

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

Amélioration des propriétés mécaniques de composites lin-époxy par modification physique et chimique de type chimie clic des renforts et l'ajout de nanocellulose.

**THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU**

DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

**PAR
ABDELHADI BLAL**

AVRIL 2025

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULO-
SIQUES (PH. D)**Direction de recherche :**

Gilbert Lebrun, Professeur,	Département de génie mécanique et I2E3 (UQTR)
Prénom et nom	Directeur de recherche

Éric Loranger, Professeur,	Département de génie mécanique et I2E3 (UQTR)
Prénom et nom	Codirecteur de recherche

François Brouillette, Professeur	Département de chimie, biochimie et physique, et I2E3 (UQTR)
Prénom et nom	Codirecteur de recherche

Jury d'évaluation :

Frej Mighri, Professeur,	Département de génie chimique, Université Laval (ULaval)
Prénom et nom	Évaluateur externe

Bruno Chabot, Professeur,	Département de génie mécanique et I2E3 (UQTR)
Prénom et nom	Président du jury

Phuong Nguyen Tri, Professeur,	Département de biochimie, chimie, physique et sc. Forensique et I2E3 (UQTR)
Prénom et nom	Évaluateur interne

Gilbert Lebrun, Professeur,	Département de génie mécanique et I2E3 (UQTR)
Prénom et nom	Évaluateur interne et directeur de recherche

Éric Loranger, Professeur,	Département de génie mécanique et I2E3 (UQTR)
Prénom et nom	Évaluateur interne et codirecteur de recherche

Avant-propos

Suite à l'obtention de mon diplôme de master en polymères et composites, j'ai choisi d'entamer des études doctorales, ayant pour objectif de me spécialiser dans le domaine des matériaux composites. Ma passion pour la chimie des matériaux et les composites a été le principal moteur de ma décision, et j'ai eu l'opportunité de réaliser cette ambition grâce au soutien de mes directeurs de recherche.

C'est de cette manière que j'ai débuté mon doctorat au Canada, à Trois-Rivières, en intégrant le programme de Sciences et génie des matériaux lignocellulosiques (SGML) à l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR). La confiance accordée par mes directeurs de recherche m'a permis d'intégrer une équipe de recherche dynamique, évoluant dans un environnement favorable à l'innovation et à l'excellence académique.

Ce cheminement a été caractérisé par une série de défis et d'acquisitions, à la fois sur le plan académique et personnel. Effectuer cette thèse à l'étranger, au sein d'un environnement culturellement riche et scientifiquement enrichissant, s'est avéré être une expérience transformatrice qui m'a permis de progresser non seulement en tant que chercheur, mais également en tant qu'individu.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu pour l'énergie et la puissance qu'il m'a accordées tout au long de ce parcours. Sa guidance m'a permis de prendre les bonnes décisions et de surmonter les obstacles rencontrés durant mes travaux de thèse.

Ma profonde gratitude va à mon directeur de recherche, le professeur Gilbert Lebrun, ainsi qu'à mes co-directeurs, les professeurs Éric Loranger et François Brouillette. Leur encadrement, leurs conseils avisés et leur soutien indéfectible ont été essentiels à la réussite de ce projet. Je les remercie sincèrement pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour cette opportunité unique. Les nombreuses heures passées à perfectionner les détails de ce travail témoignent de leur engagement et de leur dévouement.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance aux membres du jury, les évaluateurs interne (M. Phuong Nguyen Tri, Professeur, Département de biochimie, chimie, physique et science forensique, UQTR) et externe (M. Frej Mighri, Professeur, Département de génie chimique, Université Laval, ULaval.), et au président de jury (Bruno Chabot, Professeur, Département de génie mécanique et I2E3, UQTR).

Un grand merci au personnel de l'I2E3 et du Département de génie mécanique, en particulier Isabelle Boulan, Céline Leduc, France Lemay, Kézia Milette, Daniel Bégin, Sébastien Lagacé et Jonathan St-Arnaud. Leur soutien technique et leurs précieux conseils ont grandement contribué à l'avancement de mes travaux.

Je tiens également à remercier chaleureusement mes collègues de laboratoire : Abdelhadi Hadj Djilani, Mehdi El Mekhchi, Samer El Khoury Rouphael, Amir Bernaoui, Hamid Lamoudan et Lahbib Abenghal. Leur aide, leurs conseils et leur camaraderie ont été d'un grand réconfort tout au long de mon parcours doctoral.

Ma gratitude la plus profonde va à ma famille. À mon père, BLAL Hassan, qui depuis ma naissance a tout fait pour que je réussisse dans la vie et qui a toujours été à mes côtés. À ma mère, ma belle-mère, ma sœur et mon frère, pour leur soutien moral et émotionnel sans faille. Votre amour et vos encouragements ont été ma force dans les moments les plus difficiles.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance toute particulière à ma femme. Son soutien indéfectible, sa patience et sa présence constante à mes côtés, dans les bons moments comme dans les plus difficiles, ont été essentiels à l'accomplissement de ce travail.

Un merci spécial à mon meilleur ami, Achraf Berradi, plus qu'un ami, un frère, qui m'a apporté un appui inégalable tout au long de ce parcours.

Enfin, je remercie le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour le soutien financier qui a rendu possible la réalisation de ce projet de recherche.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réussite de cette thèse, je vous exprime ma sincère gratitude.

Résumé

Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées pour améliorer les propriétés des matériaux composites en modifiant chimiquement leurs composants. Parmi ces approches, les traitements physiques et chimiques appliqués aux fibres naturelles, notamment aux fibres de lin, ont attiré notre attention en raison de leur potentiel à surmonter les limitations actuelles des composites à fibres naturelles. Cette recherche doctorale porte sur l'amélioration des propriétés mécaniques des composites lin-époxy par une modification chimique de type chimie clic. Elle étudie des renforts de type mats et en unidirectionnels à liant mat (UD-mat), avec l'ajout de nanocellulose comme additif au UD-mat. Les matériaux composites sont couramment employés dans divers secteurs comme l'aéronautique, l'automobile et le génie civil, en raison de leurs propriétés spécifiques et de la réduction de poids substantielle qu'ils permettent. Traditionnellement, ces composites sont fabriqués à partir de fibres synthétiques telles que le verre et le carbone qui, malgré leurs excellentes performances, présentent des inconvénients majeurs comme une faible biodégradabilité et une forte consommation énergétique lors de leur production.

En réponse à ces limitations, l'industrie s'intéresse de plus en plus aux fibres lignocellulosiques, notamment les fibres de lin, qui se distinguent par leur coût réduit, leur caractère non toxique et leur biodégradabilité. Le Canada est le premier producteur mondial de lin oléagineux (utilisé pour la production d'huile), tandis que la France est le premier producteur pour les fibres de lin. La ressource est abondante et renouvelable mais le lin, comme toutes les fibres naturelles, présente des défis tels qu'une hygroscopicité élevée (caractère hydrophile), une faible stabilité dimensionnelle et thermique, et une compatibilité limitée avec les matrices polymères qui possèdent un caractère hydrophobe. Ces propriétés peuvent entraîner une diminution de la performance des composites sous des conditions environnementales variées, affectant leur durabilité et leur fiabilité à long terme.

Cette recherche vise à surmonter partiellement ces limitations par l'application de la chimie clic, une méthode de modification chimique permettant la formation de liaisons covalentes durables. La chimie clic offre des réactions extrêmement sélectives, ajustables et très efficaces, tout en évitant l'utilisation de produits chimiques polluants. En plus de la

chimie clic, des traitements physiques et mécaniques, ainsi que l'incorporation de nanoparticules comme la nanocellulose, ont été explorés pour améliorer les interactions fibre-fibre. Ces traitements ont pour but de renforcer la cohésion interne des fibres et d'améliorer leur compatibilité avec les matrices polymères, ce qui est crucial pour la performance mécanique globale des composites.

Le premier objectif de cette thèse était de valider les conditions optimales de la chimie clic sur des fibres lignocellulosiques, en utilisant des fibres de pâte kraft pour tester et optimiser initialement les réactions. Ces conditions optimales ont ensuite été appliquées aux fibres de lin courtes, avec des prétraitements chimiques et mécaniques pour maximiser l'adhésion fibre-fibre et les propriétés mécaniques des renforts mats secs. Les résultats obtenus ont montré que les fibres traitées permettaient d'obtenir un renfort d'une meilleure intégrité structurelle et une résistance accrue, ce qui est essentiel pour les applications où la robustesse et la durabilité sont cruciales.

Ensuite, l'intégration de la chimie clic avec des traitements mécaniques tels que la fibrillation des fibres et le pré-compactage des renforts lin-mat avant le moulage a été réalisée pour augmenter la surface de contact des fibres et l'efficacité du traitement chimique. Les résultats ont montré une amélioration significative des propriétés mécaniques des pré-formes de fibres sèches et des composites lin-époxy. Les améliorations obtenues se traduisent par une augmentation notable des indices de traction, de rupture et de déchirure, atteignant respectivement 518,7 %, 304,3 % et 421,0 % pour les renforts secs traités. Ces modifications contribuent à une augmentation significative de la contrainte de rupture (+46,2 %) et du module d'élasticité (+64,3 %) des composites obtenus.

Le dernier objectif consistait à appliquer la chimie clic aux renforts UD-mat (UDM) de lin, en combinant les traitements chimiques et mécaniques pour valider la fonctionnalisation des fibres du renfort. L'ajout de nanocellulose dans les renforts avant le moulage a également été exploré pour évaluer son impact sur les propriétés mécaniques des composites, avec des résultats montrant des améliorations notables en termes de résistance à la traction et de module d'élasticité. La nanocellulose, en raison de sa haute surface spécifique et de ses propriétés mécaniques supérieures, a contribué à renforcer les liaisons fibre-

fibre, améliorant ainsi la performance mécanique et la durabilité des composites. Les propriétés des renforts UDM secs traités ont été améliorées de 200 % pour la rigidité, 220 % pour la déformation à la rupture et 71 % pour la force par unité de largeur. Ces améliorations conduisent à des composites UDM/époxy présentant une augmentation de 53,8 % pour la résistance et de 50,1 % pour le module d'élasticité.

Les résultats ont démontré que la modification des fibres de lin par la chimie clic, associée à des traitements chimiques et mécaniques des fibres et à l'incorporation de nanocellulose, permet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques des composites à fibres de lin. Les trois articles issus de cette recherche ont apporté des preuves sur l'efficacité de cette approche, avec des améliorations substantielles observées dans les propriétés en traction pour d'éventuelles applications industrielles plus exigeantes.

Enfin, cette thèse a montré que la combinaison de la chimie clic et des traitements mécaniques (fibrillation de surface, compaction) offre une voie prometteuse pour atteindre des performances plus compétitives que celles des composites renforcés par des fibres synthétiques. Les avancées réalisées fournissent une base solide pour des études futures visant à optimiser les procédés et à explorer de nouvelles combinaisons de traitements pour des performances accrues.

Mots Clés : Chimie clic, cycloaddition azoture-alcyne, fibres lignocellulosiques, fibres de lin, traitement mécanique, modification chimique des fibres, propriétés mécaniques, matériaux composites.

Table des Matières

Avant-propos.....	iii
Remerciements.....	iv
Résumé.....	vi
Table des Matières	ix
Liste des Figures	xiv
Liste des Tableaux.....	xviii
Liste des Équations	xx
Liste des Abréviations.....	xxi
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Généralités sur les matériaux composites.....	1
1.1.1 Matrice polymère.....	2
1.1.2 Renforts.....	3
1.2 Composites à fibres naturelles	4
1.2.1 Classification des fibres naturelles	5
1.2.2 Généralité sur les fibres naturelles.....	7
1.2.2.1 Structure et dimension des fibres naturelles.....	7
1.2.2.2 Composition chimique des fibres naturelles	10
1.2.2.3 Caractéristiques et propriétés des fibres naturelles	14
1.3 État de l'art sur la fibre de lin.....	16
1.4 Composites polymères à base de fibres de lin	21
1.4.1 Procédés de fabrication des composites à base de fibres de lin	22
1.4.2 Comportement mécanique des composites renforcés par des fibres de lin	23
1.5 Cohésion et liaison interfaciale des matériaux composites.....	25
1.6 Problématique	28

1.7	Objectifs de la recherche.....	29
Chapitre 2 - Revue de la littérature		32
2.1	Traitements physiques des fibres lignocellulosiques.....	32
2.2	Traitements chimiques appliqués aux fibres naturelles	39
2.3	Chimie Clic : La réaction CuAAC comme type de chimie clic.....	45
2.3.1	Mécanisme	46
2.3.2	Autres types de chimie clic.....	48
2.3.3	Application du CuACC aux fibres lignocellulosiques.....	49
2.3.4	Application du CuACC aux nanocomposites	51
2.4	Conclusion	55
Chapitre 3 - Matériels et méthodes		57
3.1	Matériaux	57
3.1.1	Fibres lignocellulosiques	57
3.1.2	Résine époxyde.....	57
3.1.3	Produits pour la chimie clic	57
3.1.4	Produits pour l'oxydation et la fabrication de nanocellulose	58
3.2	Méthodologie	58
3.3	Traitement des fibres pour la fabrication des renforts	64
3.3.1	Traitement des fibres de pâte kraft	64
3.3.2	Traitement des fibres courtes de lin.....	66
3.3.3	Traitement des fils de lin unidirectionnels.....	69
3.3.4	Préparation de la nanocellulose azidée	71
3.3.5	Caractérisation des renforts secs et des feuilles de papier	72
3.3.6	Préparation et compaction des renforts UD-mat (UDM)	73
3.3.7	Moulage par transfert de résine (RTM) et caractérisation des plaques composites	76
Chapitre 4 - Article scientifique 1: Click chemistry modifications for the selective crosslinking of wood pulp fibers – effect on the physical and mechanical properties of paper		78
4.1	Avant-propos	78
4.2	Résumé.....	79

4.3	Abstract.....	81
4.4	Introduction.....	82
4.5	Materials and Methods.....	84
4.5.1	Materials	84
4.5.2	Fiber activation: Alkaline pretreatment	85
4.5.3	Fiber modification	85
4.5.4	Characterization of modified fibers	86
4.5.4.1	Chemical characterization	86
4.5.4.2	Mechanical properties of sheets	88
4.6	Results and discussions.....	88
4.6.1	Characterization of modified fibers	88
4.6.2	Influence of treatments on the mechanical properties	94
4.7	Conclusions.....	102
4.8	Acknowledgements.....	103
4.9	References.....	103

Chapitre 5 - Article scientifique 2: enhancement of tensile properties of flax-mat epoxy composites via click chemistry with surface fibrillation and

	compaction of the fiber preforms	107
5.1	Avant-propos	107
5.2	Résumé.....	108
5.3	Abstract.....	110
5.4	Introduction.....	111
5.5	Experimental methods	113
5.5.1	Materials	113
5.5.2	Fiber preparation and treatment before fabrication of the flax mat reinforcement.....	114
5.5.3	Preparation of flax fiber mats	118
5.5.4	Preparation of composites plates	122
5.5.5	Characterization methods	124
5.5.5.1	Chemical characterization	125
5.5.5.2	Mechanical characterization on flax mat	125
5.5.5.3	Tensile testing of composites	126

5.6	Results and Discussion	126
5.6.1	Chemical characterization of modified flax fibers	126
5.6.1.1	Functionalization (FTIR Analysis)	126
5.6.1.2	SEM-EDX Analysis	128
5.6.2	Mechanical testing of flax mats	132
5.6.3	Tensile Testing of Composite Plates	139
5.7	Conclusion	144
5.8	ACKNOWLEDGEMENTS	145
5.9	References	145

Chapitre 6 - Article scientifique 3: Tensile properties improvement of a

	unidirectional-mat flax/epoxy composite via click chemistry, nanocellulose addition and surface refining of short mat flax fibers.....	152
6.1	Avant-propos	152
6.2	Résumé.....	153
6.3	Abstract.....	155
6.4	Introduction.....	156
6.5	Experimental methods	159
6.5.1	Materials	159
6.5.2	Preparation of nanocellulose.....	159
6.5.3	Pretreatment and processing of flax fibers for the UD-mat reinforcement.....	160
6.5.3.1	Alkaline pretreatment and surface fibrillation of flax fibers	160
6.5.3.2	Preparation of modified fibers and nanocellulose for the click chemistry reaction.....	161
6.5.4	Preparation of the UD-mat flax reinforcement.....	163
6.5.5	Composite plate molding.....	165
6.5.6	Characterization of fibers, reinforcements and composite plates	167
6.5.6.1	Chemical characterization	167
6.5.6.2	Tensile testing of UDM reinforcement	168
6.5.6.3	Permeability measurement of UDM reinforcements.....	168

6.5.6.4	Tensile testing of composites	168
6.6	Results and discussion	169
6.6.1	Characterization of the modified fibers and nanocellulose	169
6.6.1.1	FTIR spectroscopy analysis	169
6.6.1.2	SEM and EDX elemental analysis	171
6.6.2	Effect of mechanical and chemical treatments on the permeability of reinforcements.....	173
6.6.3	Tensile testing of flax UD-mat reinforcements	175
6.6.4	Tensile testing of composite plates.....	179
6.7	Conclusion	184
6.8	Acknowledgements.....	185
6.9	References.....	186
Chapitre 7 - Conclusions		193
Bibliographie.....		196
Annexes.....		211
Annexe 1. Mesure de la perméabilité des renforts		211

Liste des Figures

Figure 1.1	Principaux matériaux de renforcement [12].	4
Figure 1.2	Classification des fibres [13].	6
Figure 1.3	Structure de la paroi cellulaire de la fibre végétale [31].	8
Figure 1.4	Structure tridimensionnelle de la paroi primaire [33].	9
Figure 1.5	Structures (a) de la cellulose (composée ici de $2n + 3$ résidus de glucose), (b) du β -D-glucopyranose et (c) de la cellobiose [40].	12
Figure 1.6	Structure type d'hémicellulose [42].	12
Figure 1.7	Structure simplifiée d'un modèle de lignine pour bois mou [44].	13
Figure 1.8	Schéma récapitulatif de la structure du lin, de l'échelle macroscopique (a) à l'échelle nanoscopique (e) [55].	17
Figure 1.9	Courbe de tension-déformation d'une fibre de lin élémentaire [55].	19
Figure 1.10	Configurations de lin : (a) mat, (b) mèche, (c) tissu, (d) fibre monofil et (e) fil [70].	21
Figure 1.11	Mécanisme du procédé de moulage par transfert de résine (RTM) [77].	23
Figure 1.12	Mécanismes d'endommagement observés dans un composite stratifié [86].	25
Figure 1.13	Illustration schématique de l'interface fibre-matrice dans un composite [87].	26
Figure 1.14	Divers mécanismes de liaison interfaciale [91].	27
Figure 2.1	Représentation schématique du traitement au plasma sous pression d'air [102].	34
Figure 2.2	Système de décharge de l'activateur corona.	35
Figure 2.3	Schéma de la section transversale de l'usine PFI [117].	38
Figure 2.4	Représentation schématique du processus de silanisation des fibres naturelles [130].	41
Figure 2.5	(a) Module de flexion des composites PLA/lin. (b) Résistance à la flexion des composites PLA/lin [130].	42
Figure 2.6	Analyse FTIR des fibres de lin non traitées (noir) et traitées au GO (rouge), montrant les groupes fonctionnels introduits par le traitement au GO [134].	44
Figure 2.7	Différents types de réaction azide-alcyne [141].	47
Figure 2.8	Schéma de la fonctionnalisation des nanocristaux de cellulose par chimie clic et formation du réseau de nanocomposites.	52

Figure 2.9	Graphiques montrant l'augmentation de la résistance à la traction (σ_b), du module d'élasticité (E) et de l'élongation à la rupture (ϵ_b) des nanocomposites renforcés par des ACNC.	53
Figure 2.10	Schéma de la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène (GO) avec des nanoparticules de SiO ₂ via une réaction clic thiol-ène [150].	54
Figure 3.1	Schéma du processus méthodologique pour la première partie.	61
Figure 3.2	Schéma du processus méthodologique pour la deuxième partie.	62
Figure 3.3	Schéma du processus méthodologique pour la troisième partie.	63
Figure 3.4	Schéma réactionnel de la propargylation des fibres.	64
Figure 3.5	Schéma réactionnel de la tosylation des fibres.	65
Figure 3.6	Schéma réactionnel de l'azidation des fibres.	65
Figure 3.7	Schéma réactionnel de la réticulation par cycloaddition azide-alcyne.	66
Figure 3.8	Découpe des fibres de lin.	66
Figure 3.9	Procédé de fabrication de renforts mat avec des fibres traitées et non traitées.	69
Figure 3.10	Prétraitement chimique des fibres de lin UD.	70
Figure 3.11	Procédé de propargylation des fibres de lin UD.	70
Figure 3.12	Procédé pour la préparation de nanocellulose.	71
Figure 3.13	Procédé de fabrication de renforts UDM avec des fibres traitées et non traitées.	74
Figure 3.14	Machine de compaction.	75
Figure 3.15	Procédé de moulage RTM pour les plaques composites avec des renforts mat et UDM.	76
Figure 4.1	Cross-linking of cellulosic fibers in the paper pulp.	84
Figure 4.2	FTIR spectra of unmodified, modified (propargylated, tosylated, and azidated), and clicked (with and without Cu) fibers.	89
Figure 4.3	EDX spectra of a) NaOH pretreatment, b) propargylated, c) tosylated, and d) azidated fibers.	90
Figure 4.4	Elemental mapping analysis of a) KFT-Raw, b) KFT-NaOH, c) KFT-Pr, and d) KFT-Ts.	91
Figure 4.5	SEM images of untreated (a) and modified kraft pulp fibers; (b) pretreated fibers; (c) propargylated fibers; (d) tosylated fibers; (e) azidated fibers; and (f) crosslinked fibers.	93
Figure 4.6	Typical Force per unit width versus strain curves for treated and untreated Kraft pulp sheets.	96

Figure 4.7	Traction index (N-m/g) of sheets made from different fiber types.....	96
Figure 4.8	Burst index (kPa-m ² /g) of sheets made from different fiber types.	97
Figure 4.9	Tear index (mN-m ² /g) of sheets made from different fiber types.....	97
Figure 4.10	Elongation at break (%) of sheets made from different fiber types.	98
Figure 4.11	Tensile stiffness (KN/m) of sheets made from different fiber types.	98
Figure 4.12	SEM images of the tensile fracture zones for the two types of sheets: a) KFT-RAW and b) KFT-CLICK.....	100
Figure 5.1	Experimental flowchart of flax fiber treatments.....	118
Figure 5.2	Overview of the flax fiber mat preparation process. (a) A sample of the initial fiber-water slurry used for mat formation. (b) The dynamic forming machine. (c) The E-100 drum dryer employed for drying the formed mats. (d) An example of the finished flax.....	119
Figure 5.3	FTIR spectra of flax fibers: a) Propargylation, b) Tosylation, c) Azidation, and d) Global evolution along the modification process.....	127
Figure 5.4	SEM images of untreated (a) and modified flax fibers: (b) pretreated fibers; (c) propargylated fibers; (d) tosylated fibers; and (e) azidated fibers.	129
Figure 5.5	Energy Dispersive X-ray (EDX) mapping of untreated (a) and modified flax fibers: (b) pretreated fibers; (c) propargylated fibers; (d) tosylated fibers; and (e) azidated fibers.....	130
Figure 5.6	Burst index (kPa-m ² /g) of flax mat made from different fiber types.	134
Figure 5.7	Tear index (mN-m ² /g) of flax mat made from different fiber types.	135
Figure 5.8	Tensile index (N-m/g) of flax mat made from different fiber types.	135
Figure 5.9	Elongation at break (%) of flax mat made from different fiber types.	136
Figure 5.10	Tensile stiffness (kN/m) of flax mats made from different types of fiber after treatment.....	136
Figure 5.11	Typical tensile stress–strain curves for untreated and chemical treated flax fiber reinforced composites.....	139
Figure 5.12	Fracture surfaces of composite specimens: a) C1 (untreated), b) C6 (treated).....	142

Figure 5.13	SEM micrographs of mechanically and chemically treated flax-epoxy composites for tests: a) C1, b) C2, c) C3, d) C4, e) C5 and f) C6.....	143
Figure 6.1	Steps in the mechanical and alkaline pretreatment process of the short flax fibers. a) Short flax fibers, b) Standard disperser, c) PFI refining mill and d) Alkaline treatment of fibrillated fibers.....	161
Figure 6.2	Experimental flowchart of flax fiber and nanocellulose treatments.	161
Figure 6.3	Dynamic former process for the preparation of the UDM flax reinforcements.....	163
Figure 6.4	FTIR spectra of flax fibres with different chemical modifications, in particular $-N_3$ (azide group) for azidated fibres and $-C\equiv C-$ (alkyne group) for propargylated fibres.	169
Figure 6.5	FTIR spectra of chemically modified nanocellulose, showing key absorption bands such as $-C=O$ for carboxylated (by oxidation) nanocellulose, $-S=O$ for tosylated nanocellulose, and $-N_3$ for azidated nanocellulose.	170
Figure 6.6	SEM images and EDX mapping of flax fibers: a) NaOH pretreated; b) propargylated; c) tosylated; and d) azidated.	172
Figure 6.7	SEM images and EDX mapping of nanocellulose: a) tosylated and b) azidated.	173
Figure 6.8	Impact of chemical and mechanical treatments on the permeability of UDM flax fiber reinforcements.	174
Figure 6.9	Force per unit width (KN/m) in the fiber direction of various UDM flax fiber reinforcements after different chemical and mechanical treatments.	176
Figure 6.10	Tensile stiffness (kN/m) of various UDM flax fiber reinforcements after different chemical and mechanical treatments.	176
Figure 6.11	Strain at break (%) of various UDM flax fiber reinforcements after different chemical and mechanical treatments.....	177
Figure 6.12	Typical tensile stress-strain curves for untreated and chemical treated flax fiber reinforced composites.....	179
Figure 6.13	Fracture surfaces of composite specimens: a) C1 (untreated), b) C8 (fully treated).	183
Figure 6.14	SEM micrographs of fracture surfaces of composite specimens: a) C1 (untreated), b) C8 (treated).	183
Figure A1.1	Montage expérimental de mesure de perméabilité.	211

Liste des Tableaux

Tableau 1.1	Principales différences entre les matrices TP et TD.	3
Tableau 1.2	Propriétés morphologiques de quelques fibres végétales [34, 35].....	10
Tableau 1.3	Composition chimique en pourcentage massique des fibres naturelles.	11
Tableau 1.4	Influence de la composition chimique sur les propriétés mécaniques et physiques de la fibre naturelle [45].	14
Tableau 1.5	Caractéristiques physico-mécaniques des fibres naturelles [45].	15
Tableau 1.6	Composition chimique en pourcentage massique des fibres de lin telle que rapportée par différents auteurs [58-61].	18
Tableau 1.7	Résistance à la traction des fibres de lin en fonction de leur position dans la plante [49].	18
Tableau 1.8	Propriétés mécaniques des fibres de lin et des fibres de verre de type E [65, 66].....	20
Tableau 1.9	Propriétés des fibres de lin rapportées par divers chercheurs [49].	20
Tableau 1.10	Propriétés mécaniques de divers composites à fibres de lin.	24
Tableau 2.1	Effets des traitements physiques sur les fibres naturelles.....	33
Table 4.1	Hypotheses and Formulas for Surface Degree of Substitution (DS) Calculation in Different Reactions.	87
Table 4.2	Chemical composition of modified fibers.	91
Table 4.3	Mechanical properties of sheets made from the different fiber samples.....	95
Table 5.1	Chemical reaction parameters for the different types of fibers.....	117
Table 5.2	Test designation, corresponding mat type, and fiber treatment.	121
Table 5.3	Density measurements of flax fiber (ten measurements).....	123
Table 5.4	Characteristics of Prepared Composite Plates Based on Flax Fiber Reinforcement Types.	124
Table 5.5	Elemental composition and degree of substitution in modified flax fibers by EDX.	131
Table 5.6	Mechanical properties of flax mat made from the different fiber samples.	133
Table 5.7	Effect of click chemistry treatment's flax on the tensile properties of mat/epoxy laminated composites.....	140
Table 6.1	Nomenclature and overview of the chemical and mechanical treatments applied to various UDM reinforcements.	164
Table 6.2	Density measurements of flax fiber (ten measurements).....	166

Table 6.3	Characteristics of composite plates made of different UDM reinforcements.....	166
Table 6.4	Elemental composition and SDS of the modified flax fibers and nanocellulose by EDX.....	171
Table 6.5	Effect of click chemistry treatment's flax on the tensile properties of UDM/epoxy laminated composites.	180

Liste des Équations

$St = (\Delta f \times L) \div (W \times \Delta L)$	Éq.3.1	73
$St = \Delta f \times L \div W \times \Delta L$	Eq. 4.1	88
$Vf\% = (n \times mo, R) \div (h \times \rho f)$	Eq. 5.1	123
$St = (\Delta f \times L) \div (w \times \Delta L)$	Eq. 5.2	126
$Vf\% = (n \times mo, R) \div (h \times \rho f)$	Eq. 6.1	165
$K = KX00KY$	Éq. A1.1	212
$(RX, e \div RX0, e)^2 \ln (RX, e \div RX0, e) - 1 = 4 Ke \Delta P t \div (\emptyset \mu RX0, e^2)$	Éq. A1.2	212
$Ke = m2 \times ((\emptyset \mu RX0, e^2) \div 4\Delta P)$	Éq. A1.3	212
$KX = Ke \div m1$	Éq. A1.4	212
$KY = Ke \times m1$	Éq. A1.5	212

Liste des Abréviations

ACNC	Nanocristaux de cellulose alcynylés (alkynylated cellulose nanocrystals)
APS	(3-Aminopropyl) triéthoxysilane (3-aminopropyl triethoxy silane)
ASTM	American Society for Testing and Materials
BTCA	Acide 1,2,3,4-butane-tétracarboxylique (1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid)
CFN	Composites à fibres naturelles (Natural fiber composites)
CMP	Composites à matrice polymère (Polymer matrix composites)
CuAAC	Cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (Copper Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition)
DMF	Diméthylformamide (Dimethylformamide)
DS	Degré de substitution (Degree of substitution)
EDX	Rayons X à dispersion d'énergie (Energy-dispersive X-ray)
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform InfraRed spectroscopy)
GAP	Poly (azoture de glycidyle) (Glycidyl azide polymer)
GO	Oxyde de graphène (Graphene oxide)
HDPE	Polyéthylène haute densité (High-density polyethylene)
MEB	Microscopie électronique à balayage (SEM : Scanning electron microscopy)

MWCNTs	Nanotubes de carbone multi-parois (Multiwall carbon nanotubes)
PLA	Acide polylactique (Poly lactic acid))
PTPB	Polybutadiène à terminaison propargyle (Propargyl-terminated polybutadiene)
PU	Polyuréthane (Polyurethane)
RTM	Moulage par transfert de résine (Resin Transfer Moulding)
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TD	Thermodurcissable (thermoset)
TEM	Microscopie électronique à transmission (Transmission Electron Microscopy)
TGA	Analyses thermogravimétriques (Thermogravimetric analysis)
TP	Thermoplastique (thermoplastic)
UDM	Unidirectional-mat
UV	Ultraviolet
VARTM	Moulage par transfert de résine assisté du vide (Vacuum assisted resin transfer molding)
V_f	Pourcentage volumique de fibres (Volumetric fiber percentage)
XPS	Spectroscopie photoélectronique à rayons X (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Diffraction des rayons X (X-ray diffraction)

Chapitre 1 - Introduction

Pour une bonne compréhension du projet de recherche, nous présenterons dans ce chapitre les principes fondamentaux des matériaux composites en général, et l'état de l'art des composites à fibres naturelles, en mettant l'accent sur les composites à fibres de lin. Par la suite, nous aborderons la problématique des composites à fibres naturelles (CFN), notamment les problèmes d'interface, pour terminer le chapitre avec les objectifs de la thèse.

1.1 Généralités sur les matériaux composites

Avec l'évolution rapide des technologies au cours des dernières décennies, il est devenu essentiel de développer des matériaux innovants pour répondre à la demande accrue [1]. Les années 1930 ont marqué le début du développement des composites modernes avec les premières fibres synthétiques incorporées aux polymères, tandis que les années 1960 ont vu l'avènement des composites à matrice polymère (CMP), stimulant l'économie dans divers secteurs, notamment l'industrie aérospatiale, en proposant des matériaux très légers offrant une meilleure protection contre la corrosion et les dommages liés à la fatigue. L'urgence énergétique des années 1970, combinée aux coûts élevés du carburant, a accru l'intérêt pour les composites à haute performance [1,2].

Un matériau composite est constitué de deux ou plusieurs phases distinctes ayant des propriétés physiques et mécaniques complémentaires qui, lorsqu'elles sont combinées, produisent un matériau avec des propriétés supérieures à celles de ses composants individuels [1]. Les matériaux constitutifs peuvent être métalliques, céramiques ou plastiques, offrant ainsi de multiples combinaisons possibles. En règle générale, un matériau composite se compose d'une ou plusieurs phases discontinues dispersées dans une phase continue. La phase continue est identifiée comme la matrice qui sert de liant à la phase discontinue, dénommée renfort ou matériau de renforcement. Les renforts se présentent sous diverses géométries, allant des particules aux fibres. Ces dernières peuvent être discontinues (fibres courtes) ou longues et continues agencées sous diverses formes (unidirectionnelle, tissée, etc.). La matrice maintient la cohésion du matériau et transfère les charges entre les renforts, donc d'une fibre à l'autre pour les composites à renfort fibreux. L'incorporation de

fibres présentant une bonne résistance à la traction et des modules d'élasticité très élevés dans une matrice polymère, permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques et thermiques [3].

Le champ d'application des CMP est étendu, englobant divers secteurs tels que l'emballage, l'automobile, le génie civil, l'aviation, les sports, la biomédecine, les composants thermomécaniques et l'aérospatiale. Les CMP offrent un avantage par rapport aux métaux grâce à leur procédé de fabrication, qui permet de produire des pièces de formes complexes avec une densité plus faible. Cette caractéristique entraîne une réduction de la consommation de carburant, notamment dans les secteurs de l'aviation et de l'automobile [4].

De manière générale, les composites se composent de trois éléments : (i) la matrice en tant que phase continue, (ii) le renfort agissant en tant que phase discontinue ou dispersée, comprenant les fibres et les particules, et (iii) l'interface renfort/matrice [5]. En effectuant une sélection minutieuse de la matrice, des matériaux de renfort et des procédés de fabrication, les ingénieurs peuvent ajuster les propriétés afin de répondre à des exigences spécifiques. Ces dernières décennies ont vu l'émergence de nombreux nouveaux matériaux composites, certains présentant des propriétés particulièrement intéressantes [6].

1.1.1 Matrice polymère

La matrice peut se présenter sous forme thermoplastique (TP), thermodurcissable (TD) ou élastomère, comme illustré dans le Tableau 1.1, qui présente des caractéristiques telles que l'état initial de la matrice, la durée d'entreposage (illimitée pour les TP et réduite pour les TD), ainsi que les procédés de mise en forme, la durabilité et les performances mécaniques et thermiques. Ces différences influencent le choix des matrices en fonction des exigences spécifiques des applications [7-10]. Son objectif principal est d'assurer la liaison entre les fibres de renfort, de transférer les contraintes d'une fibre à l'autre, de conférer une résistance chimique à la structure et de mouler selon la géométrie et les spécifications requises. Malgré des similitudes entre les thermodurcissables et les thermoplastiques, telles que leurs structures à base de polymères et leur capacité à être moulés dans différentes formes, leurs propriétés et leurs domaines d'application présentent des distinctions significatives [7-9]. Il est crucial de mettre en évidence les distinctions fondamentales

entre ces deux types de matrices [10]. Les thermodurcissables offrent une structure moléculaire tridimensionnelle stable avec une excellente tenue thermique, mais ne sont pas recyclables. À l'inverse, les thermoplastiques sont facilement remodelables grâce à des cycles de chauffage et refroidissement, offrant une meilleure recyclabilité et résistance aux impacts, bien que leur tenue thermique soit limitée [10].

Tableau 1.1 Principales différences entre les matrices TP et TD.

Matrices	Thermoplastiques TP	Thermodurcissables TD
État de base	Solide prêt à l'emploi	Liquide visqueux à polymériser
Durée d'entreposage	Illimitée	Réduite
Moulage	Chauffage + refroidissement	Polymérisation
Cycles de mise en forme	Court	Long
Tenue au choc	Assez bonne	Limitée
Tenue thermique	Réduite	Bonne

1.1.2 Renforts

Le matériau de renfort se distingue par ses propriétés filamenteuses, allant de particules allongées à des fibres continues, qu'elles soient organiques ou inorganiques [11]. Les renforts les plus couramment utilisés se présentent sous forme de fibres, réparties en différentes catégories, comme illustré dans la Figure 1.1 [12]. On distingue les fibres organiques, comprenant les polyesters et les aramides, et les fibres inorganiques, regroupant les métaux, les céramiques, ainsi que les fibres minérales telles que le carbone, le verre ou encore le bore. Les fibres végétales, comme le bois (ce dernier étant un tissu végétal composé de fibres lignocellulosiques), le coton ou le jute, font partie des fibres organiques et se distinguent par leur origine naturelle et renouvelable [12].

Les composites se composent de fibres intégrées dans une matrice et peuvent être catégorisés en fonction de la longueur des fibres. Il existe des composites à fibres longues (continues) et ceux à fibres courtes, discontinues et généralement orientées de façon aléatoire.

Les composites hybrides sont caractérisés par l'incorporation de deux types de fibres ou plus dans une seule matrice. La configuration et l'orientation des fibres de chaque couche

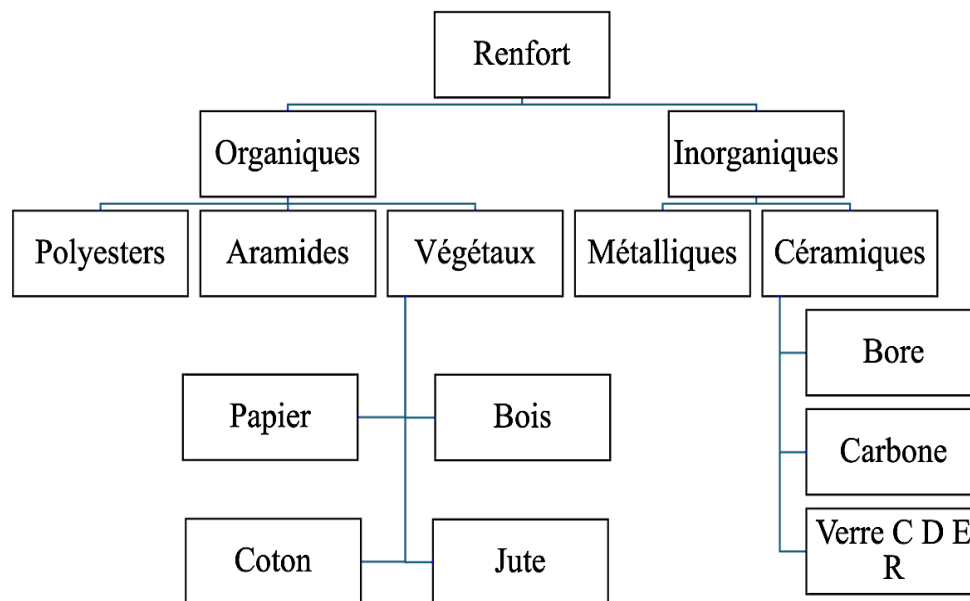


Figure 1.1 Principaux matériaux de renforcement [12].

des composites stratifiés, notamment ceux à renforts à fibres unidirectionnelles ou tissées, jouent un rôle crucial dans la détermination des caractéristiques et du comportement structural des composites [11-13].

1.2 Composites à fibres naturelles

Les composites à fibres naturelles (CFN) ont suscité un intérêt croissant en raison de leur potentiel environnemental et économique en remplacement des fibres synthétiques dans diverses applications industrielles [14]. Les fibres naturelles telles que le chanvre, le jute et le lin présentent de nombreux avantages [14]. Contrairement aux fibres synthétiques, les fibres naturelles sont biodégradables, ce qui réduit leur impact environnemental après utilisation [15]. De plus, elles sont renouvelables puisqu'elles proviennent de plantes cultivées annuellement ou de manière pérenne, et ont une densité plus faible que les fibres de verre ou de carbone, ce qui permet de réduire le poids des composites [16]. Certaines fibres naturelles, comme le lin et le chanvre, démontrent de bonnes propriétés mécaniques, telles qu'une résistance élevée à la traction et un module d'élasticité adéquat [17, 18].

Les applications des CFN sont diverses, allant de l'industrie automobile (panneaux de portes, tableaux de bord) à la construction (matériaux de construction légers) et aux biens de consommation (meubles, équipements sportifs) [19-22]. En dépit de leurs avantages, les fibres naturelles présentent également des limites, telles que la variabilité des propriétés qui peut dépendre de facteurs tels que l'origine, les conditions de croissance et les méthodes de traitement. L'adhésion entre les fibres et les matrices polymères est un réel problème dans les CFN [23]. La sensibilité à l'humidité constitue également une limitation, car les fibres naturelles ont la capacité d'absorber l'humidité, ce qui peut altérer les propriétés mécaniques des composites [23].

Les recherches en cours s'efforcent de pallier les limitations des fibres naturelles en recourant à des traitements chimiques et physiques novateurs, dans le but de renforcer leur compatibilité avec les matrices polymères et d'améliorer les propriétés mécaniques des composites. Ces progrès permettent non seulement d'optimiser les composites existants, mais également de répondre aux exigences croissantes en termes de durabilité et de préservation de l'environnement [24, 25].

1.2.1 Classification des fibres naturelles

Les fibres naturelles sont classifiées en fonction des plantes ou des organes végétaux dont elles sont issues [26]. Elles sont largement utilisées dans la fabrication des composites et sont généralement regroupées avec les fibres synthétiques en fonction de leurs propriétés et de leurs applications [13]. La Figure 1.2 illustre des exemples concrets de fibres naturelles et synthétiques [13]. On distingue six catégories principales de fibres naturelles : les fibres de tige, qui comprennent le jute, le lin, le chanvre, la ramie et le kénaf ; les fibres de feuilles, comme celles issues de la banane, du sisal, de l'agave et de l'ananas ; les fibres de graines, comprenant la noix de coco, le coton et le kapok ; les fibres d'herbe, telles que celles du blé, du maïs et du riz ; les fibres de noyaux, incluant le kénaf, le chanvre et le jute ; ainsi que d'autres types de fibres comme celles issues des racines et du bois (à noter que le bois n'est pas une fibre isolée mais un tissu végétal composé de fibres lignocellulosiques.) [13, 27].

Il est important de noter que certaines plantes peuvent appartenir à plusieurs catégories. Par exemple, le jute, le kénaf et le chanvre produisent à la fois des fibres de tige et de noyau, tandis que l'agave, le cacao et le palmier à huile donnent des fibres issues à la fois des fruits et des tiges. De même, certaines fibres issues des grains proviennent à la fois des tiges et des coques [27]. En parallèle, les fibres synthétiques, telles que le verre, le carbone et le kevlar, sont reconnues pour leurs hautes performances mécaniques et sont privilégiées dans des applications nécessitant une résistance accrue [13].



Figure 1.2 Classification des fibres [13].

1.2.2 Généralité sur les fibres naturelles

La polyvalence des fibres naturelles permet de servir à de nombreuses applications, allant de la fabrication de papier, de carton et de panneaux de bois à celle de bioplastiques, ainsi qu'à des usages dans la construction et le renforcement des matériaux composites. De plus, elles jouent un rôle crucial dans la production de biocarburants et de produits chimiques de base [28-30]. Afin de tirer pleinement avantage de ces fibres, il est crucial de procéder à une analyse approfondie de leur structure et de leurs caractéristiques.

1.2.2.1 Structure et dimension des fibres naturelles

Structure

Les fibres issues des tiges des plantes (ou fibres libériennes) présentent une organisation multicouche caractéristique. Quelle que soit leur origine, elles possèdent une structure de base commune, comme présenté dans la Figure 1.3 [31, 32]. Cette organisation est principalement constituée de :

- La lamelle moyenne, dont l'épaisseur varie de 0,5 à 2,0 μm , est principalement constituée de lignine (70%), associée à d'autres composés organiques tels que les hémicelluloses, la pectine et la cellulose. Cette couche assure l'adhésion des fibres les unes aux autres, en grande partie grâce à la lignine, qui agit comme un liant naturel. Sa structure polymérique complexe et ses groupes phénoliques favorisent les interactions chimiques et mécaniques entre les fibres, conférant ainsi une grande rigidité à l'ensemble.
- La paroi primaire est la couche externe des fibres végétales, d'une épaisseur allant de 0,03 à 0,10 μm , souvent assimilée à la couche intercellulaire. Elle se compose d'une structure fibrillaire enveloppée dans un mélange de lignine, de pectines et d'hémicelluloses. La Figure 1.4 illustre l'organisation de la paroi primaire, montrant la disposition des microfibrilles de cellulose, des glycoprotéines, des molécules de pectine acide et neutre, ainsi que les ponts de calcium (ponts Ca) entre les molécules de pectine [33].
- La paroi secondaire se trouve à l'intérieur de la paroi de la fibre, constituée de trois couches distinctes de microfibrilles :

La paroi externe S1, d'une épaisseur variant de 0,1 à 2,0 μm , est responsable des propriétés mécaniques transversales de la fibre.

La couche S2, située au niveau de la paroi centrale, se distingue par son importante épaisseur qui oscille entre 0,5 et 8,0 μm , et qui joue un rôle crucial dans la rigidité de la fibre. Ses microfibrilles sont généralement orientées entre 2° et 50° par rapport à l'axe de la fibre.

La couche S3, également appelée paroi interne ou paroi tertiaire, est située à proximité du lumen (centre creux de la fibre) et se caractérise par sa minceur, avec une épaisseur variant de 0,04 à 0,10 μm .

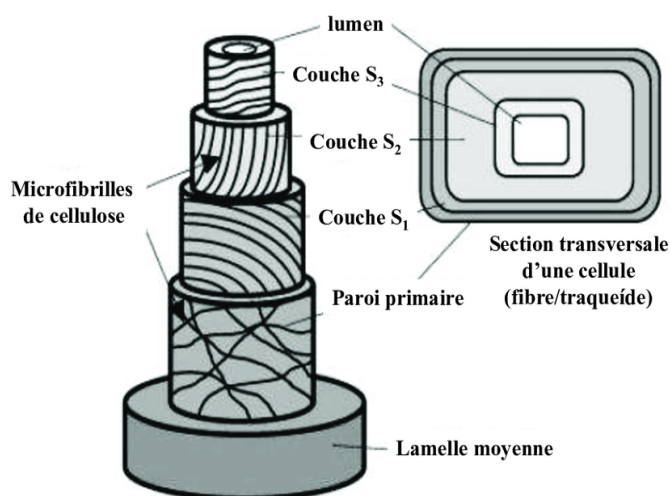


Figure 1.3 Structure de la paroi cellulaire de la fibre végétale [31].

À l'intérieur des fibres, on peut observer la présence de zones contenant en partie de la lignine et des hémicelluloses. Ces zones revêtent une importance capitale dans la souplesse et la robustesse des fibres.

L'architecture multicouche et la morphologie des fibres naturelles exercent une influence significative sur leurs caractéristiques mécaniques et leur interaction avec les polymères. La lamelle moyenne contribue à la rigidité et à la cohésion des fibres techniques, constituées de quelques fibres à plusieurs dizaines de fibres élémentaires. Ces fibres élémentaires se superposent partiellement et sont liées entre elles par des pectines et des

hémicelluloses situées dans la lamelle moyenne, formant ainsi un réseau de polysaccharides qui assurent la cohésion des fibres élémentaires au sein d'une fibre technique. L'angle d'enroulement des microfibrilles de cellulose dans la couche S2 des fibres élémentaires, appelé angle microfibrillaire, influence directement leurs propriétés mécaniques, notamment la rigidité et la résistance en traction. Puisque les diverses couches de la paroi secondaire définissent leur résistance et leur flexibilité, une compréhension approfondie de cette structure complexe s'avère cruciale pour optimiser les traitements chimiques et physiques, renforcer l'adhésion fibre-matrice et concevoir des CFN performants et durables [32].

Organisation de la paroi primaire

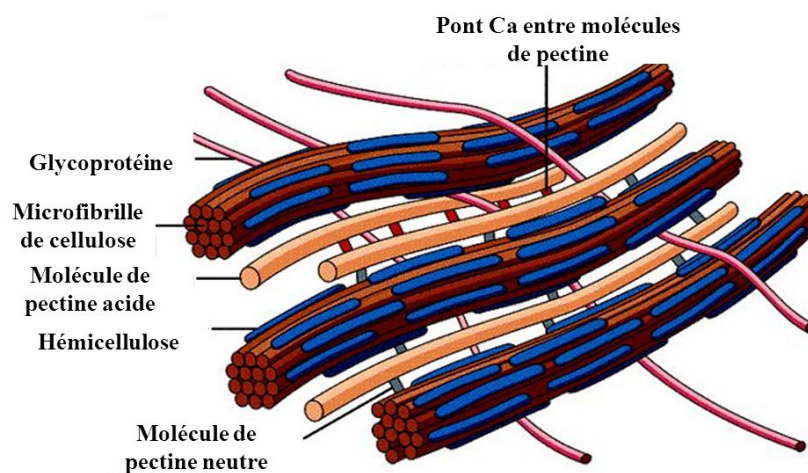


Figure 1.4 Structure tridimensionnelle de la paroi primaire [33].

Dimension

La morphologie des fibres végétales est conditionnée par divers facteurs qui exercent une influence sur leurs dimensions. Ces facteurs incluent l'origine de la biomasse, les conditions environnementales de culture de la plante et le stade de maturité de celle-ci [34]. La variabilité du diamètre et de la longueur des fibres végétales revêt une importance capitale pour appréhender de manière adéquate le transfert des contraintes à l'interface fibre-matrice [34, 35]. Le Tableau 1.2 répertorie les propriétés morphologiques, en termes de longueur et diamètre des fibres (avec leur variabilité), ainsi que l'angle des microfibrilles de la couche S2, de certaines fibres végétales.

Tableau 1.2 Propriétés morphologiques de quelques fibres végétales [34, 35].

Fibres	Longueur de la fibre élémentaire (mm)	Diamètre de la fibre (µm)	Angle micro fibrillaire de la couche S2 (°)
Cotton	35	10 – 45	—
Lin	4 – 77	5 – 76	10
Chanvre	5 – 55	10 – 51	6,2
Kénaf	2,5 – 4,5	14 – 33	—
Jute	2,5	5 – 25	8
Sisal	900	8 – 50	20
Rami	900 – 1200	20 – 80	7,5
Noix de coco	0,3 – 1,0	12 – 24	45
Bois résineux	2 – 6	20 – 40	3 – 45
Bois feuillus	1 – 2	10 – 50	—

1.2.2.2 Composition chimique des fibres naturelles

Les fibres naturelles se composent principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. D'autres constituants tels que les protéines, la pectine, l'amidon et les sels inorganiques sont présents en pourcentages plus faibles. La composition chimique des fibres varie en fonction de leur source, cependant la cellulose demeure généralement prédominante [36]. Le Tableau 1.3 montre la proportion des divers composés (en pourcentage du total des constituants) de plusieurs fibres naturelles. Par exemple, les bois résineux présentent une composition chimique d'environ 40% de cellulose, 35% de lignine et 10% d'hémicellulose, tandis que les fibres de lin affichent des taux de 64 à 85% de cellulose, 2 à 5% de lignine et 10 à 19% d'hémicellulose [34-37]. Les hémicelluloses se trouvent principalement dans les parois primaire et secondaire, tandis que les pectines sont présentes dans la paroi primaire et dans les premiers stades de croissance de la lamelle moyenne avant la lignification. Ces substances sont des hétéropolymères dont la composition chimique varie considérablement en fonction de leur source [38].

Tableau 1.3 Composition chimique en pourcentage massique des fibres naturelles.

Nom de la fibre	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine	Cires	Pectine
Abaca	62,5	21	12	3	0,8
Alfa	45,4	38,5	14,9	2	-
Banane	62,5	12,5	7,5	-	4
Bambou	34,5	20,5	26	-	-
Noix de coco	46	0,3	45	-	4
Coton	89	4	0,75	0,60	6
Lin	70,5	16,5	2,5	-	0,9
Chanvre	81	20	4	0,8	0,9
Jute	67	16	9	0,5	0,2
Kenaf	53,5	21	17	-	2
Ananas	80,5	17,5	8,3	-	4
Bois résineux	40-45	25-30	26-34	-	-
Bois feuillus	45-50	21-35	22-30	-	-

Cellulose

La cellulose constitue le principal composant structurel de toutes les fibres végétales et se présente comme un polymère naturel. Les molécules de cellulose sont formées d'unités de glucose liées ensemble, formant ainsi de longues chaînes (les unités répétitives de D-anhydroglucose $C_6H_{11}O_5$ étant reliées par des liaisons glycosidiques β -1,4), lesquelles s'agrègent ensuite en faisceaux nommés microfibrilles [32]. La cellulose a une structure hétérogène avec des régions cristallines et des régions amorphes. La cristallinité de la cellulose dépend de la cellulose organisée en structures ordonnées et est affectée par les liaisons hydrogène qui stabilisent les microfibrilles. Elle est essentielle pour la rigidité, la résistance et la réactivité des fibres naturelles. La cellulose renforce et stabilise les fibres [39]. L'unité répétitive est le cellobiose, composé de deux unités de glucose disposées à 180° l'une de l'autre, ce qui confère à la molécule un caractère linéaire (voir Figure 1.5) [40].

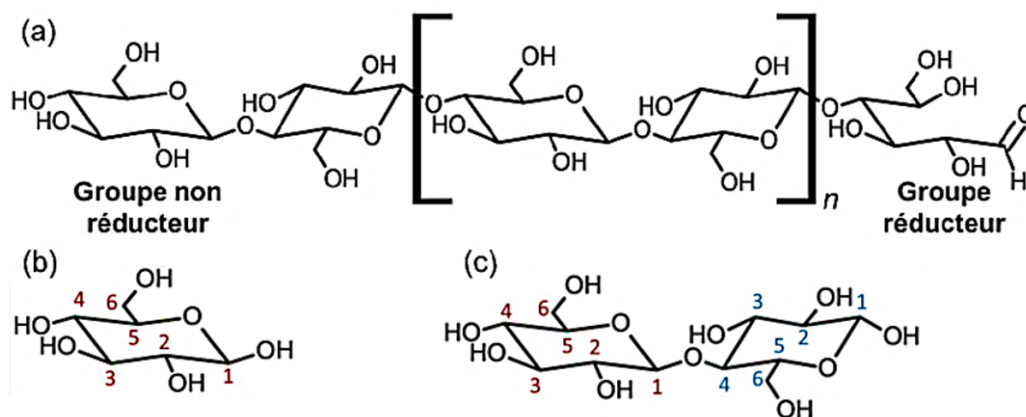


Figure 1.5 Structures (a) de la cellulose (composée ici de $2n + 3$ résidus de glucose), (b) du β -D-glucopyranose et (c) de la cellobiose [40].

Hémicellulose

Les hémicelluloses sont des polysaccharides caractérisés par des chaînes ramifiées relativement courtes, étroitement liées aux microfibrilles de cellulose. Leur nature hautement hydrophile se traduit par un poids moléculaire inférieur à celui de la cellulose, et un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 [41]. La Figure 1.6 présente une structure type d'hémicellulose.

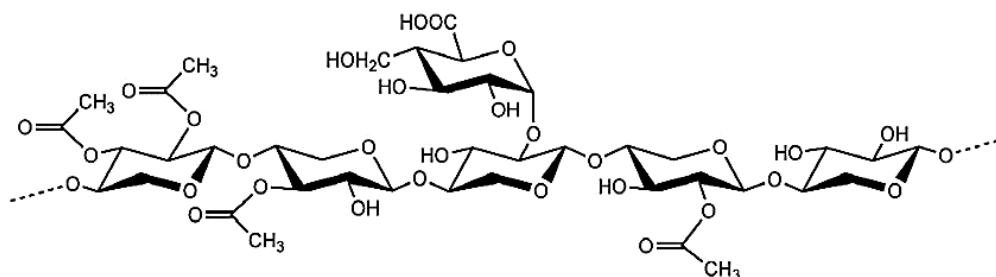


Figure 1.6 Structure type d'hémicellulose [42].

En général, les hémicelluloses représentent entre 15 et 30% du poids des fibres lignocellulosiques [41]. Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose est un polysaccharide amorphe et ramifié, constitué de divers monosaccharides tels que le xylose, le mannose, le glucose et l'acide glucuronique. Elle est intimement liée à la cellulose et participe de

manière cruciale à l'adhésion des parois cellulaires primaire et secondaire des fibres, favorisant ainsi leur flexibilité et leur élasticité [41, 42].

Lignine

La lignine constitue environ 10 à 20% du poids des fibres lignocellulosiques. C'est un polymère complexe et amorphe d'hydrocarbures aromatiques, avec un poids moléculaire élevé et moins polaire que la cellulose. Elle est composée de phényl-propanoïdes reliés par des liaisons éther et carbone-carbone, ce qui confère de la rigidité aux plantes [43]. La structure simplifiée d'un modèle de la lignine est illustrée dans la Figure 1.7 [44].

