
Mesures des interactions fibres de lin- acide polylactique dans des biocomposites

Eric Balnois

**Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne (LIMATB), Université de Bretagne Sud, Centre de recherche, Rue de St Maudé, 56321 Lorient Cedex*

IUT de Lorient, département Hygiène, Sécurité et Environnement, Rue Jean Zay, 56 Lorient

Eric.balnois@univ-ubs.fr

Sections de rattachement : 33

RÉSUMÉ. Les propriétés mécaniques de biocomposites de renfort, tel que le lin/acide polylactique (PLA) sont largement conditionnées par les interactions entre les deux matériaux. Afin de caractériser ces interactions, la technique de microscopie à force atomique a été adaptée pour mesurer directement les forces entre une surface plane d'acide polylactique et une microbille de cellulose fixée à l'extrémité d'une pointe AFM. Les mesures de force ont permis de montrer l'importance des forces capillaires lorsque les mesures sont réalisées sous conditions ambiantes ($RH = 56\%$ et $T = 23^\circ C$) et de déduire la contribution des forces de van der Waals par extrapolation à $RH = 0\%$. Nos résultats, via le calcul de la constante d'Hamaker, montrent que ces forces, pour le système PLLA/cellulose/air, sont inférieures à celles obtenues pour le système cellulose/cellulose/air et soulignent l'importance de l'optimisation de l'interface entre ces matériaux.

MOTS-CLÉS : biocomposites, fibres de lin, acide polylactique, microscopie à force atomique

1. Introduction

Les fibres végétales (lin, chanvre, bois) sont de plus en plus utilisées comme renfort dans les matériaux plastiques et l'optimisation des propriétés de ces matériaux constituent un enjeu considérable car il permet de répondre à deux objectifs: l'utilisation de matériaux biodégradables qui s'inscrivent dans une démarche d'éco-conception (le

recyclage des composites est un enjeu majeur pour cette classe de matériaux) et la valorisation de certaines ressources agricoles pour des pays émergents (Baley, 2004). Ces fibres constituent en effet une ressource renouvelable, naturellement biodégradable et disposant de qualités techniques élevées. Les composites ainsi formés trouvent par exemple des applications dans le secteur de l'automobile (pare-choc, panneaux de portes, tableau de bord...) et de la construction et de l'habitat (isolants, plinthes, huisseries, mobilier de jardin...).

Les propriétés de ces matériaux composites sont intimement liées aux propriétés de ses composants mais également à l'interface. La cohésion entre les fibres végétales et la matrice de polymère demeure un des verrous technologiques du développement de ces matériaux. En effet, la cellulose, principal constituant des fibres végétales, est généralement pas ou peu compatible avec les matrices thermoplastiques. De nombreuses études ont donc porté sur l'amélioration de ces propriétés, notamment par le biais de traitements physiques ou chimiques des fibres (*e.g.*, Arbelaz *et al.*, 2005, Baley *et al.*, 2002, Beldzki *et al.*, 1999, Eichhorn *et al.* ; 2001, Marais *et al.*, 2005). Il a été montré, par exemple, que des traitements en autoclave ou par plasma froid augmentaient la résistance à l'eau des fibres (Marais *et al.*, 2005). Si ces études ont clairement démontré une augmentation des propriétés recherchées, la nature exacte de ces améliorations, aux échelles nanoscopique et microscopique, restent encore sujettes à débat.

Le travail présenté vise à mesurer directement les forces d'interaction entre une bille de cellulose, représentative de la fibre de lin et un film d'acide polylactique, représentatif de la matrice thermoplastique par le biais du microscope à sonde colloïdale. Cette technique permet de quantifier, à l'échelle atomique, les forces mises en jeu entre les différents matériaux.

2. Matériaux et essais

Les mesures de forces par microscopie à sonde colloïdale nécessitent la préparation d'échantillons adaptés : une surface parfaitement plane et une bille micrométrique, sphérique, de faible rugosité et non poreuse.

