. Abdelmouteh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A.P. Duarte, A. Salah et A. Gandini, *Int. J. Adhes. & Adhesives*, **2004**, *24*, 43-54.
3. B. Wielage, Th. Lampke et H. Utschick, *J. Mater. Process. Techn.*, **2003**, *139*, 140-146.
4. R. Karnani, M. Krishnan et R. Harayan, *Polym. Engng. & Sci.*, **1997**, *37*, 476-48.
5. P. Bataille, P. Allard, P. Cousin et S. Sapieha, *Polym. Compos.*, **1990**, *11*, 301-306.
6. L. Hua, P. Flodin et T. Rönnhult, *Polym. Compos.*, **1987**, *8*, 199-202.
7. P. Zadorecki et P. Flodin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, *31*, 1699-1708.
8. M. Kazayawoko, J.J. Balatinez et L.M. Matuana, *J. Mater. Sci.*, **1999**, *34*, 6189-6199.
9. Y. Kurimoto, M. Takeda, A. Koizumia, S. Yamauchi, S. Doi et Y. Tamura, *Bioresource Tech.*, **2000**, *74*, 151-157.