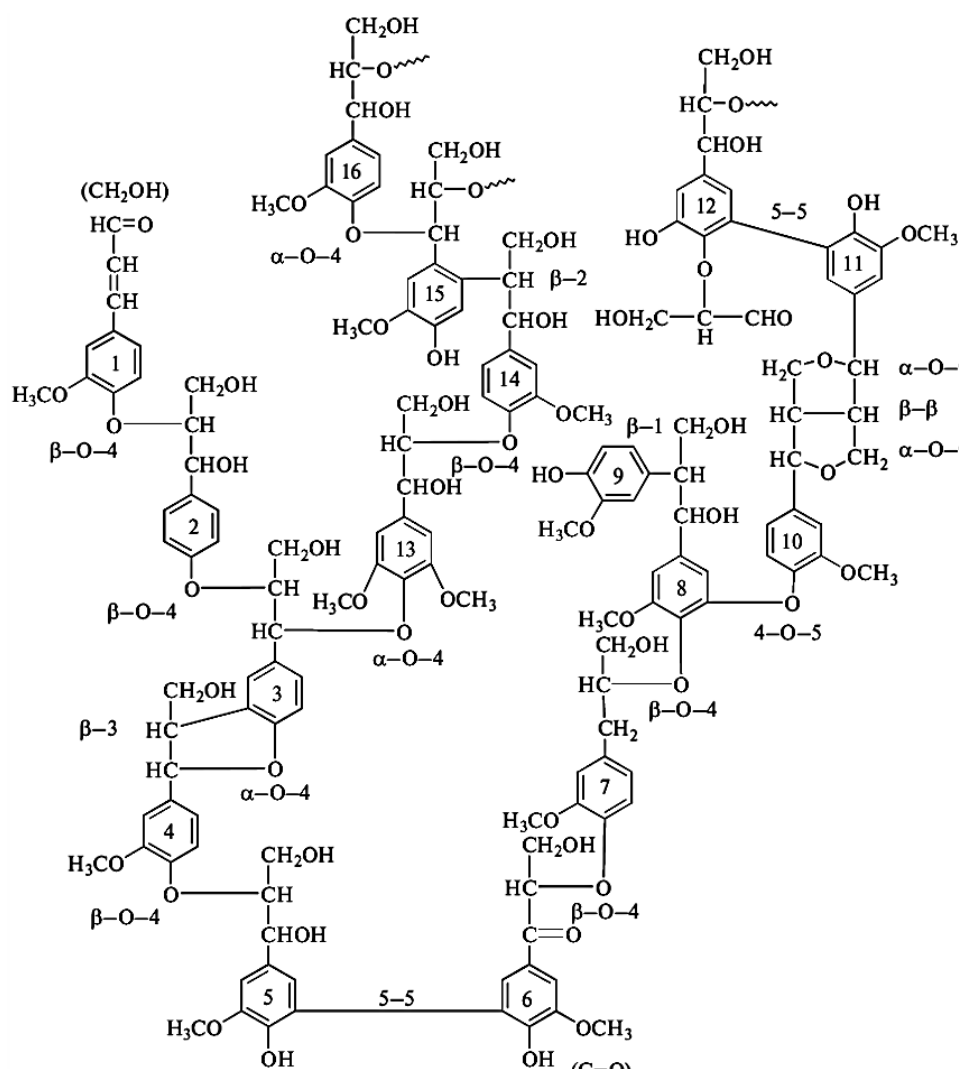


Figure 1.7 Structure simplifiée d'un modèle de lignine pour bois mou [44].

La lignine agit comme une matrice naturelle, similaire à celle d'un composite, en s'insérant entre les fibres élémentaires pour assurer la cohésion des structures lignocellulosiques. Elle lie les microfibrilles de cellulose et les réseaux d'hémicellulose. Elle est particulièrement concentrée dans les couches secondaires, où elle joue un rôle essentiel en augmentant la rigidité et la résistance à la compression des fibres. De plus, elle joue un rôle essentiel dans la préservation des fibres contre la dégradation biologique et chimique [43, 44]. La croissance en hauteur des plantes serait compromise en l'absence de lignine.

1.2.2.3 Caractéristiques et propriétés des fibres naturelles

Les propriétés globales des fibres naturelles sont déterminées par l'effet combiné des divers constituants (montrés au Tableau 1.3). Le lien qualitatif entre la composition chimique et les caractéristiques mécaniques et physiques des fibres est exposé dans le Tableau 1.4 [45]. Ce tableau met en évidence l'influence qualitative de la composition chimique des fibres naturelles sur leurs propriétés mécaniques et physiques. La cellulose contribue significativement à la résistance à la traction, et au module de Young spécifique, reflétant son rôle fondamental dans la rigidité et la résistance des fibres. La lignine apporte une faible contribution aux propriétés mécaniques en réduisant la flexibilité des fibres. La cire améliore principalement le module de Young spécifique, probablement en renforçant les interactions entre les fibres élémentaires [45].

Tableau 1.4 Influence de la composition chimique sur les propriétés mécaniques et physiques de la fibre naturelle [45].

Composant chimique des fibres naturelles	Paramètres de propriétés mécaniques		Paramètres de propriétés physiques		
	Résistance à la traction	Module de Young spécifique	Diamètre	Densité	Gain d'humidité
Cellulose	xxx	xx	x	xxx	—
Hémicellulose	—	xxx	x	—	xx
Lignine	—	—	—	—	xx
Pectine	—	—	—	xxx	—
La cire	—	xx	—	—	x
Symbole : (x) : corrélation positive, (—) : corrélation négative.					

La résistance à la traction est considérée comme la propriété mécanique la plus cruciale des fibres naturelles, les rendant ainsi appropriées pour la production de matériaux composites [45]. En outre, des paramètres tels que la densité, le module de Young, la déformation à la rupture et la rigidité sont également des caractéristiques essentielles à prendre en considération lors du choix d'une fibre spécifique pour une utilisation dans un matériau composite ou toute autre application industrielle. La résistance spécifique et le module spécifique normalisent la résistance à la traction et le module d'élasticité en fonction de la densité de la fibre. Ces valeurs comparent les performances mécaniques des fibres en fonction de leur poids, crucial pour les applications structurelles légères, notamment dans les composites. Les caractéristiques mécaniques de diverses fibres lignocellulosiques sont répertoriées dans le Tableau 1.5 [45]. On observe qu'en termes de module d'élasticité et de résistance à la traction, le lin se situe parmi les meilleures fibres.

Tableau 1.5 Caractéristiques physico-mécaniques des fibres naturelles [45].

Type de fibre	Résistance à la traction (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la traction spécifique (MPa)	Module spécifique (GPa)	Dureté (MPa)
Abaca	650–780	29–32	2–4	500–939	15,6	21,5
Résineux (pâte kraft)	1000	40	4.4	—	—	—
Bambou	262	9,8	2,7	297,9	10,77	—
Banane	355–754	7,7–33,8	5.3	273–560,7	25–26	—
Coco	95–593	4–6	4–47	158	4,2	10,7
Coton	200–800	5,5–13	3–10	125–500	3,5–8,1	—
Jute	393–900	10–55	1,5–1,8	273,9–616,4	6,8–38	—
Kénaf	930–1500	23–53	1,6–17,3	361–641	19,2–36,5	52
Sisal	274–855	9–38	2–7	341–700	6,3–12,1	10
Lin	1500	27,6	3,2	1030	52	—
Chanvre	690	70	4	—	—	—

1.3 État de l'art sur la fibre de lin

Depuis 1994, le Canada demeure un acteur majeur dans la production et l'exportation de graines de lin. En 2022, la production canadienne de lin a atteint 472 600 tonnes métriques, enregistrant une augmentation significative par rapport à 2021 (346 000 tonnes métriques), avec un rendement moyen de 1 517 kilogrammes par hectare. Contrairement au Canada, qui se concentre principalement sur la production de graines de lin, l'Europe met l'accent sur la fibre de lin destinée à l'industrie textile.

En 2024, les surfaces consacrées à la culture de fibre de lin en Europe ont atteint un niveau record de 180 000 hectares, marquant une hausse importante par rapport aux 163 000 hectares de 2020. La France reste le meneur incontesté de cette production, représentant 87% de la production européenne en 2023, concentrée dans les régions des Hauts-de-France, de l'Île-de-France et de la Normandie. En parallèle, le prix moyen de la fibre de lin en Europe a grimpé à 9,08 €/kg en 2023, soit une augmentation de 55% par rapport à l'année précédente. Cette hausse est attribuable à plusieurs facteurs, notamment une demande accrue pour des fibres naturelles dans l'industrie textile et composite, des conditions climatiques affectant les rendements agricoles et une augmentation des coûts de production liée à l'énergie et aux intrants agricoles. Cette plante, qui peut atteindre 1,21 m de longueur et 3 mm de diamètre, s'épanouit principalement dans des zones tempérées et humides, avec des sols limoneux profonds [46-48]. Les fibres de lin sont particulièrement recherchées pour leurs excellentes propriétés mécaniques, notamment une résistance à la traction élevée et un module de Young compétitif, combinées à une faible densité et une bonne disponibilité. Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour diverses applications, allant de l'industrie textile à la fabrication de composites pour l'automobile et l'aéronautique [46, 49-51]. Les défis de la culture du lin incluent les variations de quantité et de qualité des fibres, influencées par les saisons et les conditions météorologiques. Une plante de lin produit environ 20 000 fibres techniques, pesant en moyenne 0,4 g et mesurant environ 30 cm de long. La culture du lin est respectueuse de l'environnement grâce à sa faible consommation d'énergie et l'usage limité d'engrais [52, 53].

Les fibres de lin se distinguent par leur structure cellulosique cristalline, ce qui leur confère une plus grande résistance, une rigidité accrue et une propension au froissement. Elles

présentent une section polygonale irrégulière et une structure creuse avec la présence du lumen. La paroi externe de la fibre élémentaire, d'une épaisseur de seulement $0,2\ \mu\text{m}$, est constituée de lignine, de pectines et d'hémicelluloses. La fibre technique, mesurant environ 30 cm de long pour un diamètre moyen de $12\text{-}16\ \mu\text{m}$, est composé de 10 à 40 fibres élémentaires dans sa section transversale [54]. La Figure 1.8 présente de manière synthétique l'organisation des fibres de lin, de la plante entière (a) jusqu'à leur structure interne. La coupe transversale de la tige (b) montre la localisation des fibres dans le phloème. Ces fibres forment des faisceaux (c), constitués de fibres unitaires (d) avec une structure multicouche (S1, S2, S3). La paroi secondaire S2 (e) contient des microfibrilles de cellulose orientée sous un angle microfibrillaire (d'environ 10°), conférant rigidité et résistance mécanique [55]. La composition chimique d'une fibre est montrée au Tableau 1.6. La variation des proportions des constituants est due à l'environnement (qualité du sol, pluie et température), à la maturité de la plante et au processus de rouissage [56, 57]. La cellulose (70% de la composition chimique totale) est le constituant le plus rigide de la fibre, avec un module de Young de 138 GPa et une résistance d'environ 2 GPa. Les fibres de lin ont une teneur en humidité de 8 à 12% en poids, influencée par la teneur en cire, qui affecte la mouillabilité et le comportement d'adhésion des fibres, tandis que la lignine et la pectine jouent le rôle d'agents de liaison intra-fibre [56,57].

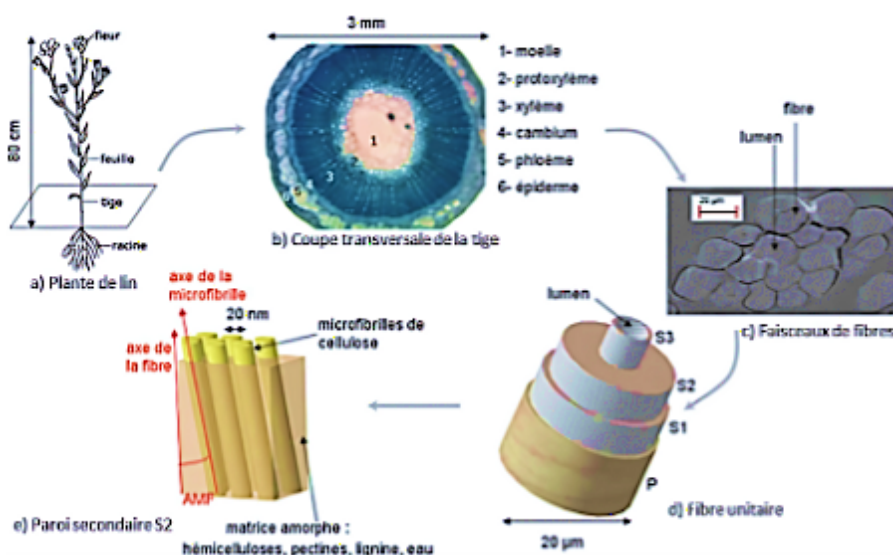


Figure 1.8 Schéma récapitulatif de la structure du lin, de l'échelle macroscopique (a) à l'échelle nanoscopique (e) [55].

Tableau 1.6 Composition chimique en pourcentage massique des fibres de lin telle que rapportée par différents auteurs [58-61].

Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Lignine (%)	La cire (%)	Teneur en humidité (wt. %)	Référence
64,1	16,7	1,8	2,0	1,5	10,0	[58]
67,0	11,0	—	2,0	—	—	[59]
73,8	13,7	—	2,9	—	7,9	[60]
71–75	18,6–20,6	2,2	2,2	1,7	10	[61]

La déformation à la rupture et la résistance des fibres de lin varient selon leur position d'extraction le long de la plante, en raison des différences de composition chimique et de porosité [56, 62]. Comme le montre le Tableau 1.7, les moyennes des propriétés mécaniques, telles que la résistance à la traction et le module de Young, diffèrent selon les positions [49]. Cependant, les écarts-types élevés indiquent un recouvrement important des valeurs, ce qui nuance l'influence de la position d'extraction.

Tableau 1.7 Résistance à la traction des fibres de lin en fonction de leur position dans la plante [49].

Emplacement	Variété de fibres	Diamètre (µm)	Module de Young (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Déformation (%)
Haut	Hermès	19,0 ± 3,5	59,1 ± 17,5	1129 ± 390	1,9 ± 0,4
Milieu		19,6 ± 6,7	68,2 ± 35,8	1454 ± 835	2,3 ± 0,6
Bas		20,1 ± 4,1	46,9 ± 15,8	755 ± 384	1,6 ± 0,5
Haut	Agatha	21,5 ± 5,3	51 ± 22	753 ± 353	1,8 ± 0,7
Milieu		21,3 ± 6,3	57 ± 29	865 ± 413	1,8 ± 0,7
Bas		21,3 ± 6,3	51 ± 26	783 ± 347	2,0 ± 0,9

Charlet et al. ont testé des fibres de lin monofilament à l'aide d'un dispositif d'essai équipé d'une cellule de charge de 2 N et d'une vitesse de traverse de 1 mm/min, avec une longueur de jauge de 10 mm [63]. La courbe de contrainte en fonction de la déformation de la fibre est présentée à la Figure 1.9 [55].

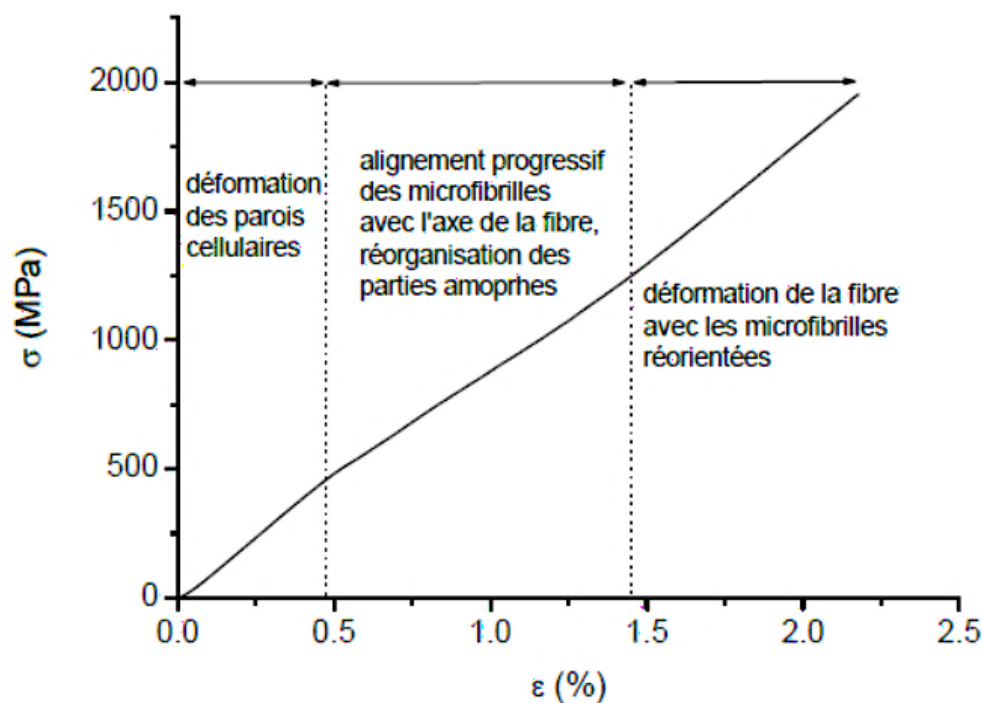


Figure 1.9 Courbe de tension-déformation d'une fibre de lin élémentaire [55].

La courbe peut être divisée en trois parties. Dans la première partie linéaire, la déformation varie de 0 à environ 0,4%. Cette phase initiale est principalement due à la déformation des parois cellulaires des fibres. Le point où la courbe change de comportement, souvent appelé "genou", se situe autour de 0,4% de déformation. La deuxième partie, de 0,4 à 1,4%, a été interprétée comme une déformation élasto-visco-plastique puisque l'alignement des microfibrilles cellulosesiques avec l'axe de traction a conduit au réarrangement des parties amorphes de la paroi de la fibre et à la rupture finale de celle-ci. La dernière partie correspondrait à la réponse élastique des microfibrilles alignées à la contrainte de traction appliquée [64]. Les tests ont montré que la résistance à la traction des fibres élémentaires est d'environ 1500 MPa, tandis que celle des fibres techniques est de 800 MPa [63]. Le module des fibres de lin dépend du diamètre de la fibre ; il varie de 39 à 78 GPa pour des fibres ayant un diamètre compris entre 35 et 5 μm [63]. Cette différence est probablement liée à la variation de la taille relative du lumen entre les fibres de différents diamètres [49].

En général, le module d'élasticité et la résistance des fibres de lin sont inférieures à ceux des fibres de verre, comme le montre le Tableau 1.8 [65, 66]. Toutefois, si l'on tient compte de la densité des fibres de lin (près de deux fois inférieure à celle des fibres de verre), les rigidité et résistance spécifiques (rapports module/densité et résistance/densité) des fibres de lin sont comparables à celles des fibres de verre. Les propriétés en traction des fibres de lin obtenues par différents chercheurs sont compilées et présentées au Tableau 1.9 [49]. On constate une forte variabilité des propriétés en fonction des diamètres répertoriés.

Tableau 1.8 Propriétés mécaniques des fibres de lin et des fibres de verre de type E [65, 66].

Fibre	Densité (g/cm ³)	Module d'élasticité (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Module d'élasticité spécifique (GPa/(g/cm ³))	Résistance à la traction spécifique (MPa/(g/cm ³))	Allongement à la rupture (%)
Lin	1,4–1,5	55–75	800–1500	38–52	550–1030	1,2–3,3
Verre E	2,5–2,6	70–74	2000–2400	27–29	780–940	1,8–4,8

Tableau 1.9 Propriétés des fibres de lin rapportées par divers chercheurs [49].

Diamètre (µm)	Densité relative (g/cm ³)	Résistance à la traction (MPa)	Module élastique (GPa)	Allongement à la rupture (%)
12–600	1,4–1,5	343–2000	27,6–103	1,2–3,3
10–60	1,5	840	100	1,8
10–60	1,5	1500	50	–
76 ± 16	–	470 ± 165	37 ± 15	1,4 ± 0,5
17,8 ± 5,8	1,5	1339 ± 486	58 ± 15	3,3 ± 0,4
12–34	–	1100	89 ± 35	–
15,8 ± 4,1	–	733 ± 271	49,5 ± 3,2	1,7 ± 0,6
15,6 ± 2,3	–	741 ± 400	45,6 ± 16,7	1,7 ± 0,6
21,2 ± 6,6	–	863 ± 447	48,0 ± 20,3	2,1 ± 0,8
13,7 ± 3,7	–	899 ± 461	55,5 ± 20,9	1,7 ± 0,6
15 ± 0,6	1,53	1380 ± 419	71 ± 25	2,1 ± 0,8

1.4 Composites polymères à base de fibres de lin

Le choix des matériaux de base des composites est l'une des étapes les plus importantes de tout processus de conception structurelle ou mécanique. La sélection de ces matériaux nécessite une compréhension des exigences de performance de la pièce composite lors de la conception [67-69]. Les renforts en fibres de lin, en tant que matériau de renforcement des composites, peuvent être utilisés sous diverses architectures, notamment sous forme de fils, de mat non tissé, de renfort tissé à partir du fil, de fibres courtes et de renfort unidirectionnel (UD) (Figure 1.10) [70].

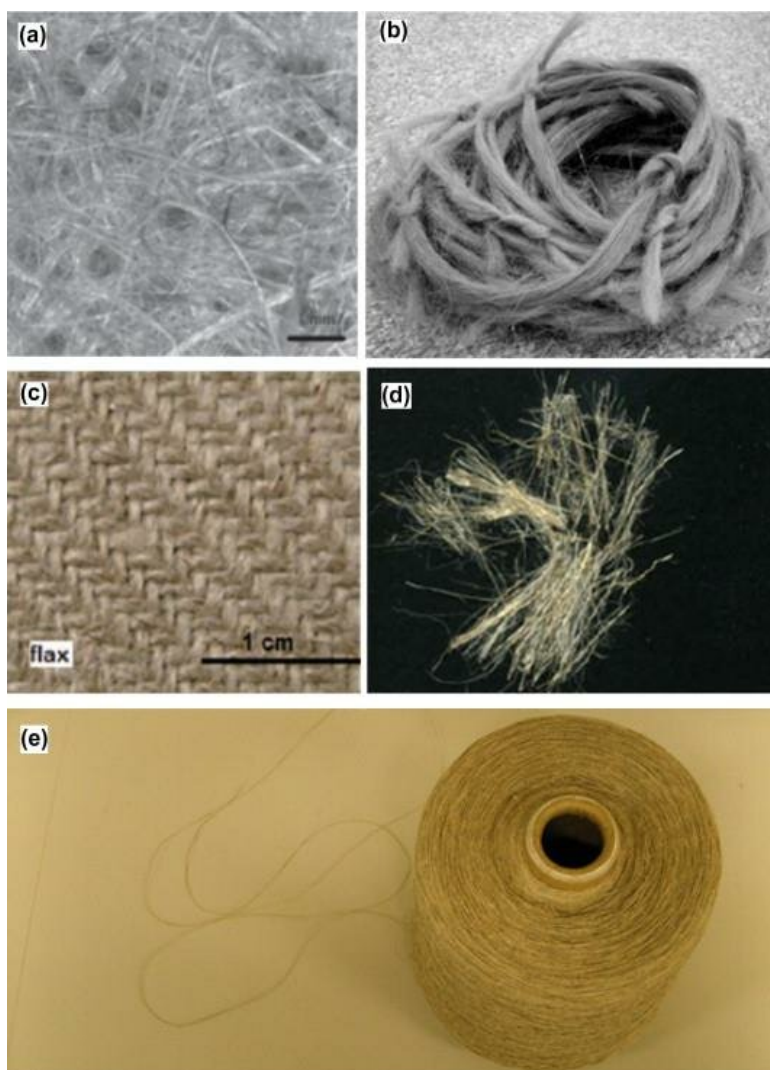


Figure 1.10 Configurations de lin : (a) mat, (b) mèche, (c) tissu, (d) fibre monofil et (e) fil [70].

La disposition des fibres en couches croisées est également une option [57, 68]. Outre le choix des matériaux de la matrice et du renfort, il est crucial de bien combiner ces éléments et d'adopter la méthode de mise en œuvre (de moulage) adéquate pour obtenir un matériau composite aux propriétés recherchées [67, 69].

1.4.1 Procédés de fabrication des composites à base de fibres de lin

Jusqu'à présent, plusieurs méthodes de fabrication ont été développées pour la production des composites à fibres naturelles, notamment le moulage par compression, le moulage à chaud et à froid, l'enroulement filamentaire, l'enroulement manuel, le moulage par transfert de résine (RTM), le moulage par injection, la pultrusion et le moulage par transfert de résine assisté du vide (VARTM) [61-74]. Pour le lin, de nombreuses méthodes ont été utilisées dans la littérature [70-74]. Avant de choisir une méthode et dépendant de la matrice utilisée, il convient de mentionner que le lin se dégrade à une température d'environ 220 °C [75]. Ainsi et pour certains polymères (notamment les thermoplastiques), il n'est pas envisageable de mouler si la température de fusion dépasse la température de dégradation des fibres. Donc, parmi les techniques fréquemment utilisées en industrie, on trouve le moulage RTM utilisé avec les matrices thermodurcissables [76]. Ce procédé, utilisé dans ce travail de thèse, peut être compris en se référant à la Figure 1.11 [77]. Cette méthode commence par l'application d'un agent de démoulage sur le moule, suivi par la fabrication du renfort (habituellement une préforme) et la mise en place de celui-ci dans le moule qui est ensuite fermé. Ensuite, la résine à faible viscosité et le catalyseur sont dosés et mélangés, puis ce mélange est injecté dans le moule (à travers un point d'injection) afin d'imprégner la préforme sous une pression allant de faible à modérée. L'utilisation de résine à faible viscosité vise à assurer une pénétration rapide et complète de la résine dans la préforme avant son durcissement. Après durcissement, le moule est ouvert et la pièce démoulée et nettoyée [10]. Une variété de combinaisons de matériaux fibreux avec leur orientation, y compris des renforts 3D, peut être utilisée dans le procédé RTM. Il produit des pièces structurales composites de haute qualité et à haute résistance, avec une finition de surface correspondant à celle du moule [13].

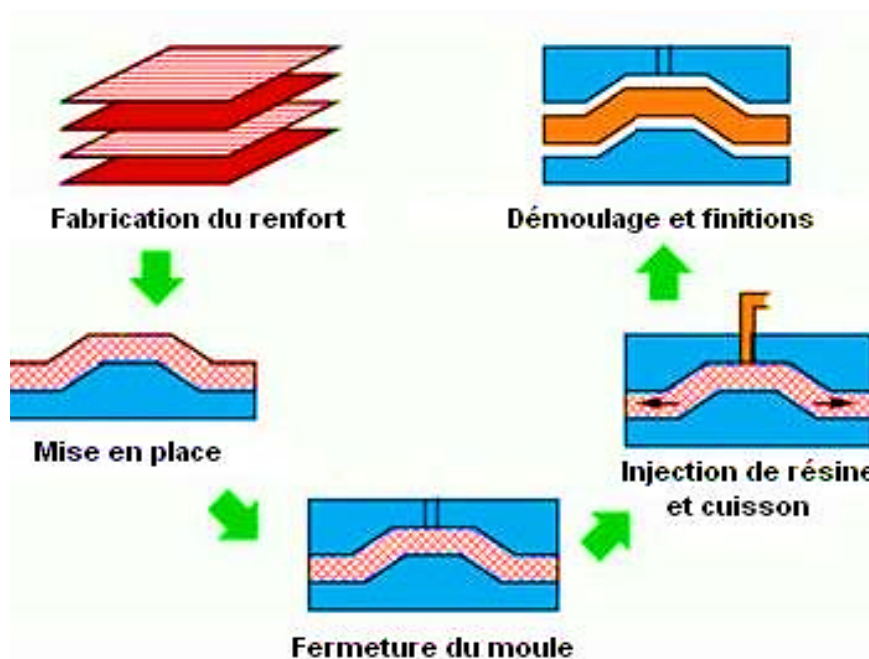


Figure 1.11 Mécanisme du procédé de moulage par transfert de résine (RTM) [77].

1.4.2 Comportement mécanique des composites renforcés par des fibres de lin

Les composites époxy-lin moulés par le procédé RTM se distinguent par des propriétés mécaniques parmi les plus élevées, mettant en évidence l'importance de la sélection du type de matrice et de la technique de moulage dans la détermination des caractéristiques finales du composite [78, 79].

Un défi majeur des composites polymères renforcés de fibres est d'atteindre une résistance élevée à la traction, tout en maintenant une faible variabilité des propriétés et des coûts de fabrication relativement bas [49]. Un résumé des propriétés mécaniques en traction des composites à fibres de lin est présenté dans le Tableau 1.10 [80-83]. Celui-ci met en évidence l'influence du type de fibre (mat ou unidirectionnelle) et du taux volumique des fibres (V_f) sur la résistance à la traction et le module de Young, pour différents composites renforcés par des fibres de lin, utilisant une matrice époxy et une méthode de moulage par RTM.

Tableau 1.10 Propriétés mécaniques de divers composites à fibres de lin.

Fibre	Matrice	Résistance à la traction (MPa)	Module de Young (GPa)	Méthode de moulage	Taux de fibres (V _f)	Référence
Lin (Mat)	Époxy	78,9	5,6	RTM	10,3	[80]
		90,4	7,7		20,5	
		98,3	9,9		30,8	
		107,6	11,0		41,6	
		100,0	9,6		50,7	
Lin (UD)	Époxy	298,4	30,0	RTM	41,0	[81]
Lin (UD-Mat)	Époxy	257,1	21,5	RTM	40,0	[82]
Lin (UD)	Époxy	249,0	26,6	RTM	40,0	[83]
Lin (Mat)		84,0	7,3		30,0	

De nombreux travaux ont été réalisés à l'UQTR [80-82, 84] sur des renforts mat et UD-mat de lin fabriqués par un procédé de fabrication du papier, démontrant diverses améliorations des propriétés mécaniques. Parmi ceux-ci, Habibi et al. [82] ont cherché à améliorer les caractéristiques des renforts en remplaçant une partie des fibres de papier kraft par des fibres de lin. L'utilisation d'un liant mat à fibres courtes de lin avec des fils UD permet d'utiliser des fils à faible torsion. Trois types de renforts ont été produits : UD, mats et une combinaison des deux. Les expériences visaient à évaluer l'effet du pourcentage volumique de fibres (V_f) sur les propriétés en traction, qui variait entre 20% et 40% pour chaque type de composites. L'augmentation du V_f a amélioré la résistance et le module d'élasticité pour la plupart des composites évalués, excepté dans la direction transversale des composites UD seuls (sans la présence du mat) ou une légère diminution fut obtenue. Cette diminution fut attribuée à la faible adhésion fibre-matrice promouvant les concentrations de contraintes à l'interface. Les essais ont montré que la présence du liant mat amène une légère diminution des propriétés mécaniques dans la direction longitudinale (à 0°) mais une nette amélioration dans la direction transversale (90°). L'ajout de la couche mat a réduit la variabilité des résultats des essais de traction jusqu'à 59% par rapport aux composites avec uniquement des fibres UD.

Pour comprendre le comportement des composites sous chargement en traction, il est essentiel de connaître les mécanismes d'endommagement et de rupture, comme présenté dans la Figure 1.12. Au niveau macroscopique, les composites peuvent manifester une rupture ductile ou fragile, en fonction de la déformation plastique observée avant la rupture. Une rupture ductile se caractérise par une déformation importante avant la rupture, ce qui permet d'absorber davantage d'énergie, tandis qu'une rupture fragile survient avec peu ou pas de déformation plastique, entraînant une cassure soudaine et nette. À l'échelle microscopique, deux principaux mécanismes de rupture peuvent se produire : le cisaillement qui mène à la rupture au sein de l'interface fibre/matrice, et le décollement de la fibre de la matrice dû à une faible adhésion interfaciale. L'interface fibre/matrice représente l'une des principales faiblesses des composites renforcés par des fibres naturelles (CFN) [85, 86].

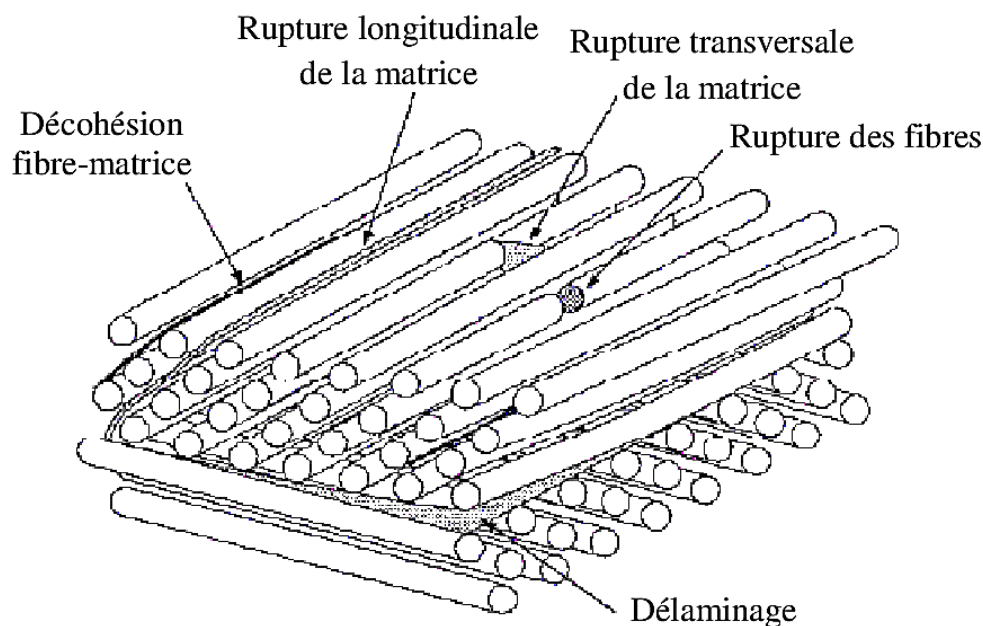


Figure 1.12 Mécanismes d'endommagement observés dans un composite stratifié [86].

1.5 Cohésion et liaison interfaciale des matériaux composites

Dans les composites, l'interface fibre-matrice constitue une zone de transition essentielle déterminant en grande partie les propriétés mécaniques du matériau. La Figure 1.13

illustre schématiquement les interactions complexes à l'interface, incluant des facteurs tels que la réactivité chimique, la morphologie et la topographie du renfort, ainsi que les effets d'absorption et les contraintes environnementales (mécaniques, chimiques, thermiques). Cette représentation met en évidence les nombreux paramètres influençant la qualité de la liaison interfaciale et, par conséquent, les performances globales du composite [87].

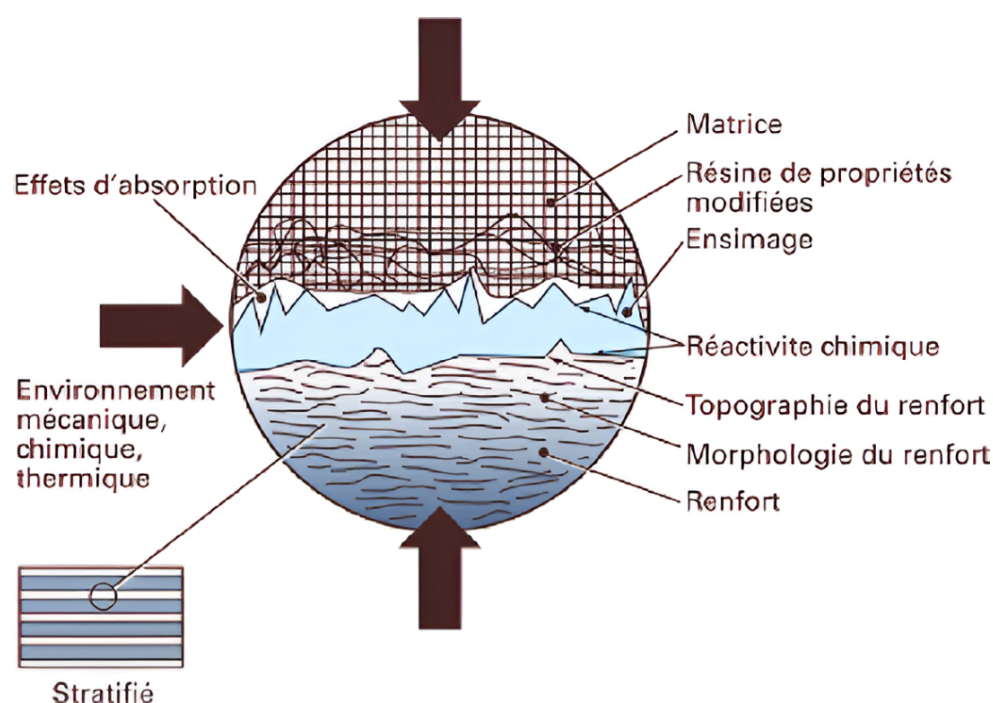


Figure 1.13 Illustration schématique de l'interface fibre-matrice dans un composite [87].

À l'échelle macroscopique, l'interface facilite le transfert de charge de la matrice vers les fibres. Une rupture prématurée de cette interface peut entraîner une incompatibilité des déformations (ou des contraintes) entre la matrice et les fibres, compromettant ainsi le transfert de charge en réduisant l'effet de renforcement des fibres sur la matrice polymère [88, 89]. De plus, il y a une disparité des propriétés mécaniques et physiques entre les fibres naturelles et la matrice, notamment dans des environnements agressifs. Ces différences incluent l'expansion thermique, généralement plus faible pour les fibres naturelles que pour la matrice polymère, ainsi que l'hygroscopicité des fibres végétales, qui absorbent l'humidité et se dilatent contrairement à la matrice hydrophobe. Ces variations peuvent engendrer la formation de microfissures, ce qui accentue la faiblesse de l'interface.

L'humidité constitue également un facteur aggravant en détruisant les liaisons chimiques et la cohésion mécanique à l'interface fibre/matrice [90].

La Figure 1.14 montre divers types d'interface (ou mécanismes de liaison) pouvant être créés entre les fibres et la matrice d'un matériau composite [91]. Les mécanismes impliqués dans la formation de l'interface fibre/matrice comprennent l'enchevêtrement moléculaire entre les chaînes polymères de la matrice et les groupements fonctionnels présents à la surface des fibres (par exemple, les groupes silanol -Si-OH sur les fibres de verre), ainsi que l'interdiffusion, l'attraction électrostatique, la liaison chimique, la liaison réactive et la liaison mécanique. De plus, des interactions plus faibles telles que les liaisons hydrogène et les forces de van der Waals peuvent également intervenir. La liaison finale entre le renfort et la matrice résulte de ces divers mécanismes, qui peuvent agir de manière individuelle ou synergique [91-93].

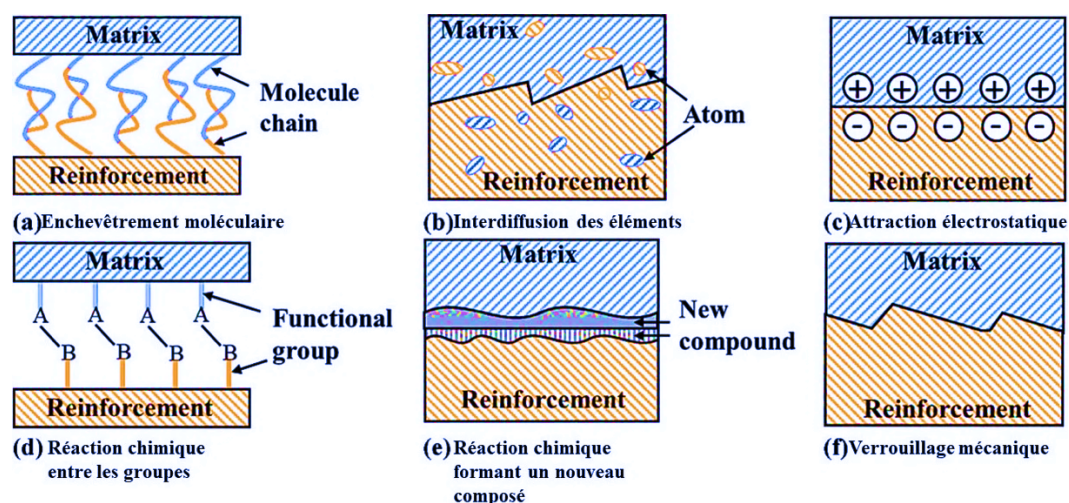


Figure 1.14 Divers mécanismes de liaison interfaciale [91].

Dans les CFN, la faiblesse de l'interface fibre/matrice est particulièrement importante en raison de la nature hydrophobe des matrices polymères et hydrophile des fibres naturelles, ce qui réduit la mouillabilité des fibres par la matrice et rend plus difficile l'imprégnation du renfort. La pièce peut alors présenter une porosité accrue et l'interface fibres/matrice peut s'en trouver affectée [94]. Cette caractéristique a motivé l'orientation de nombreux travaux vers l'amélioration de l'interface fibre/matrice et de l'interaction fibre/fibre afin d'optimiser les propriétés mécaniques des composites à fibres naturelles [87].

En résumé, les fibres de lin offrent un potentiel considérable pour la fabrication de composites renforcés, mais des défis importants doivent être relevés pour optimiser les propriétés mécaniques et la durabilité de ces derniers. C'est dans ce contexte que se situe la problématique de cette thèse qui vise à explorer des solutions innovantes pour améliorer les performances des composites à fibres de lin.

1.6 Problématique

Les recherches menées au département de génie mécanique de l'Université du Québec à Trois-Rivières ont conduit à la conception d'un nouveau type de renfort hybride à base de fibres naturelles de lin [80-82, 84]. Ce renfort combine des fils unidirectionnels (UD) de lin juxtaposés sous forme de couche UD avec des fibres courtes disposées aléatoirement en surface formant une couche de liant mat qui retient entre eux et stabilise les fils UD. Ces renforts hybrides présentent un grand potentiel pour des applications variées, grâce à leur caractère biodégradable et leurs bonnes propriétés mécaniques. Cependant, plusieurs défis subsistent :

- Les propriétés mécaniques des fibres naturelles peuvent varier considérablement en fonction de leur origine, des conditions de croissance et des procédés de traitement. Cette variabilité complique la production de composites de qualité constante.
- L'interaction entre les fibres de lin et la matrice thermodurcissable époxy reste un point faible. Le caractère hydrophile des fibres et la nature hydrophobe de la matrice entraînent un mauvais mouillage et une adhésion limitée, compromettant ainsi le transfert efficace des charges.
- Les fibres de lin sont particulièrement sensibles à l'humidité, ce qui peut réduire les propriétés mécaniques et la durabilité des composites dans des environnements variés.
- Les traitements chimiques et mécaniques utilisés pour améliorer l'adhésion et l'interaction fibre-fibre peuvent parfois être inefficaces ou entraîner des effets indésirables.

Des efforts de recherche importants visent à surmonter ces défis en optimisant les traitements chimiques et mécaniques adaptés aux fibres naturelles et aux matrices polymères. Ces traitements cherchent à améliorer les propriétés mécaniques, la résistance aux conditions environnementales, ainsi que l'adhésion interfaciale [95, 96]. La modification des fibres naturelles se concentre principalement sur la réduction de leur caractère hydrophile pour améliorer leur compatibilité avec les matrices du point de vue de la mouillabilité des fibres [96-98]. Pour améliorer les propriétés mécaniques des composites à fibres naturelles (CFN), le mouillage n'est pas suffisant et il est essentiel d'améliorer à la fois les interactions fibre-fibre et fibre-matrice afin d'améliorer la résistance de l'interface fibre-matrice et du composite. À cet égard, la chimie clic s'impose comme une méthode prometteuse grâce à sa capacité à créer des liaisons covalentes fortes, tout en offrant des réactions hautement sélectives et efficaces. De plus, la combinaison de traitements physiques et chimiques avec l'incorporation de nanoparticules constitue une approche innovante pour améliorer simultanément la résistance mécanique et l'adhésion dans les composites.

1.7 Objectifs de la recherche

Le but principal de cette thèse est de mettre en œuvre une nouvelle méthode de traitement chimique, à savoir la chimie clic, sur les fibres de lin utilisées comme renfort dans les matériaux composites à matrice époxy. Ce projet inclut également la combinaison de traitements chimiques, tels que le traitement alcalin, et de traitements physiques, comme la fibrillation de surface des fibres courtes de lin, en tant que prétraitements pour maximiser les bénéfices de la réaction de chimie clic. Des post-traitements, tels que la compaction des renforts et l'incorporation de nanofibres, sont également envisagés pour améliorer les interactions fibre-fibre et les propriétés mécaniques des composites finaux.

Pour répondre aux objectifs de la thèse, les hypothèses suivantes sont formulées :

- ✓ La chimie clic, associée à des traitements préalables, permettra d'améliorer les propriétés des renforts eux-mêmes, par la création de liens covalents fibre-fibre, et ainsi d'augmenter la résistance à la traction et le module d'élasticité des composites par rapport aux renforts non traités.

- ✓ Les traitements chimiques précurseurs à la chimie clic, incluant le nettoyage alcalin (NaOH), amélioreront l'adhésion fibre-fibre. Le traitement par NaOH, en éliminant les résidus de surface et les cires, exposera les groupements hydroxyles des fibres, favorisant ainsi un degré de substitution plus élevé lors des réactions de chimie clic. Ces mécanismes contribueront également à réduire les défauts interfaciaux, renforçant l'interface fibre-fibre.
- ✓ Les post-traitements, tels que la compaction des renforts et l'ajout de nanocellulose, augmenteront les interactions fibre-fibre (par un nombre de points de contact accru), contribuant ainsi à augmenter le nombre de liens créés, la cohésion des renforts secs et les propriétés finales des composites.

Afin d'atteindre l'objectif principal, il est nécessaire de valider plusieurs objectifs spécifiques :

- ✓ Ajuster les paramètres de la chimie clic sur des fibres de pâte kraft (haut taux de cellulose) pour optimiser les rendements et le degré de substitution.
- ✓ Transposer les meilleures réactions de chimie clic obtenues avec la pâte kraft aux fibres courtes de lin et évaluer leur faisabilité et efficacité.
- ✓ Étudier l'effet de la chimie clic, combinée à des traitements mécaniques, sur la résistance à la traction des renforts mats de lin et des composites lin-époxy.
- ✓ Appliquer la chimie clic aux fibres de lin unidirectionnelles (UD) et confirmer leur fonctionnalisation chimique.
- ✓ Analyser l'effet de la chimie clic sur les propriétés mécaniques des renforts UD-mat et des composites associés.
- ✓ Incorporer de la nanocellulose fonctionnalisée pour la chimie clic dans les renforts et évaluer son impact sur les propriétés mécaniques des composites.

Dans ce contexte, le manuscrit de cette thèse est structuré en sept chapitres. Le présent chapitre (chapitre 1) se voulait une introduction générale aux principes fondamentaux des matériaux composites, en mettant l'accent sur les recherches antérieures concernant les fibres, particulièrement les composites à fibres de lin, et les problèmes liés à l'interface fibre-matrice. Ce chapitre se conclut par une présentation détaillée de la problématique de l'étude et des objectifs de recherche, tant généraux que spécifiques. Le chapitre 2 propose

une revue de la littérature dédiée spécifiquement aux divers traitements chimiques et physiques appliqués aux fibres naturelles, ainsi que la réaction de chimie clic et son application dans le domaine des composites et des nano-composites. Le chapitre 3 décrit en détail les matériaux utilisés et la méthodologie appliquée dans cette thèse. Les chapitres 4 à 6 mettent en lumière les trois articles scientifiques issus de cette recherche, chacun contribuant à la validation d'une partie spécifique du projet. Enfin, le chapitre 7 présente une conclusion générale de la thèse, résumant les principaux résultats et les perspectives de recherche.

Chapitre 2 - Revue de la littérature

Comme évoqué précédemment, les fibres végétales présentent une interface de qualité médiocre avec la matrice des composites, en raison de la nature hydrophile polaire du renfort et hydrophobe apolaire de la matrice. Les composites résultant de cette combinaison affichent des propriétés mécaniques réduites et subissent une dégradation rapide en raison de l'absorption élevée d'humidité par les fibres végétales [92, 95]. Un traitement préalable des fibres s'avère nécessaire. La modification de la surface des fibres offre divers avantages tels que la prévention de l'absorption d'humidité, le nettoyage de la surface des fibres et l'amélioration de la rugosité de surface, favorisant ainsi une meilleure adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice et, par conséquent, une amélioration significative des propriétés du composite.

Diverses études ont été menées pour examiner les différents traitements de surface des fibres de lin et de leurs composites pour en optimiser les performances. Afin d'optimiser cette adhérence, il est courant d'apporter des modifications physiques et chimiques à la surface [87, 92 - 98]. Les traitements de surface se divisent en deux catégories: les traitements physiques et les traitements chimiques [49, 68, 99]. Dans cette section, nous nous concentrerons sur les traitements des composites à fibres naturelles, ainsi que sur d'autres traitements appliqués à diverses fibres naturelles et synthétiques, en mettant l'accent sur les traitements des fibres de lin, qui sont au cœur de notre projet de recherche.

2.1 Traitements physiques des fibres lignocellulosiques

Les traitements physiques permettent de modifier la surface des fibres tout en améliorant l'adhésion fibre-matrice et fibre-fibre par accrochage mécanique. Malgré leur importance, leur utilisation demeure restreinte en raison de la rareté des équipements de traitement de surface [100]. Cette section expose les traitements physiques les plus fréquemment employés pour les fibres naturelles et leurs effets bénéfiques sur les composites. Le Tableau 2.1 présente les principaux traitements physiques de surface et leurs effets sur les fibres. Dans ce qui suit, nous allons passer en revue les principes de fonctionnement et l'effet de chacun des traitements sur les propriétés des fibres [100].

Tableau 2.1 Effets des traitements physiques sur les fibres naturelles.

Traitements physiques	Effet du traitement
Traitement au plasma	Améliore la rugosité de la surface des fibres végétales, ce qui entraîne une meilleure interface avec les matrices grâce à un verrouillage mécanique.
Traitement par irradiation ultraviolette sous vide	Améliore les propriétés de surface telles que l'adhésion, la mouillabilité, les propriétés tribologiques, la biocompatibilité et réduit l'encrassement.
Traitement corona	Modifie la surface des fibres en augmentant leur acidité ou leur basicité selon les conditions appliquées.
Traitement par rayons γ	Augmente la résistance des fibres naturelles en raison de la réticulation entre les molécules de cellulose voisines.
Traitement par fibrillation de surface	Augmente la surface spécifique des fibres et améliore leur adhésion.
Compaction	Renforce les interactions fibre-fibre par densification mécanique.

Lors du traitement au plasma, le couplage de l'énergie électromagnétique dans un volume de gaz de traitement crée un milieu plasmatique à température ambiante, permettant la fonctionnalisation des fibres sans altérer leurs propriétés globales. Les espèces réactives générées par le plasma facilitent divers processus de surface, tels que l'activation, le greffage, la volatilisation, la dissociation des contaminants et la déposition de revêtements, sans affecter les propriétés globales des fibres [68, 101]. La Figure 2.1 présente le dispositif employé pour le traitement par plasma sous pression d'air [102]. Ce schéma illustre les composants essentiels du système, tels que le générateur de courant alternatif fonctionnant à une fréquence de 3,5 kHz, les valves de régulation du flux de gaz, ainsi que le dispositif de transport du substrat. Les gaz précurseurs sont acheminés à travers des régulateurs de débit, ce qui permet un contrôle précis du traitement de la surface des fibres. Le traitement au plasma est une méthode essentielle pour les fibres de lin, plus économique et respectueuse de l'environnement que les méthodes traditionnelles, en réduisant les oxydants polluants [49]. Cependant, les effets du traitement peuvent diminuer avec le temps, et il nécessite un équipement spécialisé ainsi qu'une expertise pour être optimisé. Le

traitement peut aussi ne pas être efficace pour les géométries complexes et peut endommager les matériaux sensibles s'il n'est pas bien contrôlé [102-104].

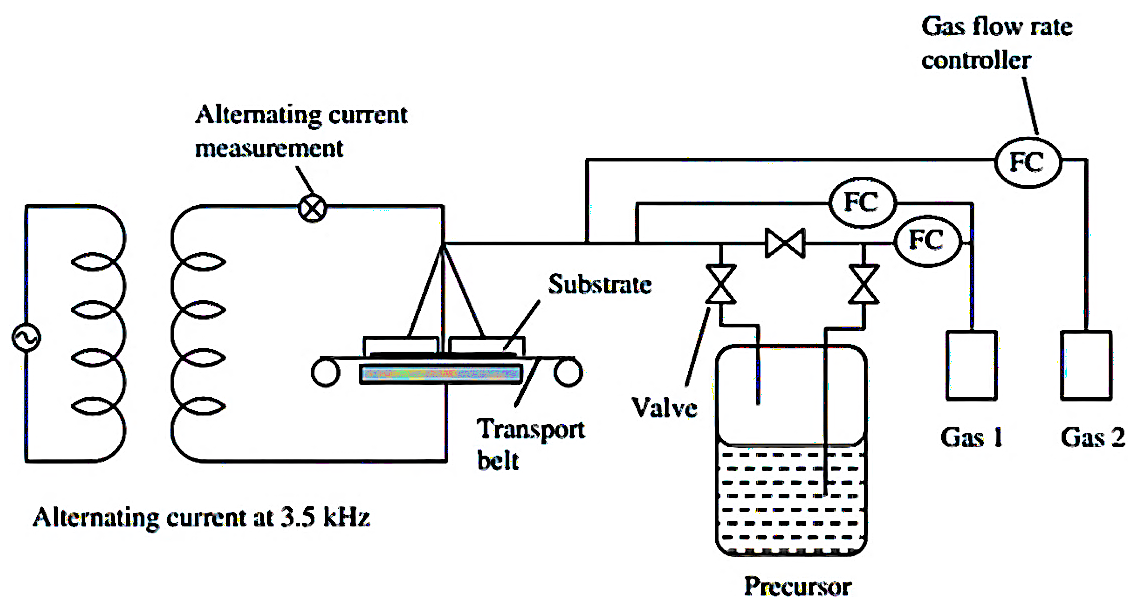


Figure 2.1 Représentation schématique du traitement au plasma sous pression d'air [102].

Bozaci et al. [103] ont soumis les fibres de lin à des systèmes de plasma d'argon et d'air à pression atmosphérique, avec des puissances de plasma variables, soit 100, 200 ou 300 W, et ont rapporté leurs effets sur les propriétés de surface et mécaniques des fibres. Les résultats ont clairement démontré une augmentation de la rugosité de surface, conformément aux études de microscopie électronique à balayage. Les analyses FTIR et XPS ont indiqué des modifications de la nature des groupes fonctionnels de surface et de la composition chimique. Une nette augmentation du rapport oxygène/carbone (O/C) a été observée pour les fibres modifiées par le plasma d'air. Tous ces changements ont conduit à une meilleure intégration des fibres de lin dans les matrices polymères, avec une amélioration de 40% de la résistance au cisaillement de l'interface fibre-matrice pour le HDPE et de 47% pour le polyester [103].

L'irradiation ultraviolette sous vide (IUV) est une technique relativement nouvelle. Ce traitement modifie les propriétés chimiques et physiques de la surface des fibres naturelles, augmentant leur réactivité chimique, leur mouillabilité et leur adhésion avec les

matrices polymères. Le traitement VUV favorise la création de groupes fonctionnels réactifs (comme les groupes hydroxyles ou carbonyles) en dégradant partiellement la lignine et les hémicelluloses présentes en surface, tout en réduisant les contaminants organiques [100, 105, 106]. Kato et al. ont montré que le traitement VUV entraîne une oxydation efficace de la surface des fibres, augmentant leur polarité et favorisant une meilleure adhésion aux matrices polymères. Les résultats obtenus ont révélé une amélioration notable de la résistance mécanique et de la stabilité thermique des composites, ainsi qu'une réduction significative de la porosité des structures composites. [107].

La décharge corona crée un plasma froid en ionisant l'air entre une électrode à haute tension et le substrat. Une représentation schématisée d'un système de décharge de l'activateur corona est présentée dans la Figure 2.2. Ce système comprend un générateur haute tension, un transformateur, et des électrodes (une électrode à haute tension et une électrode mise à la terre), qui génèrent la décharge corona responsable des modifications de surface [108].

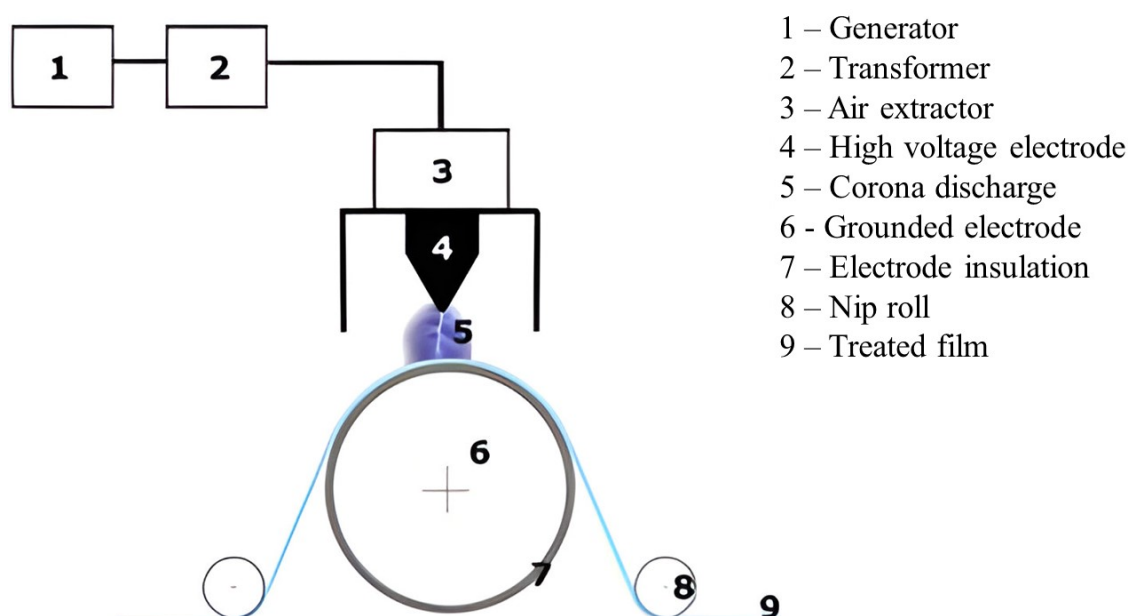


Figure 2.2 **Système de décharge de l'activateur corona.**

Ce traitement, le plus ancien et le plus utilisé, fonctionne à pression atmosphérique avec l'air ambiant comme gaz réactif. Il modifie l'énergie de surface des fibres de cellulose et

augmente la quantité de groupes aldéhydes lors de l'activation de la surface du bois. En fonction des gaz utilisés, diverses modifications de surface peuvent être obtenues avec un traitement au plasma froid, introduisant une réticulation et modifiant l'énergie de surface, tout en produisant des radicaux libres et des groupes réactifs [104]. Cependant, le plasma généré ne permet pas d'atteindre le spectre complet de fonctionnalisation de surface souhaité pour les textiles et les non-tissés. Les systèmes de traitement corona conviennent aux besoins de l'industrie textile en termes de largeur et de vitesse, mais ils ont des limitations. En effet, ils agissent principalement en surface et ne peuvent pas traiter en profondeur les fils, ce qui limite leur efficacité et leur durabilité sur les textiles. De plus, les systèmes corona nécessitent un espacement très faible entre les électrodes (1 mm) et un positionnement précis, ce qui n'est pas adapté aux matériaux épais ni à un traitement rapide et uniforme [101].