Le film mince d'acide polylactique est obtenu en centrifugeant une goutte d'une solution de PLA (PURAC, Biochem) dans du dichlorométhane (10 g.L^{-1}) sur une surface de silice. La surface est ensuite passée à l'étuve à 40°C pendant 48H afin d'évaporer le solvant. Les films obtenus sont parfaitement homogènes et présentent une rugosité de l'ordre de 0,2 nm (Figure 1).

Les billes de cellulose sont obtenues par un procédé de régénération de cellulose à partir de triacétate de cellulose. Ce procédé permet d'obtenir des billes sphériques, non poreuses et d'environ $10 \mu\text{m}$ de diamètre. Ces billes sont ensuite collées sur un levier de pointe AFM (Figure 2).

Les mesures de force ont été obtenues à l'aide d'un microscope commercial Nanoscope IIIa (Veeco USA), en utilisant un levier de constante de raideur de 51 N/m. Les expériences ont été conduites dans une boîte à gant en vue de contrôler précisément le taux d'humidité au cours des expériences (entre 2% et 98% d'humidité relative). Pour chaque condition, un minimum de 500 courbes a été mesuré.

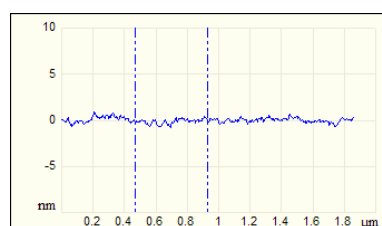
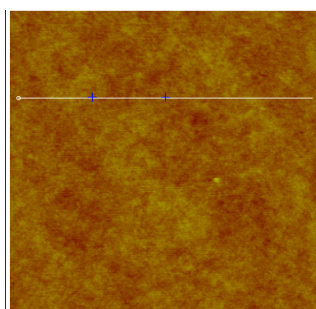


Figure 1a. Image AFM de la surface d'acide polylactique préparée par centrifugation. Fenêtre de 2.5 μ m

Figure 1b. analyse de la section du film

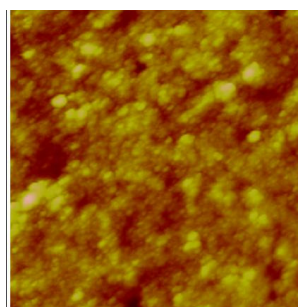
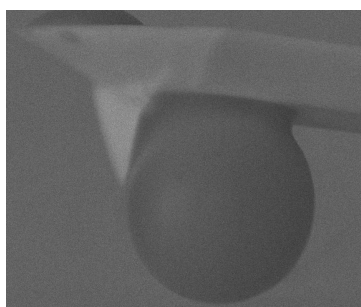


Figure 2a. Image MEB de la bille de cellulose collée à l'extrémité du levier AFM. La barre mesure 7 μ m

Figure 2b. Image AFM de la surface de la bille de cellulose

2. Résultats et discussions

L'AFM permet de mesurer les forces d'interaction entre un échantillon et la pointe. Pour cela, on effectue des cycles d'approche-retrait entre la pointe et l'échantillon comme le montre la figure 3. On distingue sur cette figure plusieurs zones (A à F)

Pour des distances « pointe-échantillon » importantes, le levier n'est pas dévié, la force résultante exercée sur ce dernier est donc nulle (position A). Cette région correspond à la région de 'non-contact'. A l'approche, pour des distances « pointe-échantillon » faibles, le levier est dévié par des forces attractives qui correspondent aux contributions de van der Waals (position B). Ce régime correspond à une instabilité de la pointe qui saute au contact, dans une zone répulsive. Si l'on continue de rapprocher la pointe de l'échantillon, supposé rigide et indéformable, la déflexion croît linéairement (partie C) avec la hauteur de l'échantillon. Cette région est également appelée région de compliance.