Dans une étude de Gassan et Gutowski [109], les fibres de jute ont été traitées par décharge corona et par traitement ultraviolet (UV) pour améliorer les propriétés mécaniques des composites époxy à fibres de jute. Il a été constaté que les fibres traitées présentaient une augmentation nette des composants polaires de l'énergie de surface libre en fonction de l'énergie de traitement. Cependant, en raison de la faible efficacité du processus de décharge corona pour les objets tridimensionnels, l'amélioration de la polarité des fils traités est bien inférieure à ce qui a pu être obtenu avec des fibres individuelles [109]. En outre, des preuves d'une ténacité réduite des fils avec une énergie corona accrue ont été rapportées. Pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques des composites jute/époxy, il faut trouver un compromis entre l'amélioration de la polarité de surface des fibres et la diminution de la résistance des fibres résultant de l'oxydation excessive de la surface par un débit corona ou ultraviolet. Après avoir sélectionné les meilleures conditions de traitement, un gain de résistance à la flexion d'environ 30% a été noté [109].

Le traitement par rayons gamma est une technique de modification utilise une radiation ionisante puissante pour réarranger la structure interne des matériaux [110]. Les rayons gamma agissent en réduisant la nature hydrophile des fibres et en favorisant la réticulation chimique, ce qui renforce les interactions fibre-matrice et améliore les propriétés mécaniques globales des composites [111]. Le mécanisme d'action des rayons gamma repose

sur leur capacité à générer des radicaux libres dans les polymères, ce qui permet des réactions de réticulation ou de greffage chimique. Ces modifications augmentent la résistance des fibres naturelles et réduisent leur sensibilité à l'humidité. Toutefois, des doses excessives peuvent entraîner une dégradation de la structure des polymères, diminuant ainsi les performances mécaniques du composite final [112].

Une étude réalisée par Khan et al. a examiné l'impact du traitement aux rayons gamma sur des composites à matrice polypropylène renforcée par des fils de jute [113]. Les fibres de jute ont été initialement traitées avec une solution d'amidon à 3% pendant trois minutes, améliorant ainsi les propriétés mécaniques. Notamment, la résistance à la traction est passée de 36 MPa à 52 MPa (+44%), tandis que le module de traction a augmenté de 542 MPa à 700 MPa (+29%). Lorsqu'elles ont été exposées à une dose de 500 krad de rayons gamma, les propriétés mécaniques des composites ont encore été améliorées. La résistance à la traction est passée de 52 MPa à 76 MPa (+46%) et le module de traction de 700 MPa à 845 MPa (+21%), soit respectivement une amélioration totale de 111% et 56% par rapport aux fibres non traitées. De plus, même après 500 h de tests de vieillissement simulé, les composites traités aux rayons gamma ont conservé 75% de leur résistance à la traction et 93% de leur module de traction, démontrant ainsi la durabilité et l'efficacité du traitement pour améliorer la performance des fibres naturelles dans les composites [113].

Le processus de fibrillation implique le détachement partiel des microfibrilles à la surface des fibres afin de créer des fibres naturelles présentant une texture "poilue", ce qui les rend plus rugueuses et favorise une meilleure adhésion fibres-matrice. Cela permet également d'augmenter le nombre de sites réactionnels pour les traitements chimiques des fibres. La fibrillation peut être effectuée à l'aide d'un raffineur de pâte à papier, et l'espace entre le rotor et les disques statoriques du raffineur peut être ajusté pour obtenir divers degrés de fibrillation en surface [114 - 116]. La Figure 2.3 illustre un système de fibrillation permettant de modifier la surface des fibres naturelles par cisaillement et compression. Le "bar roll" agit sur les fibres, tandis que la vis micrométrique ajuste l'intensité du traitement. Un compteur de révolutions suit le nombre de cycles, et les poids contrôlent la pression appliquée. Un drain permet d'évacuer les résidus générés [117].

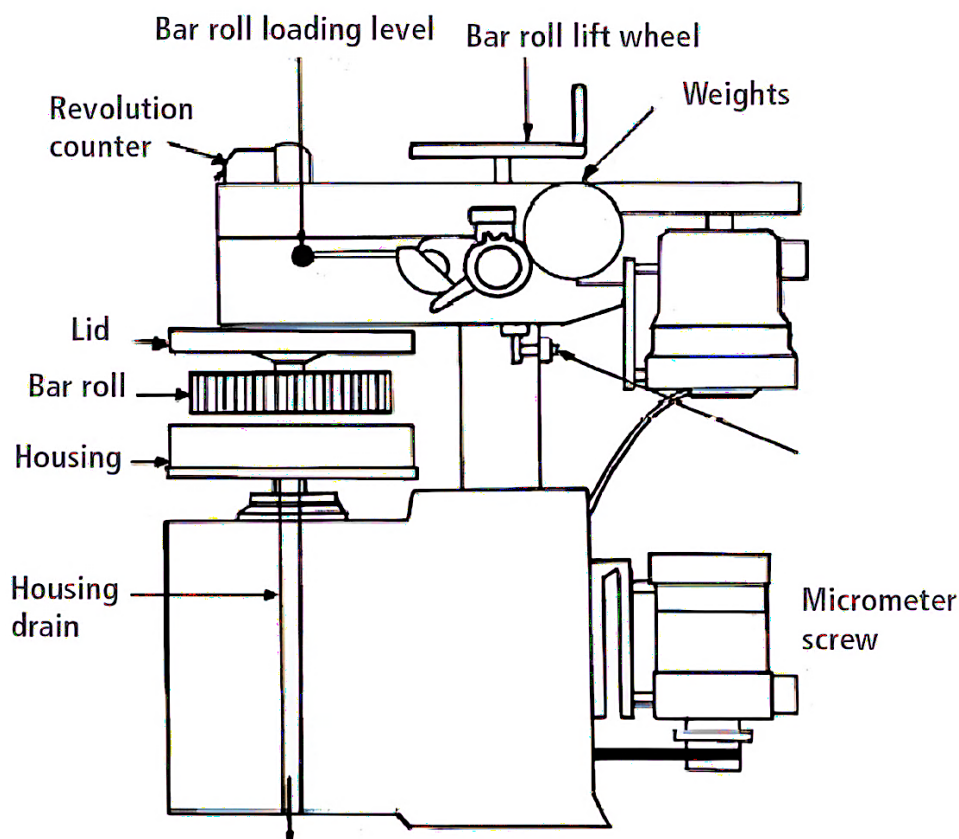


Figure 2.3 Schéma de la section transversale de l'usine PFI [117].

Dans l'étude de Bernaoui et al. la fibrillation mécanique des fibres courtes de lin a été explorée pour améliorer le transfert des charges à l'interface fibre-matrice dans les CFN [114]. Les fibres, coupées en longueurs de 5 à 7 mm ou de 10 à 12 mm, ont été mélangées avec de l'eau pour former un tapis homogène, puis raffinées dans un moulin de laboratoire (PFI mill) avec un nombre variable de révolutions. Les résultats ont montré que la fibrillation augmente la surface spécifique des fibres, améliorant leur interaction avec la matrice polymère. Les micrographies MEB ont révélé des fibrilles fines à la surface, augmentant la mouillabilité et l'adhésion avec la matrice. Les composites faits de fibres fibrillées à 500 révolutions ont montré une augmentation de 12,68% de la résistance à la traction. Cependant, au-delà de 500 révolutions, la dégradation excessive des fibres a conduit à une diminution des propriétés mécaniques. En conclusion, la fibrillation mécanique des fibres de lin améliore les propriétés mécaniques des composites, à condition de contrôler le degré de fibrillation pour éviter la dégradation excessive [114, 118].

Le compactage est un traitement physique qui consiste à comprimer les fibres de lin. Ce processus vise à réduire les vides entre les fibres, à améliorer l'interaction fibre-fibre et à assurer une répartition plus uniforme des charges mécaniques dans les composites, ce qui conduit à une amélioration des propriétés mécaniques globales [119, 120]. Dans l'étude de Mbakop et al. les effets des paramètres de compactage sur la perméabilité à la résine et les performances en traction et en flexion des composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin (UD) ont été explorés [119]. Les renforts ont été compactés dans des conditions sèches ou humides, à température ambiante ou à 100°C, avant de réaliser les tests de perméabilité et le moulage des composites par RTM. Les résultats ont montré que le compactage à 100°C et en milieu humide n'altère pas la perméabilité. Après le moulage avec des renforts compactés, la résistance à la traction a augmenté de 23%, tandis que le module de traction est resté inchangé. Les propriétés en flexion (résistance et module) ont également augmenté. Les micrographies ont révélé une meilleure imprégnation et répartition des fibres dans les composites compactés, améliorant ainsi le transfert de charge et les performances mécaniques globales. En conclusion, le compactage est une méthode efficace pour améliorer les propriétés des composites lin-époxy, à condition de contrôler les paramètres pour éviter la déformation excessive des fibres [119].

2.2 Traitements chimiques appliqués aux fibres naturelles

Généralement, grâce aux traitements chimiques réalisés sur les fibres naturelles, les groupes hydroxyles sont sujets à des réactions ou interactions avec l'agent de traitement, entraînant ainsi une diminution des groupes hydroxyles libres. Celle-ci conduit à une diminution de la nature hydrophile de la fibre, favorisant ainsi son adéquation avec une matrice polymère hydrophobe. Dans certains cas, les traitements de surface sont également utiles pour abaisser la tension superficielle de la fibre, améliorant ainsi sa compatibilité avec la matrice [68, 100, 121].

L'utilisation d'une solution alcaline pour traiter les fibres, est l'un des traitements chimiques les plus courants et les plus populaires pour les fibres naturelles [122 - 124]. Le traitement implique l'élimination de certaines impuretés présentes à la surface des fibres, telles que les cires, les lignines et les hémicelluloses, tout en créant une surface plus

rugueuse en réduisant le diamètre des fibres. Cela se traduit par une amélioration des facteurs de forme et une meilleure adhérence entre la fibre et la matrice polymère, contribuant ainsi à une augmentation des propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction et le module d'Young [121, 125, 126]. De plus, le traitement alcalin diminue l'absorption d'humidité des fibres et améliore la liaison interfaciale fibre-matrice, augmentant la performance globale des composites [126]. Il permet également d'éliminer partiellement l'hémicellulose et la lignine, ce qui a pour effet d'améliorer la stabilité thermique de la fibre et de réduire son taux d'absorption d'humidité [121, 125, 126]. Les alcalis tels que le NaOH et le KOH peuvent aussi faciliter la conversion de la structure cristalline de la cellulose de la forme cellulose-I à la forme cellulose-II, qui est plus stable et plus perméable aux ions [121, 125, 126]. Toutefois, il est crucial de maintenir une concentration d'alcali optimale, généralement comprise entre 5 et 8%, ainsi qu'une durée de trempage adéquate, afin de prévenir les effets indésirables. Un excès de traitement alcalin ou une concentration d'alcali trop élevée peuvent causer des dommages à la structure des fibres, entraîner une diminution des propriétés mécaniques, augmenter la porosité et ainsi altérer la capacité de charge des matériaux composites [49, 68, 121, 125, 126].

L'étude menée par Aydın et al. a examiné les effets du traitement au NaOH sur les fibres courtes de lin et leurs composites à matrice poly (acide lactique) (PLA), en utilisant des concentrations de 10%, 20%, et 30% de NaOH [127]. Les chercheurs ont observé que le traitement altère la structure compacte des fibrilles en éliminant les composants non cellulosiques, augmentant ainsi la rugosité de la surface des fibres et favorisant une meilleure adhésion avec la matrice PLA. Les fibres traitées avec 30% de NaOH ont montré une réduction significative de leur diamètre, de 40 μm à une plage de 10-15 μm . De plus, le module d'élasticité des composites diminue avec l'augmentation de la concentration de NaOH. À 10% de NaOH, le module est inférieur à celui du PLA pur, et cette diminution est encore plus prononcée à 30%. Les défauts induits par les résidus de NaOH, agissant comme plastifiants, peuvent expliquer ces observations. Les analyses thermiques ont révélé une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) des composites traités, suggérant un effet plastifiant, avec une baisse d'environ 10 °C à 10% de NaOH et de 15 °C à 30% de NaOH. L'analyse par diffraction des rayons X a montré une modification de

la structure cristalline de la cellulose, passant de la cellulose-I à la cellulose-II, ce qui pourrait aussi expliquer la réduction du module d'élasticité.

La modification des fibres naturelles par les silanes est l'une des techniques les plus étudiées dans la littérature [128, 129]. En raison de leur réactivité, les silanes peuvent être couplés chimiquement aux groupes de la matrice polymère. Avec le traitement au silane, la nature de la fibre peut être modifiée d'hydrophile à hydrophobe. Les silanes contiennent généralement deux groupes fonctionnels principaux: un groupe organofonctionnel et un groupe silanol. Le groupe organofonctionnel peut réagir avec la matrice polymère, tandis que le groupe silanol peut réagir avec les groupes hydroxyles des fibres de lin [49, 68, 99-101]. Le mécanisme de réaction implique généralement une hydrolyse du silane pour former des silanols, suivie d'une condensation avec les groupes hydroxyles des fibres, comme illustré dans la Figure 2.4 [130].

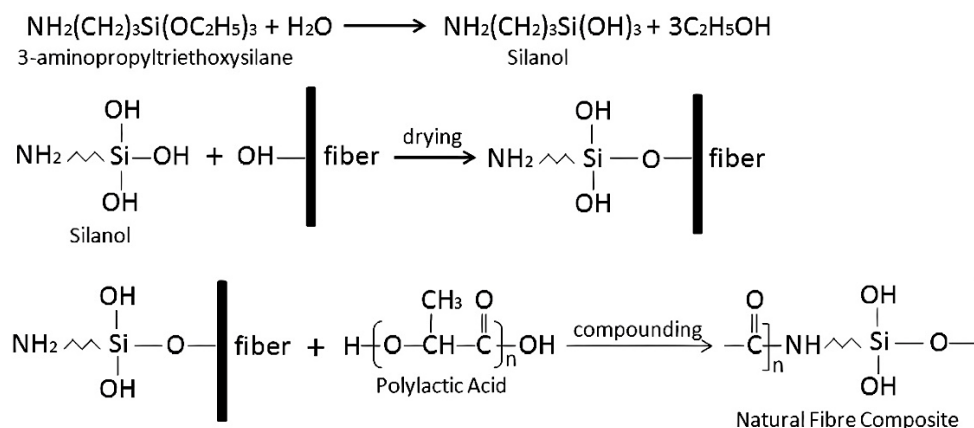


Figure 2.4 Représentation schématique du processus de silanisation des fibres naturelles [130].

Le procédé de modification des fibres de lin à l'aide d'agents de couplage silane, tel que le (3-aminopropyl) triéthoxysilane (APS), s'avère être une approche efficace pour renforcer l'interaction interfaciale entre les fibres naturelles et la matrice polymère PLA. Dans l'étude menée par Georgiopoulos et al., l'impact de la quantité de silane sur les caractéristiques en flexion des composites unidirectionnels PLA/lin a été examiné [130]. Les fibres de lin ont été traitées avec des solutions de silane à différentes concentrations (1%, 2%, 3,5% et 5% en poids). Les résultats des tests mécaniques présentés à la Figure 2.5 ont

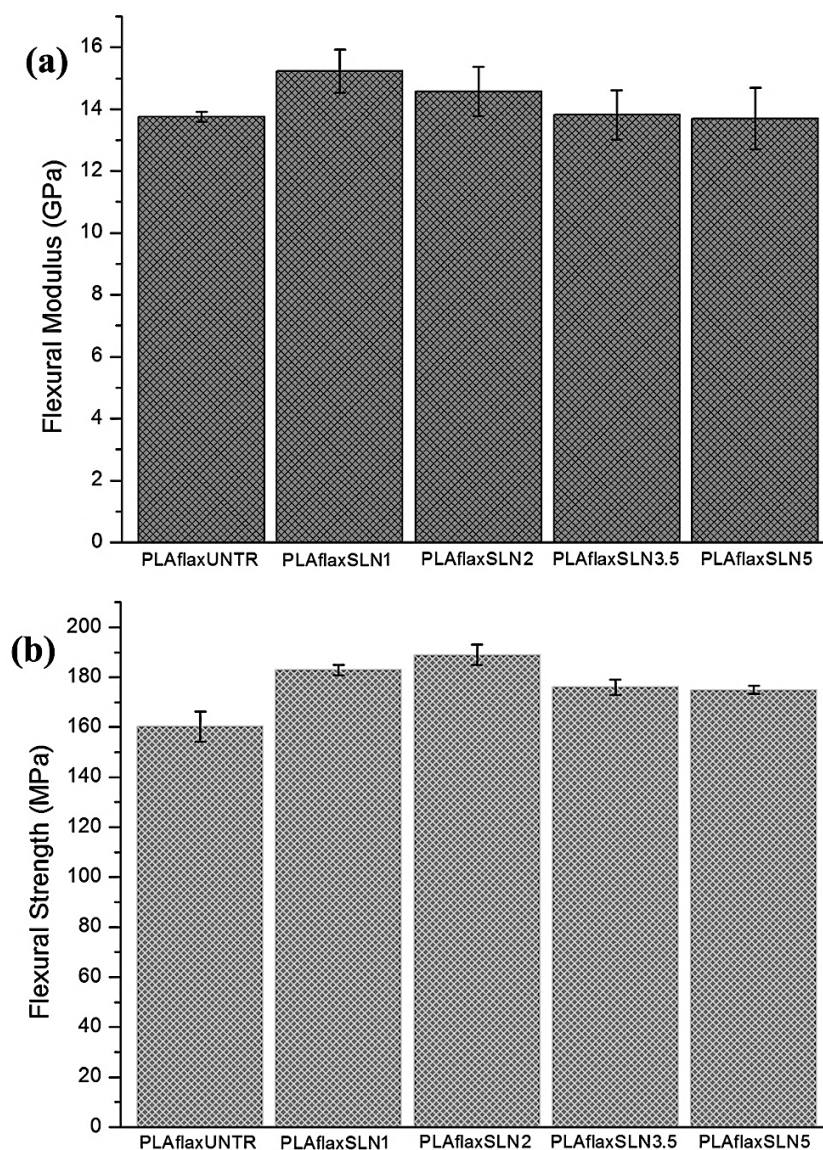


Figure 2.5 (a) Module de flexion des composites PLA/lin. (b) Résistance à la flexion des composites PLA/lin [130].

démontré une amélioration de la résistance à la flexion des composites avec une augmentation maximale de 18% observée pour une concentration de silane de 2% en poids par rapport aux fibres [130].

Toutefois, des concentrations plus élevées de silane ont entraîné une augmentation moins significative de la résistance, probablement en raison d'une adsorption inefficace du silane. De plus, les tests de fluage ont montré une résistance accrue des composites traités avec

2% de silane. L'analyse en microscopie électronique à balayage (MEB) a confirmé une meilleure adhésion interfaciale caractérisée par des surfaces de rupture plus nettes et moins de fibres arrachées [130]. Le procédé comporte également des limitations. Il peut notamment être coûteux et exiger des conditions de réaction particulières, ce qui entraîne une augmentation des coûts de fabrication. Par ailleurs, les silanes peuvent aussi manifester une réactivité limitée envers certaines matrices polymères, ce qui demande des formulations ou des conditions de traitement adaptées pour atteindre des performances optimales. Finalement, l'emploi de silanes peut occasionner la génération de produits secondaires non souhaités lors de la réaction, ce qui peut rendre plus complexe la supervision de la qualité et l'uniformité des composites obtenus [131, 132].

L'utilisation du permanganate de potassium (KMnO_4) et de l'acide stéarique ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) représente deux méthodes efficaces pour modifier la structure de surface des fibres lignocellulosiques. Nayak et al. ont examiné leurs effets sur les fibres de lin [133]. Les fibres soumises à une solution de 0,2% de KMnO_4 pendant des durées de 10, 20 et 30 min ont présenté une diminution significative de leur diamètre ainsi qu'une augmentation de leur densité et de leur résistance à la traction. Celle-ci a enregistré des augmentations de 65%, 43% et 106% respectivement, avec une amélioration maximale de 532% de la force d'adhésion interfaciale après un traitement de 30 min. Le traitement à l'acide stéarique, impliquant l'utilisation d'un acide gras saturé pour réagir avec les groupes hydroxyles présents sur les fibres, réduit leur caractère hydrophile et favorise leur compatibilité avec les polymères hydrophobes. Les fibres traitées avec de l'acide stéarique (à 3% dans de l'éthanol) pendant 24 et 36 h ont montré une augmentation de la densité et de la résistance à la traction de 70% et 254% respectivement. La force d'adhésion interfaciale a été multipliée par 6 après 36 h de traitement. Bien que les deux traitements aient amélioré les propriétés des fibres de lin, le traitement à l'acide stéarique s'est avéré plus efficace en termes d'amélioration de la résistance mécanique et de l'adhésion interfaciale.

L'utilisation de nanomatériaux pour modifier la surface des fibres offre des avantages uniques par rapport aux traitements chimiques conventionnels. Par exemple, l'oxyde de graphène (GO) possède des groupes fonctionnels riches en oxygène, tels que les carboxyles, époxydes et hydroxyles, qui peuvent interagir fortement avec les polymères,

améliorant ainsi l'adhésion interfaciale polymère/GO [49, 68, 99-101]. Dans l'étude menée par Javanshour et al., des fibres unidirectionnelles de lin ont été soumises à un traitement à base d'une dispersion aqueuse de GO à différentes concentrations (0,65%, 1,2% et 2% en poids) [134]. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a révélé la présence de groupes fonctionnels supplémentaires sur les fibres traitées au GO, suggérant ainsi une interaction chimique entre le GO et les fibres de lin. La Figure 2.6 montre le résultat des analyses où on observe que les fibres de lin traitées avec l'oxyde de graphène (GO) présentent de nouveaux groupes fonctionnels par rapport aux fibres non traitées. L'apparition d'une nouvelle bande autour de 1737 cm^{-1} indique la présence de groupes carboxyles du GO, suggérant une interaction chimique entre le GO et les fibres. Ces modifications confirment l'adsorption réussie du GO sur les fibres de lin, ce qui pourrait améliorer leur compatibilité avec la matrice polymère.

La résistance au cisaillement interfacial des composites époxy-lin traités au GO à 1,2% a été accrue de 43% par rapport aux composites non traités, tandis que la résistance à la flexion transversale a augmenté de 40%. Pour les essais de traction, un module d'élasticité

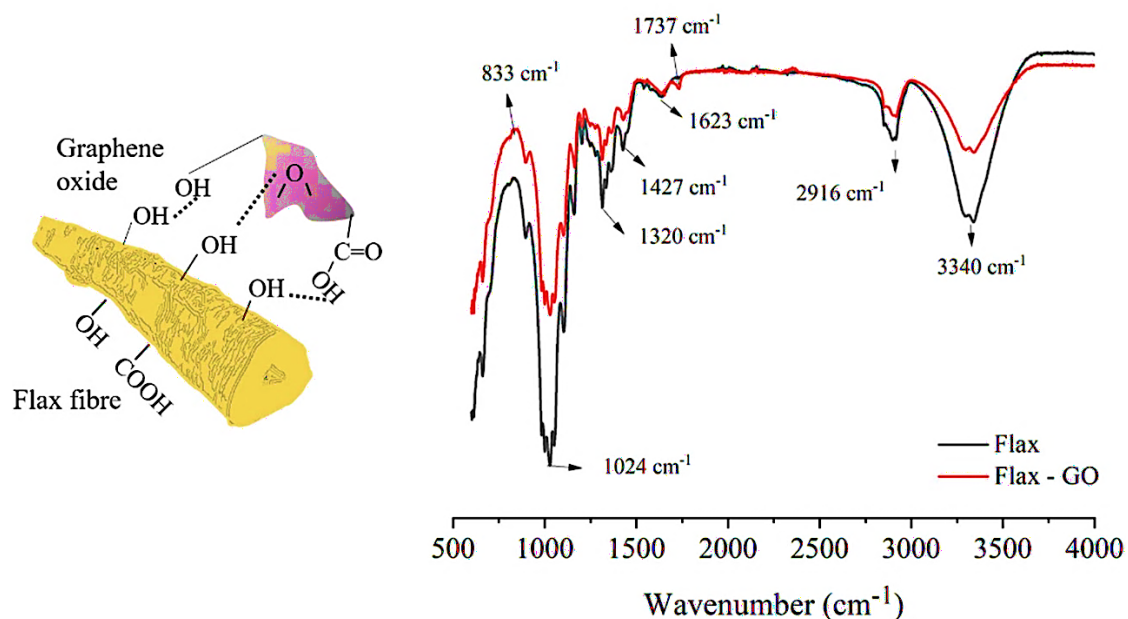


Figure 2.6 Analyse FTIR des fibres de lin non traitées (noir) et traitées au GO (rouge), montrant les groupes fonctionnels introduits par le traitement au GO [134].

supérieur de 2 GPa a été obtenu par rapport aux composites non traités, bien que la résistance en traction longitudinale et la déformation à la rupture soient demeurés similaires. Ces résultats montrent le potentiel des nano-traitements pour les CFN à haute performance [134].

Les traitements chimiques et physiques que nous avons examinés jusqu'à présent visent principalement à modifier la surface des fibres lignocellulosiques pour améliorer leur compatibilité avec la matrice polymère. Bien que ces méthodes soient efficaces pour améliorer certaines propriétés des composites, elles présentent des limitations importantes, notamment l'absence de formation de liaisons covalentes fortes entre les fibres et la matrice, ainsi qu'entre les fibres elles-mêmes. Face à ces limitations, il est nécessaire d'explorer des approches plus avancées qui permettraient non seulement d'améliorer l'interface fibres-matrice, mais aussi de créer des liaisons covalentes fortes au sein du renfort et du composite. C'est dans ce contexte que la chimie clic émerge comme une solution prometteuse. Finalement, il est bon d'ajouter que face aux différents traitements, un paramètre crucial souvent négligé des modifications, est l'impact sur la densité des fibres. Cette variation de densité peut avoir des conséquences directes sur les propriétés des composites. Une diminution excessive de la densité peut entraîner une perte de rigidité et une diminution des performances mécaniques globales, tandis qu'une densité optimisée peut améliorer l'efficacité du transfert de charge dans les matériaux composites [135]. Afin d'assurer un contrôle précis de ce paramètre, plusieurs méthodes normalisées sont utilisées pour la détermination de la densité des fibres, notamment la méthode d'Archimède (ASTM D297), la pycnométrie à l'hélium, la densitométrie liquide, et la mesure par colonne de gradient [136].

À la section suivante, nous nous concentrerons sur la chimie clic en examinant ses principes fondamentaux, ses avantages distinctifs, et ses applications potentielles dans le domaine des composites en général.

2.3 Chimie Clic : La réaction CuAAC comme type de chimie clic

La chimie clic, concept introduit par Sharpless et al., désigne un ensemble de réactions chimiques ayant pour objectif de développer une large gamme de blocs sélectifs,

modulables, produisant des rendements élevés sans sous-produits nocifs et facilement assemblables pour un vaste champ d'applications [137, 138]. Bien qu'elle ait été proposée il y a seulement 25 ans, la chimie clic est déjà devenue un outil puissant dans de nombreux schémas synthétiques en science des polymères [139]. La simplicité et la robustesse de la chimie clic en font un choix idéal pour développer des matériaux composites et nanocomposites aux propriétés physico-chimiques bien définies et adaptées à une vaste gamme d'applications [140].

2.3.1 Mécanisme

Depuis son introduction en 2001, la cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (CuAAC) a révolutionné le domaine de la chimie des matériaux. Cette réaction est une cycloaddition [3+2] entre un azoture et un alcyne pour former un 1,2,3-triazole (Figure 2.7, option 1). Bien que la réaction puisse produire à la fois les isomères 1,4-régioisomères, elle est généralement catalysée par le cuivre(I) pour favoriser spécifiquement la formation du 1,4-régioisomère. Cette spécificité est obtenue grâce à l'utilisation de sels de cuivre(I) ou par la génération in situ de Cu(I) via la réduction de Cu(II) en présence d'un agent réducteur comme l'ascorbate [141].

Les avantages du CuAAC incluent une grande spécificité, à savoir l'absence de produits secondaires indésirables et la capacité à fonctionner dans des conditions douces, c'est-à-dire à température ambiante, en milieu aqueux ou avec des solvants peu toxiques, et en présence de groupes fonctionnels variés [139 - 143].

En raison de la toxicité du Cu(I), des alternatives catalytiques comme le ruthénium(II) ont été explorées. La Figure 2.7 illustre différents types de réactions azide-alcyne, notamment la cycloaddition catalysée par le cuivre (CuAAC) menant à la formation sélective du 1,4-triazole (option 1), la cycloaddition catalysée par le ruthénium (RuAAC) permettant d'obtenir exclusivement le 1,5-triazole avec des alcynes internes (option 2), ainsi que des alternatives sans catalyseur utilisant des substrats activés, tels que des cyclo-octanes substitués, pour réaliser la cycloaddition sans cuivre (option 3). La catalyse par Ru(II) permet la formation exclusive du 1,5-régioisomère et peut engager des alcynes internes, offrant une route vers la synthèse de triazoles entièrement substitués (Figure 2.7, option 2). De

plus, des méthodes sans catalyseur, utilisant des cyclo-octanes substitués par des groupes fluorés ou arylés, ont été développées pour effectuer des cycloadditions rapides sans cuivre (Figure 2.7, option 3). Cependant, la manipulation des azotures présente également des défis, notamment leur tendance à se décomposer de manière explosive sous certaines conditions [141].

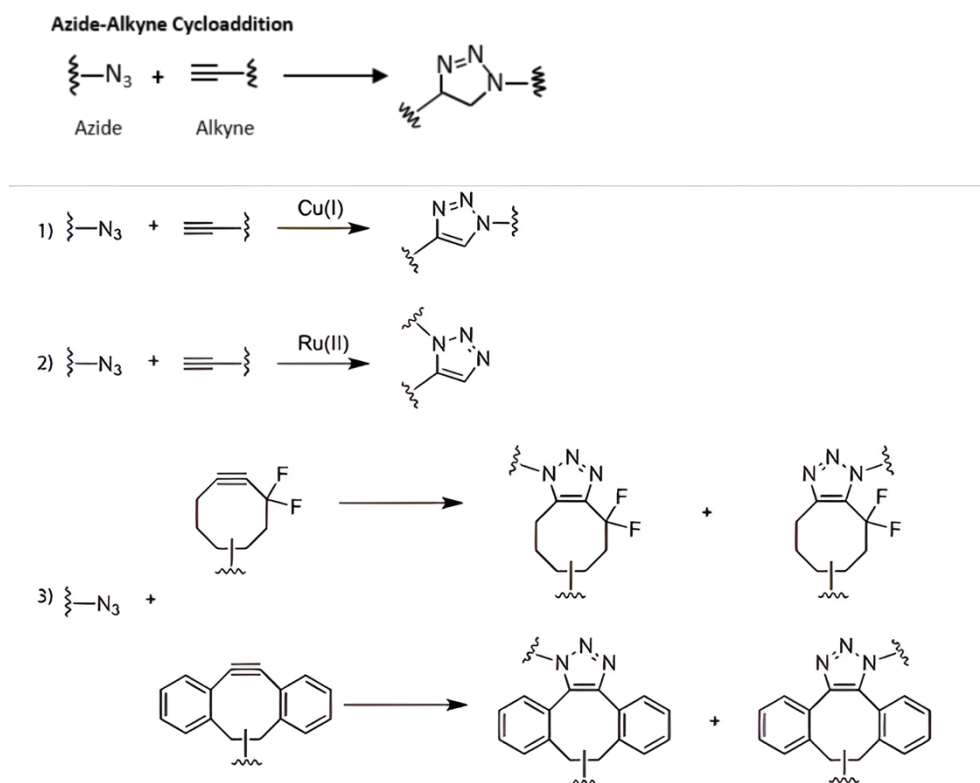


Figure 2.7 Différents types de réaction azide-alcyne [141].

La chimie clic, et en particulier la cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (CuAAC), est largement utilisée dans la science des matériaux en raison de sa spécificité, de sa robustesse et de son efficacité. La CuAAC, grâce à sa capacité à produire des liaisons covalentes robustes sans générer de sous-produits nocifs, a trouvé de nombreuses applications dans la fonctionnalisation des polymères, la modification de surfaces, et la synthèse de matériaux photophysiques. D'autres types de réactions de chimie clic, telles que les réactions thiol-X, la réaction de Diels-Alder, et les cycloadditions de tétrazole et d'oxyde de nitrile, sont également connues pour leur cinétique rapide et leur utilité dans

divers contextes [141]. Bien que ces autres réactions ne soient pas utilisées dans le cadre de cette thèse, elles peuvent offrir des alternatives intéressantes pour la fonctionnalisation et la synthèse de nouveaux matériaux composites. Dans ce qui suit, nous passons en revue les plus couramment utilisées comme réactions clic dans la science des matériaux, en abordant brièvement leur mécanisme, ainsi que leurs avantages et inconvénients respectifs.

2.3.2 Autres types de chimie clic

Réactions Thiol-X

Les réactions Thiol-X, incluant les réactions thiol-ène et thiol-yne, impliquent l'addition d'un thiol à un groupement vinyle ou à un alcyne. Ces réactions se déroulent sous l'influence de la lumière ou de la chaleur, et sont particulièrement utiles pour la polymérisation en masse et la modification des polymères. Leur tolérance à l'eau et à l'oxygène en fait des outils précieux en chimie des polymères [141, 143]. La réaction thiol-yne est utilisée depuis longtemps en chimie des polymères et est appréciée pour ses rendements élevés ainsi que ses conditions réactionnelles modérées [139-141].

Réaction de Cycloaddition de Diels-Alder

La cycloaddition de Diels-Alder est une réaction [4+2] entre un diène et un diénophile, qui produit un adduit cyclohexène. Cette réaction est réversible thermiquement, ce qui la rend adaptée à la création de réseaux polymères réversibles et de matériaux auto-réparants. Elle est appréciée pour sa rapidité et son efficacité dans des conditions douces [141].

Cycloaddition du Tétrazole et Cycloaddition de l'Oxyde de Nitrile

Ces cycloadditions 1,3-dipolaires, en particulier celles photo-induites entre les tétrazoles et les alcènes, sont couramment utilisées pour le marquage des protéines et la modification de l'ADN. Elles sont rapides, efficaces et exploitent la libération de N₂ pour générer des intermédiaires réactifs qui se lient aux alcènes [139 - 141].

Formation d'Oxime/Hydrazone

La formation d'oximes ou d'hydrazones à partir de la condensation d'aldéhydes ou de cétones avec des amines nucléophiles est une réaction de base en chimie des carbonyles. Elle est rapide, sélective et compatible avec une variété de groupes fonctionnels, ce qui en fait un choix fréquent pour la synthèse de bioconjugués, c'est-à-dire des molécules résultant de l'association covalente entre une biomolécule et un autre composé chimique, souvent utilisées en médecine, en biologie et en ingénierie des matériaux pour améliorer la biodétection et le ciblage thérapeutique [139 - 141].

Malgré les nombreux avantages en termes de rendement et de sélectivité, les quatre réactions ci-dessus présentent également certaines limitations. Certaines nécessitent des conditions spécifiques, telles que l'irradiation UV ou la chaleur contrôlée, ce qui peut limiter leur utilisation dans des applications sensibles à la lumière ou à la chaleur. D'autres, telles que celles impliquant des réactifs thiol ou tétrazole, peuvent présenter des inconvénients tels que des odeurs désagréables ou des coûts élevés en réactifs. De plus, la réversibilité thermique de certaines réactions, telles que la cycloaddition de Diels-Alder, peut entraîner une instabilité des matériaux dans certaines conditions. En résumé, bien que ces réactions soient des outils puissants en chimie des matériaux, leur application doit être soigneusement optimisée et adaptée aux spécificités de chaque projet pour surmonter leurs inconvénients potentiels [144, 145].

2.3.3 Application du CuACC aux fibres lignocellulosiques

Les réactions de chimie clic ont été largement utilisées dans le traitement de la cellulose et des fibres lignocellulosiques, notamment la pâte kraft. Ces applications exploitent les propriétés uniques des fibres naturelles afin d'améliorer leurs performances dans différents domaines.

Koschella et al. ont développé des hydrogels à base de cellulose en utilisant la chimie clic, spécifiquement la réaction de cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (CuAAC) [146]. Les dérivés de cellulose portant des groupes azotures et alcyne ont été préparés par conversion de l'ester de cellulose *p*-toluènesulfonique avec de l'azoture de

sodium et de l'aminoprop-2-yne. Les produits obtenus ont été carboxyméthylés pour produire des dérivés de cellulose multifonctionnels et solubles dans l'eau. La réaction CuAAC a été appliquée pour la réticulation, entraînant la formation de gels en quelques min après le mélange des solutions aqueuses des deux composants et du catalyseur Cu(I). Les hydrogels obtenus contiennent jusqu'à 98,4% d'eau et présentent une structure poreuse après lyophilisation. Cependant, la stabilité mécanique des hydrogels reste un défi, nécessitant des recherches supplémentaires pour améliorer leurs propriétés mécaniques [146].

Faugeras et al. explorent une approche innovante pour réticuler les fibres de pâte kraft en utilisant la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen, également connue sous le nom de "chimie clic" [147]. Cette méthode permet de réguler la réaction de réticulation en introduisant des groupes réactifs dans des suspensions de pâte distinctes, ce qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel amélioré. Les fibres contenant des fonctions azotures ont été obtenues à partir de fibres greffées au tosyne avec des degrés de substitution pouvant atteindre 0,32. Les fibres tosylées et propargylées ont été synthétisées en milieu aqueux avec des degrés de substitution respectifs allant jusqu'à 0,60 et 1,32. La réaction de cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (CuAAC) a été effectuée entre les fibres porteuses de groupes azotures et propargyles en milieu aqueux en utilisant un catalyseur à base de cuivre (I). Les résultats indiquent que la réticulation s'est produite au sein des fibres, ce qui a entraîné une amélioration de l'élongation des feuilles contenant entre 25 et 50% en poids de fibres modifiées ou réticulées. Cependant, une diminution de la résistance en traction a été observée à presque toutes les étapes de la réaction précédant la réticulation [147].

Dans une étude réalisée par Elchinger et al., la technique de la chimie clic a été employée afin de réticuler les fibres de pâte kraft alcynylées avec de l'amidon modifié d'azotures, en présence d'un catalyseur Cu(I), en utilisant la cycloaddition azoture-alcyne de Huisgen [148]. Cette modification a conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel entre les fibres de pâte kraft et l'amidon, ce qui a entraîné une amélioration des propriétés mécaniques du matériau résultant. Les résultats indiquent une amélioration significative des performances obtenues par rapport aux fibres de pâte kraft non modifiées, avec des augmentations respectives de 71% et 44% pour les indices de déchirure et de rupture, allant

jusqu'à 173% pour l'élongation à la rupture et 136% pour l'indice de rupture. Plus précisément, l'emploi de la cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (CuAAC) a favorisé la formation de liaisons covalentes durables entre les fibres de pâte kraft et l'amidon, ce qui a conduit à l'amélioration des caractéristiques mécaniques et à l'élaboration de matériaux novateurs [148].

Après avoir étudié l'application de la chimie clic aux fibres lignocellulosiques et à la cellulose, il est évident que la présence abondante de groupes hydroxyles sur ces fibres facilite leur fonctionnalisation. Cette particularité unique permet d'exploiter pleinement les réactions de chimie clic afin d'introduire divers groupes fonctionnels, ce qui peut améliorer les interactions entre les fibres et les matrices polymères dans les matériaux composites. Dans les paragraphes qui suivent, nous examinerons en détail les recherches spécifiques démontrant l'application de la chimie clic pour l'amélioration des matériaux composites et nanocomposites. Nous analyserons les bénéfices engendrés par ces modifications et leur importance pour l'actuel projet de recherche, qui s'attache à la conception de composites à matrice époxy renforcés par des fibres de lin fonctionnalisées par la chimie clic.

2.3.4 Application du CuACC aux nanocomposites

En favorisant la formation de liaisons covalentes entre les nanoparticules et la matrice, la chimie clic améliore considérablement les propriétés mécaniques, thermiques et la compatibilité nanoparticules-matrice des nanocomposites [149, 150]. Cette section propose une revue de quelques études ayant recours à diverses réactions clic pour renforcer et optimiser les performances des nanocomposites. Ces travaux demeurent encore limités au domaine des nanocomposites et des fibres synthétiques.

Dans une étude menée par Chen et al. des nanocomposites réactifs renforcés par des nanocristaux de cellulose alkynylés (ACNC) ont été synthétisés en utilisant la chimie clic de cycloaddition Huisgen [149]. Les ACNC ont été utilisés pour renforcer des matrices de poly (azoture de glycidyle) et de polybutadiène avec propargyles en bouts de chaîne. La Figure 2.8 illustre le processus de fonctionnalisation des nanocristaux de cellulose via une estérification entre un anhydride alcynylé et les groupes hydroxyles des nanocristaux,

permettant leur substitution par des groupes alcynyles [149]. Ce schéma met également en évidence la réticulation des matrices polymères, notamment le poly (azoture de glycidyle) et le polybutadiène avec propargyles en bouts de chaîne, par réaction avec les nanocristaux de cellulose modifiée. On observe que la fonctionnalisation de surface a été réalisée par estérification entre un composé anhydride alcynylé et les nanocristaux de cellulose, permettant une substitution élevée (plus de 80%) des groupes hydroxyles par des groupes alcynyles. Les analyses FTIR ont confirmé la formation de liaisons covalentes entre les groupes alcynyles des ACNC et les groupes azotures du GAP, indiquant la participation des réactions clic, ce qui a conduit à une amélioration significative des propriétés mécaniques des nanocomposites. Par exemple, l'ajout de seulement 1,0% en poids d'ACNC a permis d'augmenter la résistance à la traction, le module de Young et l'élongation à la rupture de 103,3%, 100,0% et 12,4%, respectivement, par rapport au matériau GAP/PTPB pur (Figure 2.9) [149].

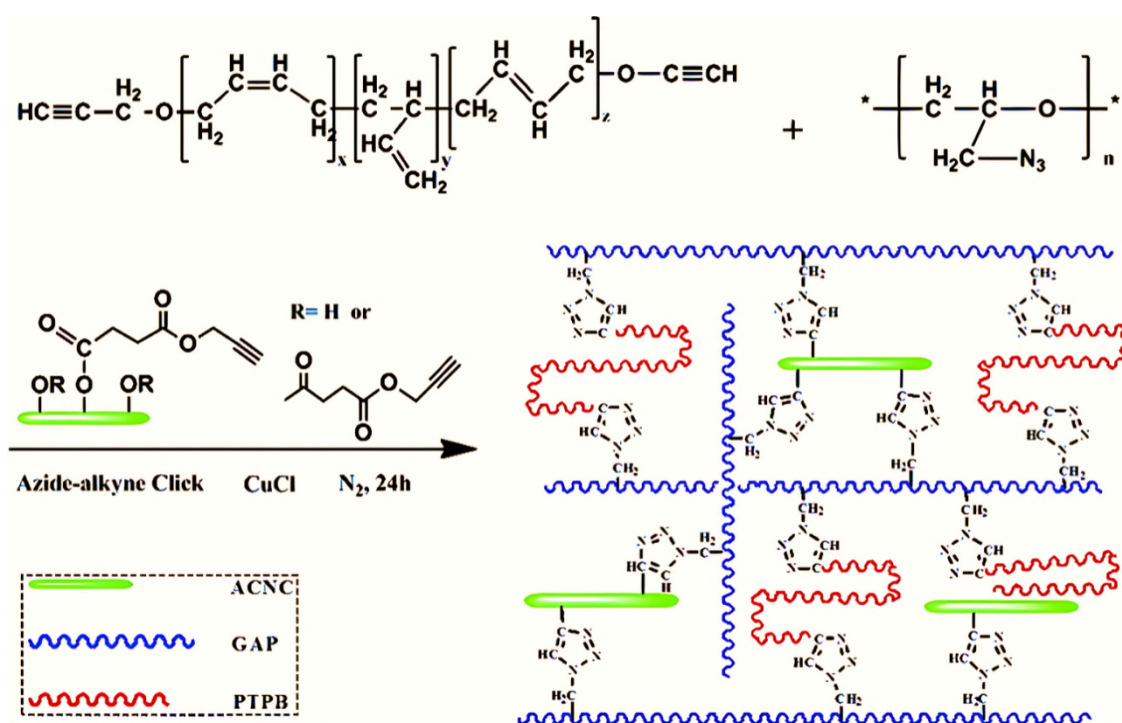


Figure 2.8 Schéma de la fonctionnalisation des nanocristaux de cellulose par chimie clic et formation du réseau de nanocomposites.

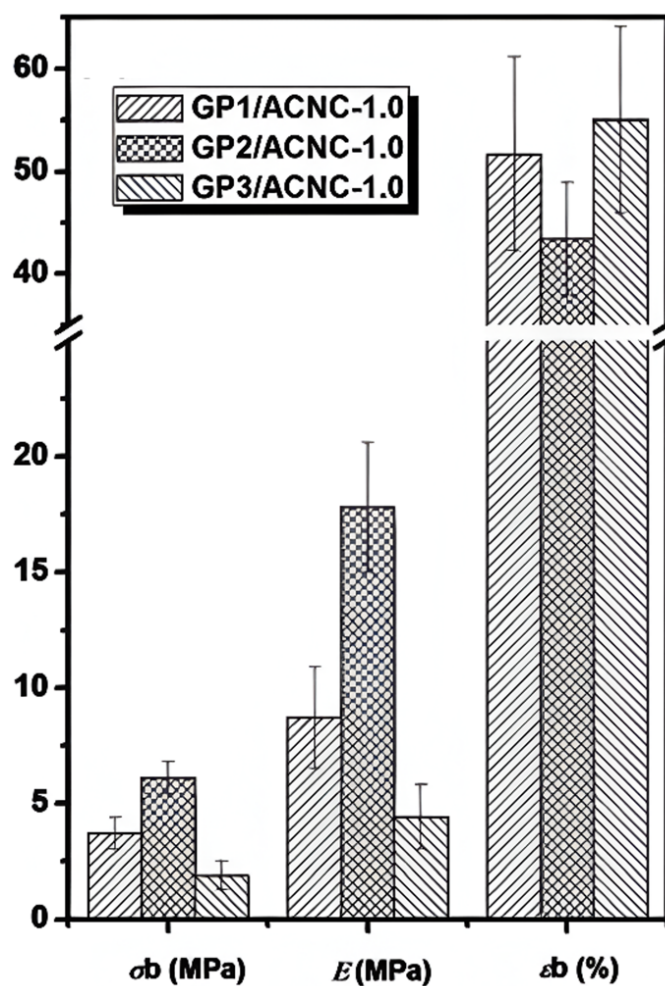


Figure 2.9 Graphiques montrant l'augmentation de la résistance à la traction (σ_b), du module d'élasticité (E) et de l'élongation à la rupture (ϵ_b) des nanocomposites renforcés par des ACNC.

Dans une étude menée par Wang et al., la chimie clic thiol-ène a été utilisée pour greffer des nanoparticules de dioxyde de silicium (nano-SiO₂) sur la surface de l'oxyde de graphène (GO) afin de renforcer les propriétés interfaciales et mécaniques des composites GO/époxy [150]. Les résultats ont montré que le greffage de nano-SiO₂ sur le GO via une liaison covalente a amélioré la compatibilité de l'interface et la dispersion dans la matrice époxy. La Figure 2.10 illustre les différentes étapes de cette modification. Dans un premier

temps, la surface du GO et celle des nanoparticules de SiO_2 ont été fonctionnalisées à l'aide de silanes spécifiques. Ensuite, la réaction clic thiol-ène, initiée thermiquement, a permis de créer des liaisons covalentes entre les groupements thiols des nanoparticules et les alcènes présents sur le GO. Cette modification a amélioré la compatibilité interfaciale et la dispersion des nanoparticules dans la matrice époxy, renforçant ainsi les propriétés mécaniques du composite final [150].

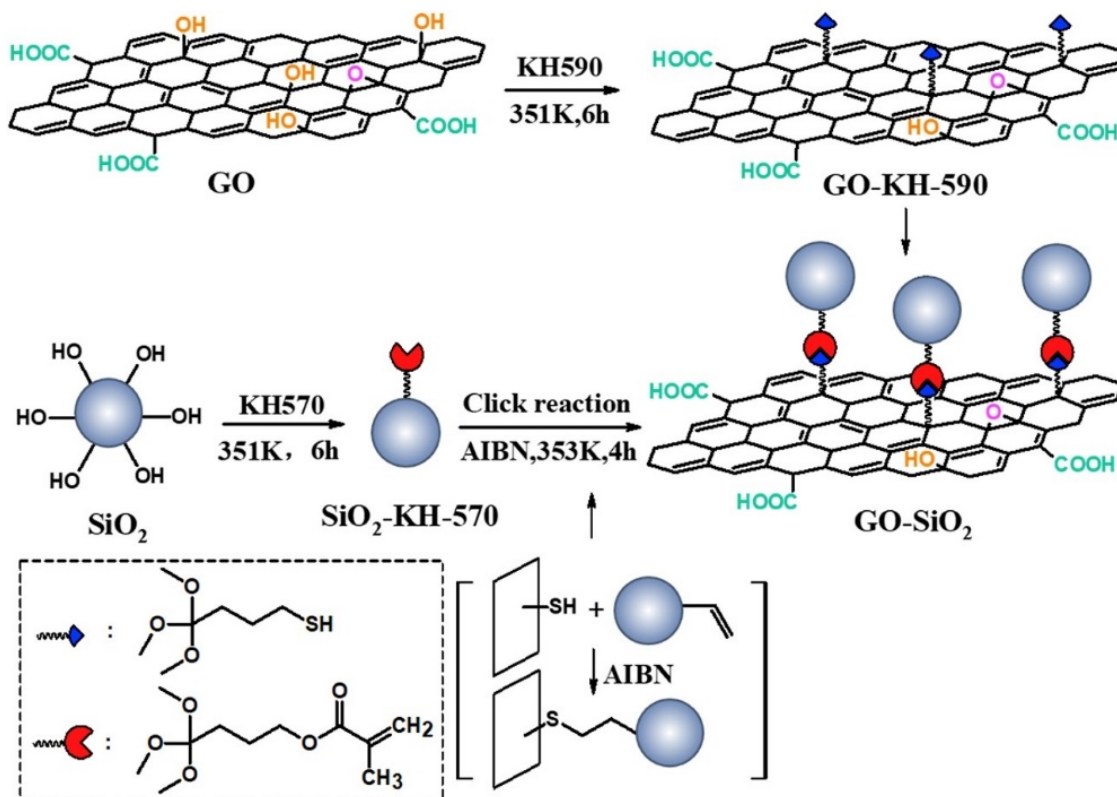


Figure 2.10 Schéma de la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène (GO) avec des nanoparticules de SiO_2 via une réaction clic thiol-ène [150].

Les tests de traction ont révélé une augmentation de la résistance et du module élastique de 32,18% et 22,86% respectivement, pour les nanocomposites contenant 0,1% en poids de GO- SiO_2 par rapport à l'époxy pur. Cette amélioration est attribuée à la structure tridimensionnelle particulière formée par la combinaison de particules de SiO_2 et de couches de GO, offrant une meilleure dispersion, une interaction accrue et un transfert de charge

plus efficace avec la matrice époxy. De plus, les analyses thermiques ont confirmé une stabilité thermique accrue des hybrides GO-SiO₂ dans la matrice époxy [150].

Dans une étude réalisée par Huang et al. la chimie clic a été utilisée pour modifier chimiquement des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) avec des groupements triazole, intégrés ensuite dans des nanocomposites de polyuréthane (PU) par polymérisation *in situ* [151]. La modification des MWCNTs a amélioré leurs interactions avec la matrice PU, augmentant significativement la température de décomposition des nanocomposites [151]. Les MWCNTs ont été fonctionnalisés par une série de réactions, incluant la réaction avec de l'aniline méthylée diazotisée (un procédé impliquant la formation d'un sel de diazonium réactif pour greffer des groupements fonctionnels sur les nanotubes de carbone), l'acide prop-2-ynoïque, et la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre (CuAAC). La polymérisation *in situ* du polycaprolactone diol terminé par un isocyanate sur les groupes hydroxyles des MWCNTs fonctionnalisés a permis de former des nanocomposites PU/MWCNTs. Les analyses par spectroscopie Raman, FTIR (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier), TEM (Microscopie électronique en transmission) et MEB (Microscopie électronique à balayage) ont confirmé la fonctionnalisation réussie et la dispersion homogène des MWCNTs dans la matrice PU. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont démontré une meilleure stabilité thermique des nanocomposites PU/MWCNTs. Cette étude met en évidence l'efficacité de la chimie clic pour améliorer les caractéristiques thermiques et mécaniques des nanocomposites polymères [151].

2.4 Conclusion

La compatibilité limitée entre les fibres de lin hydrophiles et les matrices polymères hydrophobes demeure un défi majeur à relever. Afin d'améliorer l'adhésion entre la fibre et la matrice et de renforcer les caractéristiques mécaniques des composites, différentes méthodes de traitement de surface ont été examinées. Les traitements chimiques, tels que l'alcalinisation, la silanisation, l'oxydation au permanganate de potassium et les traitements à l'acide stéarique, se sont révélés efficaces pour modifier les fibres de lin en réduisant leur hydrophilie et en améliorant leur compatibilité avec les matrices polymères. Par ailleurs, l'incorporation de nanomatériaux tels que l'oxyde de graphène a montré un

potentiel significatif dans le renforcement de l'adhésion interfaciale et des propriétés mécaniques des composites. En parallèle, des procédés physiques tels que le traitement au plasma, le traitement corona, la fibrillation et le compactage ont été étudiés en vue d'améliorer les caractéristiques de surface et l'interaction fibre-matrice, tout en préservant l'intégrité chimique des fibres. Ces approches se révèlent prometteuses pour accroître la rugosité de la surface et renforcer l'adhésion mécanique des fibres de lin au sein des composites polymères. Cependant, la méthode de chimie clic a émergé en tant qu'approche novatrice pour la fonctionnalisation des fibres lignocellulosiques et des matrices polymères. Les réactions de chimie clic, reconnues pour leur rapidité, leur efficacité et leur sélectivité, offrent des opportunités prometteuses pour établir des liaisons covalentes durables entre les fibres et les matrices. Par conséquent, l'association des fibres de lin et de la technologie de chimie clic offre une perspective prometteuse pour la création de matériaux composites de pointe. Ces derniers offrent des solutions durables et performantes adaptées à diverses applications industrielles. Ces aspects seront au coeur des travaux de cette thèse, à commencer, au prochain chapitre, par la présentation des matériaux utilisés et la méthodologie d'ensemble suivie.

Chapitre 3 - Matériels et méthodes

3.1 Matériaux

3.1.1 Fibres lignocellulosiques

Le premier matériau employé se compose de fibres courtes de pâte kraft blanchie, provenant de résineux et fournies par Fraser Paper (Thurso, Canada). Ces fibres ont été sélectionnées pour deux objectifs majeurs : d'une part pour valider les paramètres des réactions de chimie clic et évaluer leur impact sur les caractéristiques mécaniques des feuilles de papier et, d'autre part, pour la production de nanocellulose qui sera utilisée dans les étapes ultérieures.

Le deuxième matériau est composé de fibres de lin fournies par Safilin Inc. (Szczytno, Pologne). Ces fibres sont présentées sous forme d'un ruban tex 5000, découpé en fibres courtes d'environ 6 ± 1 mm de longueur, employées comme couche de renforcement mat ou comme liant pour le renfort UD-mat. Finalement, un fil tex 400 à torsion réduite a été utilisé pour la couche unidirectionnelle (UD).

3.1.2 Résine époxyde

Le mélange de résine utilisé comprend la résine SikaBiresin CR72 mélangée à un durcisseur SikaBiresin CH72-3 dans un rapport de 18 g de durcisseur pour 100 g de résine, tous deux fournis par Sika Advanced Resins (USA). D'après les fiches techniques du fabricant, la viscosité dynamique du mélange résine époxy-durcisseur est de 410 CPs et la densité de la matrice cuite est de $\rho_m = 1,103 \text{ g.cm}^{-3}$ [152].

3.1.3 Produits pour la chimie clic

Les réactifs utilisés pour la fonctionnalisation des fibres par chimie clic incluent : Le bromure de propargyle (80% m/v dans le toluène), le chlorure de *p*-toluènesulfonyle et l'azoture de sodium qui ont été achetés chez Alfa Aesar (Haverhill, Massachusetts, États-Unis). L'hydroxyde de sodium et le sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ont été achetés à Acros

Organics (Geel, Belgique). Le diméthylformamide (DMF), l'ascorbate de sodium et la triéthylamine ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich (Saint-Louis, Missouri, États-Unis).

3.1.4 Produits pour l'oxydation et la fabrication de nanocellulose

Le catalyseur 4-acétamido-TEMPO a été acheté chez Sigma-Aldrich (Canada) et le bromure de sodium chez Fisher Scientific (Canada). L'hypochlorite de sodium utilisé est un concentré à 6% m/v que l'on trouve dans les supermarchés.

3.2 Méthodologie

Cette section propose une procédure détaillée pour réaliser toutes les étapes du projet de recherche. La stratégie est organisée en trois parties principales, chacune ayant un rôle spécifique dans la conduite de l'étude. Les Figures 3.1 à 3.3 résument l'approche adoptée dans ce travail de recherche.

La Figure 3.1 présente l'organigramme de traitement des fibres de pâte kraft. Les traitements de chimie clic sont réalisés sur les fibres de la pâte kraft sans prétraitement. Pour celles-ci, 50% des fibres sont d'abord tosylées et ensuite azidées, et les 50% restantes sont propargylées. Lors de la préparation des feuilles de papier, les fibres entrent en contact, déclenchant la réaction de chimie clic et formant des liaisons covalentes fibre-fibre. Les analyses chimiques sont ensuite réalisées pour valider le traitement. Si ce dernier s'avère un succès, les feuilles sont préparées pour les analyses mécaniques, sinon l'étape de nettoyage (prétraitement NaOH) et l'amélioration des conditions de réaction sont requises pour améliorer le traitement de chimie clic et les analyses chimiques sont reprises. Après validation de l'étape d'analyse chimique, des essais mécaniques sont effectués sur les feuilles, si les essais mécaniques s'avèrent concluants, les essais sont terminés et les conditions de réaction sont choisies pour une application sur des fibres courtes de lin, sinon, les étapes de prétraitement et les conditions de réaction doivent être revues et améliorées.

La Figure 3.2 illustre le processus méthodologique pour les fibres courtes de lin dans les renforts mat. Tout comme les fibres de pâte kraft, 50% des fibres sont tosylées et azidées,

tandis que les 50% restantes sont propargylées. Après les réactions de chimie clic sur des fibres non prétraitées, les analyses chimiques déterminent si des prétraitements supplémentaires sont nécessaires. Si oui, les étapes de fibrillation et de nettoyage sont requises pour améliorer le traitement de chimie clic. En cas d'échec après l'analyse chimique, il convient de revoir et d'améliorer les étapes du prétraitement et les conditions de réaction. Si ce dernier s'avère un succès, les fibres traitées sont alors utilisées pour préparer des renforts mats, qui sont soit utilisés tels quels, soit soumis à une étape de compaction afin de maximiser les propriétés mécaniques des renforts, qui sont ensuite soumis aux tests mécaniques. Si les essais sur renforts secs s'avèrent concluants, on passe à la préparation des plaques composites avec les renforts. Sinon des étapes de prétraitement et les conditions de réaction doivent être revues et améliorées. La validation de l'effet des différentes étapes de prétraitement des fibres courts et des conditions de réaction permet de choisir les conditions à appliquer sur les fibres de lin TEX400 utilisées par la suite dans la couche UD des renforts UD-mat.

La Figure 3.3 illustre le processus méthodologique pour les renforts UD-mat. En se basant sur les résultats du renfort mat (Figure 3.2), les fibres courtes subissent des étapes de fibrillation et de prétraitement par NaOH avant les réactions de chimie clic. Pour ces dernières, les fibres courtes du mat sont tosylées et azidées, tandis que les fibres UD sont traitées au NaOH et soumises ensuite à la réaction de propargylation. Les analyses chimiques sont ensuite réalisées pour valider les traitements. Si ces derniers s'avèrent un succès, les renforts UDM sont préparées pour les analyses mécaniques, mais dans le cas d'échec après l'analyse chimique, il est nécessaire que les étapes de prétraitement et les conditions de réaction soient revues et améliorées. Des tests de traction sont ensuite effectués sur les renforts secs. Si les résultats des tests mécaniques montrent une amélioration, les étapes de prétraitement mécanique et chimique et les conditions de réaction sont validées, Nous passons ensuite au processus de fabrication des renforts qui inclut une nouvelle étape d'ajout de nanocellulose et une étape de compaction pour maximiser les propriétés mécaniques, ce qui nous permet d'avoir des renforts avec et sans nanocellulose (avec ou sans groupements azotures) ainsi que des renforts compactés et non compactés. Dans le cas contraire, les conditions de prétraitement et de réaction doivent être revérifiées. Après toutes les étapes de traitement, des analyses mécaniques et de perméabilité sont effectuées

sur les renforts secs afin de sélectionner les meilleurs renforts pour le moulage des plaques composites et de valider l'effet des traitements sur les plaques moulées.

Il convient de souligner que les étapes de la Figure 3.2 ont été planifiées après validation de celles de la Figure 3.1, tandis que celles de la Figure 3.3 furent validées suite à celles de la Figure 3.2. Les indications " ÉCHEC" et " SUCCÈS" figurant dans les schémas signalent respectivement si les traitements ont échoué ou réussi, nécessitant des ajustements ou permettant de passer à l'étape suivante. Toutefois, pour une compréhension approfondie des processus, il est vivement recommandé de se référer aux chapitres 4 à 6 de la thèse. Les paramètres de réaction, tels que les proportions de réactifs, la durée et la température des réactions, sont ajustés en fonction des résultats obtenus et du type de prétraitement appliqué.

La Figure 3.1 illustre la méthodologie adoptée pour l'article 1, dont les protocoles expérimentaux sont détaillés dans le chapitre 4. Pour plus de détails sur les traitements appliqués aux fibres de pâte kraft, vous référer à la section 3.3.1. La Figure 3.2 présente la méthodologie choisie pour l'article 2, décrite dans le chapitre 5. Les protocoles détaillés, concernant le traitement des fibres courtes de lin et la fabrication des renforts mat, sont exposées à la section 3.3.2. Quant à la Figure 3.3, elle montre la méthodologie relative à l'article 3, dont les protocoles sont décrits dans le chapitre 6. Les informations détaillées concernant le traitement des fibres de lin unidirectionnelles, l'intégration de la nanocellulose, la fabrication des renforts UD-mat et le processus de compaction sont disponibles aux sections 3.3.3, 3.3.4 et 3.3.6. La section 3.3.5 aborde la caractérisation des renforts secs et des feuilles de papier, notamment à travers l'analyse FTIR, la microscopie électronique à balayage (MEB) et les essais mécaniques. La section 3.3.7 présente le procédé de fabrication des plaques utilisant le procédé RTM, ainsi que les essais de traction effectués afin d'évaluer leurs caractéristiques mécaniques.

Globalement, ce chapitre met en lumière la stratégie méthodologique globale adoptée dans cette thèse. Le passage au chapitre 4 permettra d'approfondir la première partie de cette démarche, avec une analyse détaillée des étapes de traitement des fibres de pâte kraft, ainsi que les résultats et conclusions de l'article 1.

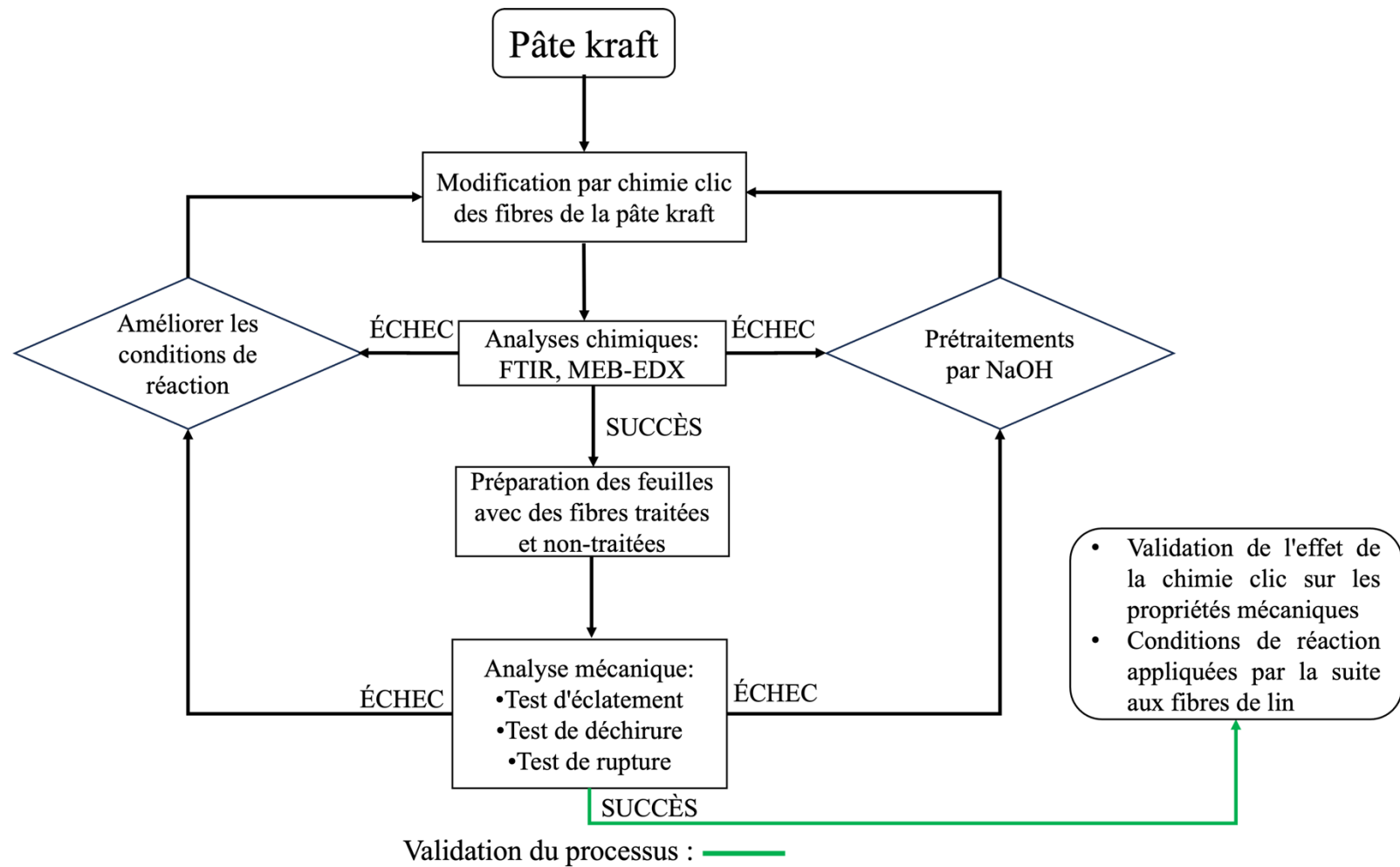


Figure 3.1 Schéma du processus méthodologique pour la première partie.

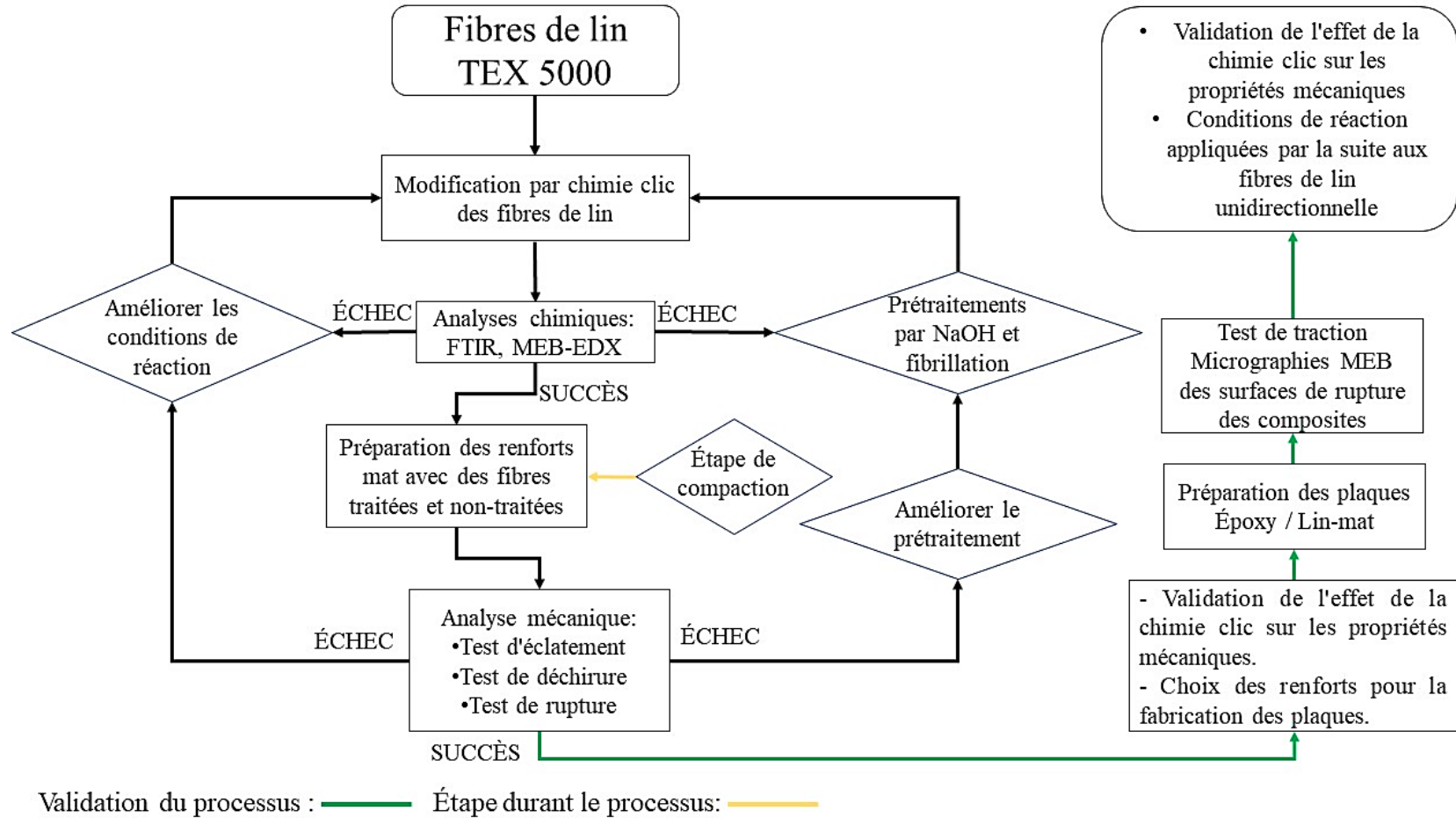


Figure 3.2 Schéma du processus méthodologique pour la deuxième partie.

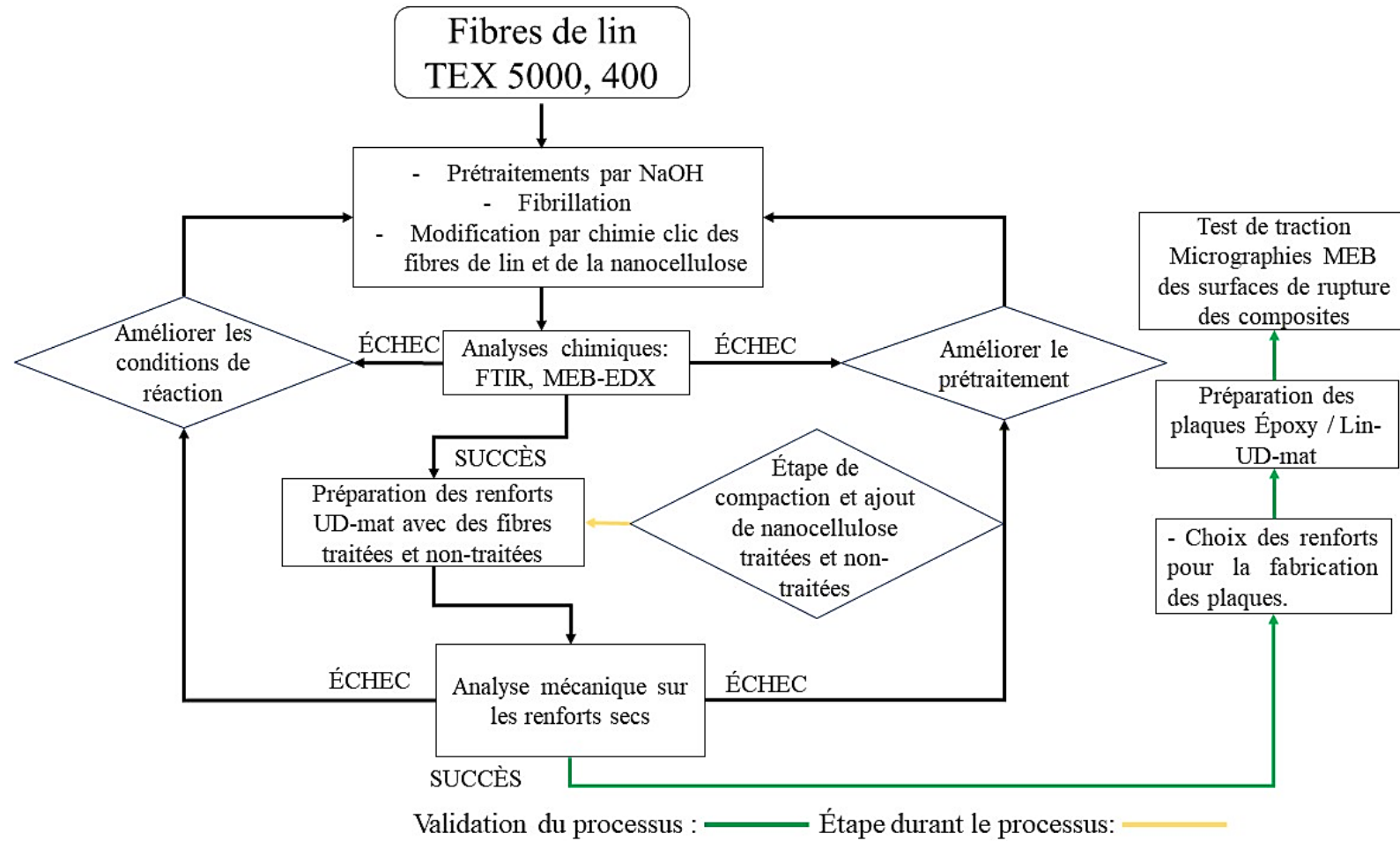


Figure 3.3 Schéma du processus méthodologique pour la troisième partie.

3.3 Traitement des fibres pour la fabrication des renforts

3.3.1 Traitement des fibres de pâte kraft

Prétraitement alcalin. Les fibres de pâte kraft (24 g) ont été immergées dans 2 L d'eau désionisée pendant au moins quatre h et désintégrées (British Standard Pulp Disintegrator, 1000 rpm, 10 min.) pour obtenir une suspension de fibres uniformément dispersées. Les fibres ont ensuite été placées dans 4 L de NaOH 5% m/v pendant 24 h à température ambiante. Ensuite, elles ont été rincées à l'eau acidifiée à pH 4 pour neutraliser le NaOH résiduel, et une dernière fois à l'eau.

Propargylation des fibres. Le milieu réactionnel (76 mL de bromure de propargyle dans 1 L d'une suspension alcaline de fibres de pâte kraft (20 g)) a été placé sous agitation mécanique à température ambiante pendant 96 h. Il est ensuite dilué avec 2 L d'eau désionisée, laissé au repos pendant 4 h, puis filtré et lavé avec 2 fois 1 L d'eau chaude et 1 L d'éthanol chaud. La réaction est illustrée à la Figure 3.4.

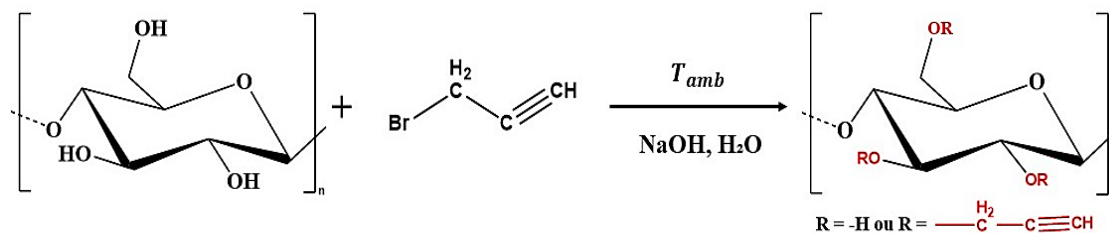


Figure 3.4 Schéma réactionnel de la propargylation des fibres.

Tosylation des fibres. La réaction de tosylation a été réalisée en milieu alcalin (NaOH 2,5% m/v). À une dispersion de 1 L (20 g, 124 mmol) de fibres kraft prétraitées, 104 mL de triéthylamine et 142,2 g de chlorure de tosyloxy ont été ajoutés. Après 120 h sous agitation mécanique à température ambiante, le mélange a été dilué dans 2 L d'eau déminéralisée et les fibres ont été filtrées et lavées avec 3 x 1 L d'eau chaude et 1 L d'éthanol chaud. La réaction est donnée à la Figure 3.5.

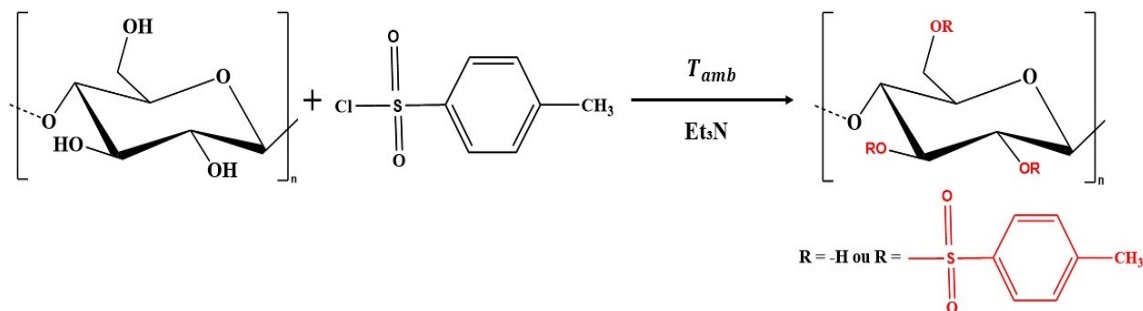


Figure 3.5 Schéma réactionnel de la tosylation des fibres.

Azidation des fibres. 32,108 g d'azoture de sodium ont été ajoutés à 20 g de pâte kraft tosylée dispersée dans 0,8 L de diméthylformamide. Le milieu réactionnel a été maintenu sous agitation magnétique à 75 °C pendant 7 J. Après refroidissement, le mélange a été dilué dans 2 L d'eau désionisée. Les fibres ont ensuite été filtrées et lavées avec 2 L d'eau chaude et 2 L d'éthanol chaud. La réaction est donnée à la Figure 3.6.

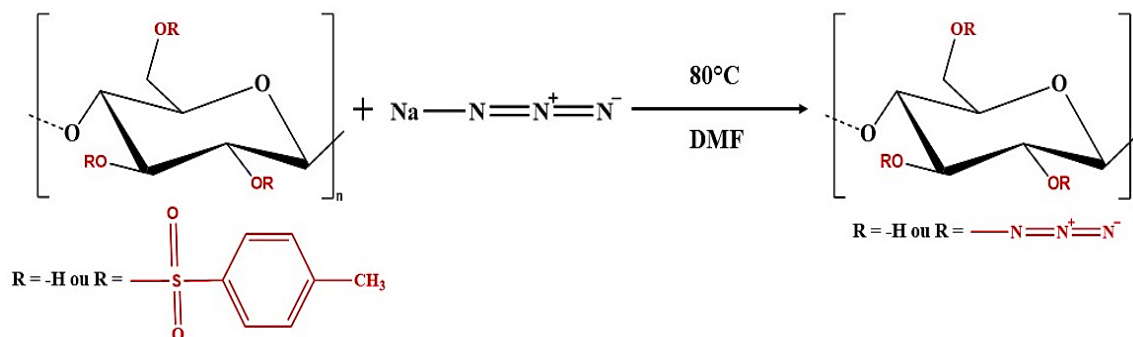


Figure 3.6 Schéma réactionnel de l'azidation des fibres.

Réticulation des fibres. 15 g de fibres azidées et 15 g de fibres propargylées ont été dispersés dans 2 L d'eau désionisée. Dans le cas de la réticulation avec catalyseur, 1,48 g de sulfate de cuivre pentahydraté et 2,34 g d'ascorbate de sodium ont été ajoutés. La réaction a été placée sous agitation mécanique à température ambiante pendant 7 J. Le milieu réactionnel a été filtré et lavé avec 2 fois 1 L d'eau chaude et 1 L d'éthanol chaud. La réaction est donnée à la Figure 3.7.

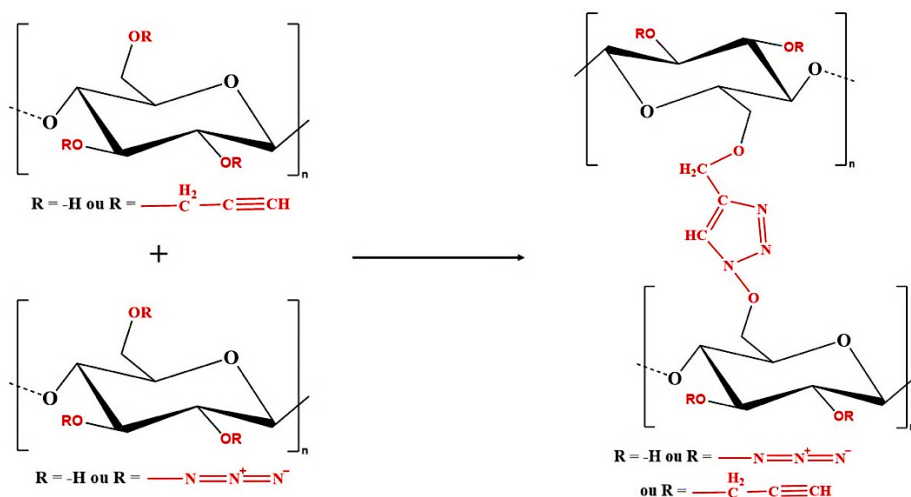


Figure 3.7 Schéma réactionnel de la réticulation par cycloaddition azide-alcyne.

3.3.2 Traitement des fibres courtes de lin

La première étape du prétraitement consiste à séparer les fibres de lin afin de les disperser uniformément dans l'eau. Pour ce faire, les fibres de lin tex 5000 sont coupées à une longueur de 6 ± 1 mm à l'aide d'un coupe-papier (Figure 3.8) et désintégrées (British Standard Pulp Disintegrator, 1000 rpm, 10 min.) pour obtenir une suspension de fibres uniformément dispersées.



Figure 3.8 Découpe des fibres de lin.

Pour la fibrillation des fibres de lin, un moulin PFI est utilisé. Le récipient est d'abord lavé à l'eau chaude, puis les fibres sont déposées à l'intérieur du cylindre. La machine est ensuite lancée à une fréquence de 1700 Hz et 400 tours par minute. Pendant le processus, les disques tournent en sens inverse, ce qui crée des forces de cisaillement et de compression sur les fibres.

Après la fibrillation, les fibres subissent un prétraitement chimique à l'aide d'une solution de NaOH à 5% m/v. 24 g de fibres fibrillées sont immergées dans une solution de NaOH à 5% m/v pendant 24 h à température ambiante. Elles sont ensuite filtrées, rincées avec de l'eau chaude, puis avec de l'éthanol, et enfin avec une solution d'eau acidifiée à pH 4.

Propargylation des fibres courtes de lin. La réaction de propargylation (voir Figure 3.4) a été obtenue par l'addition de bromure de propargyle à une suspension alcaline des fibres, suivie d'une agitation mécanique à température ambiante. Les fibres prétraitées (24 g) sont ajoutées à 1 L d'une solution de NaOH à 8,75% m/v. Elles sont maintenues en suspension sous agitation continue pendant 30 min, puis de l'eau désionisée est ajoutée pour ajuster le volume total à 3,5 L, ce qui abaisse la concentration de NaOH à 2,5% m/v.

Par la suite, la réaction de propargylation est amorcée en versant lentement le bromure de propargyle (76-114 ml) à l'aide d'une seringue. La réaction se poursuit à température ambiante, en maintenant une agitation constante. Une surveillance quotidienne est effectuée afin de contrôler la progression de la réaction. Ce suivi englobe la vérification de l'agitation pour s'assurer de son maintien à un niveau approprié, ainsi que la suspension des fibres pour éviter leur agglomération.

Après la réaction, les fibres sont placées sous une hotte, soumises à une filtration, puis à deux cycles de lavage avec 2 L d'eau chaude chacun, deux rinçages à l'éthanol (1 L), puis un dernier lavage avec 1 L d'eau désionisée. Les fibres propargylées sont ensuite utilisées immédiatement pour la préparation des renforts.

Tosylation des fibres des fibres courtes de lin. La réaction de tosylation (voir Figure 3.5) a été réalisée en plaçant les fibres prétraitées (25 g) dans une solution de NaOH 2,5% m/v pendant 30 min sous agitation. La triéthylamine (104-166 ml) et le chlorure de tosyloxy

(142-221 g) sont ensuite ajoutés. Le mélange réactionnel est ensuite agité mécaniquement à température ambiante pendant 5 à 10 J. Une fois la réaction terminée, les fibres sont récupérées par filtration sous une hotte puis lavées en utilisant la même méthode que celle employée pour la propargylation. Les fibres tosylées obtenues sont prêtes à être utilisées pour les étapes de modification ultérieures ou pour la préparation directe de renforts.

Azidation des fibres courtes de lin. La réaction d'azidation (voir Figure 3.6) des fibres tosylées (25 g) a été effectuée en employant l'azoture de sodium (32,108-55 g) dans du diméthylformamide (1,5 L). Le système réactionnel a été maintenu sous agitation magnétique. La réaction d'azidation requiert des conditions de température contrôlées (70-80 °C) pendant une durée prolongée. Afin de prévenir toute perte de solvant par évaporation, un dispositif de reflux a été utilisé. À la fin de la réaction, les fibres azidées sont récupérées en appliquant le même processus de filtration et de lavage que pour les fibres tosylées et propargylées.

Préparation des fibres réticulées. La réaction de réticulation par chimie clic (voir Figure 3.7) a été réalisée en faisant réagir des fibres azidées (7,5 g) avec des fibres propargylées (7,5 g). Pour la réticulation catalysée, 1,48 g de sulfate de cuivre pentahydraté et 2,34 g d'ascorbate de sodium ont été ajoutés aux fibres de lin propargylées et azidées dans le réservoir de la formette dynamique. Dans certains cas, aucun catalyseur n'a été utilisé. La réaction a été menée à température ambiante.

Préparation des renforts mat. Des renforts mats à fibres de lin non traitées et traitées ont été fabriqués à l'aide d'une formette dynamique (Figure 3.9a). Celle-ci comprend un réservoir pour mélanger les fibres dans l'eau à l'aide d'un agitateur mécanique assurant l'homogénéité. Une pompe propulse le mélange eau-fibres à l'intérieur du tambour de la formette par le biais d'un bras vertical équipé d'une buse de projection. Le tambour est couvert pour éviter les éclaboussures et assurer la sécurité.

Les fibres sont d'abord mises en suspension dans l'eau du réservoir sous agitation, puis la toile de récupération des fibres est placée dans le tambour. Le couvercle de sécurité est mis avant de centrifuger. La pompe actionne le bras vertical pour projeter les fibres courtes sur la toile en rotation dans le tambour. De l'eau est ajoutée progressivement dans le

réservoir. La projection dure 10 min avec 20 L d'eau contenant entre 12 et 15 g de fibres. Après la projection la machine est arrêtée, puis le renfort humide est retiré du tambour. Une autre toile de formation est placée au-dessus pour le faire passer au séchoir Formax. Le séchoir (Figure 3.9b) est muni d'un rouleau chauffant en acier et d'une bande transporteuse pour guider le matériau pendant le séchage. Le renfort est placé entre la toile et le rouleau chauffé à 100 °C, et la vitesse est ajustée pour un transport sécurisé et efficace du matériau. Le passage au séchoir pendant 15 min élimine l'excès d'eau pour un séchage uniforme du renfort.

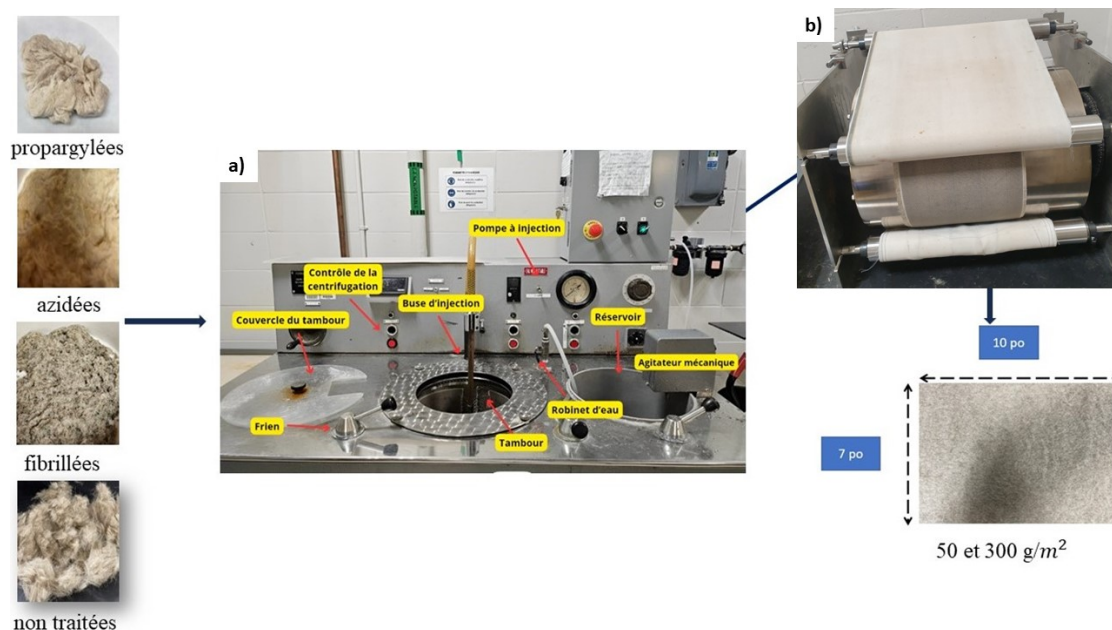


Figure 3.9 Procédé de fabrication de renforts mat avec des fibres traitées et non traitées.

3.3.3 Traitement des fils de lin unidirectionnels

Prétraitement chimique des fils de lin unidirectionnels. Les fils de lin Tex400, utilisés pour la couche UD des renforts, ont d'abord été fixés sur une plaque perforée (Figure 3.10a) afin d'assurer leur alignement tout au long du traitement. Cette plaque permet non seulement de maintenir les fibres droites et parallèles, évitant ainsi tout enchevêtrement ou dommage pendant les différentes étapes, mais elle facilite également la pénétration homogène de la solution entre les fibres. Une fois les fibres correctement alignées (Figure

3.10b), elles ont été immergées dans une solution de 10 L de NaOH à 5% m/v pendant 24 h à température ambiante (Figure 3.10c, d). Grâce à la plaque perforée, la solution alcaline a pu circuler librement entre les fibres, assurant un traitement uniforme. Après l'étape d'immersion, les fibres ont été soigneusement rincées à l'eau, suivies d'un rinçage à l'eau à pH 4. Un dernier rinçage à l'eau distillée a ensuite été effectué pour éliminer tout résidu chimique, tout en maintenant l'intégrité des fibres grâce à l'utilisation de la plaque perforée tout au long du processus.

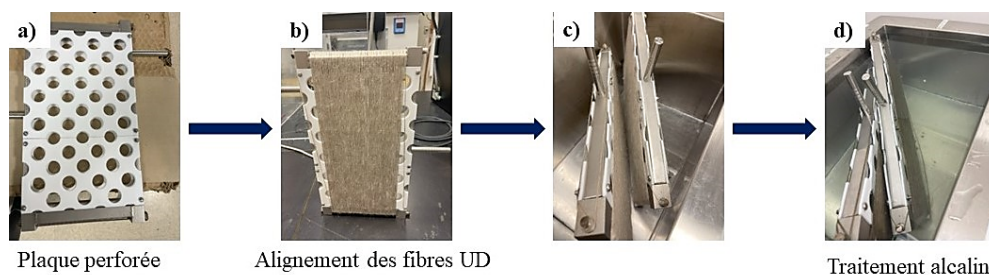


Figure 3.10 Prétraitement chimique des fibres de lin UD.

Propargylation des fils de lin unidirectionnels. Pour la propargylation de la couche UD, 56 g de fibres pretraitées au NaOH ont été mises en présence de bromure de propargyle (230 ml) dans 20 L d'une solution de NaOH à 2,5% m/v contenant des plaques perforées enrobées d'une couche de fibres de lin UD (Figure 3.11a, b). Le milieu réactionnel a été laissé à température ambiante sans agitation pendant 10 J. Ensuite, le mélange a été dilué avec 2 L d'eau désionisée et laissé au repos pendant 4 h. Les fibres ont ensuite été lavées avec 2 fois 10 L d'eau chaude et 4 L d'éthanol chaud (Figure 3.11c).

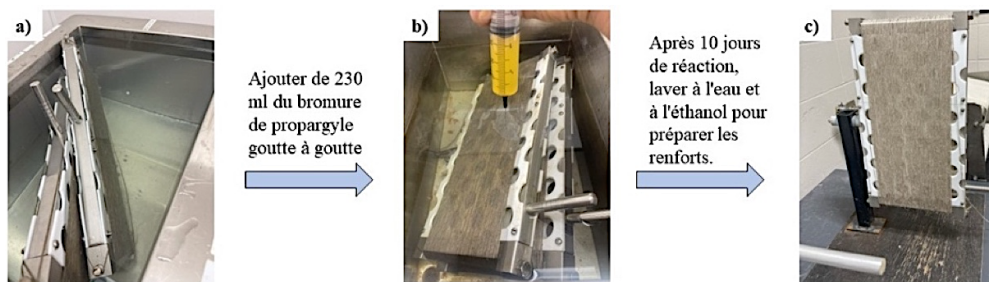


Figure 3.11 Procédé de propargylation des fibres de lin UD.

3.3.4 Préparation de la nanocellulose azidée

Préparation de la nanocellulose. Un gel de nanocellulose a été préparé à partir de fibres de pâte kraft oxydées en utilisant une approche de traitement par cisaillement facilitée par un système de défibrillation IKA, selon la procédure résumée à la Figure 3.12. Tout d'abord, 30 g de fibres de pâte kraft sèches ont été dispersées dans de l'eau désionisée. Simultanément, 2,2 g de TEMPO et 5 g de bromure de sodium ont été dissous dans un volume minimal d'eau désionisée. Cette solution a ensuite été introduite dans le réacteur (Figure 3.12a). De l'eau désionisée supplémentaire a été ajoutée pour ajuster le volume total à 3 L à une consistance de 1%. La température du mélange a été maintenue à 25 °C et le pH a été régulé entre 10 et 11. La réaction d'oxydation a été initiée par l'ajout de 250 mL d'hypochlorite de sodium et a duré deux h. La réaction a été terminée par l'ajout de 75 mL de peroxyde d'hydrogène à 3% pour neutraliser l'hypochlorite de sodium restant. La pâte oxydée (Figure 3.12b) a ensuite été filtrée et pesée puis transférée dans un réservoir en plexiglas relié à un système de défibrillation comprenant une pompe, un défibrillateur et un refroidisseur à bulles pour contrôler la chaleur générée pendant la défibrillation (Figure 3.12c). Le processus de défibrillation a duré 2 h et a progressivement augmenté la viscosité du mélange (Figure 3.12d), entraînant la formation d'un gel de nanocellulose (Figure 3.12e).



Figure 3.12 Procédé pour la préparation de nanocellulose.

Tosylation et azidation de la nanocellulose. La triéthylamine (52 ml) et le chlorure de tosyloxy (72 g) ont été ajoutés à 475 mL d'une solution alcaline de NaOH à 2,5% m/v

contenant 10 g de nanocellulose et ont été laissés à réagir sous agitation mécanique pendant 24 h à température ambiante. La dispersion a ensuite été ajoutée à 500 mL d'un mélange eau/éthanol (50-50). La nanocellulose tosylée a été filtrée et lavée avec 500 mL d'eau chaude et 500 mL d'éthanol. De l'azoture de sodium (22 g) a été ajouté à la nanocellulose tosylée (8 g) dissoute dans 240 mL de DMF et a été laissé à réagir pendant 24 h à 75°C. Après refroidissement, le mélange a été précipité dans 500 mL d'eau distillée et filtré. Le précipité a été lavé avec 500 mL d'eau chaude et 500 mL d'éthanol.

3.3.5 Caractérisation des renforts secs et des feuilles de papier

Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR). L'analyse par spectroscopie FTIR est effectuée en utilisant un spectromètre Thermo Scientific Nicolet iS10 comprenant 32 acquisitions à température ambiante et une résolution de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$. Cette méthode a permis la détection des groupes fonctionnels à la surface des fibres suite aux divers traitements chimiques, tels que les groupes propargyle, tosylo et azide.

Microscopie électronique à balayage (MEB) combinée à l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX). La microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée afin d'évaluer l'impact des traitements chimiques sur la morphologie des fibres. Les images MEB ont été acquises à l'aide d'un microscope Hitachi SU1510 en mode électronique secondaire, avec un courant de faisceau de 100 mA et une tension d'accélération de 15 kV. Ce microscope était équipé d'un spectroscope EDX (Oxford instrument X Max 20 mm²) permettant une analyse chimique détaillée des fibres. Afin d'améliorer la qualité des images MEB et de faciliter l'analyse EDX, les fibres ont été métallisées par pulvérisation cathodique d'or. La préparation des échantillons impliquait la création d'une pastille compacte composée des fibres traitées, ensuite revêtue d'une fine couche métallique conductrice de quelques nanomètres d'épaisseur. La présence de cette couche métallique a favorisé l'obtention d'une imagerie de haute précision et d'une analyse chimique fiable, tout en contournant les effets de charge.

Essais mécaniques sur les renforts secs et mesure de la perméabilité des renforts. Les essais mécaniques suivants ont été effectués sur les renforts secs selon la norme TAPPI [153]: la résistance à l'éclatement, le test de déchirure et les tests de traction. La résistance

à l'éclatement est la pression maximale à laquelle un papier ou un renfort peut résister sans se briser lorsqu'une pression perpendiculaire au plan est appliquée à l'échantillon. Elle est rapportée sous forme d'indice exprimé en $\text{kPa.m}^2\text{g}^{-1}$. Les mesures ont été effectuées selon la méthode TAPPI T403 om-97. Le test de déchirure, réalisé selon la méthode TAPPI T 414 om-98, permet de mesurer la force nécessaire pour initier une déchirure dans les échantillons de papier ou de renfort mat. L'indice de déchirure est exprimé en $\text{mN.m}^2.\text{g}^{-1}$. Le test de traction est réalisé selon la méthode TAPPI T 494 om-01. L'indice de traction est exprimé en $\text{N.m}.\text{g}^{-1}$ et la rigidité en traction (St en kN.m^{-1}) a été calculée à partir des courbes de force par unité de largeur en fonction de la déformation selon l'équation 3.1:

$$St = (\Delta f \times L) \div (W \times \Delta L) \quad \text{Éq.3.1}$$

Ici, Δf (kN) est la différence entre deux niveaux de force, L (m) est la longueur initiale de l'échantillon, W (m) la largeur initiale et ΔL (m) est le changement de longueur induit par Δf . Ces essais ont été réalisés sur une machine de traction Instron 4201, montée avec une cellule de charge de 0,5 kN.

Perméabilité des renforts. Afin d'évaluer la facilité d'imprégnation des différents renforts (traités et non traités) par la résine, des tests de perméabilité ont été réalisés. Ces essais permettent d'évaluer le temps de cycle de moulage compte tenu des traitements effectués sur les renforts. La méthode de l'écoulement radial a été employée afin de quantifier la perméabilité planaire des renforts dans les directions longitudinale (parallèle aux fibres UD) et transversale (perpendiculaire aux fibres UD). Cette approche est bien connue de la littérature et s'inscrit dans la lignée des travaux antérieurs menés à l'UQTR [114, 119, 154]. Le dispositif expérimental et le détail des calculs effectués sont donnés à l'Annexe 1.

3.3.6 Préparation et compaction des renforts UD-mat (UDM)

Pour fabriquer le renfort UDM, une couche de mat de fibres courtes traitées ou non traitées est déposée sur une couche de lin unidirectionnel (UD) traitée ou non traitée, selon le type de renfort désiré (Figure 3.13b et Figure 3.13a). Les fibres courtes utilisées dans le mat ont été traitées selon le protocole de la Section 3.3.2, tandis que les fils de lin UD ont été

modifiés selon le protocole de la Section 3.3.3. La fabrication des renforts s'effectue à l'aide de la formette dynamique (Figure 3.13c). La toile de formation contenant la couche UD alignée est insérée dans le tambour rotatif. Ensuite, un mélange eau–fibres courtes est projeté sur la couche UD afin de déposer la couche de mat. L'eau est ensuite essorée par rotation rapide du tambour. À la fin du cycle, la toile est retirée avec précaution pour éviter de déplacer les fils UD et préserver la liaison entre les deux couches. Les renforts sont séchés à 100 °C pendant 15 minutes, avec la couche UD tournée vers le rouleau chauffant. Ils sont ensuite découpés en plis de 12 pouces par 6 pouces (Figure 3.13d).

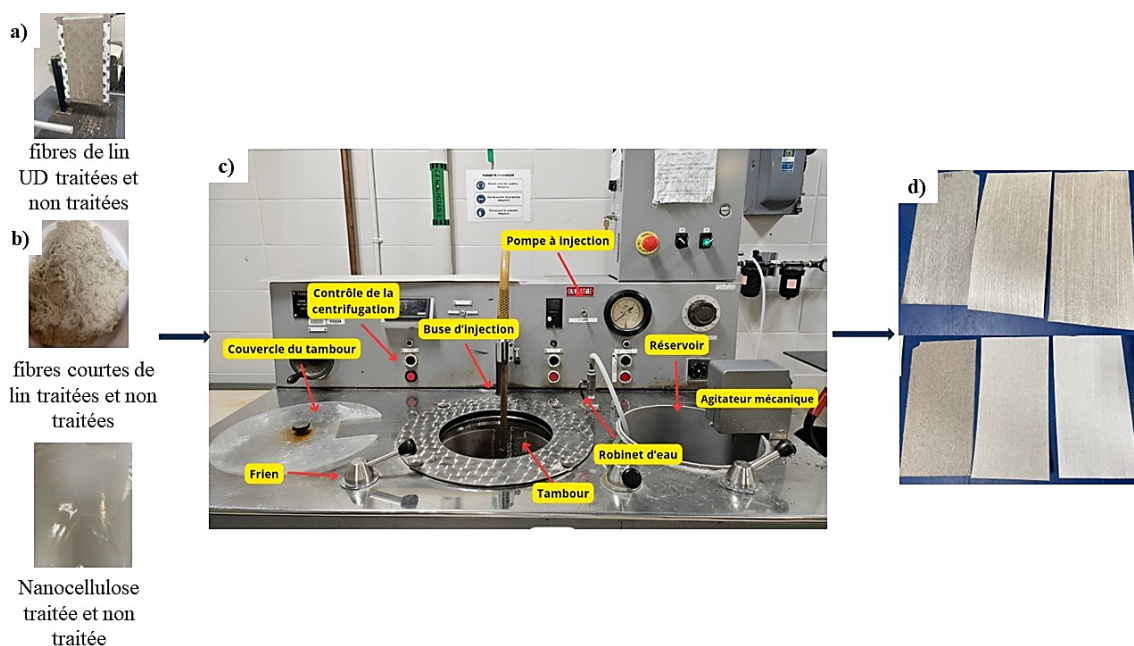


Figure 3.13 Procédé de fabrication de renforts UDM avec des fibres traitées et non traitées.

Pour obtenir un grammage final de 300 g/m², environ 12 g de fibres courtes sont projetés sur chaque couche UD. Ce procédé conduit à un grammage estimé de 50 g/m² pour la couche mat et de 250 g/m² pour la couche UD. Dans le cas des renforts contenant de la nanocellulose, des essais préliminaires ont été réalisés afin de déterminer le pourcentage optimal à utiliser. Initialement, 3 % de nanocellulose en masse par rapport aux fibres courtes ont été ajoutés dans la suspension. Après séchage et pesée des renforts, il a été observé qu'environ la moitié de la nanocellulose était perdue durant le processus

(essorage, drainage). Ainsi, pour obtenir la quantité souhaitée de nanocellulose présente dans le renfort final, nous avons systématiquement utilisé le double de la quantité visée.

Pour le moulage des plaques composites, les renforts sont utilisés tels quels ou sous forme précompactée. Dans ce cas, les plis découpés sont compactés à l'aide d'une presse hydraulique de 50 T (Figure 3.14). La machine est équipée d'un contrôle numérique réglé préalablement pour effectuer une compaction de 2,2 MPa à 100 °C pendant 5 min.

Premièrement, la machine est mise sous tension et démarrée et le déplacement ainsi que le chauffage des plateaux de la presse sont activés. Ensuite, le renfort est déposé sur le plateau de la presse et le grillage de protection est fermé avant de fermer la presse. Les plateaux se referment alors sur le renfort pour la compaction qui dure 5 min. On ouvre finalement la presse pour récupérer le renfort. Ce processus est répété sur tous les plis individuels utilisés pour les plaques composites comprenant la compaction des renforts.

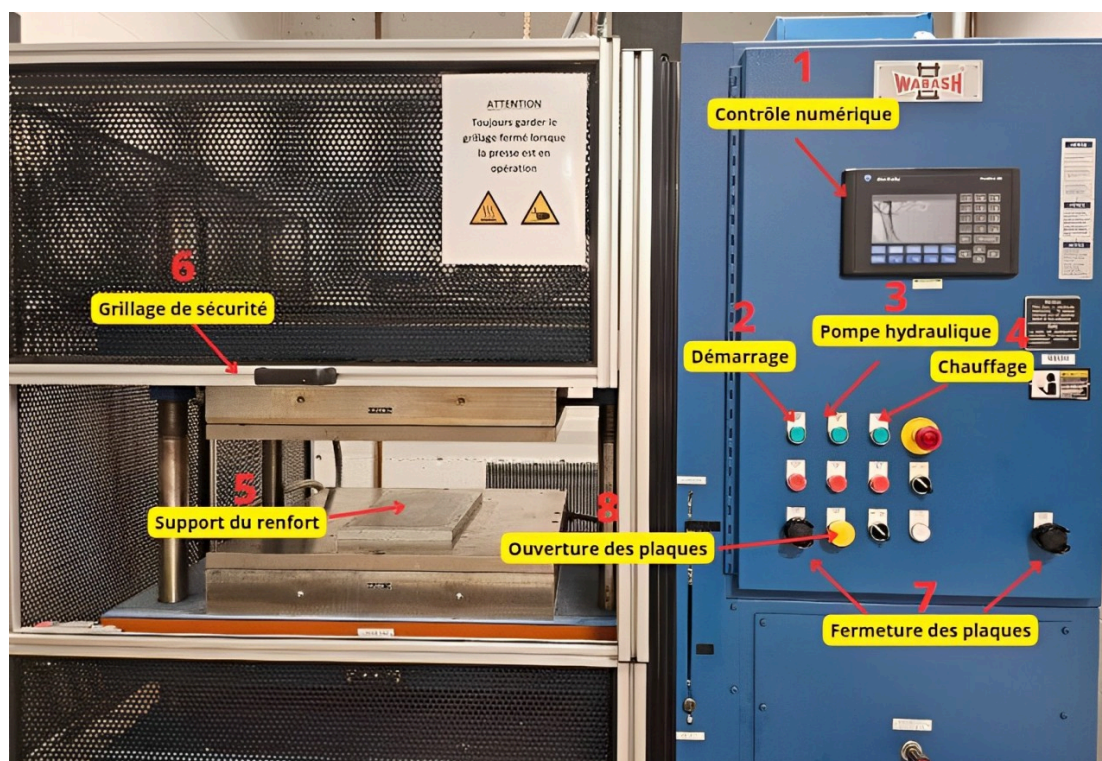


Figure 3.14 Machine de compaction.

3.3.7 Moulage par transfert de résine (RTM) et caractérisation des plaques composites

Le dispositif d'injection RTM utilisé comprend un cadre en acier vissé au demi-moule inférieur pour maintenir fermement la partie supérieure et limiter sa déflexion lors de l'injection de la résine (Figure 3.15a). Des cales d'épaisseur, placées aux quatre coins du moule, permettent de régler la hauteur de la cavité en fonction de la fraction volumique de fibres (V_f) souhaitée. Les 8 renforts de lin sont d'abord séchés au four pendant 20 min à 100 °C. Une fois séchés, ils sont placés dans le moule RTM (Figure 3.15b). Avant la fermeture du moule, les cales d'épaisseur sont positionnées. Le moule est ensuite fermé hermétiquement, et des tubes d'injection et de sortie sont montés pour l'entrée et la sortie de la résine.

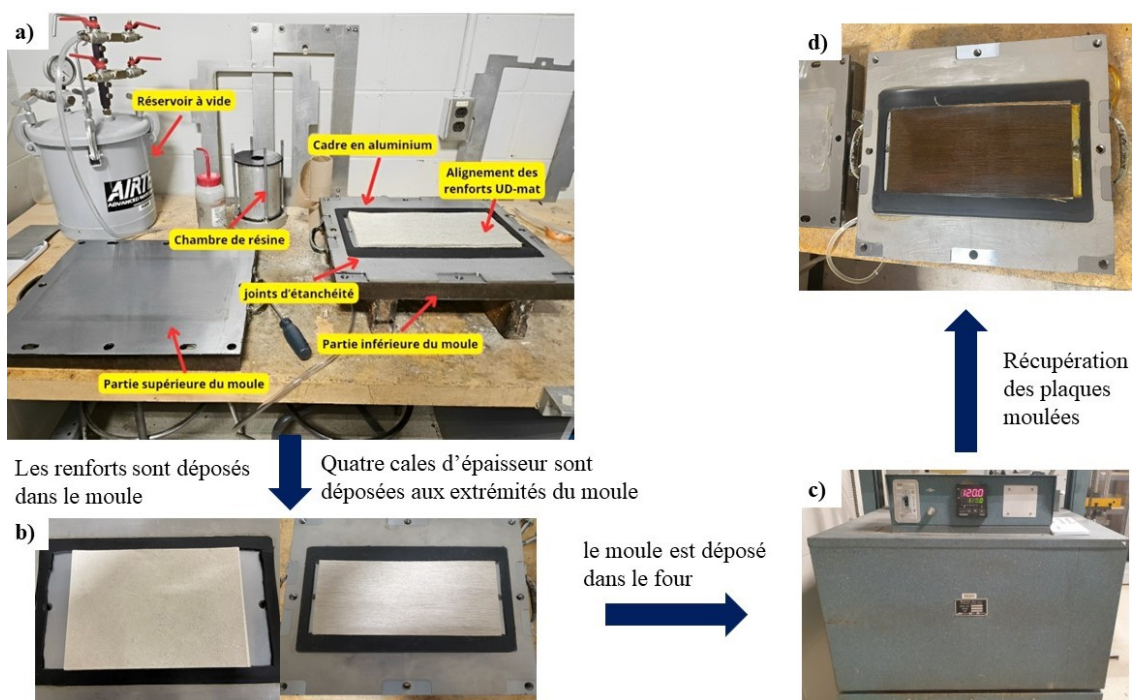


Figure 3.15 Procédé de moulage RTM pour les plaques composites avec des renforts mat et UDM.

Avant l'injection de la résine, le moule est préchauffé au four à 80 °C pendant 15 min. Pendant ce temps, la résine époxy est préparée en mélangeant le durcisseur dans une proportion de 18% en poids par rapport à la résine (200 g d'époxy pour 36 g de durcisseur).

La résine catalysée est ensuite placée dans une chambre à vide pour un dégazage de 15 min afin d'évacuer l'air de la résine.

L'injection de la résine dans le moule se fait sous une pression contrôlée de 1 à 4 bars, à température ambiante, pendant environ 40 min. La résine est injectée à une extrémité du moule et s'écoule dans les renforts dans le sens des fibres UD. Le processus d'injection se termine lorsque la résine s'écoule à la sortie du moule. Une fois l'injection terminée, le moule est placé dans un four à 80 °C pendant 4 h, suivi d'une post-cuisson à 100 °C pendant 3 h pour assurer une réticulation complète (Figure 3.15c).

Essais de traction sur les plaques composites. Les essais de traction ont été effectués sur des échantillons prélevés dans les plaques composites conformément à la norme ASTM D3039 [155]. Le choix de cette norme est basé sur son application aux composites à renforts unidirectionnels ou mats. Ce test vise à évaluer la résistance à la traction, le module de Young et l'allongement à la rupture. Les échantillons, mesurant 254 mm de long sur 25,4 mm de large, ont été découpés à l'aide d'une machine de découpe au jet d'eau, puis séchés pendant une nuit à une température de 80 °C. Les échantillons ont été prélevés de manière que les fibres soient alignées parallèlement à la longueur de l'échantillon. Les tests ont été réalisés à l'aide d'une machine électromécanique Instron-U150 LM, à une vitesse de déplacement de 2 mm/min. La machine était munie d'une cellule de charge de 50 kN, et un extensomètre Epsilon Tech de modèle 3542, ayant une longueur de jauge de 50 mm, a été employé pour mesurer la déformation. Un minimum de quatre essais valides a été réalisé pour chaque type de plaque composite, dans le but de garantir la fiabilité et la reproductibilité des données obtenues.

Chapitre 4 - Article scientifique 1: Click chemistry modifications for the selective crosslinking of wood pulp fibers – effect on the physical and mechanical properties of paper

4.1 Avant-propos

L'article scientifique présenté dans ce chapitre a pour titre « Click chemistry modifications for the selective crosslinking of wood pulp fibers – effect on the physical and mechanical properties of paper ». L'objectif principal de cette étude est d'améliorer les propriétés mécaniques obtenues par Faugeras et al. [130] en étudiant l'impact du prétraitement des fibres du papier sur l'amélioration du degré de substitution. En modifiant les conditions de réaction pour augmenter le rendement de la réaction, il y aura une amélioration des liaisons entre les fibres à l'intérieur de la feuille et donc de la qualité finale de la feuille de papier. Comme deuxième objectif, l'amélioration des propriétés mécaniques résultant de cette modification méthodologique permettra de choisir les meilleures conditions de réaction à appliquer aux fibres de lin. Étant aussi un matériau lignocellulosique, la modification du lin permettra de générer de nouveaux renforts à utiliser dans les composites. Cet article a été publié à la revue scientifique « RSC Advances, vol. 14, pp. 9656-9667, 2024. »

Les auteurs de l'article avec leurs coordonnées sont :

Abdelhadi Blal

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR
Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,
G9A 5H7

Courriel : Abdelhadi.blal@uqtr.ca

François Brouillette, Ph.D.

Co-Directeur de thèse et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique,
3351, boul. Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : francois.brouillette@uqtr.ca

Éric Loranger, Ph.D.