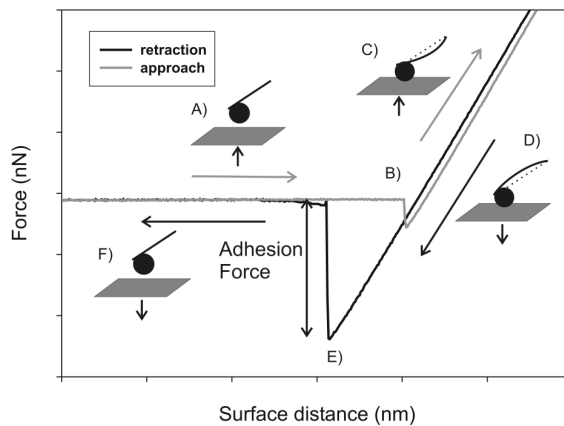


Figure 3 . Exemple de courbe de force: A) région de « non-contact », B) saut au contact, C) région de compliance, D) zone d'adhésion, E) rupture du contact et F) retour à la position de « non-contact ».

Au retrait, la courbe de force commence par suivre le même trajet qu'à l'aller (position D), mais dépasse la position de force nulle pour révéler une force attractive importante. Le maximum du pic correspond à l'adhérence entre la pointe et l'échantillon (position E). La rupture du contact entre la pointe et la surface ramène ensuite la pointe dans sa position d'équilibre, c'est-à-dire à déflexion nulle (position F). L'adhérence entre la pointe et l'échantillon se mesure donc à partir du pic observé en position E en reliant la déflexion mesurée à une force par la relation de Hooke :

$$F = -k\Delta z \quad (1)$$

Où F est la force mesurée, k la constante de raideur du levier et ΔZ sa déflexion. Les forces d'adhésion sont directement mesurées sur les courbes de forces entre ces deux matériaux, sous deux conditions d'observation, à 50 et 3% d'humidité relative respectivement. Les forces sont ensuite représentées sous la forme d'histogrammes (Figure 4).

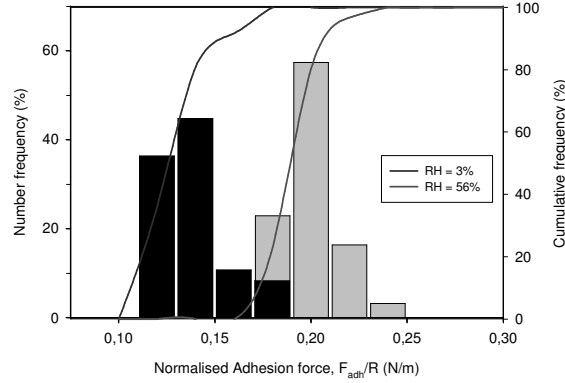


Figure. 4 . Distribution de la force normalisée d'adhésion entre le film de PLLA et une microbille de cellulose.

On remarque que les courbes de distribution présentent une faible dispersion, ce qui s'explique par l'homogénéité des films minces obtenus et par leur faible rugosité ($0,2 \text{ nm}$ sur une surface de $12,5 \mu\text{m}^2$). Par ailleurs, il est important de signaler que ces résultats correspondent à l'ensemble des mesures effectuées sur plusieurs sondes et plusieurs surfaces, ce qui démontre une bonne reproductibilité des expériences.

On remarque également sur cette figure que la force d'adhésion diminue si les mesures sont effectuées à un taux d'humidité de 3%. Ce résultat permet de montrer l'importance du rôle des forces de capillarité entre les deux objets sous conditions ambiantes. En effet, la force totale d'adhésion entre la bille de cellulose et le film de PLA peut être attribuée à la contribution de différentes forces, incluant les forces de capillarité (F_C), les forces de van der Waals (F_{vdW}), les forces électrostatiques (F_E) et les forces dues aux liaisons chimiques (F_C) (Butt *et al.*, 2005). Puisque les mesures sont réalisées sous conditions ambiantes, on fait l'hypothèse que F_E et F_C sont nulles (ces forces sont à longues portées et présentes uniquement en milieu liquide). Ainsi, la force d'adhésion devient:

$$F_{adh} = F_{vdW} + F_C \quad (2)$$

La contribution de la force de capillarité est fonction du taux d'humidité et devient négligeable à un taux d'humidité nul. Par extrapolation à 0%, la force d'adhésion renormalisée est égale à $0,129 \text{ N/m}$. En considérant que les forces sont obtenues pour une géométrie de type sphère-plan, il est alors possible de relier cette valeur directement à la constante d'Hamaker selon l'équation :

$$\frac{F_{vdW}}{R} = \frac{A_H}{6D^2} \quad (3)$$

ou A_H est la constante d'Hamaker, R , le rayon de la sphère et D la distance pointe-échantillon ($D=0,16 \text{ nm}$). La constante d'Hamaker expérimentale, pour le système Cellulose/PLLA/air, est égale à $3.096 \times 10^{-20} \text{ J}$. Cette valeur est en relativement bon

accord avec la constante d'Hamaker théorique, calculée selon la théorie de Lifshitz (Israelashvili, 1992).