Co-Directeur de thèse et co-auteur pour cet article.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie mécanique, 3351, boul. Des
Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Eric.Loranger1@uqtr.ca

Gilbert Lebrun, Ph.D.

Directeur de thèse et co-auteur pour cet article.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie mécanique, 3351, boul. Des
Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Gilbert.Lebrun@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Blal est le principal auteur de cet article, a réalisé les expériences, a analysé les données et a préparé le manuscrit. M. Lebrun, directeur de la thèse, a participé à la rédaction, à la révision et à la correction du manuscrit. M. Loranger, co-directeur de la thèse, a participé à la révision et à la correction du manuscrit. M. Brouillette, co-directeur de la thèse, a participé à la rédaction et à la correction du manuscrit et était responsable de la correspondance pendant le processus de soumission, de la re-soumission et de la publication de l'article.

4.2 Résumé

L'emploi de la chimie clic, notamment la réaction de cycloaddition de Huisgen catalysée par le cuivre (I), constitue un progrès significatif dans le domaine du traitement des matériaux à base de fibres naturelles, en vue d'applications telles que la production de papier et de composites. Cette approche est reconnue pour sa capacité à engendrer des liaisons covalentes stables et robustes entre les fibres, offrant ainsi une méthode efficace pour améliorer les caractéristiques mécaniques des produits finaux.

Cette étude porte sur l'application de la chimie clic sur des fibres de pâte kraft, un matériau largement utilisé en raison de sa résistance initiale et de sa disponibilité. Des études

antérieures ont démontré que le traitement de ces fibres par des réactions de propargylation et de tosylation pouvait être amélioré. Notre objectif était d'optimiser ces traitements afin d'augmenter les propriétés de résistance et de rigidité des feuilles de papier produites. Ainsi, nous avons mis en place une méthode de traitement des fibres qui non seulement améliore l'efficacité des réactions, mais qui respecte également les principes de la chimie verte en utilisant de l'eau comme solvant principal.

Un élément essentiel de cette étude a consisté en la mise en place d'une étape de prétraitement au NaOH avant d'amorcer la réaction de chimie clic. Cette étape vise à éliminer les contaminants de surface indésirables, favorisant ainsi l'accessibilité des groupes hydroxyles de la cellulose pour d'éventuelles modifications chimiques ultérieures. En outre, elle accroît la réactivité des fibres avec les réactifs chimiques, ce qui se traduit par une amélioration significative du degré de substitution lors des divers traitements intermédiaires. La réticulation a été réalisée en recourant à des approches catalytiques et non catalytiques afin de comparer leur efficacité respective. Les fibres modifiées ont été caractérisées à différentes étapes afin de suivre l'évolution des modifications chimiques, en utilisant des techniques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (SEM) et des analyses de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour évaluer le degré de substitution sur les fibres.

Les résultats ont mis en évidence une intégration réussie des groupes fonctionnels, avec un degré élevé de substitution, confirmant l'utilité du prétraitement et l'efficacité des modifications chimiques apportées. Des augmentations des indices de traction, de résistance à l'éclatement et de résistance à la déchirure ont été constatées pour les feuilles produites à partir de fibres traitées au NaOH et de fibres traitées de façon intermédiaire. Ces améliorations ont été mesurées et comparées aux caractéristiques des feuilles de papier non traitées, mettant en évidence les bénéfices substantiels de cette nouvelle approche. Plus spécifiquement, les indices de résistance à l'éclatement et de résistance à la déchirure des feuilles de papier propargylées ont augmenté de 62% et 74% respectivement. Toutefois, des améliorations encore plus significatives ont été observées suite à la réaction de chimie clic, entraînant des augmentations de 75%, 193,4% et 95%, respectivement pour les

indices de traction, d'éclatement et de déchirure grâce à la formation de liaisons covalentes. De plus, la réaction de chimie clic a induit une augmentation notable de la rigidité (44%) par rapport aux traitements des précurseurs, ainsi que l'une des valeurs d'allongement à la rupture les plus élevées (111%). Il est à noter que l'utilisation du catalyseur Cu s'est révélée superflue pour atteindre ces niveaux de propriétés mécaniques, simplifiant ainsi le processus de traitement et évitant l'utilisation de produits chimiques nocifs pour l'environnement. Outre ces résultats, l'étude a également examiné la faisabilité de mettre en oeuvre les meilleures conditions de réaction pour d'autres catégories de fibres naturelles, comme les fibres de lin, en vue de leur utilisation en tant que renforts dans les composites. Cette approche s'inscrit dans une perspective d'étendre les applications de la chimie clic aux CFN.

Note importante : Il est à noter qu'une erreur de nomination des images MEB et EDX-mapping (dans le cas des KFT-RAW, NaOH et Pr) a été identifiée dans les figures 4.4 et 4.5 de la version publiée de cet article. Une correction a été apportée dans cette thèse afin d'améliorer l'analyse visuelle des images. Ces ajustements clarifient la présentation des résultats, bien que l'interprétation globale des données et les conclusions de l'étude restent inchangées.

4.3 Abstract

The Cu(i)-catalyzed Huisgen cycloaddition click chemistry reaction is of particular interest in the production of paper sheets or natural fiber composites since it leads to the formation of chemically stable bonds between two fibers. This study focuses on the click chemistry modification of kraft pulp fibers. We based our approach on prior research that treated kraft fibers using click chemistry, including propargylation and tosylation reactions. Our focus was on enhancing these treatments to achieve better final sheet properties. After the azidation of tosylated fibers, the crosslinking is carried out with and without a catalyst using water as a solvent to form enhanced kraft fiber sheets. The chemical characterization and the mechanical properties of paper sheet obtained at intermediate stages confirmed the presence of various functions on the surface of the modified fibers, with a very high degree of substitution and the inter-fiber cross-linking by click chemistry. The

presence of inter-fibers covalent bonds led to significant improvements in the mechanical strength and tensile stiffness of the sheets.

Keywords: Kraft pulp, CuAAC, Propargylation, Tosylation, Azidation, Physical properties, Fiber-reinforced composites.

4.4 Introduction

Natural fibers have shown their potential in a wide range of applications such as construction materials, furniture making, automobile and aerospace¹. They have rapidly gained popularity as composite reinforcements and alternative to synthetic fibers due to their economic and environmental advantages²⁻⁵. Most paper properties depend strongly on interactions between the functional groups or molecules adsorbed at the fiber surface. It is widely known that the interfiber interface can be modified, either chemically or physically⁶⁻¹⁷, to improve sheet properties. These surface treatments are performed either to clean the surface of the fiber and eliminate non-cellulosic compounds, to add chemical functions, to modify the surface energy of fibers, or to perform additional reactions, such as the formation of covalent bonds between the fibers. In this latter case, the chemical treatment is used to substitute polar hydroxyl groups found on the surface of cellulosic substrates with chemical functions capable of reinforcing inter-fiber bonds¹⁸. Currently, amino-based chemicals are commonly used for cross-linking lignocellulosic substrates but pose stability and toxicity issues. Citric acid and 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid (BTCA) are preferred as safer alternatives¹⁹. The Copper Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition (CuAAC) reaction offers a novel approach by forming a three-dimensional network between propargylated and azidated polysaccharide chains, eliminating the need for conventional cross-linkers²⁰⁻²¹. This method also allows for controlled network formation and covalent bonding between specific fiber types, enhancing the properties of lignocellulosic materials like paper sheets and composites²²⁻²³.

According to Koschella et al., the copper-mediated 1,3-dipolar cycloaddition of water-soluble cellulose derivatives grafted with azide and alkyne functions yields novel cellulose hydrogels²⁴. It was shown that the limiting factor for eventual application of this process is the low mechanical stability of the material, which is related to the low yield of the

cross-linking reaction.²⁴ In an attempt to increase the reaction yield, kraft pulp fibers were used as a model substrate to identify the conditions necessary for the synthesis of reaction intermediates: tosyl,^{25,26} propargyl,^{25,27} and azido cellulose. Elchinger et al. described a direct cross-linking of azidated starch and propargylated kraft pulp in the presence of a Cu(I) catalyst. The mechanical properties of the final material are significantly higher than those of kraft pulp fibers by approximately 71% and 44% for tear and breakage indices respectively, up to 173% for elongation, and 136% for the burst index.²⁸

Lszló Szabó et al.²³ functionalized carbon fibers with a cellulose propionate coating using a click chemistry approach. The functionalization resulted in an increase in interfacial shear strength (IFSS) of approximately 32% compared to the control sample. Additionally, they found that a small molecule with a highly lipophilic and compact CF₃ substituent on a rigid aromatic structure resulted in a slightly higher interfacial adhesion, an increase of about 45% compared to the control sample.²³ Jun Chen et al. succeeded in increasing the tensile strength, Young's modulus and elongation at break of polar glycidyl azide polymer-based nanocomposites and propargyl-terminated non-polar polybutadiene, via the introduction of alkenyl cellulose nanocrystals as filler, which acted as a crosslinking agent based on CuAAC for the composite network, to improve the interfacial adhesion, in view of the high crystallinity and high stiffness of these nanofillers.²⁹

The primary objective of this study is to improve the low mechanical properties of paper sheets obtained by Faugeras et al.²² by modifying the reaction conditions used by the authors. Specifically, in the case of azidated and crosslinked kraft fibers, the tensile index was decreased in both cases by about 46% compared to unmodified kraft pulp fibers. Our objective is to increase the reaction yield, which in turn will improve inter-fiber bonding inside the sheet and the final quality of the paper sheet. In contrast with Elchinger et al.²⁸ and Faugeras et al.,²² we studied more thoroughly the impact of the fiber pretreatment on the accessibility of fiber surface to reactants. This could positively affect the yield of the various preliminary reactions and lead to a higher crosslinking level in the final sheet. Propargyl and azide groups were attached to fibers in various fiber dispersions. The CuAAC reaction was then used to combine and crosslink the two modified pulps, creating a material with improved mechanical characteristics (Figure 4.1). As a secondary objective, the results of the

mechanical characteristics obtained with kraft pulp fibers will allow to choose the optimal reaction conditions that will be applied to other types of natural fibers, such as flax fibers, in order to generate new reinforcements for use in natural fiber composites.

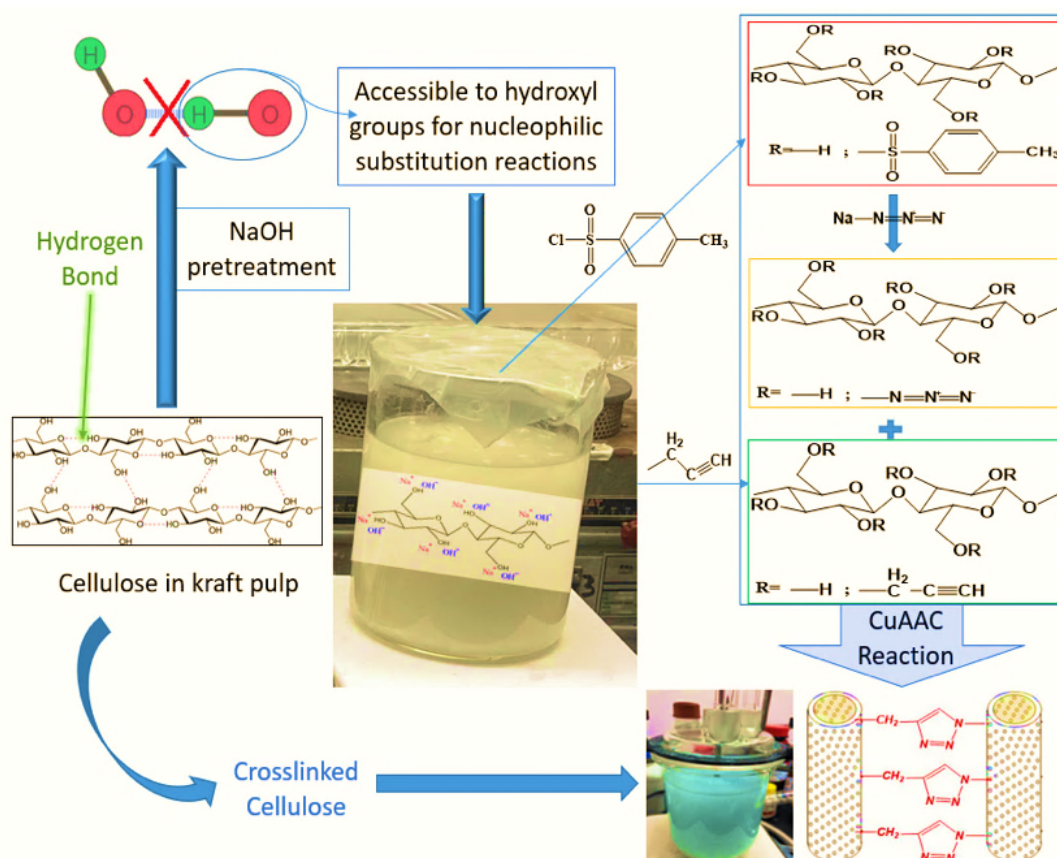


Figure 4.1 Cross-linking of cellulosic fibers in the paper pulp.

4.5 Materials and Methods

4.5.1 Materials

A commercial bleached softwood kraft pulp was provided by Fraser Paper (Thurso, Canada). Chemical reagents were purchased from different suppliers: propargyl bromide (80% in toluene), p-toluenesulfonyl chloride and sodium azide (Alfa Aesar), sodium hydroxide and copper sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Acros Organics),

dimethylformamide, sodium ascorbate, and triethylamine (Sigma-Aldrich). All materials were used as received without any further purification.

4.5.2 Fiber activation: Alkaline pretreatment

25 g of dry pulp (KFT-RAW) were dispersed in 2 L of deionized water for a minimum of four h. The pulp, well soaked in water, was then put in a standard pulp disintegrator for ten min at 1000 rpm to prepare a homogeneous fiber dispersion.

In order to improve the accessibility of cellulose hydroxyl groups, an alkaline pretreatment was performed to remove unwanted surface contaminants such as pectin, lignin, and hemicelluloses. The fibers were soaked in a 5% w/v NaOH solution for 24 h at room temperature. Then, the fibers were washed thoroughly with water, followed by acidified water (20 drops of HCl 0.1 M in 1 L of water) to neutralize residual NaOH. Then again, the fibers were washed with water. According to a protocol adapted from Faugeras et al.,²² the pretreated kraft pulp fibers were dispersed in an alkaline medium (2.5% w/v NaOH) for 30 min under stirring before initiating the propargylation and tosylation reactions.

4.5.3 Fiber modification

Activated kraft pulp fibers were submitted to different chemical treatments to prepare the following materials: propargylated kraft pulp (KFT-Pr), tosylated kraft pulp (KFT-Ts), azidated kraft pulp (KFT-Az), crosslinked kraft pulp without catalyst (KFT-CLICK), crosslinked kraft pulp with catalyst (KFT-CLICK-CUAAC), and NaOH treated kraft pulp for 7 days (KFT-NaOH).

Preparation of propargylated fibers. The procedure for the preparation of propargylated kraft pulp fibers (KFT-Pr), was based on Faugeras et al.²², with some modifications to reaction conditions. The reaction time and the volume of propargyl bromide were increased. 76 mL (0.640 mol) of propargyl bromide was added to 1 L of an alkaline suspension of fibers (20 g, 124 mmol). The reaction medium was placed under mechanical stirring at room temperature. After 96 h, the mixture was diluted with 2 L of deionized water, let to rest for 4 h, filtered and washed with 2 x 1 L of hot water and 1 L of hot ethanol (95%).

Preparation of tosylated fibers. In contrast to the previous work of Elchinger et al.,²⁶ the tosylation reaction was performed in an alkaline medium (2.5% w/v NaOH) after a 24 h pretreatment in 5% w/v NaOH. 104 mL (0.744 mol) of triethylamine was added to 1 L (20 g, 124 mmol) of a pretreated kraft fiber dispersion to which 142.2 g (0.744 mol, 6 eq.) of tosyl chloride was added. After 120 h under mechanical stirring at room temperature, the mixture was diluted in 2 L of deionized water and the fibers were filtered and washed with 3 x 1 L of hot water and 1 L of hot ethanol (95%). The obtained white fibrous product (KFT-Ts) was stored in a desiccator.

Preparation of azidated fibers. Azidation of tosylated fibers was also performed using a modified version of the procedure described by Faugeras et al.²² 32.108 g (0.492 mol, 10 eq./Ts) of sodium azide were added to 20 g of tosylated kraft pulp dispersed in 0.8 L of dimethylformamide. The reaction medium was placed under magnetic stirring at 75 °C for 7 days under a condenser. After cooling, the mixture was diluted in 2 L of deionized water. The fibers were filtered and washed with 2 L of hot water and 2 L of hot ethanol (95%). The light beige fibrous product (KFT-Az) was stored in a desiccator.

Preparation of crosslinked fibers. 15 g (DS N₃ 1.086, 76.5 mmol) of KFT-Az and 15 g (DS 1.52, 64.1 mmol) of KFT-Pr were dispersed in 2 L of distilled water. In the case of crosslinking with catalyst, 1.48 g (5.9 mmol) copper sulfate pentahydrate and 2.34 g (11.8 mmol) sodium ascorbate were added. The reaction was placed under mechanical stirring at room temperature for 7 days. The reaction medium was filtered and washed with 2 x 1 L of hot water and 1 L of hot ethanol (95%). The product obtained in the form of yellow fibers was stored in a desiccator.

4.5.4 Characterization of modified fibers

4.5.4.1 Chemical characterization

Infrared spectroscopy was carried out using a Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR spectrometer, 32 acquisitions were performed at room temperature at a resolution of ± 4 cm⁻¹.

Scanning electron microscopy (SEM) was used to evaluate the effect of click chemistry and chemical treatments on fiber morphology. SEM images were obtained using a Hitachi

SU1510 microscope operating in secondary electron mode with a beam current of 100 mA and an accelerating voltage of 15 KV. The SEM is equipped with an Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX, Oxford instrument X-Max 20 mm²) which was used for the chemical characterization of the surface of fiber pellets composed of homogeneously ground samples. We are more interested in the external surface of fibers since interfiber interactions occur only at the external surface of fibers. The propargyl, tosyl and azide groups present on the functionalized surface of KFT are mainly composed of carbon, sulfur, nitrogen, and oxygen. Three trials were completed for each sample.

The calculation of the surface degree of substitution (DS) for each intermediate was calculated using EDX data. Specific hypotheses tailored to each reaction guided DS calculations. Table 4.1 presents the hypotheses and corresponding formulas used for DS calculation in each reaction.

Table 4.1 Hypotheses and Formulas for Surface Degree of Substitution (DS) Calculation in Different Reactions.

Reaction	Hypotheses for DS calculation	Formula for DS calculation
Propargylation	The total amount of carbon found in a sample (C_{TOT}) is expressed in terms of anhydroglucose units' carbon (C_{AGU}) and propargyl carbon (C_{PRO}). C_{AGU} is determined by multiplying the oxygen content of the sample (O_{AGU}) by 6/5 since there are 5 oxygen and 6 carbon atoms in each AGU. Then, C_{PRO} is obtained by the difference between C_{TOT} and C_{AGU} .	$D_S = \left[\left(\frac{C_{PRO}}{C_{AGU}} \times \frac{6}{3} \right) + \left(\frac{C_{PRO}}{O_{AGU}} \times \frac{5}{3} \right) \right]$
Tosylation	A tosyl unit contains 7 times more carbon than sulfur: $\%C_{tosyl} = \%S \times 7$. The percentage of carbon atoms in the anhydroglucose unit (AGU) is: $\%C_{AGU} = \%C_{total} - \%C_{tosyl}$. Each AGU contains 6 carbon atoms. The percentage of carbon found in an AGU is given by: $\%C_{oneAGU} = (\%C_{AGU})/6$.	$D_S = \frac{\%S}{\%C_{oneAGU}}$
Azidation	An azide unit does not contain any carbon: $\%C_{azide} = \%N \times 0$. The percentage of carbon atoms in the AGU is: $\%C_{AGU} = \%C_{total} - \%C_{azide}$. Each AGU contains 6 carbon atoms. The percentage of carbon found in an AGU is given by: $\%C_{oneAGU} = (\%C_{AGU})/6$.	$D_S = \frac{\%N}{\%C_{oneAGU}}$

4.5.4.2 Mechanical properties of sheets

Kraft pulp handsheets (60 g/m²) containing NaOH pretreated, azidated, propargylated and crosslinked fibers were prepared according to Tappi T205 sp02 standard method.

Burst Strength

The burst strength is the maximum pressure that a paper can resist without breaking when a pressure perpendicular to the plane is applied to the sample. It is reported as an index expressed in kPa.m²/g. Measurements were made at two different locations on each half of a sheet using a Mullen-type burst tester according to the TAPPI T 403 om-97 method.

Tear test

This test is performed according to the TAPPI T 414 om-98 method using the Elmendorf Tearing Tester Thwing-Albert. The tear index is expressed in mN.m²/g.

Tensile test: This test measures the tensile strength of the paper. It is carried out with an Instron 4201 device according to the TAPPI T 494 om-01 method. The traction (or tensile) index is expressed in N-m/g. The tensile stiffness St (kN/m) was calculated from the force per unit width versus strain curves according to equation 4.1:

$$St = (\Delta f \times L) \div (W \times \Delta L) \quad \text{Eq. 4.1}$$

Here, Δf (kN) is the difference between two force levels, L (m) is the initial specimen length, w (m) is the initial specimen width and ΔL (m) is the change in length induces by Δf .

4.6 Results and discussions

4.6.1 Characterization of modified fibers

First, we investigated the individual impact of the three chemical treatments (propargylation, tosylation, and azidation) on kraft pulp fibers. In order to determine

changes that occurred in each case, FTIR spectroscopy was used to obtain spectra for each of the four samples, including the untreated kraft pulp serving as a control sample. Key absorption peaks were labeled and annotated in Figure 4.2, allowing for the identification and comparison of the characteristic absorption peaks of the untreated and treated samples.

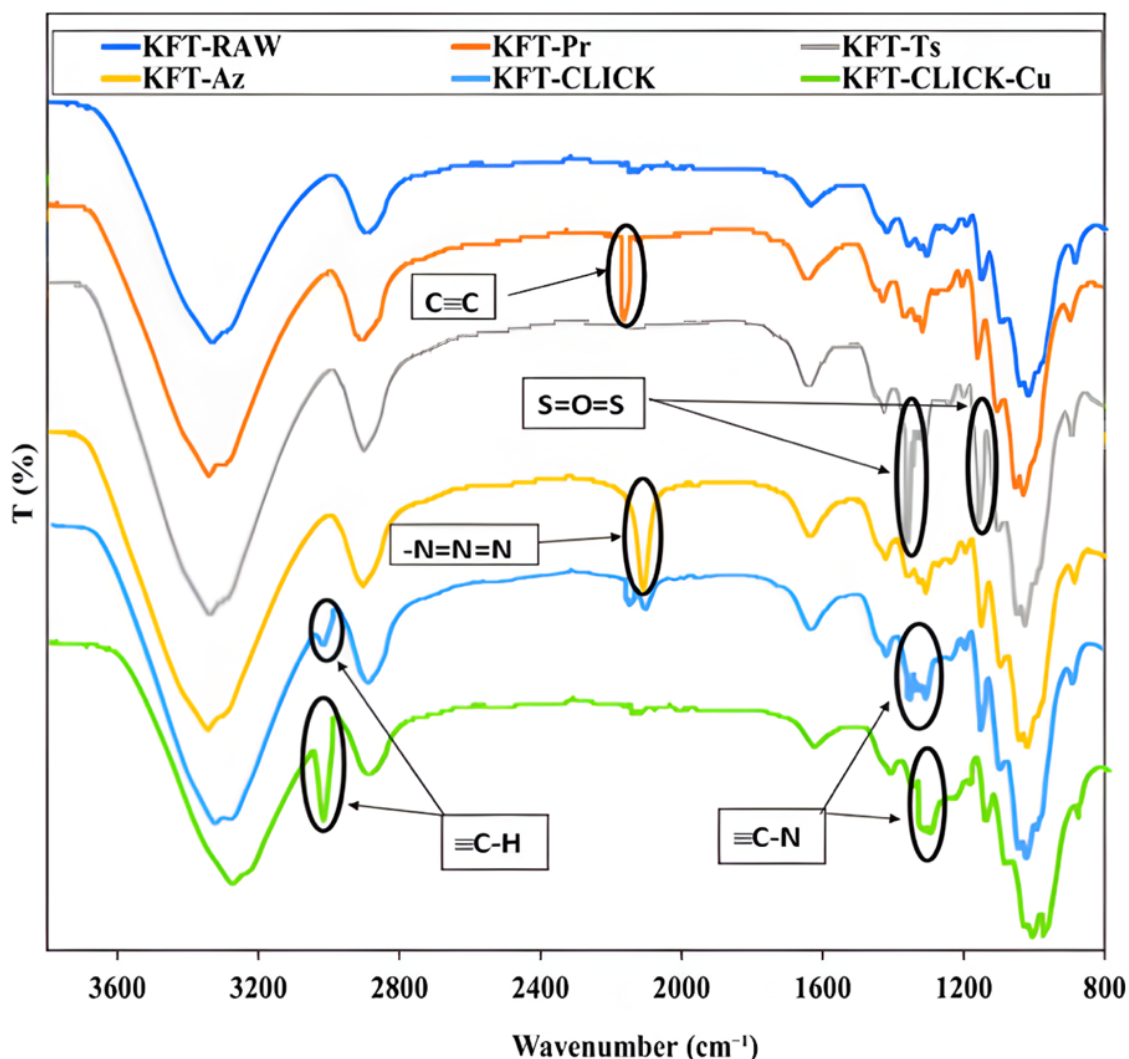


Figure 4.2 FTIR spectra of unmodified, modified (propargylated, tosylated, and azidated), and clicked (with and without Cu) fibers.

KFT-RAW is characterized by C-H stretching vibrations at 2900-3000 cm^{-1} and C-O (primary alcohol) vibrations at 1050-1100 cm^{-1} . Changes in the position and

intensity of certain absorption peaks is observed in treated samples. The successful propargylation was confirmed by the apparition of a new peak at around 2100-2200 cm^{-1} associated with the triple bond of the propargyl group, as well as changes in the intensity of the C-H stretching peaks. Tosylation resulted in the apparition of two peaks corresponding to the S=O group at 1359 and 1160 cm^{-1} , indicating the presence of the tosyl group. Azidation resulted in the apparition of a new band at 2112 cm^{-1} , confirming the presence of azide groups, as well as changes in the intensity of the C-O stretching bands.

The EDX analysis complements infrared spectroscopy and provides further insights into the chemical modifications made to KFT-Raw (Table 4.2, Figures 4.3 and 4.4).

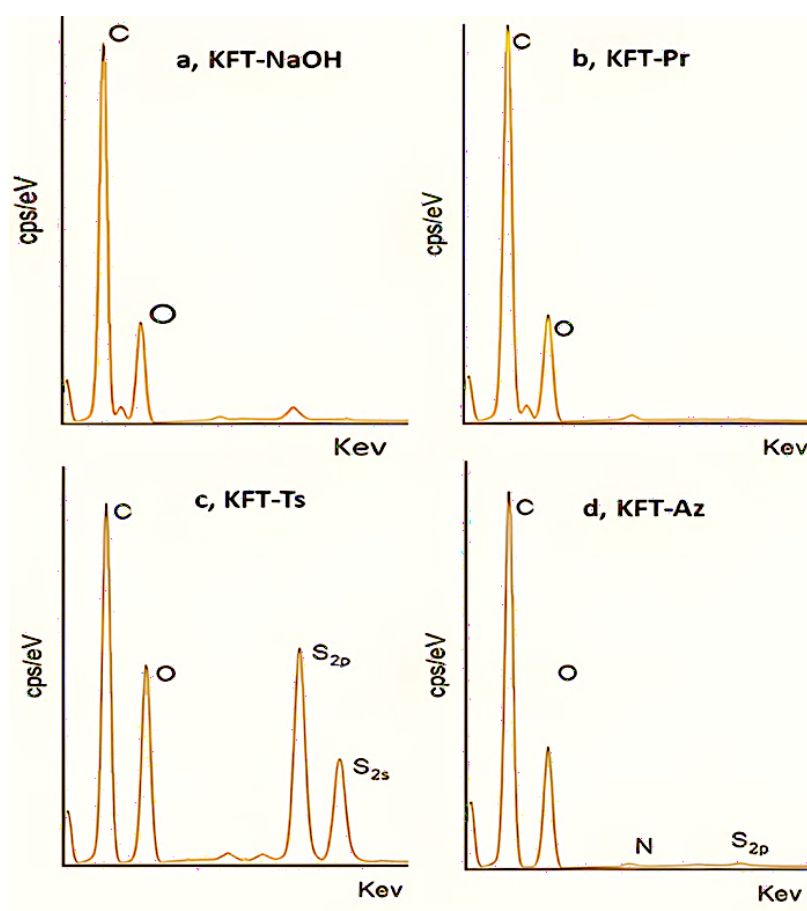
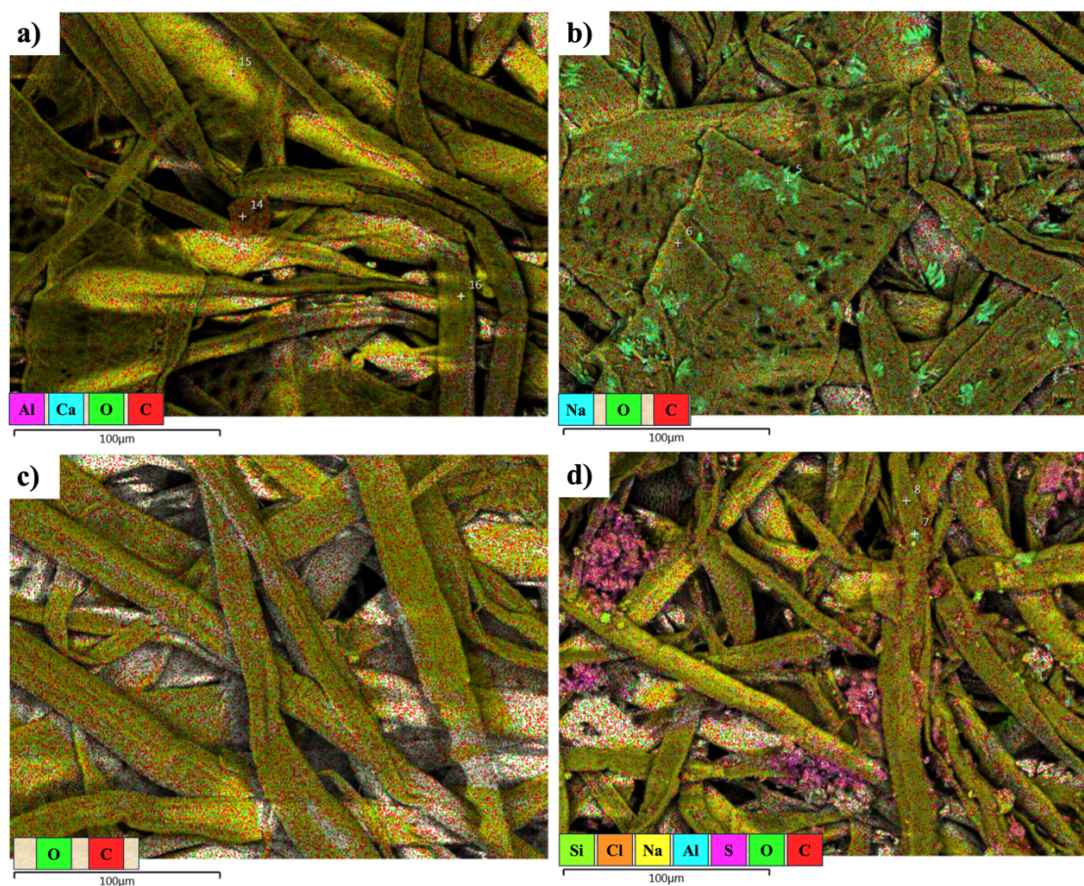


Figure 4.3 EDX spectra of a) NaOH pretreatment, b) propargylated, c) tosylated, and d) azidated fibers.

Table 4.2 Chemical composition of modified fibers.

	Element (EDX atomic%)				O/C	Surface DS	
	C	O	S	N		This study	Faugeras et al. [22]
KFT-Raw	59.7	40.2	-	-	0.67	-	-
KFT-NaOH	57.5	41.4	-	-	0.72	-	-
KFT-Pr	74.0	25.9	-	-	0.35	1.52	1.32
KFT-Ts	75.8	19.2	4.8	-	0.25	1.68	0.60
KFT-Az	63.5	24.7	0.2	11.5	0.39	1.09	0.22

**Figure 4.4 Elemental mapping analysis of a) KFT-Raw, b) KFT-NaOH, c) KFT-Pr, and d) KFT-Ts.**

The surface DS for each of the treated samples was determined using EDX analysis. We are obviously more interested in the external surface of fibers (instead of the

interior) considering the interfacial interaction is formed at the exterior surface of fibers.

The EDX spectrum of KFT-Pr (Figure 4.3b) shows only carbon and oxygen signals of (C1s) and (O1s), with a much lower O/C ratio than KFT-Raw. This is confirmed by EDX mapping (Figure 4.4c) detecting the main elements C and O at the surface of fibers after KFT-Pr treatment, with a lower O/C ratio compared to KFT-Raw (Table 4.2). This indicates a decrease in the number of hydroxyl groups in the fiber caused by the propargylation.

For KFT-Ts, the EDX spectrum (Figure 4.3c) revealed the presence of sulfur, with two peaks of (S_{2s}) and (S_{2p}), and a decrease in the O/C ratio compared to KFT-Raw (Table 4.2). The significant increase in sulfur content observed in tosylated samples (Figure 4.4d) confirmed the successful introduction of tosyl groups onto fiber surfaces with a relatively uniform substitution. This differs significantly with EDX mapping of fibers untreated and treated only with NaOH, where only carbon and oxygen were detected (Figure 4.4 a and b). This comparison demonstrates the efficiency of the tosylation process, demonstrating the specific incorporation of sulfur-containing tosyl groups on the fiber surface. Again, this suggests a decrease in the number of hydroxyl groups, which is also consistent with the FTIR results showing changes in the intensity of the C-H stretching bands. Additionally, the EDX spectrum for azide-treated fibers show the presence of about 11.5% nitrogen atoms (Table 4.2), confirming the presence of azide groups, with a DS (N₃) of 1.09 and a conversion rate of 97.5%. Notably, the presence of sulfur in the EDX spectrum for KFT-Az (Figure 4.3 d) suggests that some tosyl groups did not react. Comparing the DS values obtained in this study to those found by Faugeras et al. (Table 4.2), we can observe a notable improvement in reaction yields. For KFT-Pr and tosyl-treated fibers, the DS values found in this study were 1.52 and 1.68, respectively, compared to 1.32 and 0.60 in the study by Faugeras et al. These results indicate that the alkaline pre-treatment step allowed to improve the efficiency of the click chemistry reactions, leading to a higher degree of surface substitution.

SEM images shown in Figure 4.5 provide detailed observations and comparison of the morphological changes resulting from the different chemical modifications carried out on kraft pulp fibers.

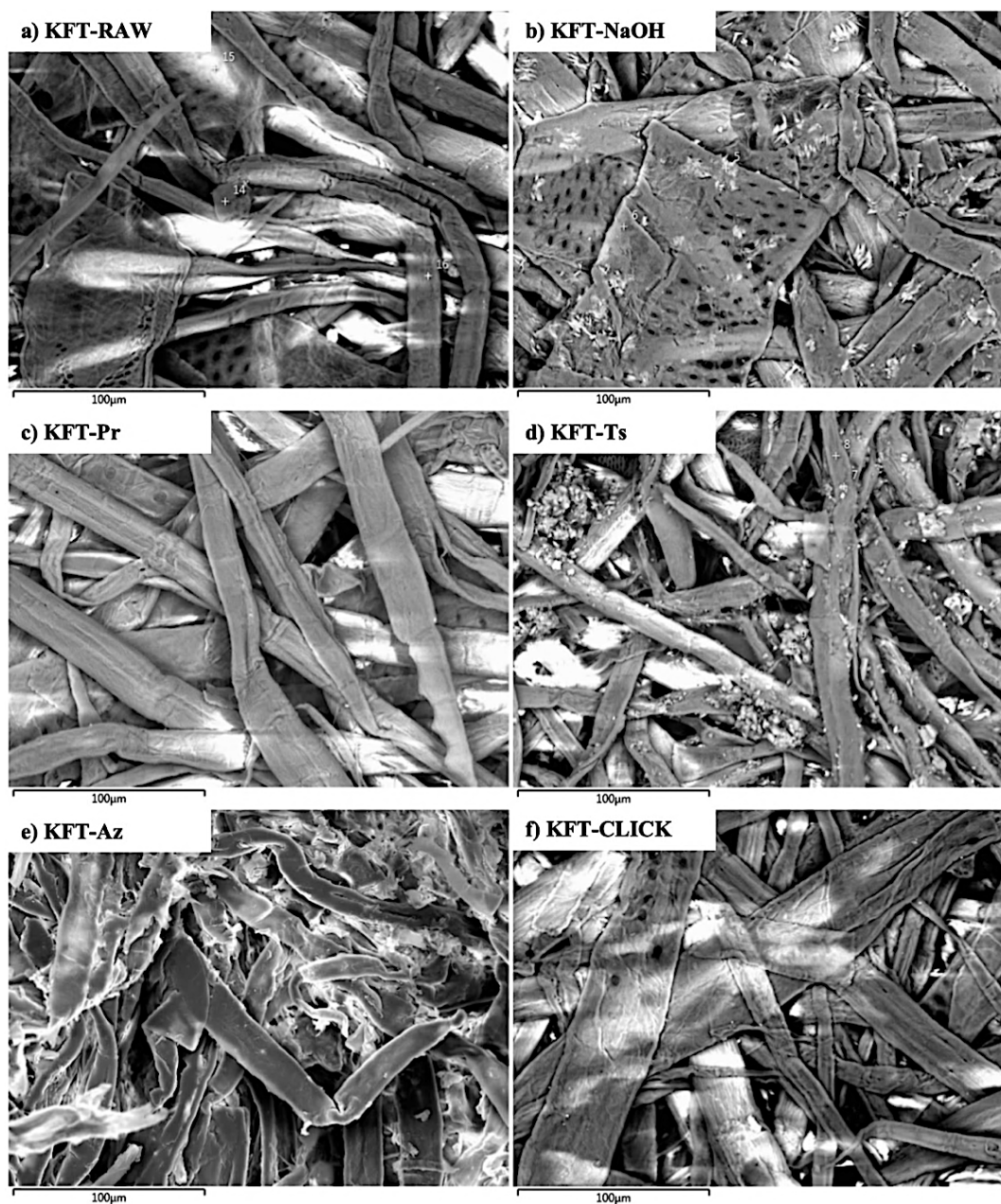


Figure 4.5 SEM images of untreated (a) and modified kraft pulp fibers; (b) pretreated fibers; (c) propargylated fibers; (d) tosylated fibers; (e) azidated fibers; and (f) crosslinked fibers.

The morphology and surface characteristics of the fibers could impact the mechanical properties of the final material. For composites, fibers with a more irregular surface may lead to materials with better mechanical properties, due to improved interfacial bonding with the polymer matrix. The general appearance of KFT-Raw, long flat fibers with a smooth surface, is typical of kraft pulp (Figure 4.5a). Kraft pulp pretreated with NaOH (Figure 4.5b) have a similar aspect to KFT-RAW, but with the fiber surface smoothed out, most likely as a result of the alkaline pretreatment used to clean fiber surface. After propargylation (KFT-Pr, Figure 4.5c), the fiber surface seems similar to KFT-Raw and KFT-NaOH. After tosylation (KFT-Ts Figure 4.5d), likely due to the combined effect of reaction conditions, the fiber surface becomes irregular, with a rough texture. SEM analysis of the azide-treated fibers (KFT-Az) (Figure 4.5e) still shows a clear morphological difference compared to the untreated fibers, suggesting that the azide modification has an effect on the fiber surface. However, unlike the tosylated fibers, the azide-treated fibers displayed significantly reduced surface roughness. This is probably because an organic solvent (DMF) is used rather than water for azidation and the effect of mechanical agitation on the fibers is not the same in an organic medium.

Finally, in the case of the crosslinking by click chemistry between propargyl and azide fibers, the surface of the crosslinked fibers (KFT-CLICK) in Figure 4.5f exhibited a distinct roughness, differing from both KFT-Pr and KFT-Az, with a mixture of propargylated and azidated fibers. However, only the determination of the mechanical properties of modified fibers will allow the confirmation of any crosslinking.

4.6.2 Influence of treatments on the mechanical properties

Mechanical tests were performed on dry sheets made of fibers without treatment (KFT-Raw) and on those obtained after each intermediate chemical modifications: alkaline pretreatment with NaOH (KFT-NaOH), propargylation (KFT-Pr), tosylation (KFT-Ts), azidation (KFT-Az), and crosslinking without and with a catalyst (KFT-CLICK and KFT-CLICK-Cu). The results of the mechanical tests, including traction, burst, tear indexes along with the elongation at break and tensile stiffness are all summarized in Table 4.3.

Table 4.3 Mechanical properties of sheets made from the different fiber samples.

	KFT- RAW	KFT- NaOH	KFT- Pr	KFT- TS	KFT- Az	KFT- CLICK	KFT- CLICK- Cu
Elongation at break (%)	0.85 ± 0.07	1.07 ± 0.15	1.27 ± 0.19	1.09 ± 0.06	1.86 ± 0.22	1.59 ± 0.32	1.79 ± 0.36
Tensile in- dex (N-m/g)	19.51 ± 1.43	21.76 ± 2.66	22.40 ± 2.72	21.38 ± 1.09	24.11 ± 1.06	34.16 ± 2.84	33.54 ± 3.46
Tensile stiff- ness (kN/m)	1.98 ± 0.08	1.75 ± 0.26	1.79 ± 0.27	1.65 ± 0.13	1.88 ± 0.12	2.85 ± 0.35	2.71 ± 0.16
Burst index (kPa-m²/g)	0.77 ± 0.11	0.84 ± 0.09	1.25 ± 0.17	1.06 ± 0.14	1.14 ± 0.16	2.02 ± 0.16	2.26 ± 0.30
Tear index (mN-m²/g)	19.03 ± 2.16	22.91 ± 3.8	33.02 ± 4.64	23.53 ± 3.52	26.72 ± 3.20	37.10 ± 5.72	32.90 ± 2.62
Tensile strength (MPa)	9.57 ± 0.63	10.91 ± 1.2	12.06 ± 1.43	10.6 ± 0.47	12.16 ± 0.54	14.43 ± 1.22	18.8 ± 1.94

Typical tensile test curves of sheets made from different fiber samples are shown in Figure 4.6. A nonlinear behavior is clearly shown, so the tensile stiffness was measured using the linear initial portion of the curve. To appreciate these results and their evolution, Figures 4.7 to 4.11 present histograms of the mechanical property results. Each Figure reports the actual value of each property (the same of those in Table 4.3) along with the percent variation of the property, using the KFT-Raw reinforcement as a reference. The properties can be grouped in two categories, those related to the strength, i.e. the traction, burst and tear indexes (Figures 4.7 to 4.9) and those related to the stiffness of the sheet, i.e. the elongation at break and the tensile stiffness (Figures 4.10 and 4.11). They can also be grouped in terms of three treatment levels, the initial cleaning treatment (the NaOH pre-treatment), the intermediate treatments (propargylation, tosylation and azidation) and finally the click chemistry treatment.

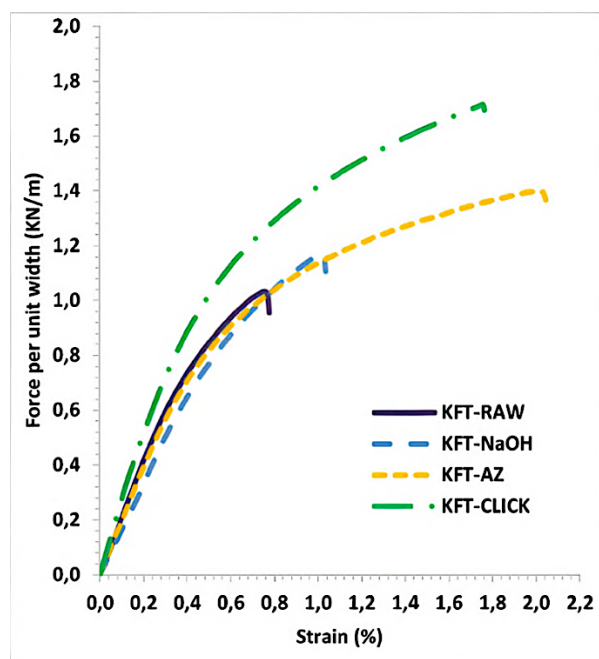


Figure 4.6 Typical Force per unit width versus strain curves for treated and untreated Kraft pulp sheets.

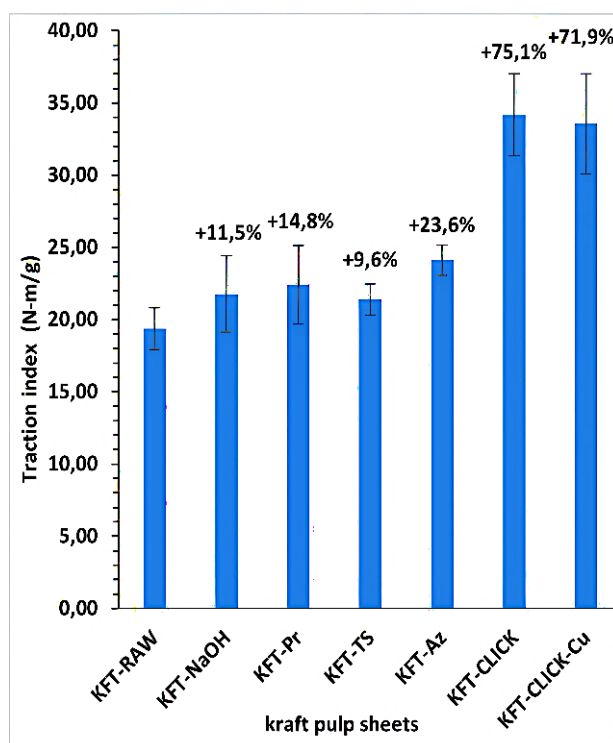


Figure 4.7 Traction index (N-m/g) of sheets made from different fiber types.

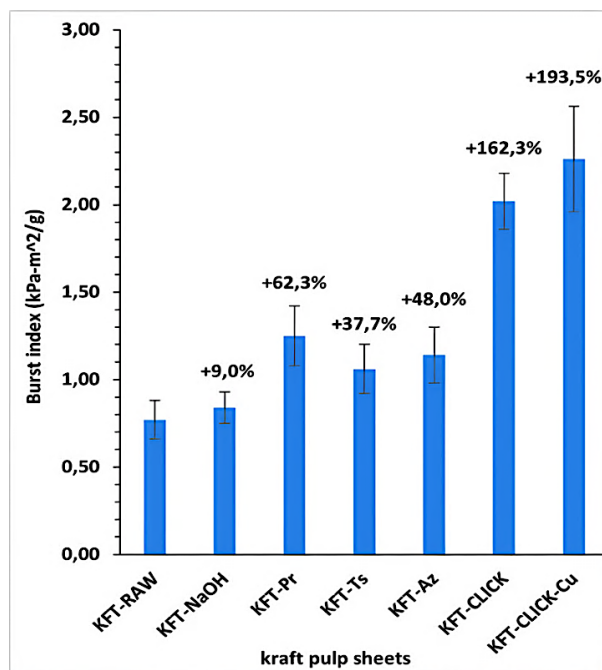


Figure 4.8 Burst index (kPa-m²/g) of sheets made from different fiber types.

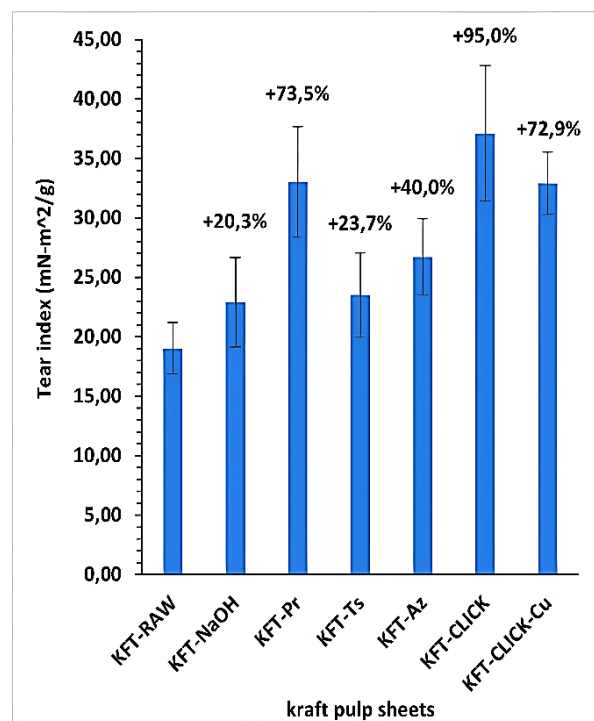


Figure 4.9 Tear index (mN-m²/g) of sheets made from different fiber types.

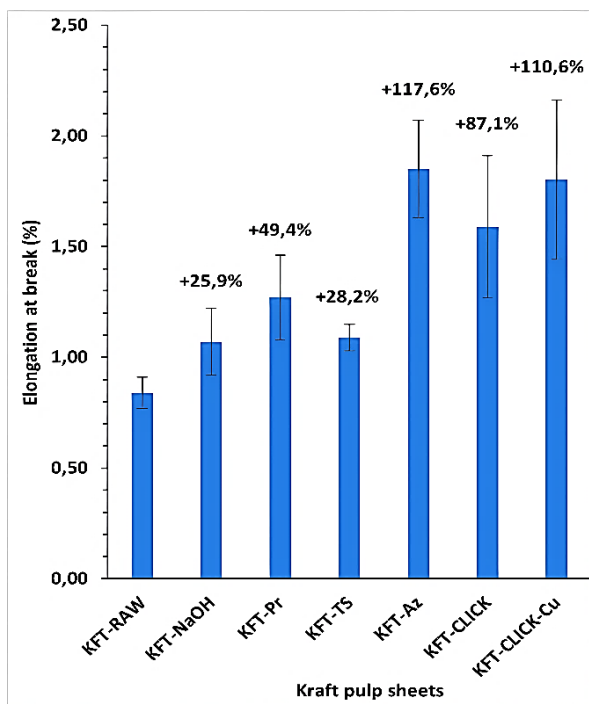


Figure 4.10 Elongation at break (%) of sheets made from different fiber types.

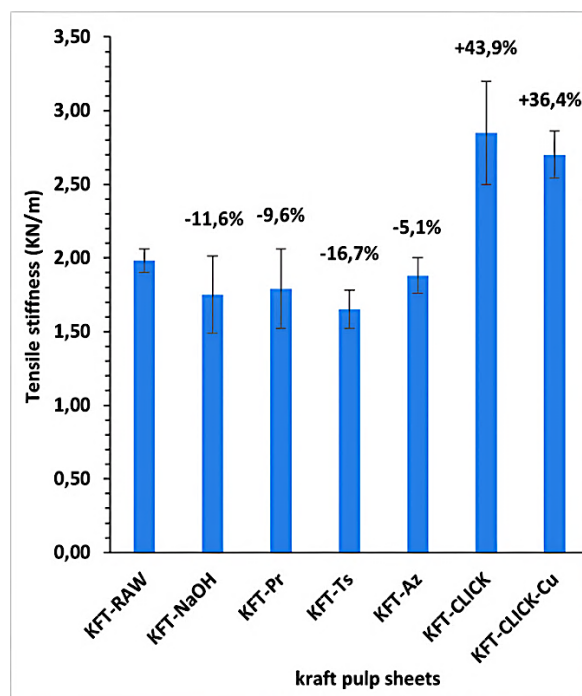


Figure 4.11 Tensile stiffness (KN/m) of sheets made from different fiber types.

Influence of treatments on strength

Figures 4.7 to 4.9 show the properties related to the strength of sheets, i.e. the traction, burst and tear indexes respectively. Considering the standard deviations, papers processed by click chemistry show large increases in tensile and burst indexes. There is also a certain gradation in the measured properties when comparing the different treatment levels. First, the NaOH pretreatment (KFT-NaOH) generally has the lowest influence on the strength properties compared to other treatments. The best improvement was for the tear index at 20.3%, while for burst and traction indexes, the effect was negligible. The cleaning effect of the NaOH pretreatment was efficient to prepare the fibers for the other treatments, but as such it has a much lower influence on strength. The intermediate treatments (i.e. KFT-Pr, KFT-Ts and KFT-Az) show modest increases in the Traction index but important ones for the burst and tear indexes, ranging from 37.7% for the burst index up to 73.5% for the tear index. Tosylation shows the lowest increases while propargylation led to significant improvements in the mechanical properties, especially for the burst and tear indexes with increases of 62.3% and 73.5%. This is partly attributed to the formation of covalent bonds between the propargyl groups and the fibers, leading to a rougher fiber surface thus producing a stronger fiber-matrix adhesion.

Moreover, it is known that propargyl and polar azide groups act as plasticizers in materials.³⁰⁻³⁵ This could promote the compaction of fiber bed during sheet making by increasing the contact surface between fibers, thus contributing to higher strength compared to the non-treated fibers.

Clearly, the best strength results were obtained after the creation of covalent bonds with the click chemistry reaction. This is especially evident for the traction and burst indexes, with increases of 75.1% and 193.5% respectively, as shown in Figures 4.7 and 4.8. These increases represent huge improvements over intermediate treatments of respectively 51.5% and 131.2% when compared to KFT-Az (at 23.6%) for the traction index and KFT-Pr (at 62.3%) for burst index. The largest improvement is obtained for the burst index. This suggests the click reaction is particularly effective at increasing the inter-fiber bonding strength considering the burst test induces two-dimensional in-plane tensile stresses in the sheet compared to the unidirectional tensile test. This is a clear indication of the

direct and positive influence of the covalent bonds created with the click chemistry treatment to increase the strength of paper sheets. Figure 4.12 shows SEM images of the tensile fracture zones for the KFT-RAW and KFT-CLICK samples. Surprisingly, except a slightly rougher fiber surface for the KFT-CLICK, there is no evident differences in the damage mechanisms after fracture, i.e. there is no evidence of severe alteration of the fiber surface due to the presence of strong covalent bonds in the KFT-CLICK sample. This can be explained by the fact that the paper sheet breaks at its weakest locations, which are located in weakly bonded zones away from the cross-linked zones. In consequence SEM images taken at the fiber scale cannot clearly show the influence of cross-linking on the fiber fracture.

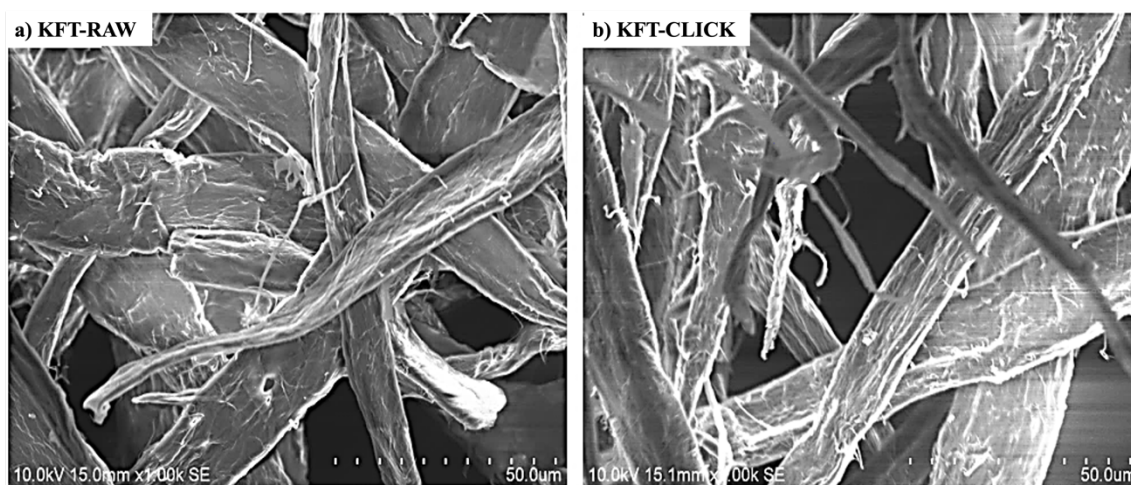


Figure 4.12 SEM images of the tensile fracture zones for the two types of sheets: a) KFT-RAW and b) KFT-CLICK.

It is worth mentioning that the lowest CLICK treatment improvement over the intermediate (precursor) treatments is obtained for the tear index (Figure 4.9) with an improvement of only 21.5%. This is observed by comparing KFT-CLICK (95%) and KFT-Pr (73.5%) in Figure 4.9. This could be attributed to the shear loading mode in the tear index test, combined to the presence of the Pr group acting as plasticizer in both cases (KFT-Pr precursor and CLICK papers). Indeed, the presence of plasticizers in shear loading could lead to less involved and efficient inter-fiber covalent bonds compared to the more direct tensile and membrane loads obtained in the traction and burst index tests. Comparing the

influence of treatments on strength obtained in this study to those found by Elchinger et al. and Faugeras et al., we can observe a notable increase after the click-chemistry reaction, with enhancements of 75%, 193,5%, and 95% in traction, burst, and tear indexes, respectively, compared to 43,9%, 136,7% and 71,9% for Elchinger et al., and -45,78%, -58,1% and -45,9% for Faugeras et al.

Finally, comparing the click-chemistry reactions obtained with and without the Cu catalyst (KFT-Click-Cu and KFT-Click), some improvements in the properties are better without the use of catalyst (traction and tear indexes for instance) while some other are better with the presence of Cu catalyst (burst and elongation at break indexes). The regioselectivity of the Cu catalyzed reaction do not appear to have a significant impact on mechanical properties. Globally the differences are relatively small so it can be said that the use of a Cu catalyst (detrimental for the environment) can be avoided which is another very interesting aspect of this work. Ultimately and in view of Figures 4.6 to 4.11, potentially other effects could be related to the specific chemical modifications used. A more detailed analysis should be performed to provide a deeper understanding of any observed improvements.

Influence of treatments on stiffness

Figures 4.10 and 4.11 show properties related to the stiffness behavior of the sheets of paper, i.e. the elongation at break and tensile stiffness. For the NaOH and intermediate treatments, to the increases in elongations at break (Figure 4.10) corresponds a decrease in stiffness (Figure 4.11). This is consistent with the definition of the tensile stiffness, i.e. a lower tensile stiffness is obtained for more deformable sheets. But this behavior was unexpected considering that usually, the formation of stronger bonds increases stiffness and reduces the deformation at break by precluding fiber movements. Especially, very high and unexpected increases in the elongation at break were obtained for the KFT-Az (117,6%) and the KFT-CLICK treatments (of 110,6% and 87.1% with and without Cu catalyst). To these elongations at break correspond however a decrease in stiffness for the KFT-Az treatment compared to a stiffness increase for the KFT-CLICK treatments. This is also observed in Figure 4.6. Globally, the CLICK and CLICK-Cu treatments produce the highest increases in elongation at break (110.6%) and tensile stiffness (43.9%)

compared to the non-treated KFT-Raw sheet of paper. While maintaining a high deformability as for KFT-Az, the covalent bonds obtained by click chemistry also produced the desired effect of a much higher stiffness.

4.7 Conclusions

This study successfully demonstrated the modification of kraft pulp fibers through various chemical treatments and click chemistry. A crucial aspect of this work was the implementation of a NaOH pretreatment (cleaning) step before initiating the click chemistry reaction. This pretreatment helps to remove unwanted surface contaminants, making the hydroxyl groups of the cellulose accessible for further chemical modifications. It also enhances the reactivity of the fibers and improves their compatibility with the chemical reactants, thus leading to an important improvement in the degree of substitution for most of the intermediate treatments.

The click chemistry reaction significantly improved the mechanical properties of the kraft pulp fiber sheets. Increases in tensile, burst, and tear indexes were observed for sheets made from the NaOH and intermediate treated fibers. Notably, the burst and tear indexes of propargylated paper sheets increased by up to 62% and 74%, respectively. However, even more substantial improvements were achieved after the click-chemistry reaction, with enhancements of 75%, 193,5%, and 95% in tensile, burst, and tear indexes, respectively, following the formation of covalent bonds. Additionally, the click-chemistry reaction led to a significant increase in stiffness (44%) compared to the precursor treatments, along with one of the highest elongation at break values (111%). Most importantly, the use of the Cu catalyst was found to be unnecessary to achieve these high levels of mechanical properties, simplifying the treatment process while avoiding environmentally harmful chemicals.

Overall, this work provides valuable insights into the potential of click chemistry to modify kraft pulp fibers for the creation of paper sheets with enhanced properties, paving the way for further research and development in the field of advanced materials and green chemistry.

4.8 Acknowledgements

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for its financial support.

4.9 References

- 1 M. R. Sanjay, G. R. Arpitha, L. Laxmana Naik, K. Gopalakrishna, and B. Yogesha, Applications of Natural Fibers and Its Composites: An Overview, *Natural Resources*, 2016, **7**, 108-114
- 2 Thyavihalli Girijappa YG, Mavinkere Rangappa S, Parameswaranpillai J, and Siengchin S, Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly Composites: A Comprehensive Review, *Frontiers in Materials*, 2019, **6**, 226.
- 3 Chioma E. Njoku, Kenneth K. Alaneme, Joseph A. Omotoyinbo, and Michael O. Daramola, Natural Fibers as Viable Sources for the Development of Structural, Semi-Structural, and Technological Materials – A Review, *Advanced Materials Letters*, 2019, **10**, 682-694.
- 4 Mbakop RS, Lebrun G, and Brouillette F, Experimental analysis of the planar compaction and preforming of unidirectional flax reinforcements using a thin paper or flax mat as binder for the UD fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, **109**, 604-614.
- 5 Couture A, Lebrun G, and Laperrière L, Mechanical properties of polylactic acid (PLA) composites reinforced with unidirectional flax and flax-paper layers, *Composite Structures*, 2016, **154**, 286-295.
- 6 Aarti More, Flax fiber-based polymer composites: a review, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, **5(3)**, 1-20.
- 7 I. Van de Weyenberg, J. Ivens, A. De Coster, B. Kinob, E. Baetens, and I. Verpoesta, Influence of processing and chemical treatment of flax fibers on their composites, *Composites Science and Technology*, 2003, **63**, 1241–1246.
- 8 Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, 2010, **41**, 806-819.

- 9 A. Atiqah, M. Jawaid, M. R. Ishak, and S. M. Sapuan, Effect of Alkali and Silane Treatments on Mechanical and Interfacial Bonding Strength of Sugar Palm Fibers with Thermoplastic Polyurethane; *JOURNAL OF NATURAL FIBERS*, 2018, **15**, 251–261
- 10 Suhas Yeshwant Nayak, Effect of chemical treatment on the physical and mechanical properties of flax fibers: A comparative assessment, *Materials Today: Proceedings*, 2021, **38**, 2406–2410
- 11 Adil SBIAI (2011). Composite materials with epoxy matrix loaded by date palm fibers: effect of temporal oxidation on fibers. PhD thesis of INSA Lyon.
- 12 Mohit Sood, Dharmpal Deepak, and V.K. Gupta, Effect of Fiber Chemical Treatment on Mechanical Properties of Sisal Fiber/Recycled HDPE Composite; *Materials Today: Proceedings*, 2015, **2**, 3149 – 3155
- 13 Mingye Wanga, Lichun Maa, Longlong Shia, Peifeng Fenga, Xuejie Wanga, Yingying Zhua, Guangshun Wub, and Guojun Song, Chemical grafting of nano-SiO₂ onto graphene oxide via thiol-ene click chemistry and its effect on the interfacial and mechanical properties of GO/epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 2019, **182**, 107751.
- 14 Shinoj S., Visvanathan R., Panigrahi S., and Kochubabu M., Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review, *Industrial Crops and Products*, 2010, **33(1)**, 7-22.
- 15 Han S.O., Choi H.Y., Morphology and surface properties of natural fiber treated with electron beam, *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, 2010, **3**, 1880-1887
- 16 Totolin M.I., Cazacu G., and Vasile C, Cellulosic materials modification by physical and chemical methods, *Fine Structure of Papermaking Fibres, The Final Report of COST Action E54, Belgium*, 2011, 27-38.
- 17 Lorraine c., Wielen V., and Ragauskas AJ, Grafting of acrylamide onto cellulosic fibers via dielectric-barrier discharge, *European Polymer Journal*, 2003, **40(3)**, 477-482.
- 18 Siqueira G., Bras J., and Dufresne A, New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate, *Langmuir*, 2009, **26(1)**, 402-411.
- 19 Yibo Ma, Xiang You, Marja Rissanen, Inge Schlapp-Hackl, and Herbert Sixta, Sustainable Cross-Linking of Man-Made Cellulosic Fibers with Poly (carboxylic

- acids) for Fibrillation Control, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, **9 (49)**, 16749-16756
- 20 Kolb H.C., Finn M.G., and Sharpless K.B, Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004-2021.
- 21 Elchinger P.-H., Faugeras P.-A., Boën B., Brouillette F., Montplaisir D., Zerrouki R., and Lucas R., Polysaccharides: The “Click” Chemistry Impact, *Polymers*, 2001, **3**, 1607-1651.
- 22 Pierre-Antoine Faugeras, Rachida Zerrouki and François Brouillette, Selective crosslinking of kraft pulp fibres by click chemistry – Characterisation of the properties of reaction intermediates and final product, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2014, **29(4)**, 673-678.
- 23 Szabó L, Imanishi S, Kawashima N, Hoshino R, Hirose D, Tsukegi T, Ninomiya K, and Takahashi K., Interphase Engineering of a Cellulose-Based Carbon Fiber Reinforced Composite by Applying Click Chemistry, *Chemistry Open*, 2018, **7(9)**, 720-729.
- 24 Koschella A., Hartlieb M., and Heinze T., A “clickchemistry” approach to cellulose-based hydrogels, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **86**, 154-161.
- 25 Faugeras P.-A., Brouillette F., and Zerrouki R., Crosslinked cellulose developed by CuAAC, a route to new materials. *Carbohydr. Res.*, 2012, **356**, 247-251.
- 26 Pierre-Henri Elchinger, Pierre-Antoine Faugeras, Chouki Zerrouki, Daniel Montplaisir, François Brouillette and Rachida Zerrouki, Tosylcellulose synthesis in aqueous medium. *Green Chemistry*, 2012, **14**, 3126–3131
- 27 Pierre-Antoine Faugeras, Pierre-Henri Elchinger, François Brouillette, Daniel Montplaisir and Rachida Zerrouki, Advances in cellulose chemistry - microwave-assisted synthesis of propargylcellulose in aqueous medium, *Green Chemistry*, 2012, **14**, 598–600.
- 28 Pierre-Henri Elchinger, Houssein Awada, Chouki Zerrouki, Daniel Montplaisir, and Rachida Zerrouki, Kraft pulp-starch covalent linking: a promising route to a new material, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53(18)**, 7604-7610.

- 29 Jun Chen, Ning Lin, Jin Huang, and Alain Dufresne, Highly alkynyl-functionalization of cellulose nanocrystals and advanced nanocomposites thereof via click chemistry, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 4385.
- 30 Puyou Jia, Lihong Hu, Xiaohui Yang, Meng Zhang, Qianqian Shang, and Yonghong Zhou, Internally plasticized PVC materials via covalent attachment of aminated tung oil methyl ester; RSC Adv., 2017, **7**, 30101.
- 31 R. Hunter Cooke III, Jie Wu, Harrison A. Livingston, Grace L. Parker, Bayley C. Peoples, Alan Ekin, Alan Bushmire, and Robson F. Storey, Polyurethane polymers cured via azide-alkyne cycloaddition, *Progress in Organic Coatings*, 2021, **151**, 106047.
- 32 Tao Zeng, Dinghua Li, Yanhua Lan, Wenbo Gao, Jianmin Li, and Rongjie Yang, Study on Interaction between Propargyl-Terminated Polybutadiene and Plasticizers Based on Simulation and Experiments, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123(29)**, 6370–6377
- 33 Zhishuai Geng, Jaeman J. Shin, Yumeng Xi, and Craig J. Hawker, Click chemistry strategies for the accelerated synthesis of functional macromolecules, *J Polym Sci*, 2021, **59**, 963–1042.
- 34 Mingyang Ma, and Younghwan Kwon, Reactive Energetic Plasticizers Utilizing Cu-Free Azide-Alkyne 1,3-Dipolar Cycloaddition for In-Situ Preparation of Poly (THF-co-GAP)-Based Polyurethane Energetic Binders, *Polymers*, 2018, **10**, 516.
- 35 Tomasz Jarosz, Agnieszka Stolarczyk, Agata Wawrzekiewicz-Jalowiecka, Klaudia Pawlus, and Karolina Miszczyszyn, Glycidyl Azide Polymer and its Derivatives-Versatile Binders for Explosives and Pyrotechnics: Tutorial Review of Recent Progress, *Molecules*, 2019, **24**, 4475.

Chapitre 5 - Article scientifique 2: enhancement of tensile properties of flax-mat epoxy composites via click chemistry with surface fibrillation and compaction of the fiber preforms

5.1 Avant-propos

Le chapitre présente un article scientifique intitulé « enhancement of tensile properties of flax-mat epoxy composites via click chemistry with surface fibrillation and compaction of the fiber preforms ». Dans ce travail, de nouveaux résultats sont obtenus sur la création de liaisons covalentes entre les fibres courtes d'un renfort de type mat de lin, en utilisant la réaction de chimie clic, et leur influence sur les propriétés de traction des stratifiés composites lin-époxy constitués de couches de mat. Les tests sont d'abord effectués sur les renforts mats, à tous les stades intermédiaires des traitements chimiques, pour confirmer la création de liaisons covalentes entre les fibres. Des essais de traction sur des composites lin-époxy constitués des renforts mats traités sont ensuite réalisés pour confirmer l'effet très positif de la chimie clic sur les composites. Afin d'augmenter le nombre de points de contact fibres-fibres pour la création de liaisons covalentes, la chimie clic a été combinée à la fibrillation de surface des fibres de lin et au compactage des préformes fibreuses avant le moulage. Cet article a été publié dans la revue scientifique « Journal of Materials Science, 60, 5080–5105 (2025) ».

Les auteurs de l'article avec leurs coordonnées sont :

Abdelhadi Blal

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR
Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,
G9A 5H7

Courriel : Abdelhadi.blal@uqtr.ca

Gilbert Lebrun, Ph.D.

Directeur de thèse, co-auteur et responsable de la correspondance pour cet article.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,

Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie mécanique, 3351, boul. Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Gilbert.Lebrun@uqtr.ca

François Brouillette, Ph.D.

Co-Directeur de thèse et co-auteur pour cet article.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351, boul. Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : francois.brouillette@uqtr.ca

Éric Loranger, Ph.D.

Co-Directeur de thèse et co-auteur pour cet article.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie mécanique, 3351, boul. Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Eric.Loranger1@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Blal est le principal rédacteur et auteur de cet article, il a réalisé les expériences, a synthétisé et analysé les données et a préparé le manuscrit. M. Lebrun, directeur de la thèse, a participé à la rédaction, la révision et la correction du manuscrit et est responsable de toute la correspondance pendant le processus de soumission et la resoumission de l'article. M. Loranger, co-directeur de la thèse, a participé à la révision et à la correction du manuscrit. M. Brouillette, co-directeur de la thèse, est participé à la révision et à la correction du manuscrit.

5.2 Résumé

La recherche exposée dans cet article se concentre sur l'amélioration des caractéristiques mécaniques des composites lin-époxy en recourant à la chimie clic, plus spécifiquement à la cycloaddition azide-alcyne catalysée par Cu(I) (CuAAC), combinée à des procédés mécaniques tels que la fibrillation de surface et le compactage des préformes fibreuses. L'objectif principal consiste à établir des liaisons covalentes entre les fibres courtes d'un

renfort de type mat, ce qui entraîne une amélioration des propriétés de traction des composites.

Le processus de préparation des fibres de lin débute par une série d'étapes mécaniques et chimiques visant à traiter les fibres. Dans un premier temps, les fibres subissent un pré-traitement mécanique par fibrillation, qui consiste à détacher en surface des fibres une certaine quantité de microfibrilles. Cette opération a pour effet d'augmenter la surface spécifique des fibres et leur capacité à interagir avec la matrice. Ensuite, un traitement de nettoyage chimique à base d'hydroxyde de sodium (NaOH) est effectué afin d'éliminer les composés non cellulosiques tels que la pectine, la lignine et les hémicelluloses. Ce processus permet d'exposer les groupes hydroxyles nécessaires pour les réactions chimiques ultérieures.

Les réactions de substitution nucléophile sont appliquées en deux séquences distinctes pour préparer les précurseurs à la réaction de chimie clic (réaction de cycloaddition de Huisgen). Dans la première séquence, la tosylation suivie de l'azidation est réalisée sur 50% des fibres courtes. Dans la seconde séquence, la propargylation est effectuée sur l'autre 50% des fibres. Ces étapes ont pour objectif d'incorporer des groupes fonctionnels à la surface des fibres afin de faciliter la formation de liaisons covalentes entre elles lors de l'étape finale de réticulation. L'évaluation de l'efficacité de chaque étape de traitement est réalisée à l'aide d'analyses FTIR et EDX, qui permettent de confirmer la présence des groupes propargyle, tosyle et azide avec un taux de substitution significatif.

Les résultats des essais mécaniques effectués sur les renforts lin-mat sec révèlent des améliorations notables des indices de traction, de déchirure et d'éclatement pour les renforts traités par chimie clic, avec des augmentations respectives de 518,7%, 420,9% et 304,3%. Ces augmentations sont principalement dues à la création de liaisons covalentes entre les fibres, ce qui renforce l'intégrité structurelle des mats.

La phase finale de l'étude porte sur la production de plaques composites lin-époxy en utilisant la technique de moulage par transfert de résine (RTM). Les composites ainsi obtenus à partir de renforts traités présentent des améliorations notables en termes de propriétés mécaniques, avec des augmentations de 41,5%, 64,3% et 30,8% respectivement pour le

module de traction, la résistance et la déformation à la rupture. Les observations effectuées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) des surfaces de rupture mettent en évidence une meilleure adhésion entre les fibres et la matrice, ainsi qu'une réduction significative du décollement des fibres et des fissures dans les composites traités.

5.3 Abstract

The mechanical properties of composite materials are strongly related to the fiber-matrix interface properties. This study focuses on the click chemistry modification of short flax fibers using the Cu(I)-catalyzed Huisgen cycloaddition type, to strengthen the fiber-fiber interface for composite applications. The flax fibers are functionalized in three steps: A mechanical fibrillation pre-treatment of the fibers surface, followed by a chemical cleaning treatment to eliminate pectin, lignin, hemicelluloses and waxes, allowing exposure of the hydroxyl groups in flax fibers in view of the final treatment of click chemistry. The chosen strategy allows the adaptation of propargylation and tosylation reactions to flax fibers in aqueous media. FTIR and EDX analysis of fibers treated at intermediate stages confirmed the presence of various surface functions of modified fibers with a very high degree of substitution. The properties obtained are strongly improved for reinforcements containing covalent fiber-fiber contacts. Tensile, tearing and bursting tests performed on dry mat reinforcements showed increases in the tensile index, elongation at break, tensile stiffness, burst and tear indexes of 519%, 355%, 201%, 304%, and 421% respectively. Resin transfer molding (RTM) was used to fabricate epoxy composites made of click chemistry-treated short fiber flax mats at a fiber volume content (V_f) of 40%. Tensile tests results showed the positive effect of the click chemistry treatment, with increases in the tensile modulus, strength and strain at break of 41.5%, 64.3%, and 30.8% respectively. Marked improvements in strength and Young's modulus were obtained for composites made of pre-compacted and cross-linked flax mat preforms.

Keywords: Flax fiber, surface treatment, click chemistry, mechanical properties, epoxy composites.

5.4 Introduction

Natural fibers derived from renewable sources such as plants have received significant attention in recent years due to their environmentally friendly characteristics. These fibers, possessing intrinsic biodegradability, have emerged as sustainable alternatives to synthetic counterparts, becoming key players in the field of composite materials. Their low energy consumption during production, combined with a reduced carbon footprint, is part of the global trend favoring sustainable materials [1-3]. However, despite their undeniable merits, natural fibers also exhibit limitations that have restricted their use, particularly in high performance applications [4]. Natural fibers demonstrate lower tensile strength and modulus of elasticity compared to synthetic fibers [5]. Moreover, their hydrophilic nature poses challenges when incorporated into hydrophobic polymer matrices, leading to incompatibility that can result in reduced interfacial adhesion or wetting difficulties during molding, thereby limiting the overall mechanical properties of the composite [6]. Additionally, natural fibers are susceptible to environmental degradation, especially under humid conditions, further complicating their utilization in certain applications [7]. The quest to unlock the full potential of natural fibers has prompted an in-depth exploration of various methodologies encompassing mechanical and chemical treatments. Mechanical treatments aim to enhance the properties of natural fibers by altering their structure. One of the main mechanical treatments is fibrillation, a process that separates individual fibrils from the bulk fibers. Fibrillation increase the overall surface area of fibers, thereby improving their ability to interlock with the matrix in composite materials or other fibers [8-11]. Compaction, another mechanical treatment, involves compressing fiber bundles to increase the fiber-fiber contacts and their interactions, resulting in increased composite mechanical properties [12]. Physical and physico-chemical modifications of cellulosic fibers, such as treatment with electron beams [13] and gamma rays [14] have also been studied. A comprehensive examination of mechanical treatments reveals their role in enhancing the properties of natural fiber composites, but the impact of these treatments may be limited in addressing certain challenges, such as the hydrophilic nature of natural fibers and their susceptibility to environmental degradation [15]. To address these issues, researchers are increasingly turning to chemical treatments [16]. The chemical modification of cellulosic fibers can be achieved through alkaline treatment, silane treatment, permanganate

treatment, acetylation, benzylation treatment, isocyanate treatment and copolymerization grafting, among others [17-24]. Suhas et al. [25] treated flax fibers with potassium permanganate (KMnO_4) and stearic acid. For treatment times ranging from 10 to 30 min, tensile strength (TS) increased from 65% to 106% and interfacial adhesion strengths (IAS) from 184% to 532% compared to the untreated reinforcement. These tests were conducted on single flax fibers. Atiqah et al. [26] treated sugar palm fibers with alkali (6% mass NaOH), silane (2% mass), and a combination of both to enhance their physical and mechanical properties for use with thermoplastic polyurethane matrices. Silane treatment notably improved the tensile strength by 161% compared to untreated fibers and significantly enhanced the interfacial shear strength (IFSS) by 115% [26]. Huo et al. [27] analyze various surface treatments, including acetic anhydride and acrylic acid treatments, to improve the adhesion between hydrophilic flax fibers and hydrophobic structural polymers in composite materials. They found enhanced interfacial bonding and improved mechanical properties, with the acetic anhydride treatment yielding the highest tensile strength [27]. The surface treatments were conducted to clean the surface of the fibers by eliminating non-cellulosic compounds (lignin, hemicellulose and pectin) and introducing chemical functions to alter the surface energy of fibers or facilitate additional reactions, such as the formation of covalent bonds between the fibers themselves. For this, chemical treatment aims to replace polar hydroxyl (OH) groups on the surface of cellulosic substrates with chemical functions capable of strengthening interactions between fibers [28-31].

The emergence of click chemistry as a tool for modifying natural fibers has opened new avenues for enhancing the properties of composite materials. Click chemistry is dedicated to creating strong, precise, and controllable covalent bonds, offering the potential to overcome adhesion issues that natural fibers often encounter when used in composite materials [32, 33]. One remarkable feature of click chemistry is its ability to form bonds under mild reaction conditions, minimizing the risk of fiber degradation [34]. But what truly makes click chemistry transformative in the context of natural fibers is its potential to introduce covalent bonds at the fiber-fiber or fiber-matrix interface. Unlike physical interactions, covalent bonds are highly stable and durable, ensuring the long-term mechanical integrity of composites [35]. While click chemistry is widely used in modifying synthetic polymers, its application to natural fibers has been relatively limited [36]. Therefore, there is an

evident opportunity to harness the power of click chemistry to unleash the full potential of natural fibers in composite materials [37]. Wang et al. obtained enhanced epoxy-graphene oxide composites by chemically modifying graphene oxide (GO) through thiol-ene click chemistry [38]. They grafted nano-SiO₂ onto GO and incorporated it into an epoxy matrix. This treatment significantly improved the mechanical properties, with a notable increase in the tensile strength and flexural properties compared to untreated GO/epoxy and nano-SiO₂/epoxy composites [38].

In a previous work, the application of click chemistry was used successfully and led to significant improvements in the mechanical strength and tensile stiffness of kraft pulp sheets, thereby demonstrating its significant potential for natural fiber composites [39]. Building on this foundational work, the primary aim of this study is to extend the application of this chemical treatment to short flax fibers, with a specific focus on improving the mechanical performance of flax fiber mat reinforcements and their flax-epoxy composite laminates. The second objective is to integrate click chemistry with mechanical treatments, such as the surface fibrillation of short flax fibers and the pre-compaction of flax mat stacks before molding. This combined approach aims to increase the overall surface area of fibers and the number of fiber-fiber contact points to increase the efficiency of the click-chemistry treatment, thus increasing the tensile properties of the dry fiber preforms and the resulting flax-epoxy composites. This innovative methodology, blending chemical treatment with mechanical treatment techniques, seeks to partly overcome the traditional limitations associated with natural fiber-reinforced composites.

5.5 Experimental methods

5.5.1 Materials

Flax fibers were supplied by Safilin Inc (Szcztyno, Poland) in the form of a Tex 5000 ribbon, which was subsequently cut into short fibers of approximately 6 ± 1 mm in length. Propargyl bromide (80% in toluene), p-toluenesulfonyl chloride and sodium azide were purchased from Alfa Aesar (Haverhill, Massachusetts, USA). Sodium hydroxide and copper sulfate (CuSO₄•5H₂O) were acquired from Acros Organics (Geel, Belgium). Dimethylformamide (DMF), sodium ascorbate and triethylamine were obtained from Sigma-

Aldrich (Saint-Louis, Missouri, USA). All chemicals were used as received without further purification. For the composite plates, the resin system used consisted of SikaBiresin CR72 resin mixed with a SikaBiresin CH72-3 hardener at a ratio of 18 g of hardener per 100 g of resin, both supplied by Sika Advanced Resins (USA).

5.5.2 Fiber preparation and treatment before fabrication of the flax mat reinforcement

In this study, a series of mechanical and chemical treatments were undertaken to prepare and modify the short flax fibers. Each treatment was carefully selected for its specific potential to enhance the reinforcing effect of click chemistry on the dry mat reinforcement and ultimately, in the final composite. But to evaluate the direct influence of click chemistry on the properties, each intermediate chemical and mechanical treatments (detailed in what follows) respectively realized on the fibers and mat reinforcements have also been tested, this was done to evaluate their individual influence when compared to the maximum effect produced by the covalent bonds of click chemistry.

Untreated fibers (referred to "Untreated"): Untreated fibers were used in the fabrication of flax mat reinforcements to serve as a benchmark for the other treatments below.

Alkaline pretreatment of fibers (NaOH): A NaOH solution was used to clean the fibers and facilitate molecular adhesion in subsequent chemical reactions. Three different treatment durations were established to meet specific analysis and comparison needs. The first treatment consists in exposing the fibers to a NaOH solution for one day. The second batch of fibers underwent a longer treatment lasting 7 days (NaOH-7). The third batch was treated over 30 days (NaOH-30) by adjusting the pH conditions to those of the three main click chemistry reactions used in the study (propargylation: pH=7.8, tosylation: pH=12.6, and azidation: pH=10.2). This was done to ensure that the improvements in the mechanical properties of the dry reinforcement were attributed to the click chemistry reactions rather than the cleaning effect resulting from the NaOH treatment used in the process. The pretreatment procedure involves dispersing 25 g of short fibers in 2 L of deionized water for at least four h. Next, the fibers were treated in a standard disperser for ten min at 1000 rpm to create a homogeneous fiber suspension. The fibers were then soaked in a 5% w/w

NaOH solution for 24 h (or for 7 or 30 days for the other two durations) at room temperature. After the soaking period, the fibers were thoroughly rinsed with deionized water followed by acidified water to neutralize any remaining NaOH. A final washing cycle allowed to prepare the pretreated fibers, which were then dispersed in an alkaline medium (2.5% NaOH m/v) for 30 min, marking the beginning of propargylation and tosylation reactions described later.

Fibrillation of fibers (FIB): Fibrillation of fiber surface, using a PFI (Paper and Fiber Research Institute) refining mill supplied by Noram Quality Control and Research Equipment Limited (Canada), was carried out to improve the fiber-matrix adhesion (by a mechanical effect) while maximizing the response of click chemistry process with a greater number of reactive sites obtained after fibrillation (thus increasing the chemical effect). This part of the study involved producing two types of samples: fibrillated flax fibers (FIB) and fibrillated flax fibers that had previously undergone NaOH treatment for one day (NaOH-FIB). The fibrillation process was conducted according to the protocol suggested by Amir et al. [11]. Initially, short fibers weighing 25 g were immersed in 2 L of deionized water and allowed to soak for at least four h. Next, the solution was mixed in a standard disperser for ten min at 1000 rpm. Following the findings reported by Amir et al. [11], fibrillation was performed at 500 revolutions in the PFI refiner. In the process, a refining cylinder (the rotor) is rotated at a constant speed, for the required number of revolutions, while applying a vertical load on the fibers maintained inside the stator (the static drum) to generate the shear and compressive forces resulting in fiber surface fibrillation. The reader is referred to reference [11] for more details.

Click chemistry reactions and treatments: The last treatment involves the click chemistry principles to introduce various functional groups at the surface of fibers to create the planned fiber-fiber covalent bonds. The primary focus was on three distinct chemical reactions: propargylation, tosylation, and azidation. Each of these three reactions is necessary for the click chemistry reaction to occur. The treatment processes for each intermediate reaction (along with the final click chemistry reaction) are detailed in a previous article by the authors and will be shortly described here [39]. Propargylation introduces propargyl groups to both primary and secondary hydroxyl groups of cellulose in fibers

using propargyl bromide, enhancing fibers reactivity. Tosylation, a crucial step, involves adding tosyl groups by substitution reaction with both primary and secondary hydroxyl groups of cellulose. However, the primary hydroxyl groups are preferentially targeted, via p-toluenesulfonyl chloride and triethylamine. This treatment (tosylation) serves as a preparatory stage for azidation by making the fibers more susceptible to subsequent azide substitution. The necessity of tosylation lies in its ability to introduce a reactive site for azide incorporation. Azidation completes the functionalization process by attaching azide groups to the tosylated sites, utilizing sodium azide under specific conditions. The final click chemistry reaction occurs between azidated and propargylated fibers to create covalent bonds upon contact between the two types of fibers.

Table 5.1 summarizes all treatment conditions performed. In the third column of the table, PB, T, TC and SA stand for the chemical reagents used, that is, propargyl bromide (PB), triethylamine (T), tosyl chloride (TC) and sodium azide (SA) respectively. Propargylation, tosylation, and azidation were performed on the four categories of flax fibers: untreated fibers (Untreated), fibrillated fibers (FIB), fibers treated with NaOH (NaOH), and fibrillated fibers treated next with NaOH (NaOH-FIB). For Pr-3 to Pr-5, Ts-3 to Ts-5 and Az-3 to Az-5 treatments (see the last column of Table 5.1), the exact same procedures as those described in [39] have been followed except that higher reagent quantities and extended treatment durations (compared to Pr-1, Pr-2, Ts-1, Ts-2, Az-1 and Az-2) have been used considering that more extractible must be removed from the short flax fibers to get high DS in comparison to Kraft pulp fibers composition used in [39]. The alkaline treatment (NaOH) and alkaline combined to fibrillation (NaOH-FIB) aimed strategically to maximize the number of covalent bonds created during the final click chemistry reaction. This was obtained by fibrillating the surface of the fibers to increase the number of fiber-fiber contacts and maximize the reaction yields (with longer treatment durations) to achieve the desired degree of chemical substitution (DS), thus increasing the functionality of modified fibers. The variation in propargylation, tosylation and azidation treatment durations from 4 or 5 days for Untreated and FIB fibers to 7 and 10 days for NaOH and NaOH-FIB fibers was introduced considering extended periods were necessary for NaOH and NaOH-FIB fibers to capitalize on their increased reactive capacity. This gradation in treatment times was designed to find a balance between efficient chemical modifications and the risk of

fiber degradation. For the final reticulation reaction, the propargylated and azidated fibers, each in a proportion of 50% of the total mass of fibers, were dispersed in 2 L of distilled water. Next and in the case of catalyzed (using CuAAC), 1.48 g (5.9 mmol) of copper sulfate pentahydrate and 2.34 g (11.8 mmol) of sodium ascorbate were added to the mixture, which was mechanically stirred at room temperature for 7 days. After the reaction, the medium was filtered and washed with 2 x 1 L of hot water and 1 L of hot ethanol 95%.

Table 5.1 Chemical reaction parameters for the different types of fibers.

Chemical reaction	Fiber type (25 g)	Reactant volume/weight	Temp. (°C)	Duration (days)	Designation
Propargylation	Untreated	75 mL PB	RT	4	Pr-1
	FIB	75 mL PB		4	Pr-2
	NaOH	110.4 mL PB		7	Pr-3
	NaOH-FIB	110.4 mL PB		7	Pr-4
	NaOH-FIB	114 mL PB		10	Pr-5
Tosylation	Untreated	104 mL T + 142.2 g TC	RT	5	Ts-1
	FIB	104 mL T + 142.2 g TC		5	Ts-2
	NaOH	136.84 mL T + 181.5 g TC		7	Ts-3
	NaOH-FIB	136.84 mL T + 181.5 g TC		7	Ts-4
	NaOH-FIB	166.37 mL T + 221.06 g TC		10	Ts-5
Azidation	Untreated	32.108 g SA	75°C	7	Az-1
	FIB	32.108 g SA		7	Az-2
	NaOH	40.135 g SA		7	Az-3
	NaOH-FIB	40.135 g SA		7	Az-4
	NaOH-FIB	55 g SA		10	Az-5

Figure 5.1 provides a visual roadmap of the click chemistry treatments described in Table 5.1. The flowchart illustrates the step-by-step process from initial fiber selection to the final click chemistry reactions. It also shows the durations for the NaOH treatment to

maximize the functionalization. The treatments 1 and 2 (Pr-1, Ts-1, Az-1, Pr-2, Ts-2 and Az-2) have not been considered for the final click chemistry because their DS was considered too low. All tests shown in Table 5.1 have been NaOH treated for one day only (so the NaOH acronym in the table). For NaOH-7 and NaOH-30, these longer treatments were conducted to ensure that the final improvements were due to click chemistry (and the creation of covalent bonds) rather than a lack of fiber cleaning (NaOH acting as a cleaning treatment) induced by too short cleaning times. The final click chemistry treatment was thus applied on the third treatments (Pr-3, Ts-3 and Az-3) after the NaOH only pretreatment, and on the fourth and fifth treatments (Pr-4, Ts-4, Az-4, Pr-5, Ts-5 and Az-5) after the combined NaOH-FIB pretreatments.

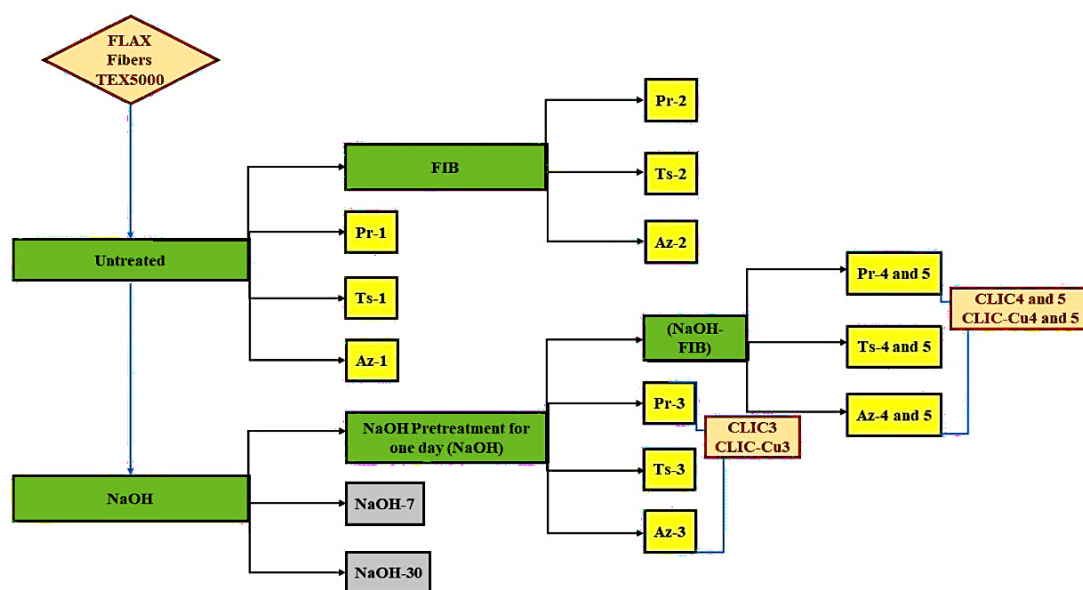


Figure 5.1 Experimental flowchart of flax fiber treatments.

5.5.3 Preparation of flax fiber mats

Figure 5.2 shows the dynamic former used for the preparation of the flax fiber mats. Two basic surface densities of flax mats (shown in Figure 5.2d) were prepared: 50 g/m² for dry testing of the reinforcement and 300 g/m² for composites testing. The lower surface density was used to reproduce the mat binder used in the UD-mat reinforcement developed in other works by the authors [11, 12] and to reduce the volume of chemicals and fibers

required for the treatments considering only dry testing was performed on the 50 g/m² mat (mentioned in Sections 5.5.3 and 5.5.5.2). The fabrication of mats follows a technique that is well described in previous works by the authors [11, 12]. The dynamic forming machine (Figure 5.2b), provided by ALIMAND (France), consists of a mixing tank, a pump, and a high-speed perforated spinning drum used to form the mat by draining the excess of water (the drum being perforated, like a washing machine). This is a laboratory equipment well known in the paper industry. A homogeneous mixture (Figure 5.2a) consisting of 12 or 72 g (for the 50 or 300 g/m² mat densities) of short flax fibers in 20 L of water was prepared and dropped in the mixing tank of the dynamic former (right of Figure 5.2b). It is then pumped and projected over the inner wall of the spinning drum (middle of Figure 5.2b) to form a mat of short fibers. After forming, the mat is carefully removed and dried at 100 °C using an E-100 drum dryer (Figure 5.2c) manufactured by Adirondack Machine Corporation (Hudson Falls, NY, USA) to eliminate any residual moisture.

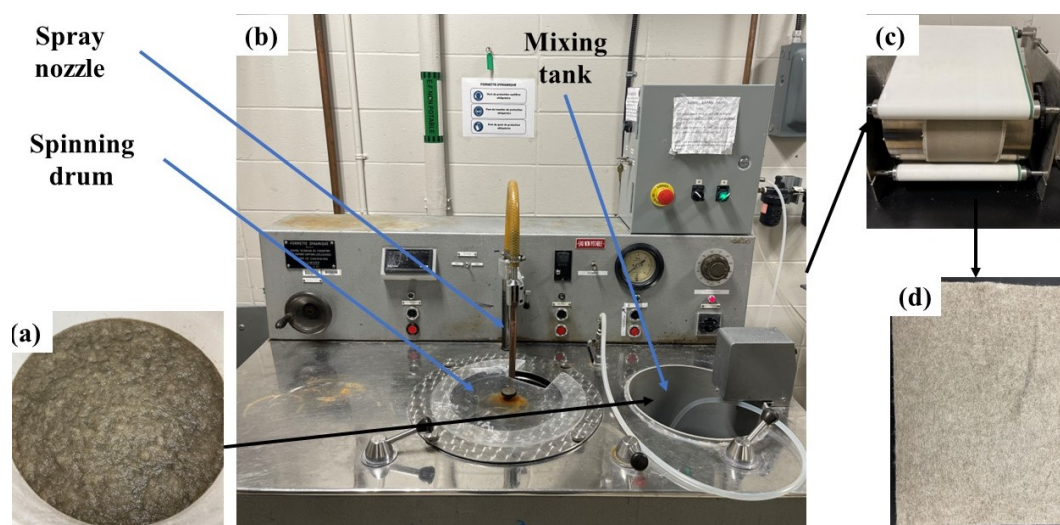


Figure 5.2 Overview of the flax fiber mat preparation process. (a) A sample of the initial fiber-water slurry used for mat formation. (b) The dynamic forming machine. (c) The E-100 drum dryer employed for drying the formed mats. (d) An example of the finished flax.

Table 5.2 shows all mat reinforcements produced for the dry tests of this study. To increase the number of fiber-fiber contacts and, consequently, the number of covalent bonds after

the click chemistry reaction, mat compression has been introduced prior to testing for several mats as shown in column 2 of the table. For compression, a pressure of 2.2 MPa was applied for 5 min using a 50-ton DAKE press provided by DAKE Corp. (Grand Haven, Michigan, USA). After compaction, the reinforcement was heated at 70 °C for two h prior the mechanical tests, to eliminate any excess moisture that could affect the test results. The fiber treatment applied on the short flax fibers (detailed in Table 5.1) prior to the preparation of the mat reinforcement is found in the last column of Table 5.2. The dry reinforcements shown, which have all been tested following the procedures described later in Sections 5.5.5.1 and 5.5.5.2, are divided in three groups. The first group, M1 to M9, corresponds to reinforcements made of untreated fibers and fibers submitted only to NaOH or fibrillation (FIB) treatments. They have been fabricated to separate the influence of these basic treatments from the other chemical treatments (related to the click chemistry treatment) on the mechanical properties. The second group corresponds to reinforcements prepared after the propargylation treatment only (tests M10 to M13), the tosylation treatment only (tests M14 to M17), and the azidation treatment only (tests M18 to M21). Similarly, this second group of tests have been introduced to obtain the individual influence of these pre-treatments on the mechanical properties. For these tests, the protocols shown in Table 5.1 have been followed. Looking at Table 5.1, this means that the applied fiber treatment (last column of Table 5.2) for this second group of tests also includes the NaOH and FIB treatments of the first group performed before the propargylation, tosylation, and azidation treatments. Finally, the third group tests M22 to M29, corresponds to reinforcements made of 50% of propargylated fibers and 50% of azidated fibers, combination allowing the click chemistry reaction to occur during the drying step of the reinforcement immediately after removing the mat from the dynamic former. To demonstrate the unique impact of the click chemistry-induced covalent bonds, the mechanical properties of the third group were directly compared with those of the initial and intermediate groups. Finally, the third group is divided in two sub-groups, one without the addition of a catalyst (tests M22 to M25) to promote the click chemistry reaction by simple contact between the propargylated and azidated fibers, and the other one using a copper(I) azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) catalyst to activate the click chemistry reaction and possibly create more covalent bonds (tests M26 to M29).

Table 5.2 Test designation, corresponding mat type, and fiber treatment.

Test designation	Mat type	Fiber treatment
M1	Non-compressed mat	Untreated
M2	Compressed mat	
M3	Non-compressed mat	NaOH-7
M4	Compressed mat	
M5	Compressed mat	NaOH-30
M6	Non-compressed mat	FIB
M7	Compressed mat	
M8	Non-compressed mat	NaOH-FIB
M9	Compressed mat	
M10	Non-compressed mat	Pr3
M11		Pr4
M12		Pr5
M13	Compressed mat	
M14	Non-compressed mat	Ts3
M15		Ts4
M16		Ts5
M17	Compressed mat	
M18	Non-compressed mat	Az3
M19		Az4
M20		Az5
M21	Compressed mat	
M22	Non-compressed mat	CLIC3
M23		CLIC4
M24		CLIC5
M25	Compressed mat	
M26	Non-compressed mat	CLIC-Cu3
M27		CLIC-Cu4
M28		CLIC-Cu5
M29	Compressed mat	

5.5.4 Preparation of composites plates

Selection of the reinforcements for plate molding: Based on the mechanical test results obtained on the dry reinforcements of Table 5.2, composite plates have been molded using those showing the best mechanical properties. Increasing the properties of the dry mat reinforcement is one aspect of this study, but ultimately the most important aspect is to show how increasing the modulus and strength of the dry reinforcement contributes to improving the mechanical properties of the final composite.

Composite plate molding process: Composite plates were fabricated using the resin transfer molding (RTM) process. Further details about the mold and the molding procedure are available in previous works [11, 12]. For the composite plates, mat reinforcements of 300 g/m² were used to limit the number of layers in the plates. Before molding, the reinforcements were dried at 70°C for 2 h to minimize the moisture content. SikaBiresin CR72 resin premixed with a SikaBiresin CH72-3 hardener were used, both supplied by Sika Advanced Resins (USA), in a weight ratio of 18% following the supplier's datasheet. After mixing the hardener with the resin, the mixture was degassed under vacuum for 10 min to remove the entrapped air. Before molding, the mold containing the stack of reinforcements was preheated to 80°C to reduce the resin viscosity and facilitate impregnation. When ready for the injection and after degassing, the pressure pot was connected to the mold and slowly pressurized to 4 bars for the injection. After filling, the injection and vent ports were sealed, and the mold transferred to the oven for the resin cure at 80°C for 4 h. This was followed by an additional 3 h of post-cure at 100°C to ensure a complete cross-linking of the resin. The composite plates prepared were made of six distinct types of flax fiber reinforcements, according to the treatments described in Table 5.2. These include the untreated flax mat (C1) used as reference, the mat made from fibrillated fibers only (C2), the fibrillated and compacted fibers only (C3), and the chemical click treated mats (C4, C5, and C6) which include NaOH (C4), NaOH plus fibrillation (C5) and NaOH, fibrillation and compaction (C6) along with the click chemistry final reaction. To maintain a consistent fiber volume fraction (V_f) of $40 \pm 2\%$ in all plates, the mold cavity thickness was adjusted using aluminum shims positioned between the mold halves and V_f was calculated using equation 5.1,

$$V_f(\%) = (n \times m_{o,R}) \div (h \times \rho_f) \quad \text{Eq. 5.1}$$

where n is the number of layers in the laminate, $m_{o,R}$ is the average surface density of each mat reinforcement (g/cm^2), ρ_f is the fiber density (g/cm^3) and h the laminate thickness (cm). Here, to consider the effect of fiber treatments on ρ_f (and V_f), both the fiber density of $1.44 \text{ g}/\text{cm}^3$ proposed by the supplier ($\rho_{f,S}$) and that measured experimentally ($\rho_{f,E}$) were considered. Flax fiber density was measured following ASTM D297 method based on Archimedes' principle. Considering the high sensitivity of flax to water (rapid water absorption), hydrophobic Canola oil ($\rho = 0.917 \text{ g}/\text{cm}^3$) was used to measure the submerged weight of fibers [40, 41]. The results of the average density (based on ten repetitions) are presented in Table 5.3 and the characteristics of each composite plate, including the reinforcement type, V_f and the final plate thickness are detailed in Table 5.4. The low influence of the treatments on the fiber density results in fiber volume contents all around 40%, except for C3 with a value slightly higher at 42.9%. Thus, and considering the standard deviations, fiber treatments had no significant effect on V_f .

Table 5.3 Density measurements of flax fiber (ten measurements).

Flax fibers Type	Density (g/cm^3)
Untreated	1.41 ± 0.03
Fibrillated	1.40 ± 0.02
Click chemistry	1.45 ± 0.04
Propargylated	1.37 ± 0.03
Azidated	1.47 ± 0.08
NaOH pretreated	1.37 ± 0.04

Table 5.4 Characteristics of Prepared Composite Plates Based on Flax Fiber Reinforcement Types.

Test designation	Reinforcement type used	Vf calculated from $\rho_{f,S}$ (%)	Vf calculated from $\rho_{f,E}$ (%)	Plate thickness. h (mm)
C1	Untreated and non-compacted mat (M1)	39.8 ± 0.1	40.5 ± 0.1	2.95 ± 0.08
C2	Fibrillated and non-compacted mat (M6)	38.8 ± 0.3	39.7 ± 0.3	2.84 ± 0.04
C3	Fibrillated and compacted mat (M7)	41.8 ± 0.4	42.9 ± 0.4	2.68 ± 0.05
C4	NaOH pretreated and click chemistry treated mat (M26)	40.7 ± 0.2	40.5 ± 0.2	2.86 ± 0.03
C5	NaOH. fibrillated pretreated. click chemistry treated. and non-compacted mat (M27)	41.5 ± 0.2	41.3 ± 0.2	2.91 ± 0.06
C6	NaOH. fibrillated pretreated. click chemistry treated and compacted mat (M29)	40.2 ± 0.1	40.0 ± 0.1	2.79 ± 0.03

5.5.5 Characterization methods

The characterization of the different fiber treatments was realized using three approaches, focusing on the effectiveness of fiber treatments through chemical, mechanical, and tensile testing. The chemical analysis was performed to confirm the success of the intermediate and final click chemistry reactions. The mechanical testing of dry mats provided insight into the treatments' impact on the reinforcement properties while allowing to choose the best reinforcements to be used for the molding of composite plates. Finally, tensile tests on composite plates gauged how these modifications transfer to the composite level. Overall, these different approaches allowed assessing the effectiveness of the different fiber treatments on the final properties of the composite plates, especially the click chemistry treatment combined to different mechanical treatments (such as fiber fibrillation and reinforcement compaction).

5.5.5.1 Chemical characterization

Infrared spectroscopy was performed using a Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR spectrometer, 32 acquisitions at room temperature at a resolution of $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$. These tests were performed to identify the functional groups introduced onto the fibers surface through various treatments, facilitating the detection of propargyl, tosyl, and azide groups. Scanning electron microscopy (SEM) was used to assess the effect of click chemistry and chemical treatments on the fiber morphology. SEM images were obtained using a Hitachi SU1510 microscope operating in secondary electron mode with a beam current of 100 mA and an accelerating voltage of 15 KV. It is equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscope (EDX, Oxford instrument X Max 20 mm²), enabling detailed chemical characterization of the fibers. To enhance the quality of the SEM images and facilitate EDX analysis, the fibers were sputter-coated with gold following standard practice procedures. This entailed preparing a compact sample, or "pellet," from the treated fibers, which was subsequently coated with a conductive metal layer, achieving a uniform thickness of a few nanometers. This metallic layer ensured accurate imaging and analysis by preventing charging effects. The EDX analysis data complements the findings from the FTIR analysis, as they both provide evidence for the successful modification of the flax fibers using different treatment methods. The propargyl, tosyl, and azide groups present on the functionalized surface of fibers are mainly composed of carbon, sulfur, nitrogen, and oxygen. In this work, we are more interested in the external surface than the internal part of the fibers since the interfacial interaction occur when the fibers come into contact, which is compatible with EDX surface analysis.

5.5.5.2 Mechanical characterization on flax mat

Mechanical tests were conducted on the dry reinforcements (surface density of 50 g/m²) presented in Table 5.2, using testing methods currently used in the paper industry. This allowed the use of known and recognized standards for testing dry reinforcements for which the thickness cannot be measured with precision. The burst strength (the maximum pressure the reinforcement can withstand without breaking) was measured using a Mullen-type burst tester following the TAPPI T 403 om-97 technique. The burst index (B.I.) is reported in kPa.m²/g. Measurements were made at two different locations on each mat.

The tear index (T.I.) is performed according to the TAPPI T 414 om-98 method using the Elmendorf Tearing Tester Thwing-Albert. The tear index is expressed in mN-m²/g. Finally, tensile tests on 25 mm x 150 mm samples are carried out to measure the elongation at break (E.B), the tensile strength in the form of the tensile index (T.I) (expressed in N-m/g), and the tensile stiffness St (kN/m) was calculated from the force per unit width versus strain curves according to equation 5.2:

$$St = (\Delta f \times L) \div (w \times \Delta L) \quad \text{Eq. 5.2}$$

Here, Δf (kN) is the difference between two force levels, L (m) is the initial specimen length, w (m) is the initial specimen width and ΔL (m) is the change in length induces by Δf . These tests were conducted on an Instron 4201 tensile machine, mounted with a 0,5 kN load cell, according to the TAPPI T 494 om-01 method.

5.5.5.3 Tensile testing of composites

Tensile testing was a crucial aspect of evaluating the mechanical properties of composites. They were conducted in compliance with ASTM D3039 for tension testing of polymer matrix composite materials. An Instron-U150 LM testing machine, equipped with a 50 kN load cell, was used. The axial extension was measured with a 50 mm Instron 2620 extensometer. The tests were conducted at a constant velocity of 2 mm/min, adhering to the standard specifications. Each type of composite plate (in Table 5.4) underwent at least six tensile tests.

5.6 Results and Discussion

5.6.1 Chemical characterization of modified flax fibers

5.6.1.1 Functionalization (FTIR Analysis)

Figure 5.3 shows FTIR analysis curves of propargylated (a), tosylated (b), azidated (c), and unmodified flax fibers (d). The spectral analysis of propargylated, tosylated, and azidated fibers confirms the successful grafting of these functional groups onto the fiber surface. Characteristic peaks illustrate the success of the modification.

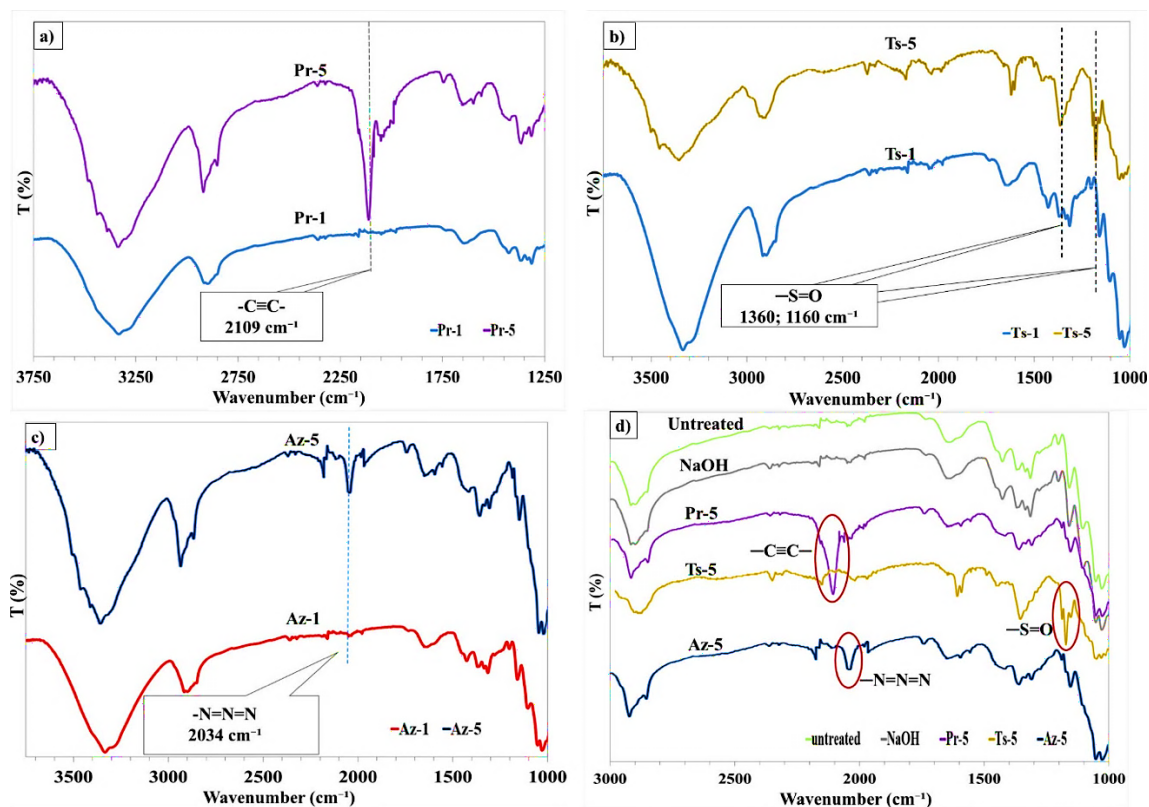


Figure 5.3 FTIR spectra of flax fibers: a) Propargylation, b) Tosylation, c) Azidation, and d) Global evolution along the modification process.

The alkyne group found in propargylated fibers is visible as a unique strong and sharp peak at 2109 cm^{-1} (Figure 5.3a). This alkyne peak, absent in the Pr-1, is evident for Pr-5 due to the extended exposure of fibers to propargyl bromide (Table 5.1). For tosylation, the S=O stretching peaks around 1160 and 1360 cm^{-1} (Figure 5.3b) are also clearly visible, but their intensity increases from Ts-1 to Ts-5. The most intense S=O peak is observed for Ts-5, indicating a successful grafting when increasing reactant quantities and treatment duration. Azidation is confirmed by a weak sharp peak at 2034 cm^{-1} associated to N3 for the Az-5 spectrum (Figure 5.3c). The peak intensity increases with sodium azide weight and longer treatment, especially for NaOH pre-treated fibers, emphasizing its importance. Az-1 lacks this peak, indicating unsuccessful azidation. The comparison of the spectra of untreated, NaOH-treated, and chemically treated fibers (Pr-5, Ts-5, Az-5) in Figure 5.3d, along with the reaction conditions given in Table 5.1, reveals the successful chemical

modifications of flax fibers, especially when larger quantities of reactants and longer treatments are involved. The NaOH-treated fibers exhibit FTIR spectra similar to those of untreated fibers, showing that NaOH primarily cleans the fiber surfaces without altering their intrinsic chemical structures. Additionally, note that the second and fourth levels of treatments (Pr-2, Ts-2, Az-2 and Pr-4, Ts-4, Az-4) are not shown in the spectra. For the former, the spectra were similar to the initial treatments (Pr-1, Ts-1, Az-1), indicating that the reaction conditions used did not advance the functionalization any further, while for the latter, the spectra were similar to those of the fifth level (Pr-5, Ts-5, Az-5), indicating that at this stage, a saturation point in functional group grafting may have been reached.

5.6.1.2 SEM-EDX Analysis

The SEM images in Figure 5.4, all taken at 500X magnification, provide comparisons of the morphological changes resulting from the different chemical modifications. Figure 5.5 shows the EDX analysis of the fibers in Figure 5.4 while Table 5.5 shows the elemental composition statistics. The morphology of the fibers could impact the mechanical properties of composites, due to improved interfacial bonding with the polymer matrix when fibers with rougher surfaces are used. Untreated fibers show a relatively smooth surface (Figure 5.4a) with a primary carbon and oxygen composition, which is typical of natural flax fibers (Figure 5.5a). After NaOH treatment, some increase in surface roughness and oxygen content are observed (Figures 5.4b and 5.5b), indicating the removal of hemicelluloses and lignin, thereby exposing more cellulose fibrils and a possible increase of surface hydroxyl groups. Subsequent chemical treatments result in further morphological alterations. Propargylated (Pr-5) and tosylated (Ts-5) fibers develop rougher textures and surface irregularities, possibly due to the reaction conditions (Figures 5.4c and 5.4d). This is corroborated by the EDX mapping, which shows a homogeneous increase in carbon for Pr-5 (Figure 5.5c) and a significant rise in sulfur content for Ts-5 (Figure 5.5d), reflecting the successful introduction of respective functional groups propargyl and tosylate. Azidated fibers (Az-5), show a different surface morphology with notable irregularities (Figure 5.4e).