Material 1	Material 2	Medium	Calculated $A_H(\times 10^{-20}J)$	Experimental $A_H(\times 10^{-20}J)$	Reference
Cellulose	Cellulose	Air	8.4	10	Homlberg <i>et al.</i> , 1997
PLLA _a	PLLA _a	Air	3.9 -4.1		
Cellulose	PLLA _a	Air	5.8-5.9	3.1	

Table 1. Comparaison entre les valeurs expérimentale et théorique de la constante d'Hamaker pour le couple cellulose-acide polylactique

Ce résultat expérimental montre donc la pertinence de ces mesures pour déterminer la contribution des différentes forces d'interaction entre ces matériaux. La différence entre les valeurs théorique et expérimentale peut être expliqué par la difficulté de maîtriser parfaitement la rugosité des deux objets à l'échelle nanométrique, et donc l'aire de contact exacte entre ces matériaux. Des expériences complémentaires sont actuellement menées au laboratoire pour sonder la contribution des forces de van der Waals pour des systèmes cellulose-cellulose, PLA-pectine afin de déterminer les faiblesses de la cohésion des fibres avec la matrice.

3. Conclusion

La microscopie à sonde colloïdale a été adaptée pour mesurer directement les forces d'adhésion entre les deux composants d'un biocomposite, la cellulose et l'acide polylactique. Cette adhésion est dominée par des forces capillaires sous conditions ambiantes en raison du caractère hydrophile de la cellulose. En l'absence d'humidité, il a été possible d'extraire la composante de van der Waals et de calculer sa valeur expérimentale. Un bon accord a été obtenu entre cette valeur et la valeur théorique calculée à partir de la théorie de Lifshitz.

Bibliographie

Arbelaz A., Cantero G., Fernández B., Mondragon I., Gañán P., Kenny J.M., « Flax fiber surface modifications: Effects on fiber physico mechanical and flax/polypropylene interface properties », *Polymer Composites*, vol. 26, 2005, p. 324-332.

Baley C., "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 33, n° 7, 2002, P. 939-948.

Baley C., Busnel F., Grohens Y., Sire O., "Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of Flax fibre -Polyester resin", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, 2002, P. 1626-1637.

Beldzki A.K., Gassan J., « Composites reinforced with cellulose based fibers », *Progress in Polymer Science*, vol. 24, 1999, p. 221-274.

Butt H.J., Cappella B., Kappl M., "Force measurements with atomic force microscope: Technique, interpretations and applications." *Surface science reports*, Vol. 59, 2005, P. 1-152

Eichhorn S. J., Baillie C. A., Zafeiropoulos N., Mwaikambo L. Y., Ansell M. P., Dufresne A., Entwistle K. M., Herrera-Franco P. J., Escamilla G. C., Groom L., Hugues M., Hill C., Rialsand T. G., Wild P. M., "Review: current international research into cellulosic fibres and composites", *Journal of Material Science*, Vol. 36, 2001 P. 2107–2131.

Holmberg M., Berg J., Stemme S., Odbesrg L., Rasmusson J., "Surface Force studies of Langmuir-Blodgett Cellulose Films. *Journal of colloid and interface science*, Vol. 186, 1997, P. 369.

Israelachvili J.N., *Intermolecular and surface forces*, 2nd edition, Academic Press Inc, SanDiego, 1992

Marais S., Gouanvé F., Bonnesoeur A., Grenet J., Poncin-Epaillard F., Morvan C., Métayer M., « Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties », *Composites Part A*, 36, Issue 7, 2005, p.975-986