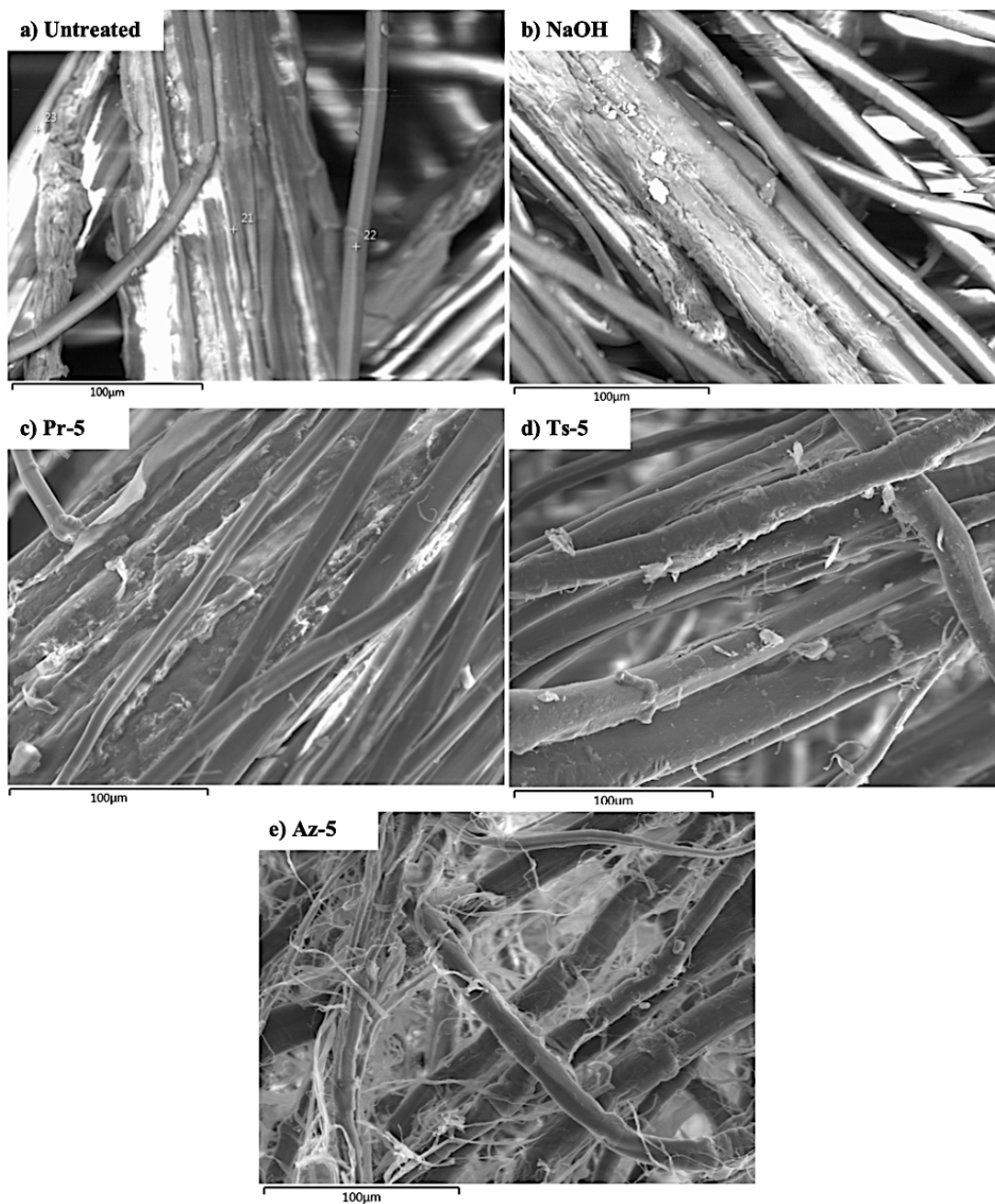


Figure 5.4 SEM images of untreated (a) and modified flax fibers: (b) pretreated fibers; (c) propargylated fibers; (d) tosylated fibers; and (e) azidated fibers.

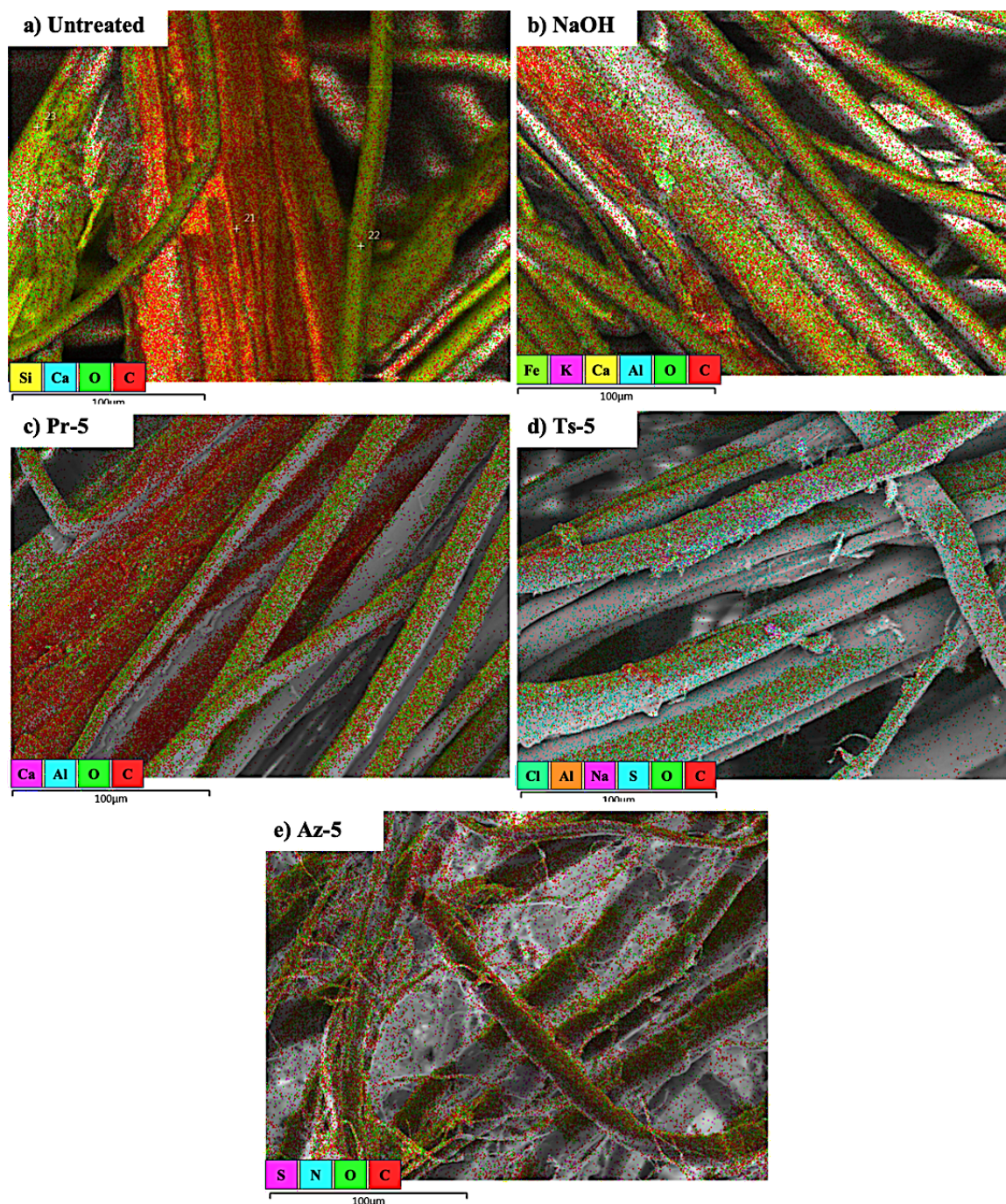


Figure 5.5 Energy Dispersive X-ray (EDX) mapping of untreated (a) and modified flax fibers: (b) pretreated fibers; (c) propargylated fibers; (d) tosylated fibers; and (e) azidated fibers.

Table 5.5 Elemental composition and degree of substitution in modified flax fibers by EDX.

Flax fibers	Element percentage from EDX (%)				O/C	DS
	C	O	S	N		
Untreated	67.10	32.10	N.D.	N.D.	0.48	N.A.
NaOH-7	58.60	40.00	N.D.	N.D.	0.68	N.A.
Pr-1	60.10	39.60	N.D.	N.D.	0.66	1.06
Ts-1	61.80	37.40	0.50	N.D.	0.61	0.51
Az-1	60.40	39.20	0.20	0	0.65	0
Pr-3	62.70	36.90	N.D.	N.D.	0.59	1.66
Ts-3	62.80	35.20	1.60	N.D.	0.56	1.86
Az-3	59.20	31.00	0.40	1.60	0.52	1.62
Pr-5	67.30	32.50	N.D.	N.D.	0.48	2.90
Ts-5	75.80	20.50	2.70	N.D.	0.27	2.85
Az-5	58.50	33.40	0.70	2.90	0.57	2.97
N.D. Not detected.						
N.A. Not applicable						

Table 5.5 shows the elemental composition but also the degree of substitution at the surface of modified flax fibers. Significant changes occurred during the modification process. Untreated fibers contained 67.1% of carbon and 32.1% of oxygen. After the NaOH treatment, a marked increase in the oxygen content to 40.0% was observed while the carbon content decreased to 58.6%. This treatment produced the breakage of some carbon bonds in the non-cellulosic structure, leading to an increase in the availability of hydroxyl groups (and therefore oxygen atoms). Looking at propargylation, tosylation, and azidation treatments, changes in the elemental composition further validate FTIR findings of Figure 5.3. For instance, the absence of sulfur in untreated and propargylated fibers (Pr-1 to Pr-5) was expected as no sulfur-containing reagent is used in these treatments. The appearance of sulfur in tosylated fibers (Ts-1 to Ts-5) confirms the successful tosylation process, as also reflected by the FTIR results. The increasing sulfur percentage in Ts samples, from Ts-1 to Ts-5, suggests that a higher amount of tosyl chloride and a longer reaction time indeed

led to a higher degree of tosylation, consistent with the increasing intensities of the S=O peak in the FTIR spectra. Nitrogen in the azidated fibers (Az-3 to Az-5) confirms the azidation process. However, the absence of nitrogen in Az-1 (and Az-2, not shown) supports the FTIR results, which suggest that azidation failed under the conditions used for these samples. The changes in the O/C ratio for the different treatments also demonstrate the impact of the modifications. Untreated fibers have an O/C ratio of 0.48, which increases to 0.68 in NaOH-7 for reasons mentioned above. For the other treatments, the general trend of a decreasing O/C ratio observed as treatment conditions are intensified (from treatments 1 up to treatments 5), particularly with the lowest ratios seen in Ts-5 and Pr-5 samples, indicating a high degree of modification. This decrease can primarily be attributed to the addition of carbon-rich functional groups, such as tosyl and propargyl, that increase the carbon content on the fiber surface. In the elemental analysis and for reasons mentioned above, the Pr-2, Ts-2, and Az-2 treatments are not separately listed in the table as they yielded results similar to Pr-1, Ts-1, and Az-1, respectively. Similarly, the fourth treatments (Pr-4, Ts-4, and Az-4) are not shown because their results closely mirror those of the more intensive fifth treatments (Pr-5, Ts-5, and Az-5). The degree of substitution (DS), which quantifies the extent of chemical modifications, shows an increasing trend from Pr-1 to Pr-5, Ts-1 to Ts-5, and Az-1 to Az-5. The highest DS is observed in Az-5, suggesting that these conditions lead to the highest degree of modification.

5.6.2 Mechanical testing of flax mats

All intermediate chemical modifications applied to the fibers, including fibrillation, mat compaction, alkaline pretreatment using NaOH, propargylation, tosylation, azidation, and finally the crosslinking with or without a catalyst, have been evaluated for their individual (and cumulative) effect on the mechanical properties of the dry mat. The results of all tests, including tensile, burst and tear indexes are summarized in Table 5.6. Looking at the table, the uncompressed tests (M3, M6, M8, M12, M16, M20, M24 and M28) show results very similar to the compressed tests prepared under the same conditions (M4, M7, M9, M13, M17, M21, M25 and M29).

Table 5.6 Mechanical properties of flax mat made from the different fiber samples.

	Burst index (kPa-m²/g)	Tear index (mN-m²/g)	Tensile index (N-m/g)	Elongation at break (%)	Tensile stiff- ness (kN/m)
M1	0.68	14.98	0.72	0.79	1.22
M2	0.70	15.69	0.75	0.84	1.29
M3	0.79	16.46	0.34	1.26	1.19
M4	0.81	16.28	0.38	1.41	1.23
M5	0.93	35.31	1.50	2.09	1.67
M6	1.03	14.84	0.52	1.04	0.78
M7	0.98	14.15	0.59	1.11	0.81
M8	0.93	21.82	1.03	2.54	0.92
M9	0.99	22.21	1.09	2.60	0.94
M10	1.08	33.67	1.31	1.89	2.70
M11	1.71	56.51	2.02	2.38	3.03
M12	1.82	68.14	2.23	3.46	2.43
M13	1.96	70.18	2.31	3.39	2.76
M14	1.21	31.77	1.81	1.99	1.63
M15	1.43	54.13	1.98	2.14	1.86
M16	2.06	59.56	1.81	2.96	1.96
M17	2.13	60.40	1.91	3.05	2.07
M18	1.42	40.56	1.46	2.43	2.35
M19	1.71	37.10	2.47	3.02	2.53
M20	2.43	51.40	2.38	3.73	3.26
M21	2.52	52.29	2.46	3.82	3.35
M22	2.26	48.68	3.71	2.25	1.99
M23	2.37	73.88	3.83	2.07	2.17
M24	2.71	80.14	3.93	1.49	3.33
M25	2.83	81.74	4.03	1.58	3.56
M26	2.39	48.40	4.01	2.16	1.83
M27	2.46	70.00	4.14	2.34	2.09
M28	2.67	76.56	4.49	1.76	3.63
M29	2.78	77.23	4.64	1.8	3.87

The results are reproduced as bar charts in Figures 5.6 to 5.10 for analysis purposes and better visual appreciation where, to clarify and ease the reading, the uncompressed tests have been omitted. The results can be grouped in four categories. First, test M2 (the untreated and compressed mat) serves as the base reference instead of test M1. M1 and M2 show comparable results (Table 5.6) while test M2 is closer to the reality of preforming in RTM where the reinforcements always undergo compression to fit the mold geometry, which remains true for flax reinforcements [11]. Second, tests M3 to M9 correspond to the preliminary cleaning (NaOH-7 and NaOH-30) and fibrillation (FIB) treatments (named preliminary treatments group below). Third, tests M10 to M21, corresponding to the propargylated, tosylated and azidated fibers (named grafting treatments group below), tested individually under the non-compressed and compressed form before the click chemistry reaction occurs. Finally, the fourth group, tests M22 to M29, corresponding to reticulated fibers after the click chemistry reaction between the propargylated and azidated fibers (named click treatment group below).

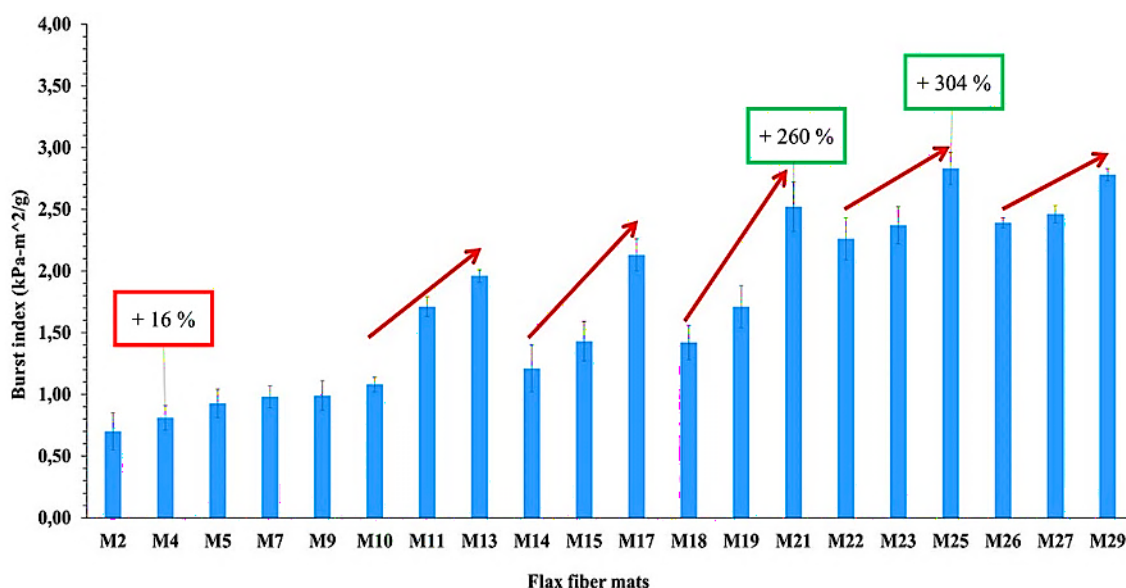


Figure 5.6 Burst index (kPa-m²/g) of flax mat made from different fiber types.

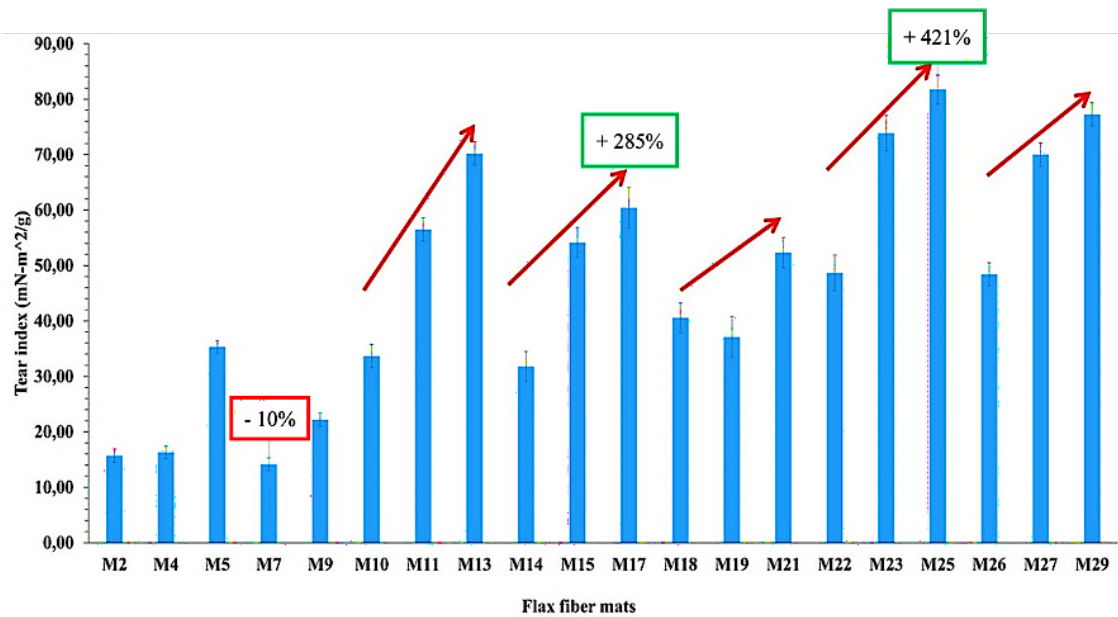


Figure 5.7 Tear index (mN-m²/g) of flax mat made from different fiber types.

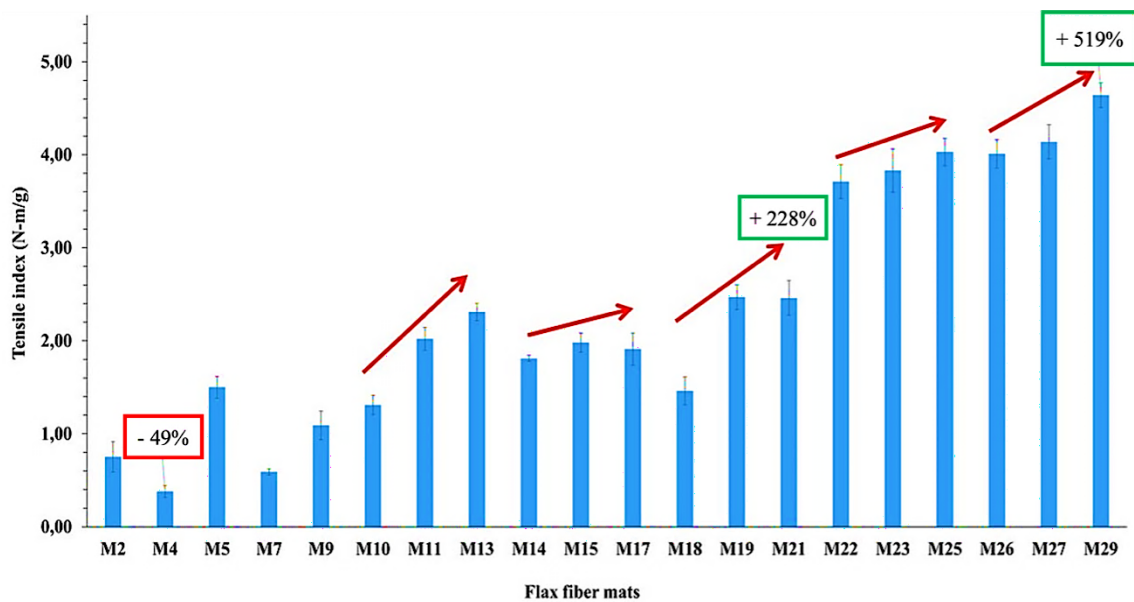


Figure 5.8 Tensile index (N-m/g) of flax mat made from different fiber types.



Figure 5.9 Elongation at break (%) of flax mat made from different fiber types.

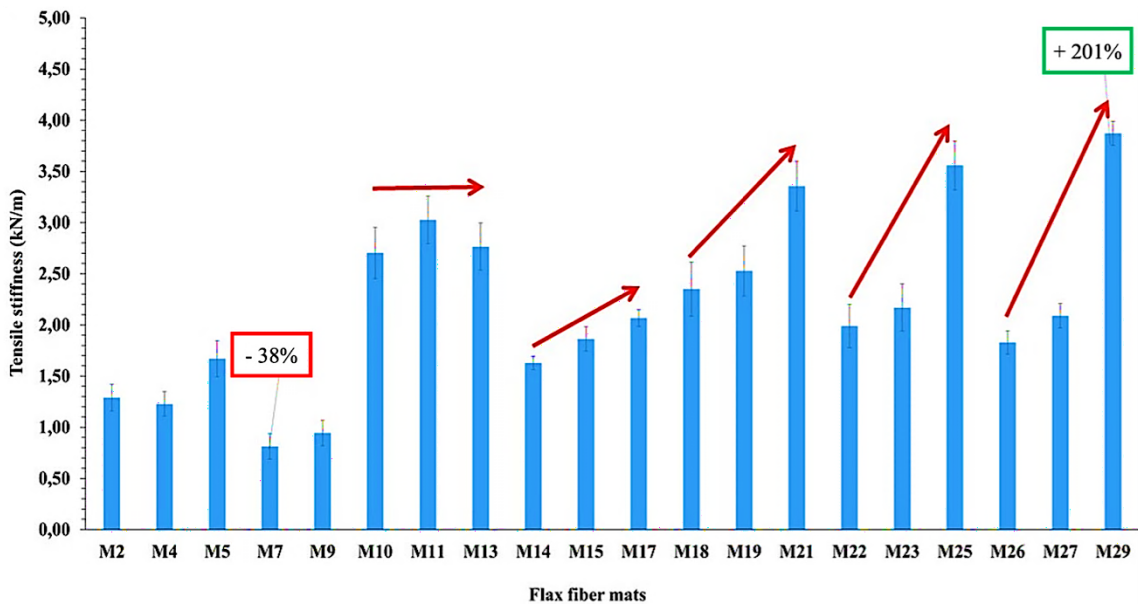


Figure 5.10 Tensile stiffness (kN/m) of flax mats made from different types of fiber after treatment.

Looking at the preliminary treatments group (M3 to M9), a low but continuous increase is observed for the burst, tear, and tensile indexes except for M7 and M4 for the tensile

index where a drop is observed. NaOH can fragilize the fibers when long treatment durations are applied, but here M4 has been treated for 7 days while M5 shows a higher tensile index after a NaOH treatment of 30 days. Similarly, M9 shows a much higher tensile index than M7 with fibrillation applied for both coupons except M9 has been NaOH treated for only one day. So, no clear explanation can be given for the lower tensile index of M4 and M7. However, and for all other tests, the combination of NaOH pretreatment and fibrillation played a role in improving the properties of flax mat reinforcements, especially for M5 and M9 showing much higher properties than the M2 reference in all types of tests. These improvements are partly attributed to the fiber-to-fiber (mechanical) interaction between fibrillated fibers [11].

For the grafting treatments group (M10 to M21) and compared to the M2 reference, significant increases in the properties are observed compared to the preliminary M3 to M9 treatments. For propargylation (M10 to M13), tosylation (M14 to M17) and azidation (M18 to M21) and for most tests in Figures 5.6 to 5.10, the level of enhancement correlates with the degree of substitution, which increases when going from level 3 to level 5 of treatments in Table 5.5. This is especially true for the propargylation Pr-5 of M13 (up 347% for the tear index), tosylation Ts-5 of M17 (up 285% for the tear index), and azidation Az-5 of M21 (up 260% for the burst index, 228% for the tensile index and 355% for the elongation at break) compared to the untreated M2 mat. The presence of azide groups may have enhanced the inter-fiber adhesion [42]. Finally, for the fourth group, after the cross-linking reactions occurred with or without a catalyst (M22 to M29), another level of improvements is observed in the properties. This is especially true for the tensile index in Figure 8 with M29 reaching 519% of improvement compared to the non-treated M2, while compared to the highest DS click chemistry precursors M21 (Az-5) and M13 (Pr-5), the increase is 89% and 101% respectively. This means that creating covalent bonds is equivalent to almost doubling the tensile index. This is less evident for the other tests, however. There is still some effect on tear, burst and tensile stiffness but with lower levels of increase for M29 compared to M21 and M13. But globally and compared to M2, while the grafting treatments group (third group) showed important improvements for the tensile, burst and tear indexes, the click treatments group (fourth group) shows that the cross-linking mechanism propelled the metrics further to 519%, 304%, and 421%, respectively.

And as shown by the red arrows in Figures 5.6 to 5.10, for the third and fourth groups (grafting treatments and click treatment), the properties increase with the duration of the treatment and the concentration of reactants (see Table 5.1) which result in higher DS levels (Table 5.5). This is true except for the elongation at break of the fourth group showing decreases with the treatment duration. This contributes to the very high tensile stiffness of tests M25 and M29, i.e., a high tensile index combined with a low elongation at break, both leading to a steeper initial "stress-strain" curve. Finally, it is worth mentioning that the highest properties were obtained for the highest DS levels with fiber mats subjected to compression, i.e. for tests M13, M17, M21, M25 and M29, with the best properties obtained after the click chemistry reaction occurred.

The improvements produced by the click chemistry reaction, compared to the azidated and propargylated precursors (third group) of this treatment, are mainly due to the formation of covalent bonds at the fiber-fiber interface. The preliminary treatments (cleaning with NaOH and fibrillation) followed by the mat compaction (to promote an increased number of contact points) contribute to the creation of covalent bonds. Interestingly, the click treatment without the use of catalysts (M25) showed mechanical properties comparable to the catalyzed version (M29) in most cases. This means that the use of Cu catalyst may not be necessary for the reaction to occur, which is an interesting aspect of the treatments because not only the adding of catalyst is a step that can be avoided, but it is also better to avoid it considering its negative environmental impact. Finally, the type of test realized affect the results within a given group of treatments. For example, and within the fourth group (M22 to M29), relatively consistent results are observed for the burst, tensile and elongation at break results, while large differences were obtained for the tear index and tensile stiffness. These deviations could be linked to differences in the distribution and density of cross-linking sites across the fiber surfaces and the complex way the fibers react to strong covalent bonds and different solicitation modes (burst, shear, and tension modes). So potential influences, such as the degree of cross-linking, the homogeneity of cross-linking sites, and the intrinsic reaction of fibers (which are highly non-isotropic natural fibers) to the incorporation of covalent bonds, emerge as areas for more extensive research.

The thorough testing conducted on flax mats (presented above) is important to guide the selection of treatments for preparing composite plates because the increased strength and stiffness of the reinforcement will partly transfer to composite laminates. Additionally, stronger reinforcements result in more robust dry preforms, contributing to the preparation of geometrically consistent fiber preforms for liquid molding processes like resin transfer molding (RTM). So, it is crucial to examine how these treated reinforcements behave when used in composite materials, which is the objective of the next section.

5.6.3 Tensile Testing of Composite Plates

Figure 5.11 shows typical stress-strain curves for the tensile tests of the composites described in Table 5.4, while Table 5.7 shows the values of the modulus of elasticity (MOE), strength, and fracture strain for the same tests, along with the variances with respect to test C1. First, the curves of Figure 5.11 show distinct regions, with a first linear region covering strains from 0% to around 0.3%, followed by a second region from around 0.3%

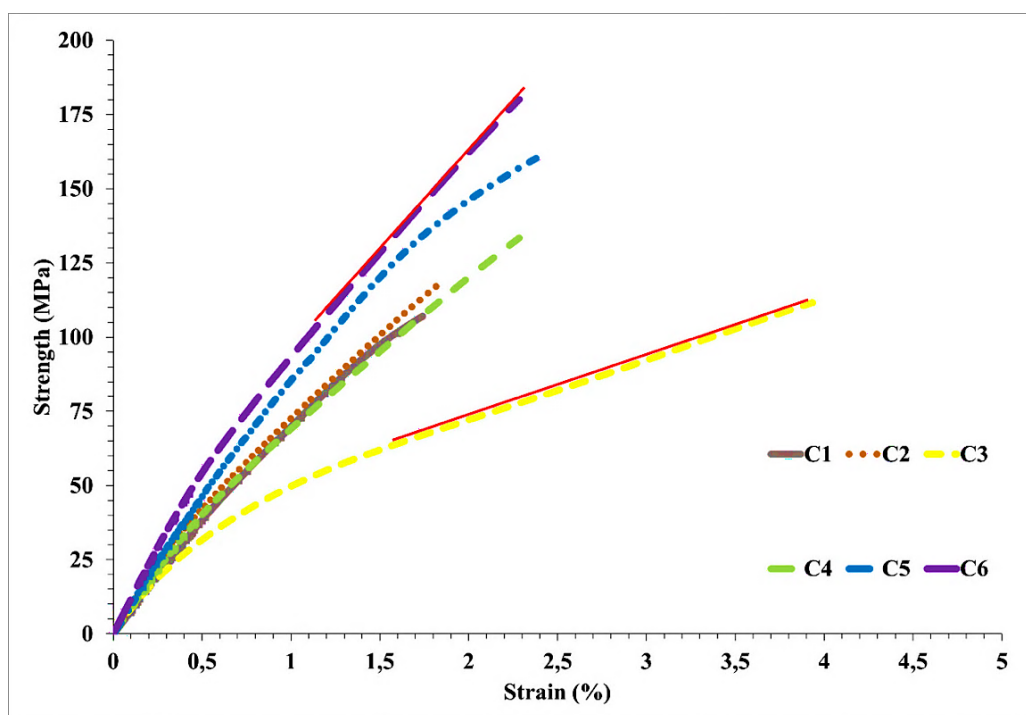


Figure 5.11 Typical tensile stress–strain curves for untreated and chemical treated flax fiber reinforced composites.

up to fracture where a globally non-linear behavior is observed with a mixture of linear and non-linear portions depending on the test. A bilinear behavior is well known for UD flax fiber composites [43] where the realignment of the microfibrils inside the fibers is invoked to explain this behavior. But we are here in presence of composites made of short fiber mats which usually behave in a non-linear manner (as raised in [11]), which is clearly not the case in view of Figure 5.11. Indeed, and as shown by the red lines, tests show such a bilinear behavior while the other tests are more or less non-linear. The homogeneity of the treatments inside the reinforcements could be involved as also mentioned for the dry reinforcements in the last section. But clearly, the new fiber-fiber interactions created by the treatments promote a tensile behavior not observed in composites using untreated mats.

Table 5.7 Effect of click chemistry treatment's flax on the tensile properties of mat/epoxy laminated composites.

Composite	MOE (GPa)	Variance (%)	Strength (MPa)	Variance (%)	Strain (%)	Variance (%)
C1	8.0 ± 0.1	---	109.6 ± 7.0	---	1.7 ± 0.1	---
C2	8.9 ± 0.3	11.2	122.4 ± 6.3	11.7	1.6 ± 0.2	-6.4
C3	7.1 ± 0.2	-11.9	113.4 ± 1.3	3.5	4.0 ± 0.2	134.8
C4	8.2 ± 0.4	2.5	135.6 ± 2.5	23.7	2.2 ± 0.1	26.7
C5	9.8 ± 0.7	23	160.2 ± 5.5	46.2	2.4 ± 0.1	38.4
C6	11.3 ± 0.4	41.5	180.1 ± 7.6	64.3	2.3 ± 0.1	30.8

According to Table 5.7 for the composite strength, the reference value C1 of 109.6 ± 7 MPa aligns with the findings of Bernaoui et al. [11], who observed a value of 110.8 ± 2.9 MPa for short fiber flax composites at a V_f of 40%. Increases in strength of 11.7% and 3.5% are obtained when using fibrillated (C2) and fibrillated-compressed (C3) reinforcements, respectively. These represent relatively small ameliorations compared to the C5 and C6 composites made of click treated mat reinforcements without and with precompression (including fibrillation in both cases), with important 46.2% and 64.3% increases in strength. The propargylation and azidation treatments, by preparing the fibers to the creation of covalent bonds, make them more hydrophobic and compatible with the epoxy

resin [44]. The high increases in properties for C5 and C6 come from a combination of strong fiber-to-fiber covalent bonds and a better wettability of the fiber preform, which has a crucial role in enhancing the fiber-matrix interface for a more efficient transmission of mechanical loads. So, two important conclusions are drawn from these results. First, the increases in strength for C5 and C6 are in a large part due to the covalent bonds created by the click chemistry treatment (not from fibrillation and compression) and second, the compression in C6 increases the number of fiber-fiber contacts (and the covalent bonds created) creating an additional increase of 18.1% in strength compared to C5. Good results were also obtained for the fracture strain and modulus of elasticity. Increases in modulus of 23% and 41.5% and in the fracture strain of 38.4% and 30.8% were obtained for C5 and C6, respectively. For sample C3, a huge increase of 134.8% is observed for the fracture strain combined to a drop in modulus of elasticity of 11.9% (this is also observed in Figure 5.11). This very high fracture strain for C3 is not supported by the very low elongation at break for the M7 reinforcement in Figure 5.7 (from which C3 was prepared), suggesting that something happened with the fiber-matrix interface (or at least the fiber-matrix interaction) when fiber fibrillation and reinforcement compression are combined without click chemistry treatments. It is known that surface fibrillation alone reduces the permeability to liquid resin of the reinforcement [10]. This was also observed in the present work with longer impregnation times. So, combining fibrillation with compaction could amplify the problem, by strongly reducing the preform porosity and permeability. In such a case, the ameliorations in composite properties could be partly counterbalanced by a higher porosity in the resulting composite, leading to lower strength and modulus as shown in Figure 5.11 and Table 5.7. Preform permeability is an important aspect to consider when fibrillation is involved, especially with pre-compacted fiber preforms. Future works should be oriented towards an optimization of the parameters involved in the mechanical treatments, mainly the fibrillation and compression, with those of the chemical treatments such as the treatments duration and reactants quantities.

Figure 5.12 compares the fracture surfaces of test C1 (untreated) and test C6 (treated). C1 (Figure 5.12a) exhibits a rough and uneven fracture surface, indicative of extensive fiber pull-out and weak fiber-matrix adhesion. In contrast, the treated C6 composite (Figure 5.12b) shows a more uniform fracture surface, suggesting a stronger fiber-matrix

adhesion. This initial visual assessment is further corroborated by the detailed SEM analysis presented in Figure 5.13 which presents SEM micrographs of the fracture surfaces for composites C1 to C6. Matrix cracking and fiber-matrix decohesion are evident for all composites. The C1 composite (Figure 5.13a) displays very low matrix cracking accompanied by fiber pull-out, signifying poor fiber-matrix adhesion consistent with the irregular fracture surface in Figure 5.12a. In contrast, the most pronounced treatment effects are observed in C6 (Figure 5.13f), which exhibits a lot of matrix cracking, almost no fiber pull-out and the matrix still bonded to most of the fibers (red arrow). This suggests a much better stress transfer between the fibers and the matrix to maximize tensile properties. Comparison of the fibrillated C2 (Figure 5.13b) and fibrillated-compacted C3 (Figure 5.13c) indicate some improvement in adhesion with much more matrix cracking in C3. This highlights the nuanced effect of fibrillation (C2) and compaction (C3), which have also a different impact on the properties as shown in Table 5.7. With the introduction of NaOH treatment and click chemistry (C4 and C5), an increase in matrix cracking is observed, suggesting again a strong fiber-matrix adhesion, effect maximized with C6 where the reinforcement compression was performed after the click chemistry reaction. In summary, Figures 5.12 and 5.13 illustrate the significant enhancement in fiber-matrix adhesion due to the combined mechanical and chemical treatments. These observations support the improvements in tensile strength and fracture strain in Table 5.7, as the series progresses from purely mechanical to advanced chemical treatments.

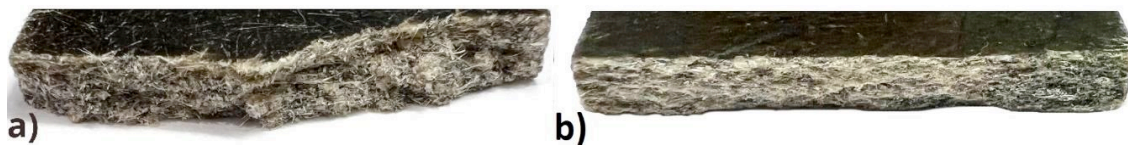


Figure 5.12 Fracture surfaces of composite specimens: a) C1 (untreated), b) C6 (treated).

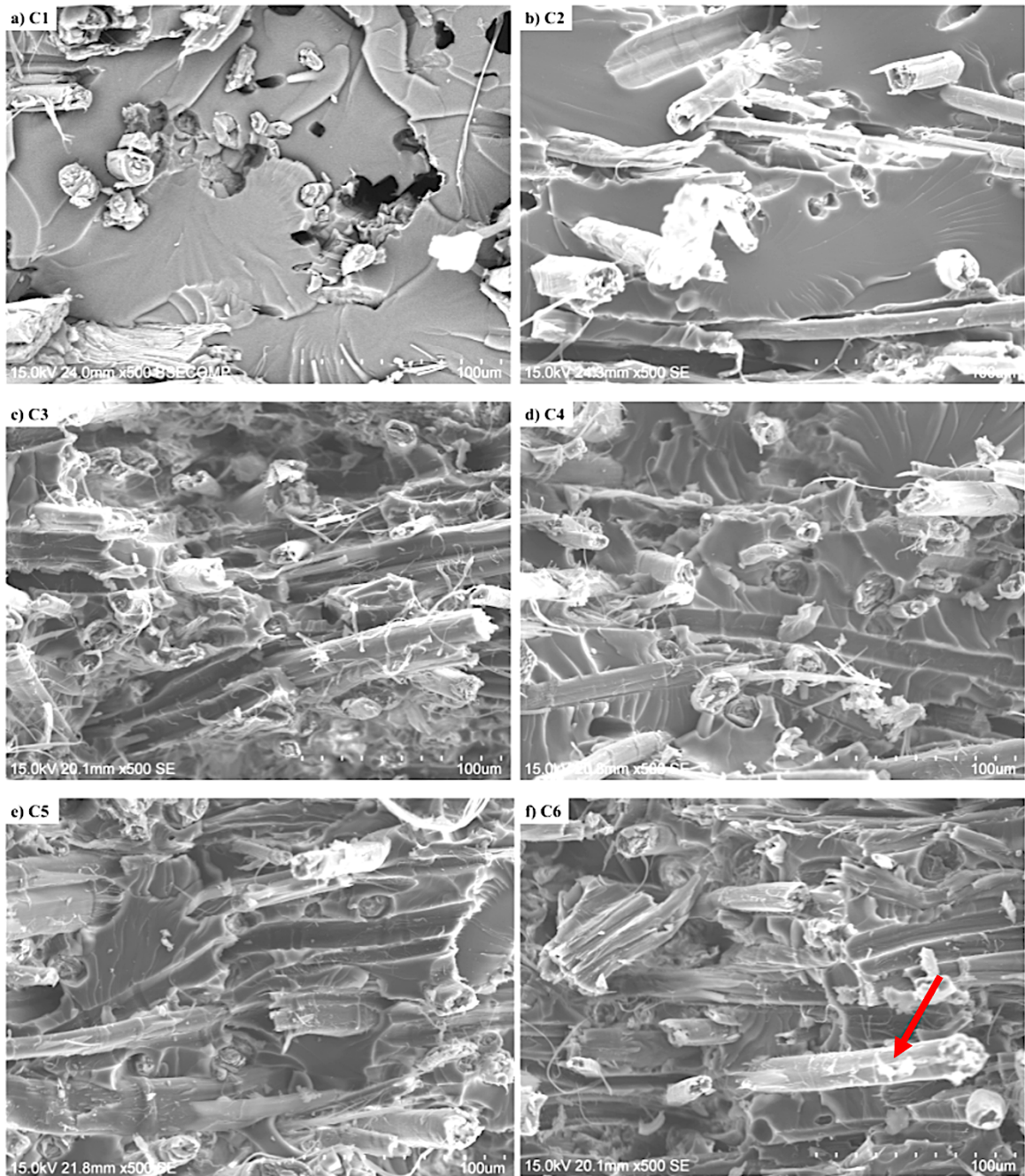


Figure 5.13 SEM micrographs of mechanically and chemically treated flax-epoxy composites for tests: a) C1, b) C2, c) C3, d) C4, e) C5 and f) C6.

5.7 Conclusion

In summary, this study successfully demonstrates the modification of flax fibers using various mechanical and chemical treatments, including propargylation, tosylation, azidation, and cross-linking. The success of this work has relied on the implementation of diverse reaction conditions, along with the NaOH treatment and fibers fibrillation implemented to increase the number of reactive sites before initiating the click chemistry reactions. These pretreatments have facilitated subsequent click chemistry processes, resulting in improvements in the degree of substitution of chemical treatments and the mechanical properties of the dry reinforcements tested under different conditions. Interestingly, it was observed that the use of a catalyst was not necessary in the creation of covalent bonds in the click chemistry reaction, thus avoiding the use of polluting chemical products while simplifying the treatment process. Further investigations will be undergone on this matter.

The results illustrate that click chemistry modifications strongly enhance the mechanical properties of flax mat reinforcements. Mat reinforcements containing modified fibers exhibited significantly higher tensile strength compared to those with untreated fibers, regardless of whether they were fibrillated or compacted. While NaOH treatment and fibrillation alone resulted in a decrease in the tensile index of the dry reinforcement, they played a pivotal role in enhancing the reinforcement's properties when applied to the fibers before processing with the intermediate chemical reactions and final click chemistry reaction. The NaOH pretreatment effectively removed undesirable surface contaminants such as pectin, lignin, and hemicellulose, while fibrillation increased contact surface area, making the cellulose hydroxyl groups more accessible for further chemical modifications. These preparatory stages led to notable improvements in the mechanical properties. The most important increases have been observed after the click chemistry reaction, where the tensile index, burst index and tear index test results showed that the cross-linking mechanism increased these properties by 519%, 304%, and 421% respectively. In terms of composite performance, the treated flax mat reinforcements have contributed to increased tensile strength and modulus of elasticity in the plates. The composites made from chemically treated mats (C5 and C6) displayed substantial improvements in strength and modulus of elasticity, with increases of 46.2%, 64.3%, 23.0%, and 41.5% respectively, over the

untreated reference composite (C1). SEM micrographs of the fracture surfaces provided further insights into the material characteristics. Composites made from chemically treated mats showed less fiber pull-out and more matrix cracking, which is consistent with improved fiber matrix adhesion and effective stress transfer factors essential for superior mechanical performance. The most significant enhancements were observed in composites C5 and C6, where a combination of NaOH treatment, fibrillation, and click chemistry resulted in a stronger interface, with less fiber pull-out resulting in a more uniform fracture surface.

Overall, crosslinked fibers, both with and without catalyst, exhibited improvements in all mechanical properties, emphasizing the impact of covalent bond formation between the fibers on the mechanical performance of the flax mat reinforcement and on composites materials obtained from the modified reinforcement. It paves the way for new research and development in the field of advanced materials and green chemistry.

5.8 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

5.9 References

- [1] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, “Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview,” *Composite Interfaces*, vol. 8, no. 5, pp. 313–343, Jan. 2001
- [2] P. Wambua, J. Ivens, and I. Verpoest, “Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?” *Composites Science and Technology*, vol. 63, no. 9, pp. 1259–1264, Jul. 2003.
- [3] S. O. Ismail, E. Akpan, and H. N. Dhakal, “Review on natural plant fibres and their hybrid composites for structural applications: Recent trends and future perspectives,” *Composites Part C: Open Access*, vol. 9, p. 100322, Oct. 2022.

- [4] I. Elfaleh, F. Abbassi, M. Habibi, F. Ahmad, M. Guedri, M. Nasri, and C. Garnier, “A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials,” *Results in Engineering*, vol. 19, p. 101271, Sep. 2023.
- [5] A. Karimah, M.R. Ridho, S. S. Munawar, D. S. Adi, R. Damayanti, B. Subiyanto, W. Fatriasari, and A. Fudholi, “A review on natural fibers for development of eco-friendly bio-composite: characteristics, and utilizations,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 13, pp. 2442–2458, Jul. 2021.
- [6] C. H. Lee, A. Khalina, and S. H. Lee, “Importance of Interfacial Adhesion Condition on Characterization of Plant-Fiber-Reinforced Polymer Composites: A Review,” *Polymers*, vol. 13, no. 3, p. 438, Jan. 2021.
- [7] M. Ahmed. Musthaq, H. N. Dhakal, Z. Zhang, A. Barouni, and R. Zahari, “The Effect of Various Environmental Conditions on the Impact Damage Behaviour of Natural-Fibre-Reinforced Composites (NFRCS)—A Critical Review,” *Polymers*, vol. 15, no. 5, p. 1229, Feb. 2023.
- [8] T. Senthilkumar, A. K. Bharimalla, C. Sundaramoorthy, P. G. Patil, and N. Vigneshwaran, “Fibrillation of Coconut Fibers by Mechanical Refining to Enhance Its Reinforcing Potential in Epoxy Composites,” *Fibers and Polymers*, vol. 21, no. 9, pp. 2111–2117, Sep. 2020.
- [9] L. A. Sanchez-Echeverri, E. Ganjian, J. A. Medina-Perilla, G. C. Quintana, J. H. Sanchez-Toro, and M. Tyrer, “Mechanical refining combined with chemical treatment for the processing of Bamboo fibres to produce efficient cement composites,” *Construction and Building Materials*, vol. 269, p. 121232, Feb. 2021.
- [10] A. Khakalo, A. Vishtal, E. Retulainen, I. Filpponen, and O. J. Rojas, “Mechanically-induced dimensional extensibility of fibers towards tough fiber networks,” *Cellulose*, vol. 24, no. 1, pp. 191–205, Nov. 2016.
- [11] A. Bernaoui, G. Lebrun, and E. Ruiz, “High performance natural fiber composites from mat and UD flax reinforcements backed with a mat Binder: A study of mat fiber

surface fibrillation,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 160, p. 107064, Sep. 2022.

[12] R. S. Mbakop, G. Lebrun, and F. Brouillette, “Effect of compaction parameters on preform permeability and mechanical properties of unidirectional flax fiber composites,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 176, p. 107083, Nov. 2019.

[13] U. Henniges, M. Hasani, A. Potthast, G. Westman, and T. Rosenau, “Electron Beam Irradiation of Cellulosic Materials—Opportunities and Limitations,” *Materials*, vol. 6, no. 5, pp. 1584–1598, Apr. 2013.

[14] R. Ahmad, R. Hamid, and S. A. Osman, “Physical and Chemical Modifications of Plant Fibres for Reinforcement in Cementitious Composites,” *Advances in Civil Engineering*, vol. 2019, pp. 1–18, Mar. 2019.

[15] D. Thapliyal, S. Verma, P. Sen, R. Kumar, A. Thakur, A. K. Tiwari, D. Singh, G. D. Verros, and R. K. Arya, “Natural Fibers Composites: Origin, Importance, Consumption Pattern, and Challenges,” *Journal of composites science*, Dec. 04, 2023

[16] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. Liu, G. C. Yang, and H. M. Zeng, “The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 61, no. 10, pp. 1437–1447, Aug. 2001.

[17] G. Siqueira, J. Bras, and A. Dufresne, “New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate,” *Langmuir*, vol. 26, no. 1, pp. 402–411, Nov. 2009.

[18] Y. Jia and B. Fiedler, “Influence of Furfuryl Alcohol Fiber Pre-Treatment on the Moisture Absorption and Mechanical Properties of Flax Fiber Composites,” *Fibers*, vol. 6, no. 3, p. 59, Aug. 2018.

[19] Y. G. Thyavihalli Girijappa, S. Mavinkere Rangappa, J. Parameswaranpillai, and S. Siengchin, “Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly Composites: A Comprehensive Review,” *Frontiers in Materials*, vol. 6, Sep. 2019.

- [20] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Miltz, and C. Mai, "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 7, pp. 806–819, Jul. 2010
- [21] S. Sismanoglu, U. Tayfun, and Y. Kanbur, "Effect of alkali and silane surface treatments on the mechanical and physical behaviors of date palm seed-filled thermoplastic polyurethane eco-composites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 35, no. 4, pp. 487–502, Dec. 2019.
- [22] M. Abisha, R. K. Priya, K. P. Arunachalam, S. Avudaiappan, E. I. Saavedra Flores, and P. F. Parra, "Biodegradable Green Composites: Effects of Potassium Permanganate (KMnO₄) Treatment on Thermal, Mechanical, and Morphological Behavior of *Butea Parviflora* (BP) Fibers," *Polymers*, vol. 15, no. 9, p. 2197, May 2023.
- [23] M. Sood, D. Dharmpal, and V. K. Gupta, "Effect of Fiber Chemical Treatment on Mechanical Properties of Sisal Fiber/Recycled HDPE Composite," *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, no. 4–5, pp. 3149–3155, 2015.
- [24] M. Wang, L. Ma, L. Shi, P. Feng, X. Wang, Y. Zhu, G. Wu, and G. Song, "Chemical grafting of nano-SiO₂ onto graphene oxide via thiol-ene click chemistry and its effect on the interfacial and mechanical properties of GO/epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 182, p. 107751, Sep. 2019.
- [25] S. Y. Nayak, S. Shenoy Heckadka, A. Seth, S. Prabhu, R. Sharma, and K. R. Shenoy, "Effect of chemical treatment on the physical and mechanical properties of flax fibers: A comparative assessment," *Materials Today: Proceedings*, vol. 38, pp. 2406–2410, 2021.
- [26] A. Atiqah, M. Jawaid, M. R. Ishak, and S. M. Sapuan, "Effect of Alkali and Silane Treatments on Mechanical and Interfacial Bonding Strength of Sugar Palm Fibers with Thermoplastic Polyurethane," *Journal of Natural Fibers*, vol. 15, no. 2, pp. 251–261, Jun. 2017.

- [27] S. Huo, A. Thapa, and C. A. Ulven, "Effect of surface treatments on interfacial properties of flax fiber-reinforced composites," *Advanced Composite Materials*, vol. 22, no. 2, pp. 109–121, Apr. 2013.
- [28] S. Ru, R. Yang, S. Yang, and C. Zhao, "Effects of Physical and Mechanical Properties of Coir Fiber and Reinforced Epoxy Composites Treated with Acetic Anhydride and Alkali," *Journal of Natural Fibers*, vol. 20, no. 2, Nov. 2023.
- [29] A. S. Madival, S. Maddasani, R. Shetty, and D. Doreswamy, "Influence of Chemical Treatments on the Physical and Mechanical Properties of *Furcraea Foetida* Fiber for Polymer Reinforcement Applications," *Journal of Natural Fibers*, vol. 20, no. 1, Nov. 2022.
- [30] M. Bayart, M. R. Foruzanmehr, P. Y. Vuillaume, P. Ovlaque, M. Robert, and S. Elkoun, "Poly(lactic acid)/flax composites: effect of surface modification and thermal treatment on interfacial adhesion, crystallization, microstructure, and mechanical properties," *Composite Interfaces*, vol. 29, no. 1, pp. 17–36, Mar. 2021.
- [31] S. Sulardjaka, N. Iskandar, P. Manik, and D. S. Nurseto, "The effect of alkalization and esterification treatment on mechanical properties of water hyacinth fiber reinforced epoxy-resin composite," *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 1, no. 12 (121), pp. 26–33, Feb. 2023.
- [32] H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless, "ChemInform Abstract: Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions," *Chem Inform*, vol. 32, no. 35, Aug. 2001.
- [33] J. E. Moses and A. D. Moorhouse, "The Growing Applications of Click Chemistry," *Chem Inform*, vol. 38, no. 44, Oct. 2007.
- [34] C. E. Hoyle and C. N. Bowman, "Thiol–Ene Click Chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 9, pp. 1540–1573, Feb. 2010.
- [35] S. Anand, M. C. Vu, D. Mani, J. B. Kim, T. H. Jeonget, W. K. Choi, J. C. Won, and S. R. Kim, "A continuous interfacial bridging approach to fabricate ultrastrong hydroxylated carbon nanotubes intercalated MXene films with superior electromagnetic

interference shielding and thermal dissipating properties,” *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol. 7, no. 1, Feb. 2024.

[36] X. Meng, Y. Dong, W. Tan, Y. Xia, and L. Liang, “Click-based Chemical Modification of Cotton Fabric and Its Oil/Water Separation Application,” *Journal of Natural Fibers*, vol. 19, no. 14, pp. 8738–8749, Oct. 2021.

[37] X. Zhang, S. Zhang, S. Zhao, X. Wang, B. Liu, and H. Xu, “Click Chemistry in Natural Product Modification,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 9, Nov. 2021.

[38] M. Wang, L. Ma, L. Shi, P. Feng, X. Wang, Y. Zhu, G. Wu, and G. Song, “Chemical grafting of nano-SiO₂ onto graphene oxide via thiol-ene click chemistry and its effect on the interfacial and mechanical properties of GO/epoxy composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 182, p. 107751, Sep. 2019.

[39] A. Blal, F. Brouillette, É. Loranger, and G. Lebrun, “Click chemistry modifications for the selective crosslinking of wood pulp fibers - Effect on the physical and mechanical properties of paper”, *RSC Advances*, vol. 14, pp. 9656-9667, 2024.

[40] M. L. Gall, P. Davies, N. Martin, and C. Baley, “Recommended flax fibre density values for composite property predictions,” *Industrial Crops and Products*, vol. 114, pp. 52–58, Feb. 2018.

[41] A. Amiri, Z. Triplett, A. Moreira, N. Brezinka, M. Alcock, and C. A. Ulven, “Standard density measurement method development for flax fiber,” *Industrial Crops and Products*, vol. 96, pp. 196–202, Dec. 2016.

[42] G. Mangiante, P. Alcouffe, M. Gaborieau, E. Zeno, M. P. Conil, J. Bernard, A. Charlot, and E. Fleury, “Biohybrid cellulose fibers: Toward paper materials with wet strength properties,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 193, pp. 353–361, Aug. 2018.

[43] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman, “Flax fibre and its composites – A review,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 56, pp. 296–317, Jan. 2014.

- [44] N. S. A. Rahman, N. A. Ahmad, M. F. Yhaya, B. Azahari, and W. R. Ismail, "Cross-linking of fibers via azide–alkyne click chemistry: Synthesis and characterization," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 25, Mar. 2016.

Chapitre 6 - Article scientifique 3: Tensile properties improvement of a unidirectional-mat flax/epoxy composite via click chemistry, nanocellulose addition and surface refining of short mat flax fibers

6.1 Avant-propos

Le présent article scientifique, intitulé « Tensile properties improvement of a unidirectional-mat flax/epoxy composite via click chemistry, nanocellulose addition and surface refining of short mat flax fibers », explore l'application de la chimie clic pour fonctionnaliser des renforts de type UD-mat, visant à améliorer les propriétés mécaniques des composites lin-époxy obtenus de ces renforts. L'objectif principal de l'étude est d'évaluer l'effet de la fonctionnalisation chimique sur la résistance à la traction et le module d'élasticité des composites. L'accent est mis aussi sur l'intégration de la nanocellulose pour améliorer l'effet structural du renfort sur les composites. Des analyses spectroscopiques ont été utilisées pour confirmer la réussite des modifications chimiques, en plus de la réalisation d'essais mécaniques de traction sur les composites unidirectionnels lin/époxy. Cette étude représente une contribution significative à la compréhension des mécanismes d'amélioration des composites à fibres naturelles par la chimie clic, ouvrant la voie à de nouvelles applications dans les domaines nécessitant des matériaux à haute performance et respectueux de l'environnement. Cet article a été resoumis à la revue scientifique « Journal of Composite Materials ».

Les auteurs de l'article avec leurs coordonnées sont :

Abdelhadi Blal

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR
Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,
G9A 5H7

Courriel : Abdelhadi.blal@uqtr.ca

Gilbert Lebrun, Ph.D.

Directeur de thèse et co-auteur et responsable de la correspondance.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie mécanique, 3351, boul. Des
Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Gilbert.Lebrun@uqtr.ca

François Brouillette, Ph.D.

Co-Directeur de thèse et co-auteur pour cet article.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique,
3351, boul. Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : francois.brouillette@uqtr.ca

Éric Loranger, Ph.D.

Co-Directeur de thèse et co-auteur pour cet article.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie mécanique, 3351, boul. Des
Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Eric.Loranger1@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Blal est le principal rédacteur et auteur de cet article. Il a réalisé les expériences, synthétisé et analysé les données, et préparé une première version du manuscrit. M. Lebrun, directeur de la thèse, ainsi que M. Loranger et M. Brouillette, co-directeurs de la thèse, ont tous activement participé à la rédaction, à la réécriture de sections importantes, à la révision et à la correction du manuscrit. M. Lebrun a également été responsable de toute la correspondance pendant le processus de soumission et de la re-soumission de l'article.

6.2 Résumé

Cet article présente une étude approfondie visant à améliorer les caractéristiques de traction d'un composite UD-mat/époxy en utilisant la chimie clic, en ajoutant de la nanocellulose et en fibrillant mécaniquement la surface des fibres courtes de lin. Les composites

à base de fibres naturelles, bien qu'offrant des perspectives intéressantes en termes de durabilité et de performance, rencontrent des défis liés à la faible adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice polymère, ainsi qu'à leur sensibilité à l'humidité. Afin de pallier ces limitations, cette étude explore une combinaison de traitements mécaniques et chimiques, incluant la fibrillation des fibres pour accroître leur surface spécifique et leur réactivité, ainsi que l'incorporation de nanocellulose pour renforcer la structure du renfort.

Les fibres de lin utilisées ont été soumises à une série de traitements chimiques comprenant la propargylation, la tosylation et l'azidation, suivis d'une réaction de cycloaddition azide-alcyne, également connue sous le nom de chimie clic. La propargylation a été appliquée aux fibres unidirectionnelles (UD), tandis que les fibres courtes de la phase mat et la nanocellulose ont été tosylées et azidées. La nanocellulose, obtenue à partir de pâte kraft oxydée, a été intégrée pour renforcer les propriétés des renforts en augmentant le potentiel de création de liens chimiques covalents. Les analyses FTIR et EDX ont permis de confirmer la présence des groupes fonctionnels ciblés sur les fibres traitées, avec des taux de substitution élevés, témoignant du succès des modifications chimiques.

Les résultats expérimentaux mettent en évidence une amélioration significative des caractéristiques mécaniques des renforts secs après traitement. Les renforts fibrillés, réticulés par chimie clic, contenant de la nanocellulose et compactés ont enregistré une augmentation de plus de 200% de leur résistance par unité de largeur, tandis que les composites fabriqués à partir de ces renforts ont montré des augmentations de 50,1% pour le module d'élasticité, de 53,8% pour la résistance à la traction et de 10,1% pour la déformation à la rupture. Néanmoins, l'introduction de nanocellulose a entraîné une diminution importante de la perméabilité des renforts, ce qui a posé des défis pour le processus de moulage par injection. Malgré cette réduction, un taux de nanocellulose de 3% a été déterminé comme étant un compromis intéressant pour maximiser les propriétés mécaniques tout en maintenant une perméabilité acceptable.

L'association de la chimie clic avec des traitements mécaniques et l'incorporation de nanocellulose ont donné lieu à des composites offrant une adhésion accrue entre les fibres et la matrice, comme en attestent les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), démontrant une diminution significative du phénomène de déchaussement

des fibres et des fissures dans la matrice. Les surfaces de rupture plus homogènes des composites traités laissent entrevoir une interface renforcée, laquelle est cruciale pour garantir des performances mécaniques supérieures.

Cette recherche met en lumière les possibilités offertes par l'utilisation de la chimie clic conjuguée à des procédés mécaniques dans le but de fabriquer des composites de lin unidirectionnels présentant des caractéristiques mécaniques améliorées. De plus, elle souligne l'importance de l'optimisation des traitements afin d'assurer un équilibre entre les propriétés mécaniques et la facilité de mise en œuvre des composites.

6.3 Abstract

The mechanical characteristics of natural fibre composites (NFCs) are closely linked to fibre-matrix and fibre-fibre interactions. This work investigates the improvement of tensile properties of a flax/epoxy composite through the application of click chemistry reaction to a unidirectional-mat (UDM) reinforcement with modifications made on the short fibre mat and unidirectional flax fibre phases of the reinforcement. The surface of short flax fibres was fibrillated to increase the accessibility of hydroxyl groups for all preliminary reactions and the final click chemistry cross-linking, which creates stable covalent triazole bonds between azide and alkyne groups. A small percentage of treated nanocellulose was incorporated to further enhance the reinforcement properties. FTIR and EDX analysis confirmed the presence of the various functional groups on the surface of nanocellulose and flax fibres with very high degrees of substitution. The treatment significantly improved the mechanical properties of the dry reinforcement, including a 220% mean increase in the tensile strength. However, the treatments, particularly the addition of nanocellulose, resulted in a reduction in the permeability to liquid resin of the reinforcements, highlighting the need for compromises in their manufacture. Nonetheless, marked improvements in tensile strength and Young's modulus were obtained for composites made of pre-compacted and cross-linked fibre preforms. Increases in elastic modulus, strength and strain at break of up to 50.1%, 53.8% and 10.1% were obtained, respectively.

Keywords: Flax/Epoxy composites, Click Chemistry, Fibrillation, Nanocellulose, Tensile testing.

6.4 Introduction

In recent years, the shift towards sustainable development has intensified the search for environmentally friendly materials that do not compromise performance. Because of their interesting properties, natural fibre composites are increasingly used in various sectors such as automotive, construction, aerospace, and electrical engineering [1]. Like most natural fibres, flax offers a renewable alternative to synthetic fibres with the added benefits of a low density, high strength-to-weight and stiffness-to-weight ratios, and lower carbon footprint [2]. In the composites industry, flax fibres are valued for their potential to create strong materials, a crucial characteristic in many industries like transportation and aerospace [3]. Despite their promising attributes, flax fibres face inherent challenges that limit their application in demanding environments. These include lower mechanical strength and modulus compared to synthetic fibres, as well as a natural tendency to absorb moisture, which adversely affects their compatibility with hydrophobic polymer matrices such as epoxy [4]. This incompatibility often leads to poor interfacial adhesion, a critical factor for the mechanical properties of composites. Moisture sensitivity can also induce swelling and microbial degradation, further compromising the long-term integrity of the material. In consequence, enhancing the surface properties of natural fibres through mechanical or chemical treatments is essential to improve interfacial adhesion and directly impact the mechanical performance and durability of the composite [5-8].

Typical mechanical treatments, such as fibrillation, increase the surface area of fibres, allowing an increased mechanical interlocking with the matrix. This process not only enhances the fibre-matrix adhesion but also improves the distribution of stress within the composite, leading to higher strength and toughness [9-12]. Fibre preform compaction compresses the fibre bed to promote fibre-fibre contact thereby improving the mechanical properties of composites [13]. Other mechanical treatments, such as electron beam [14] and gamma rays [15], can also improve the properties of natural fibre composites. However, mechanical treatments alone fall short in tackling specific challenges, such as the hydrophilic nature of natural fibres and their vulnerability to environmental degradation [16]. To overcome these limitations, a wide range of chemical treatments have been extensively investigated [17]. For instance, alkaline treatment can remove lignin,

hemicelluloses, and other fibre impurities, increasing the surface roughness while exposing more cellulose reactive hydroxyl groups [18, 19]. This treatment often improves interfacial bonding between the fibres and matrix, thus enhancing the composite strength and stiffness [20, 21]. Acetylation involves treating fibres with acetic anhydride, substituting hydroxyl with acetyl groups on the fibre surface. By reducing the hydrophilicity of fibres, acetylation decreases moisture absorption and enhances the compatibility with hydrophobic polymer matrices to provide improved dimensional stability and mechanical properties [22, 23]. Silane coupling agents, like 3-aminopropyl triethoxysilane, can form a molecular bridge between the fibres and the polymer matrix by hydrolysis of the silane compound to form silanol groups that can react with hydroxyl groups on the fibre surface [24, 25]. This significantly enhances the interfacial adhesion, mechanical properties and hydrophobicity in flax fibres-based composites [26] and in sisal fibres reinforced PLA [27]. Surface of fibres can also be oxidized to introduce functional groups such as carboxyl and carbonyl groups. This process increases the surface roughness and fibre reactivity, improving the fibre-matrix adhesion, leading to an increase in tensile strength of 106% by improving the interfacial adhesion strength to 532% [28]. Finally, other chemical treatments, including benzylation [29, 30], peroxide [31], and isocyanate [32], can improve the fibre-matrix compatibility by introducing reactive sites that can form covalent bonds [4, 33-36]. However, these treatments often have drawbacks such as requiring harsh reaction conditions, and the potential for incomplete reactions, which can limit their effectiveness and practicality.

More recently and compared to these conventional chemical treatments, advanced chemical methods like click chemistry have been increasingly considered in the development of composite materials, in particular for their high efficiency, specificity, and ability to form robust covalent bonds under mild conditions, outperforming traditional chemical treatments [37-39]. Click chemistry stands out due to its exceptional reactivity under mild conditions, often proceeding at room temperature and in aqueous media, making it more environmentally friendly and safer to handle. The reaction involves the selective formation of covalent bonds between specific functional groups, limiting unwanted side reactions and ensuring a high degree of cross-linking within the fibre network. The triazole bonds formed during this process are chemically and thermally stable, offering enhanced

durability and long-term performance, which contribute to improve the mechanical properties and consistency of the final composite [40]. A high-performance cellulose nanofibre (CNF)-based composite was developed by Zhang et al. [41] through a combination of click chemistry, coordination reactions, and solvent exchange. The obtained CNF-composite exhibited excellent thermal stability below 230 °C, and its mechanical stability was achieved through the robust three-dimensional CNF-based crosslinking network created via the click chemistry process. In a previous work [42, 43], it was shown that click chemistry can form fibre-fibre covalent bonds and improve the mechanical properties of kraft pulp fibre sheets and short fibre mat reinforcements. Compared to the untreated samples, the stiffness of the treated kraft sheets increased by 44%, the tensile and burst strengths by 75% and 193% respectively, and the elongation at break reached a notable increase of 111% [42]. Tests conducted on dry flax mats (short fiber mats) subjected to click chemistry and compaction showed increases of 519%, 355%, 201%, 304%, and 421% in tensile, elongation at break, tensile stiffness, burst, and tear indexes respectively, while tensile tests on composite plates revealed improvements of 41.5% in tensile modulus, 64.3% in strength, and 30.8% in strain at break [43]. Incorporating nanoparticles (e.g., nanocellulose) in composites can further enhance surface properties by introducing nanoscale features improving the interaction between fibres and matrix [44, 45].

Previous works by the authors were dedicated to the development of a unidirectional (UD) flax fibre reinforcement using kraft pulp or short flax fibres as a binder for the UD layer, commonly referred to as a UD-mat (UDM) reinforcement [46, 48]. In other studies, the click chemistry reaction was applied to kraft pulp fibres only, for the fabrication of stronger paper sheets [42], and to short flax fibre mat reinforcements to enhance the properties of the dry mat and its composite materials [43]. In the present work, the same chemical treatments are applied to more compact UD-mat reinforcements to increase the tensile properties of a UD flax-epoxy composite for eventual uses in more structural applications. First, surface fibrillation is performed on the short flax fibres to expose more reactive sites, facilitating the creation of covalent bonds during the click chemistry reaction. This treatment also enhances the fibre-matrix interaction. Then, propargylation is performed on the UD fibres, azidation on the short fibres of the mat phase, so the click chemistry reaction occurs between the mat and UD phases in the UDM reinforcement. Azidated

nanocellulose is also incorporated to some reinforcements before molding to evaluate how it can contribute to create more covalent bonds with UD fibres and enhance the composite properties. Its nanoscale dimensions and high surface area, combined to the surface fibrillation of the short fibres and fibre preform compaction are expected to improve the overall tensile performance of the flax-epoxy laminates.

6.5 Experimental methods

6.5.1 Materials

Flax fibres were obtained from Safilin Inc. (Szcztyno, Poland). Short fibres, cut in length of 6 ± 1 mm from a Tex 5000 ribbon, were used in the preparation of the mat layer of the reinforcement, and a low twist Tex 400 yarn was used for the unidirectional (UD) layer. For the preparation of nanocellulose, the commercial bleached softwood kraft pulp was provided by Fraser Paper (Thurso, Canada). Reagents were purchased from different suppliers: propargyl bromide (80% in toluene), p-toluenesulfonyl chloride, and sodium azide (Alfa Aesar); sodium hydroxide and copper sulphate pentahydrate (Acros Organics); sodium bromide (Fisher Scientific) and dimethylformamide (DMF), 4-acetamido-TEMPO, sodium ascorbate, and triethylamine (Sigma-Aldrich). Sodium hypochlorite (6%v/v) was purchased from a local store. The resin system used for composite plates was composed of SikaBiresin CR72 resin mixed with SikaBiresin CH72-3 hardener at a ratio of 18 g of hardener per 100 g of resin, both supplied by Sika Advanced Resins (USA). All chemicals were used without further purification.

6.5.2 Preparation of nanocellulose

A nanocellulose gel (Nano-OX) was prepared from oxidized kraft pulp fibers using shear processing with an IKA defibrillation system, according to the procedure described by Lassoued et al. [49]. First, kraft pulp fibers (30 g dry) were dispersed in deionized water. Concurrently, 2.2 g of 4-acetamido-TEMPO and 5 g of sodium bromide were dissolved in a minimal volume of deionized water. This solution was then introduced into the reactor. Additional deionized water was added to adjust the total volume to 3 L at 1% consistency. The mixture was held at 25°C and pH between 10 and 11. The oxidation reaction

was initiated by adding 250 mL of sodium hypochlorite and allowed to proceed for two h. The reaction was terminated by adding 75 mL of 3% hydrogen peroxide to neutralize any remaining sodium hypochlorite. The oxidized pulp was then filtered and transferred to a Plexiglas tank connected to a defibrillation system including a pump, a defibrillator, and a bubble cooler to control the heat generated. The defibrillation process lasted two h and resulted in the formation of a 2.5% nanocellulose gel with a carboxylate content of about 1560 mmol/kg.

6.5.3 Pretreatment and processing of flax fibers for the UD-mat reinforcement

A series of mechanical and chemical treatments were carried out to prepare and modify the flax fibers and nanocellulose before proceeding with reinforcement fabrication. Each intermediate chemical and mechanical treatment performed on the fibers and UD-mat reinforcement was also tested to verify the direct influence of these pretreatments on the measured permeability to liquid resin and tensile properties of the final composites.

6.5.3.1 Alkaline pretreatment and surface fibrillation of flax fibers

The fiber pretreatment process begins with the surface fibrillation of short fibers, followed by an alkaline treatment (Figure 6.1). Fibrillation was performed using a Paper and Fiber Research Institute (PFI) refining mill (Noram Quality Control and Research Equipment Limited, Canada) according to the procedure described by Amir et al. [12]. 25 g dry of short flax fibers (Figure 6.1a) were immersed in 2 L of deionized water and soaked for at least four h. The dispersion was then mixed in a standard pulp disintegrator for ten min at 1000 rpm (Figure 6.1b) and fibrillation was performed in the PFI refiner (400 revolutions, 800 rpm, Figure 6.1c). After fibrillation, the fibers were subjected to an alkaline treatment using a NaOH solution to clean the fibers and facilitate subsequent chemical reactions. They were dispersed and stored for 24h in a 5% w/w NaOH (Figure 6.1d). Then, the fibers were thoroughly rinsed with deionized water, acidified water (pH around 4) to neutralize any remaining NaOH, and again with deionized water.

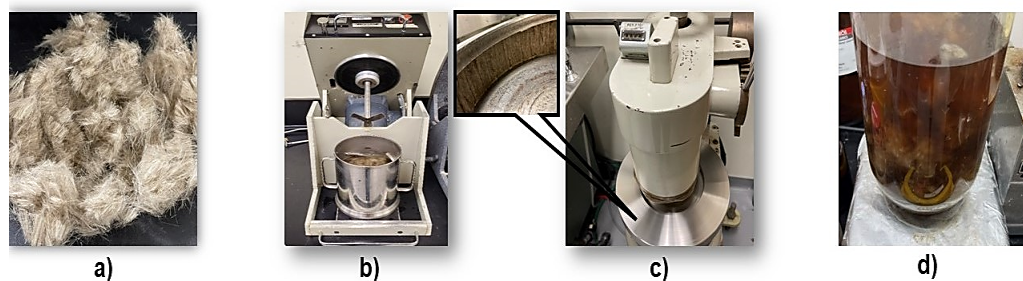


Figure 6.1 Steps in the mechanical and alkaline pretreatment process of the short flax fibers. a) Short flax fibers, b) Standard disperser, c) PFI refining mill and d) Alkaline treatment of fibrillated fibers.

6.5.3.2 Preparation of modified fibers and nanocellulose for the click chemistry reaction

Figure 6.2 illustrates the schematic representation of the chemical treatments applied to flax fibers and nanocellulose for the click chemistry reaction. Three types of flax fibers were prepared following the protocols detailed by Blal et al. [42, 43]: propargylated (FLAX-Pr), tosylated (FLAX-Ts), and azidated (FLAX-Az) fibers. Similarly, nanocellulose underwent tosylation (Nano-Ts) and azidation (Nano-Az) treatments to enable its participation in the click chemistry reaction with UD fibres.

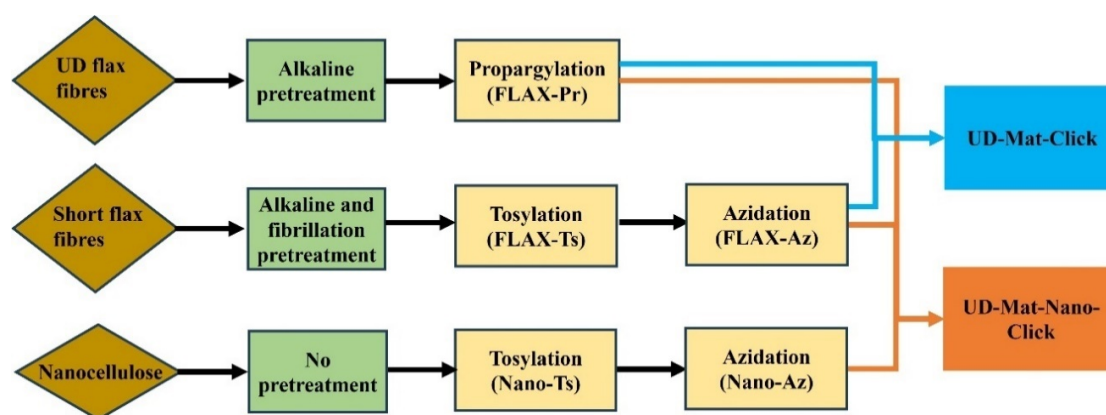


Figure 6.2 Experimental flowchart of flax fiber and nanocellulose treatments.

It is important to note that the nanocellulose and short flax fibres were azidated while the continuous UD fibres were propargylated. This created covalent bonds (through the click-chemistry reaction) between the short fibres and nanocellulose on one side, and the UD fibres on the other side. These treatments are summarized in the subsections below, and the reader is invited to refer to [42, 43] for further details on the experimental procedures.

Preparation of propargylated UD flax fibers (FLAX-Pr): Tex 400 flax yarns were first aligned on a flat winder made with holes (shown in the upper left corner in Figure 6.3) to facilitate the circulation of the reagent solutions. Propargyl bromide (230 mL) was added to 20 L of 2.5% w/v NaOH containing the flat winder with a 56 g layer of UD flax fibers. The reaction medium was left at room temperature without mechanical stirring for 10 days. Then, the mixture was diluted with 2 L of deionized water, left to rest for 4 h, and the fibers washed with 2 x 10 L of hot water and 4 L of hot ethanol 95%.

Preparation of tosylated short flax fibers (FLAX-Ts): Triethylamine (83 ml) and tosyl chloride (110 g) were added to 3 L of a dispersion containing 12 g of the short pretreated flax fibers in 2.5% w/v NaOH and left under mechanical stirring at room temperature for 10 days. The mixture was then diluted with 2 L of deionized water and the fibers were filtered, washed with 3 x 1 L of hot water and 2 L of hot ethanol, and stored in a desiccator.

Preparation of azidated short flax fibers (FLAX-Az): Sodium azide (27 g) was added to 12 g of tosylated flax fibres dispersed in 2 L of DMF and left under magnetic stirring at 75°C for 10 days with a condenser to prevent evaporation. After cooling, the mixture was diluted with 2 L of deionized water. The fibres were filtered and washed with 2 L of hot water and 2 L of hot ethanol 95% and stored in a desiccator. The 10 days reaction time for propargylated, tosylated and azidated fibres was chosen based on our recent work on short flax fibres [43]. We observed that it was necessary to increase the reaction time from 7 days for short kraft pulp fibres [42] to 10 days for short flax fibres. This extended duration was found to increase the degree of substitution in flax fibres, which require longer reaction times compared to kraft pulp fibres due to their structure and composition. For sure, such treatment durations may present challenges for high volume productions required in some industries. So future works will be required to optimize the reaction time while maintaining high functionalization efficiency to address this limitation.

Preparation of tosylated nanocellulose (Nano-Ts): Triethylamine (52 ml) and tosyl chloride (72 g) were added to 475 mL of 2.5% w/v NaOH containing 10 g of nanocellulose and let to react under mechanical stirring for 24 h at room temperature. The dispersion was then added in 500 mL of a (50-50) water/ethanol mixture. The solids were filtered and washed with 500 mL of hot water and 500 mL of ethanol 95%.

Preparation of azidated nanocellulose (Nano-Az): Sodium azide (22 g) was added to Nano-Ts (8 g) dissolved in 240 mL DMF and let to react for 24 h at 75 °C. After cooling, the mixture was precipitated in 500 mL of distilled water and filtered. The precipitate was washed with 500 mL of hot water and 500 mL of ethanol 95%.

6.5.4 Preparation of the UD-mat flax reinforcement

Figure 6.3 shows the dynamic former used for the preparation of the UD-Mat (UDM) flax reinforcements from the short and UD flax fibers (treated or not).

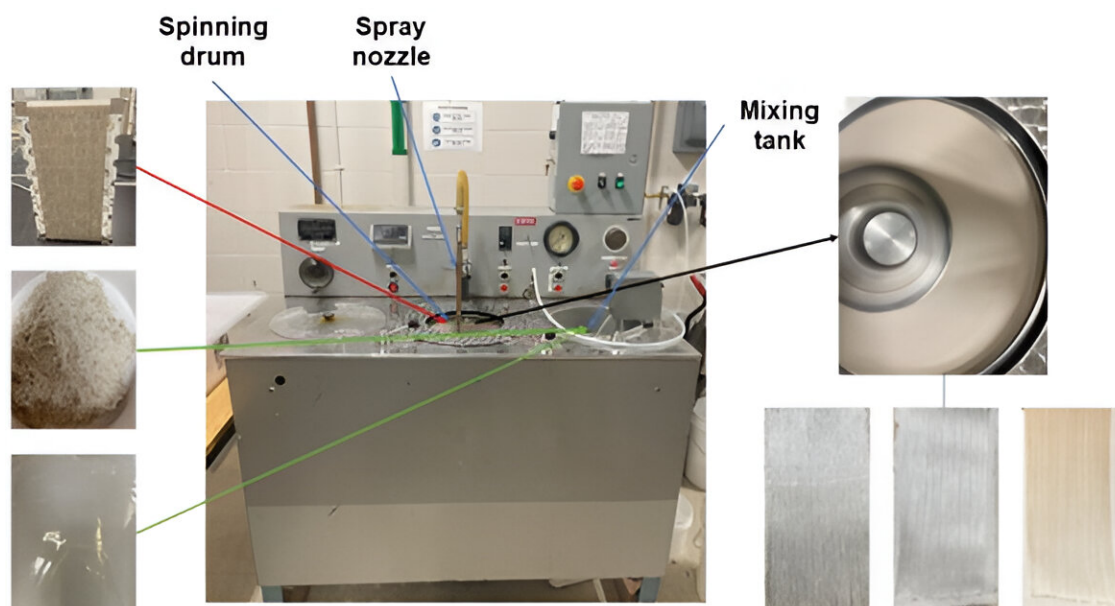


Figure 6.3 Dynamic former process for the preparation of the UDM flax reinforcements.

The reinforcements were prepared following a procedure described in previous works [12, 13]. The UDM is composed of a UD layer ($\sim 250 \text{ g/m}^2$) and a mat binder ($\sim 50 \text{ g/m}^2$), for a

total surface density of around 300 g/m², but they contain different types of treated fibers and additives as listed in Table 6.1. After forming under wet conditions, the reinforcement is carefully removed from the former drum and dried at 110°C for 15 min using an E-100 drum dryer (Adirondack Machine Corporation, Hudson Falls, NY, USA). UDM3, 4, 10 and 14 were also compressed at 2.2 MPa for 5 min at 100°C using a 50-ton laboratory press (DAKE Corp., Grand Haven, MI, USA). The selection of pressure, time, and temperature was based on the work of Mbakop et al. [13, 48].

Table 6.1 Nomenclature and overview of the chemical and mechanical treatments applied to various UDM reinforcements.

Type of reinforcement	Chemical and mechanical treatment
UDM1	Untreated (reference reinforcement)
UDM2	Fibrillation
UDM3	Compaction
UDM4	Fibrillation + Compaction
UDM5	Addition of 1.5% Nano-OX
UDM6	Addition of 3% Nano-OX
UDM7	Addition of 6% Nano-OX
UDM8	Addition of 9% Nano-OX
UDM9	Fibrillation + 3% Nano-OX
UDM10	Fibrillation + 3% Nano-OX + Compaction
UDM11	Fibrillation + Click reaction
UDM12	Fibrillation + Click reaction + 3% Nano-OX
UDM13	Fibrillation + Click reaction + 3% Nano-Az
UDM14	Fibrillation + Click reaction + 3% Nano-Az + Compaction

The reinforcements are divided into three groups: In group 1, UDM1 to UDM4 are made of untreated (UDM1, serving as reference) or mechanically treated only fibers to isolate the influence of mechanical treatments on the measured properties. In group 2, UDM5 to UDM10 are prepared with 1.5 to 9% w/w of TEMPO-oxidized nanocellulose. The nanocellulose was added to the short flax fibers dispersion in the dynamic former tank. To compensate for incomplete retention, the required mass of nanocellulose was adjusted

through a series of preliminary tests. The results of this second group of samples were then used to select the nanocellulose percentage to be used in the preparation of the group 3 of reinforcements, UDM11 to UDM14. These are either combinations of conditions from the first two groups (for UDM9 and UDM10) or combinations of conditions and click chemistry (UDM11 to UDM14). The click chemistry reaction occurred during the drying step, after removing the UDM from the dynamic former.

6.5.5 Composite plate molding

Composite plates were molded using the resin transfer molding (RTM) process, with the same mold and procedure detailed in previous works [12, 13]. Before molding, the 300 g/m² UDM reinforcements were dried at 70°C for 2 h. The mold cavity thickness was adjusted using aluminum shims positioned between the mold halves to maintain a consistent fiber volume fraction (V_f) around 40% for all plates. V_f was calculated using equation 6.1,

$$V_f(\%) = (n \times m_{o,R}) \div (h \times \rho_f) \quad \text{Eq. 6.1}$$

where n is the number of layers in the laminate, $m_{o,R}$ is the average surface density of each mat reinforcement (g/cm²), ρ_f is the fiber density (g/cm³) and h the laminate thickness (cm). Here, to consider the effect of fiber treatments on ρ_f (and V_f), both the fiber density of 1.44 g/cm³ proposed by the supplier ($\rho_{f,S}$) and that measured experimentally ($\rho_{f,E}$) were considered. Flax fiber density was measured following ASTM D297 method based on Archimedes' principle. Considering the high sensitivity of flax to water (rapid water absorption), hydrophobic Canola oil ($\rho = 0.917$ g/cm³) was used to measure the submerged weight of fibers [50, 51].

After mixing the hardener with the resin, the mixture was degassed under vacuum for 10 min to remove any entrapped air. The mold containing a stack of 8 layers of reinforcements, all oriented at 0° ([0₈] stacking sequence) was preheated to 80°C for 15 min to reduce resin viscosity and facilitate impregnation. Once the resin mixture was degassed and the mold preheated, the pressure pot was connected to the mold and slowly pressurized to 4 bars for the injection, taking care to avoid fiber displacement at the mold gate.

After filling, the mold was transferred to the oven for curing. The resin was cured at 80°C for 4 h, followed by a post-cure at 100°C for 3 h to ensure complete cross-linking. The results of the average density (based on ten repetitions) are presented in Table 6.2 and the characteristics of the composite plates, such as the reinforcement type, fiber volume fraction, plate thickness and the composite porosity are detailed in Table 6.3.

Table 6.2 Density measurements of flax fiber (ten measurements).

Flax fibers Type	Density (g/cm ³)
Untreated	1.41 ± 0.03
Fibrillated	1.40 ± 0.02
Click chemistry	1.45 ± 0.04
Propargylated	1.37 ± 0.03
Azidated	1.47 ± 0.08
NaOH pretreated	1.37 ± 0.04

Table 6.3 Characteristics of composite plates made of different UDM reinforcements.

Composite plate	Reinforcement type	Vf calculated from $\rho_{f,s}$ (%)	Vf calculated from $\rho_{f,E}$ (%)	Plate thickness, t (mm)	Plate porosity (%)
C1	UDM1	39.8 ± 0.1	40.5 ± 0.1	4.03 ± 0.45	2.2 ± 0.5
C2	UDM2	38.8 ± 0.3	39.7 ± 0.3	4.15 ± 0.37	2.4 ± 0.3
C3	UDM9	41.8 ± 0.4	42.9 ± 0.4	3.85 ± 0.24	6.3 ± 1.8
C4	UDM10	40.7 ± 0.2	41.7 ± 0.2	3.95 ± 0.47	4.8 ± 0.9
C5	UDM11	41.5 ± 0.2	41.3 ± 0.2	3.88 ± 0.05	7.3 ± 2.6
C6	UDM12	40.2 ± 0.1	40.0 ± 0.1	4.13 ± 0.18	6.1 ± 0.4
C7	UDM13	42.3 ± 0.3	42.0 ± 0.3	4.13 ± 0.36	6.2 ± 0.9
C8	UDM14	40.0 ± 0.2	39.8 ± 0.2	4.23 ± 0.17	7.8 ± 0.8

The reinforcements chosen for the plates allowed to evaluate and compare the effects of each treatment on the final properties of the composites. The low influence of the

treatments on the fiber density results in fiber volume contents all around 40%, except for C7 with a value slightly higher at 42%. Thus, and considering the standard deviations, fiber treatments had no significant effect on V_f . Porosity was calculated from the volumes of resin and reinforcement in each plate, obtained by dividing their weight by their respective density. Comparing the sum of these volumes to the volume of the molded plate allowed to estimate the plate porosity. As observed, porosity is quite high for tests C3 to C8, especially for C8 at 7.8%. This point will be discussed when comparing the permeability data with the tensile tests results.

6.5.6 Characterization of fibers, reinforcements and composite plates

Treated fibers, reinforcements and composites were characterized using chemical analysis (on treated fibers), permeability tests (on dry reinforcements), porosity tests (on composites) and tensile testing (on dry reinforcements and composites). The chemical analysis was realized to confirm the successful propargylation, tosylation, and azidation of kraft pulp and flax fibres as previously demonstrated [42, 43]. Permeability and tensile tests performed on dry UDM reinforcements provided insights into the effects of treatments and nanocellulose incorporation on the molding and on reinforcement themselves, helping to select the reinforcements for the molding composite plates. Finally, tensile tests on composite plates allowed to evaluate the effect of the different treatments on the final properties of composites, with particular attention to the combined effect of click chemistry and mechanical treatments.

6.5.6.1 Chemical characterization

Infrared spectroscopy was performed using a Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR spectrometer, with 32 acquisitions at room temperature and a resolution of $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$. These tests identified the functional groups introduced onto the flax fibers and nanocellulose surface. Scanning electron microscopy (SEM) assessed the effect of click chemistry and its precursor chemical treatments on fiber morphology. SEM images were obtained using a Hitachi SU1510 microscope operating in secondary electron mode with a beam current of 100 mA and an accelerating voltage of 15 kV. The microscope was equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscope (EDX, Oxford Instrument X Max 20 mm²) for a

detailed elemental analysis of the fiber surface. To enhance the SEM image quality and facilitate EDX analysis, fibers were sputter-coated with gold. This involved preparing a pellet-like compact sample from the treated fibers, which was then coated with a thin layer of conductive metal to prevent charging effects, ensuring accurate imaging and analysis. EDX analysis data complemented the FTIR findings, providing evidence of successful modifications. The functional groups on the surface of propargylated, tosylated, and azidated fibers mainly comprised carbon, sulfur, nitrogen, and oxygen.

6.5.6.2 Tensile testing of UDM reinforcement

Tensile tests were conducted on the dry UDM reinforcements on samples measuring 25 mm by 150 mm to evaluate the tensile stiffness (TS), strain at break (SAB), and maximum force per unit width (FUW). These tests were performed following TAPPI T 494 om-01 test method using an Instron-U150 LM equipped with a 10 KN load cell, at a constant speed of 2 mm/min. Six (6) samples were tested per reinforcement type in Table 6.1

6.5.6.3 Permeability measurement of UDM reinforcements

The planar permeability of UDM reinforcements was measured using the radial flow method, allowing measurements in both the longitudinal (UD fiber direction) and transverse directions. A 20W-50 grade motor oil, chosen for its hydrophobic nature and low viscosity (440 mPa-s at 21°C), was used to mimic the liquid epoxy resin. The test sample consisted in a stack of five layers of reinforcement, each 140 mm by 140 mm, centrally perforated with a 12 mm diameter hole serving as injection cavity. The evolution of the flow front was recorded on video and transformed into a sequence of images taken at one-second intervals. Measurements of the Rx and Ry radii derived from the ellipses allowed the determination of permeability in the longitudinal (Kx) and transverse (Ky) directions following the well-known procedure [52]. Three (3) tests were realized per reinforcement type in Table 6.1.

6.5.6.4 Tensile testing of composites

Tensile tests were conducted in compliance with ASTM D3039 for tension testing of polymer matrix composite materials. At least five (5) tests were realized per composite plate

in Table 6.3. Coupons 254 mm long per 25,4 mm wide were tested with an Instron-U150 LM testing machine, equipped with a 50 kN load cell. The axial extension was measured with a 50 mm Instron 2620 extensometer. The tests were conducted at a constant velocity of 2 mm/min, adhering to the standard specifications.

6.6 Results and discussion

6.6.1 Characterization of the modified fibers and nanocellulose

6.6.1.1 FTIR spectroscopy analysis

The FTIR spectra of untreated and modified flax fibers show the different functional groups added after propargylation, tosylation and azidation reactions (Figure 6.4).

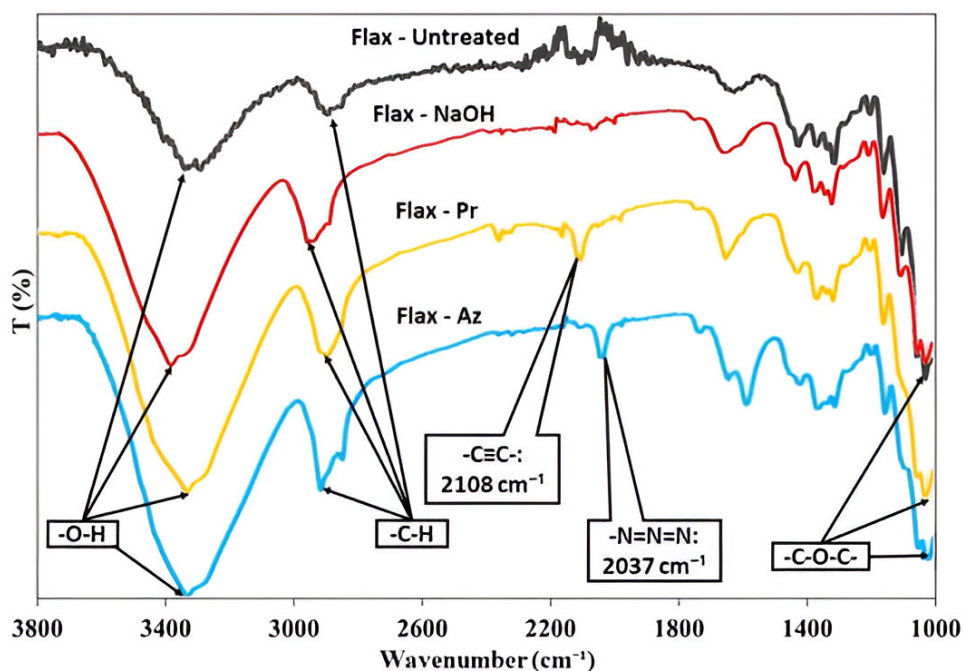


Figure 6.4 FTIR spectra of flax fibres with different chemical modifications, in particular -N_3 (azide group) for azidated fibres and $\text{-C}\equiv\text{C-}$ (alkyne group) for propargylated fibres.

The broad peak around 3400 cm^{-1} , attributed to O-H stretching, is observed in all samples, but more intensely in the NaOH, Pr, and Az treated fibers suggesting changes in hydrogen bonding and the removal of contaminants. The peaks near 2900 cm^{-1} , also found in all

samples, corresponds to C-H stretching. Flax-Pr shows a new peak attributed to $\text{C}\equiv\text{C}$ alkyne stretching appears around 2108 cm^{-1} , confirming the addition of propargyl groups. Flax-Az shows an absorption peak at 2037 cm^{-1} , characteristic of $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ azide stretching, verifying the presence of azide groups.

In Figure 6.5, the FTIR spectra of oxidized and modified nanocellulose (Nano-OX, Nano-Ts and Nano-Az) provide a clear contrast between the chemically modified nanocellulose gels.

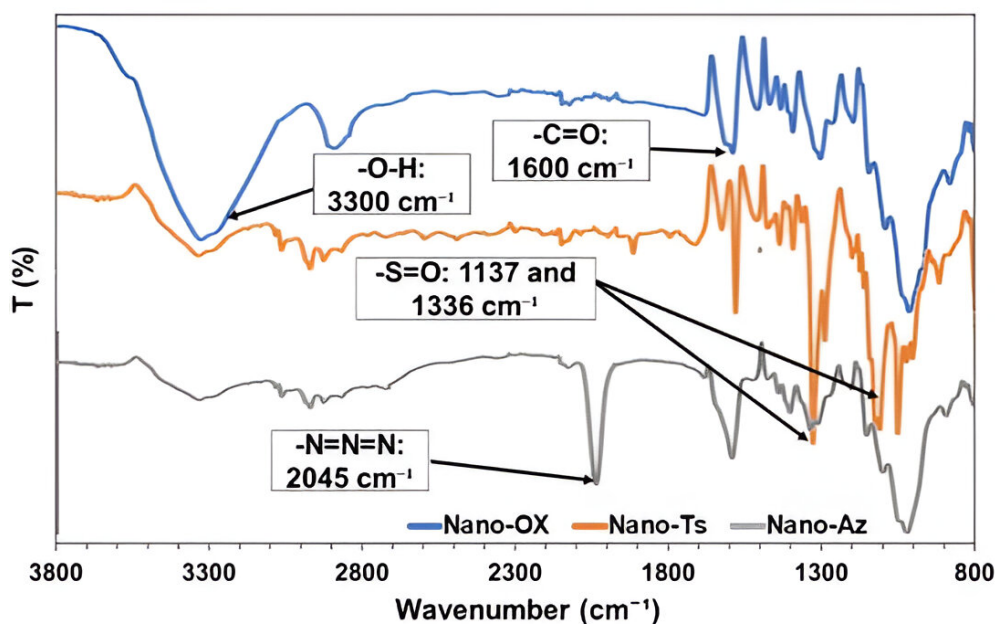


Figure 6.5 FTIR spectra of chemically modified nanocellulose, showing key absorption bands such as $-\text{C}=\text{O}$ for carboxylated (by oxidation) nanocellulose, $-\text{S}=\text{O}$ for tosylated nanocellulose, and $-\text{N}_3$ for azidated nanocellulose.

The spectra reveal the characteristic peaks of the functional groups introduced during the chemical modifications. For Nano-OX, the broad peak around 3300 cm^{-1} corresponds to hydroxyl groups and the peak at 1600 cm^{-1} to carboxylate groups from the oxidation of kraft pulp fibers. The Nano-Ts spectrum shows $-\text{S}=\text{O}$ peaks around 1137 cm^{-1} and 1336 cm^{-1} , confirming the tosylation process. Azidation is confirmed by a strong sharp peak at 2045 cm^{-1} , not present in untreated nanocellulose.

6.6.1.2 SEM and EDX elemental analysis

Table 6.4 presents the elemental composition and surface degree of substitution (S_{DS}) of the modified flax fibers and nanocellulose, as determined by EDX analysis. Notable changes occurred during the modification process reflecting the introduction of the desired functional groups and the success of the chemical treatments.

Table 6.4 Elemental composition and SDS of the modified flax fibers and nanocellulose by EDX.

Sample	Element (At.%, by EDX)				O/C	S_{DS}
	C	O	S	N		
Flax-untreated	65.4	34.4	-	-	0.53	-
Flax-NaOH	58.6	40.0	-	-	0.68	-
Flax-Pr	68.3	31.5	-	-	0.46	2.5
Flax-Ts	75.8	20.5	2.8	-	0.27	2.7
Flax-Az	60.2	33.7	0.7	4.5	0.56	2.1
Nano-Ox	59.5	37.5	-	-	0.68	-
Nano-Ts	80.6	14.9	4.1	-	0.19	2.8
Nano-Az	64.2	35.2	0.2	4.0	0.55	1.9

Untreated flax fibers contain 65.4% carbon and 34.4% oxygen for an O/C ratio of 0.53. After the NaOH treatment, the fibers surface is relatively smooth with a homogeneous distribution of carbon and oxygen (Figure 6.6a). The O/C ratio increases to 0.68, probably due to the removal of organic contaminants on the fiber surface. The grafting of the propargyl group in Flax-Pr is confirmed by the sharp decrease of the O/C ratio with a high S_{DS} of 2.5 (Table 6.4), which is corroborated by the EDX mapping showing a homogeneous increase in carbon for Flax-Pr (Figure 6.6b). The Flax-Ts contains a very high amount of sulfur (2.8%) evenly distributed over the surface of the fibers (Figure 6.6c). The high DS of Flax-Ts (2.7) and the homogeneous distribution of tosyl groups favor the azidation reaction. Flax-Az has a nitrogen content of about 4.5% ($S_{DS} = 2.1$), and the substitution of the carbon-rich tosyl groups by carbon-free azide groups reduces the overall carbon content relative to oxygen, thereby increasing the O/C ratio from 0.27 to 0.56. All

intermediate fibers (Pr, Ts and Az) seem to have rougher surfaces compared to Flax-NaOH, probably due to extended reaction times under mechanical stirring (Figure 6.6b, c, d).

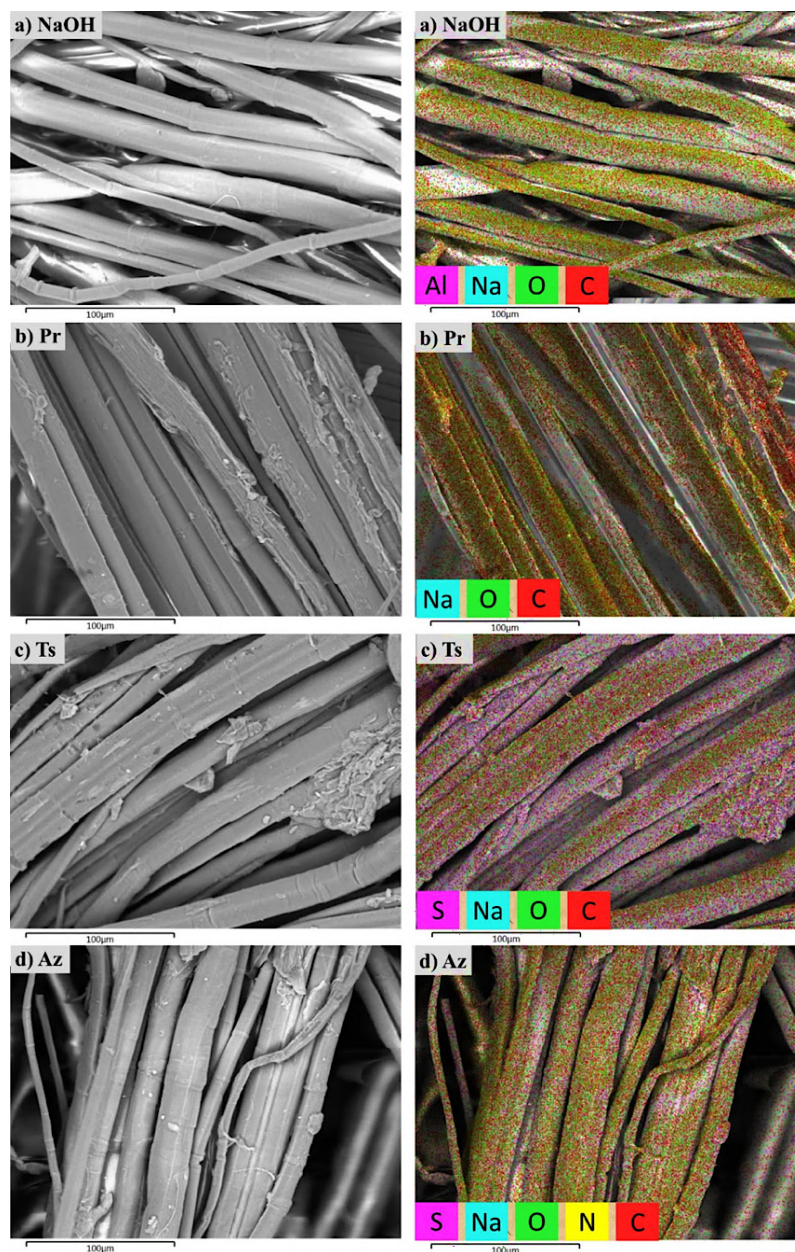


Figure 6.6 SEM images and EDX mapping of flax fibers: a) NaOH pretreated; b) propargylated; c) tosylated; and d) azidated.

The same trends in O/C ratios, S_{DS} and surface roughness (Figure 6.7) are observed for nanocellulose. In consequence, Flax-Az and Nano-Az have a similar density of azide groups on their surface available to react with the propargyl group of Flax-Pr.

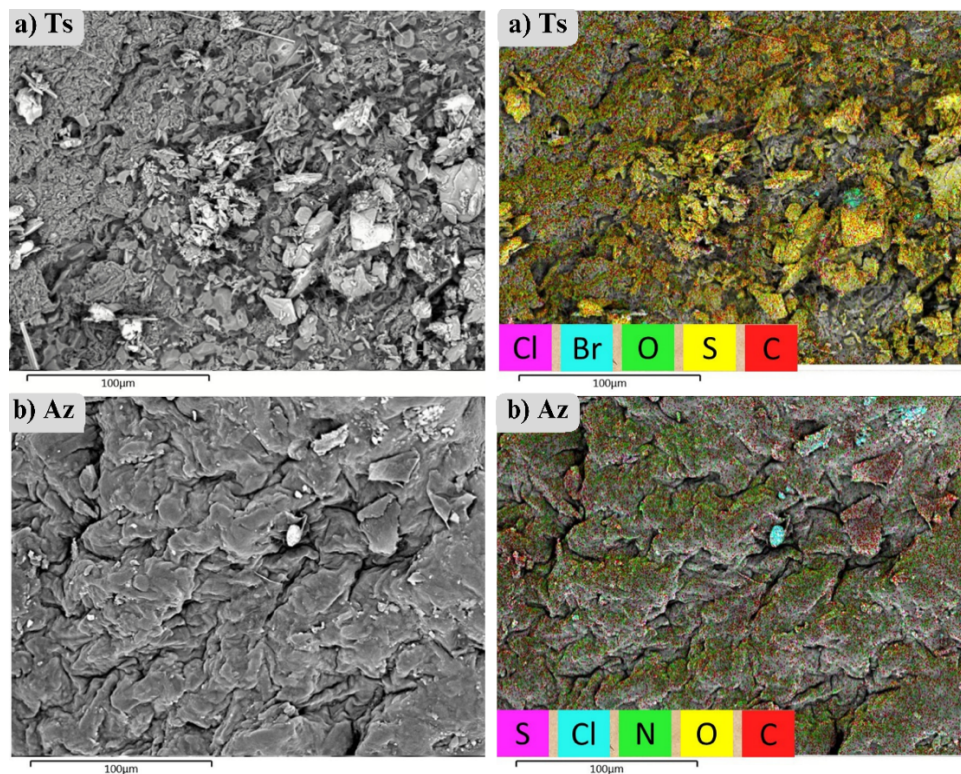


Figure 6.7 SEM images and EDX mapping of nanocellulose: a) tosylated and b) azidated.

6.6.2 Effect of mechanical and chemical treatments on the permeability of reinforcements

The permeability values of the UDM reinforcements are shown in Figure 6.8, with large differences between K_x and K_y highlighting the anisotropy of the UD composite. Untreated UDM1 exhibits the highest permeability values. As observed by Bernaoui et al. [12], fibrillation (UDM2) does not significantly alter the overall permeability. Compaction (UDM3) also slightly affects permeability by reducing interfiber voids in the preform. Combining compaction and fibrillation (UDM4) leads to decreases of 29% in K_x and 25% in K_y . These results suggest that the effect of mechanical treatments is almost insignificant, except for the combination of fibrillation and compaction.

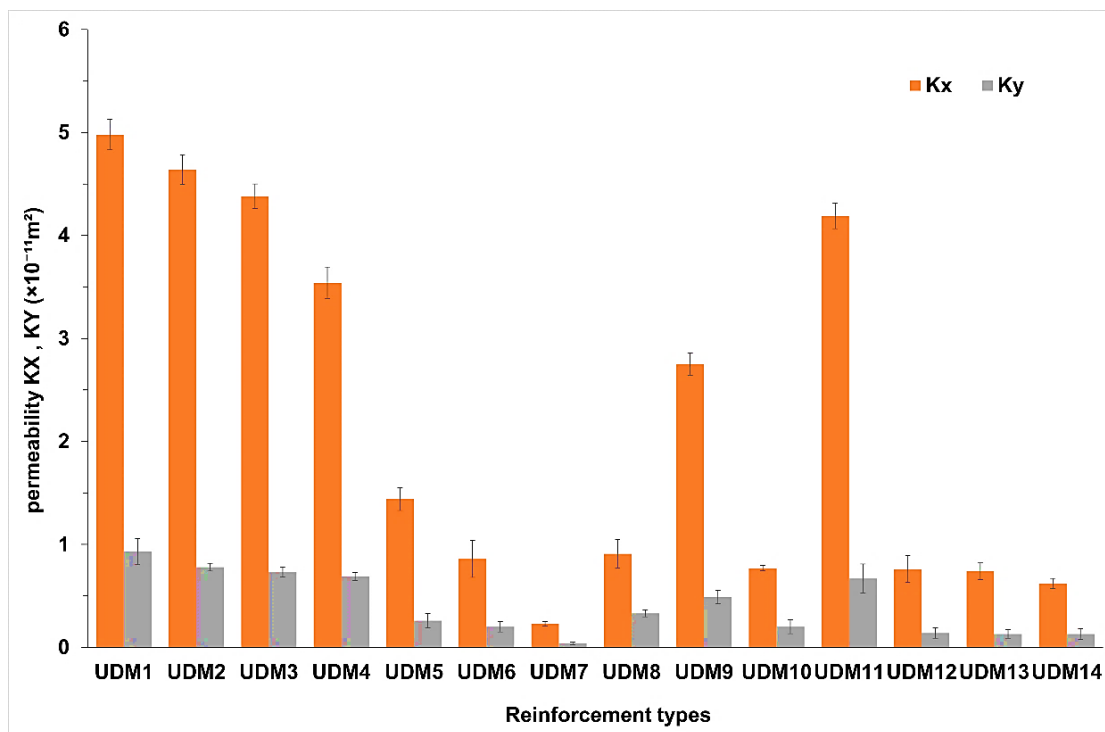


Figure 6.8 Impact of chemical and mechanical treatments on the permeability of UDM flax fiber reinforcements.

The addition of nanocellulose is detrimental to permeability. As the nanocellulose content increases from 1.5% to 9%, both Kx and Ky decrease markedly, the lowest values are obtained with UDM7 (6% nanocellulose). This reduction is likely due to nanocellulose filling interfiber voids in the preform. However, the formation of nanocellulose clusters was observed in UDM8 reversing the downward trend in permeability. When fibrillation is combined to the adding of 3% of nanocellulose for UDM-9, the permeability re-increases compared to UDM-6, while for UDM-10 including compaction the permeability is almost maintained. So, to limit the permeability reduction, 3% of nanocellulose is here considered a good compromise. This will be confirmed in the next section regarding the tensile tests on dry reinforcements. Reinforcements combining click chemistry, fibrillation and compaction with 3% nanocellulose addition (UDM12 to UDM14) give low permeability values. The lowest values are observed with UDM14 ($K_x = 0.62 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ and $K_y = 0.13 \times 10^{-11} \text{ m}^2$). These results demonstrate the potential impact of the incorporation of nanocellulose and compaction on resin flow in the molding process. Compared to UDM11, made of fibrillated and cross-linked fibers only (no nanocellulose) and where a

very small reduction in both K_x and K_y is observed compared to UDM1, this confirms the weakly negative effect of fibrillation and the strongly negative effect of adding nanocellulose.

6.6.3 Tensile testing of flax UD-mat reinforcements

The thorough testing conducted on UDM dry reinforcements is important to guide the selection of treatments for composite plate fabrication, not only in terms of ease of molding via the permeability values, but also because the increased strength and stiffness of the reinforcement will partly transfer to composite laminates. Additionally, stronger reinforcements could contribute to the preparation of geometrically consistent fiber preforms for liquid molding processes like RTM. So, it is important to examine how these treated reinforcements behave individually, which is the object of this section.

The tensile properties of UDM reinforcements described in Table 6.1 are presented as bar charts in Figures 6.9 to 6.11. To ease the reading and clarify the analysis, the three groups mentioned in Section 6.5.4 have been used. As a reminder, test UDM1 (the untreated UDM) serves as the base reference. Next, UDM2 to UDM4 (group 1) correspond to tests comprising mechanically treated reinforcements only. UDM5 to UDM10 (group 2) correspond to those for which nanocellulose was added. Finally, group 3, UDM11 to UDM14 (the click treatment group), correspond to tests where the click chemistry reaction occurs between the propargylated and azidated fibres, with or without nanocellulose and reinforcement compaction. The tested properties are the force per unit width (FUW), the tensile stiffness (TS) and the strain at break (SAB). The percentages indicated correspond to the variations compared to UDM1. First, all samples show increases in FUW (Figure 6.9) and TS (Figure 6.10). Mechanical treatments of group 1, especially tests UDM2 and 3, caused lower increases in FUW and the lowest increases in TS and SAB compared to the samples of groups 2 and 3. Nevertheless, UDM2 and UDM3 show improvements of 100.9% and 76.2% in FUW and of 51.5% and 31.7% in TS compared to UDM1. These improvements are attributed to increased interfibre contacts due to compaction and fibre entanglement promoted by fibrillation [12, 43].

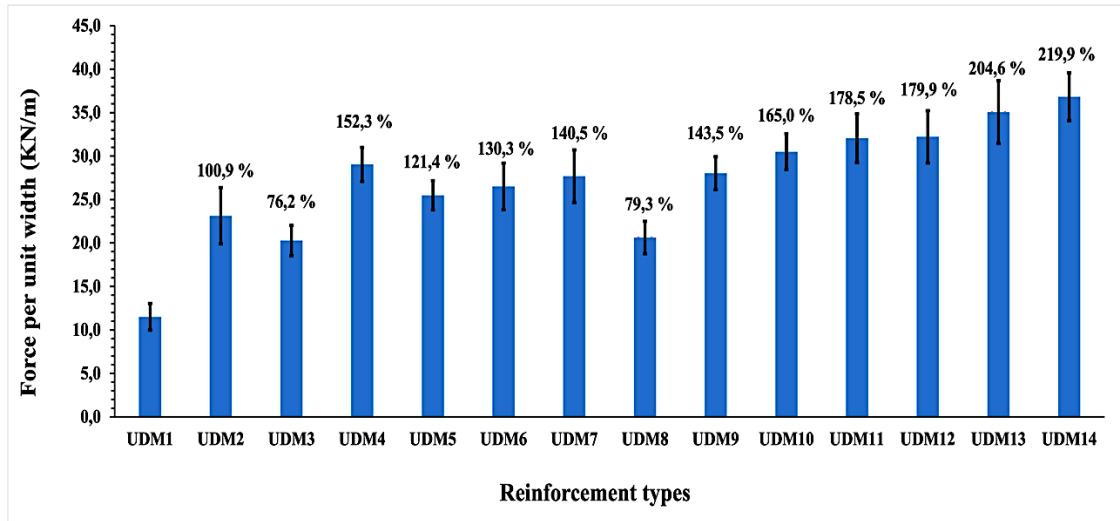


Figure 6.9 Force per unit width (kN/m) in the fiber direction of various UDM flax fiber reinforcements after different chemical and mechanical treatments.

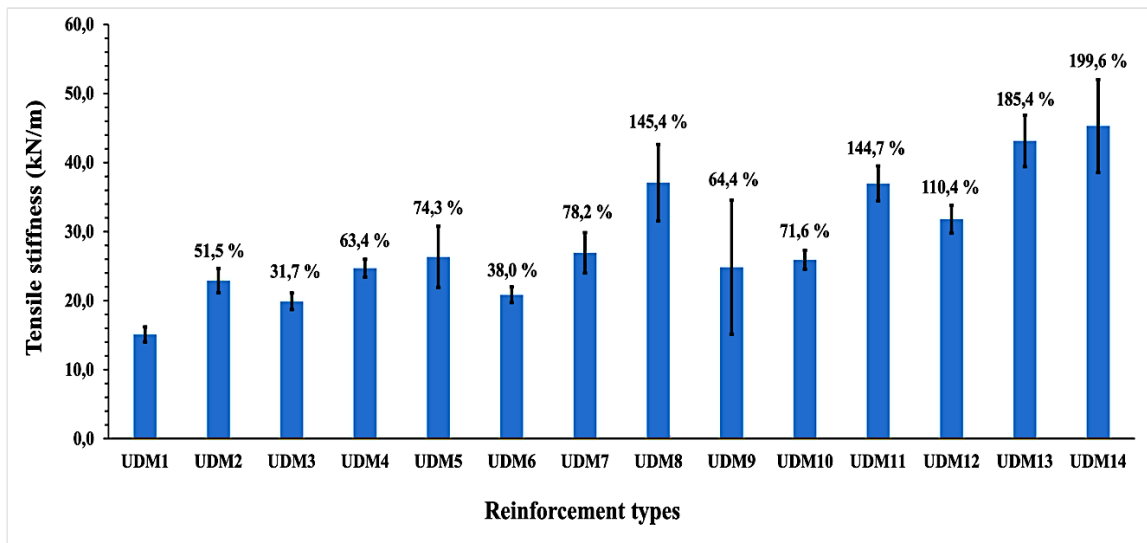


Figure 6.10 Tensile stiffness (kN/m) of various UDM flax fiber reinforcements after different chemical and mechanical treatments.

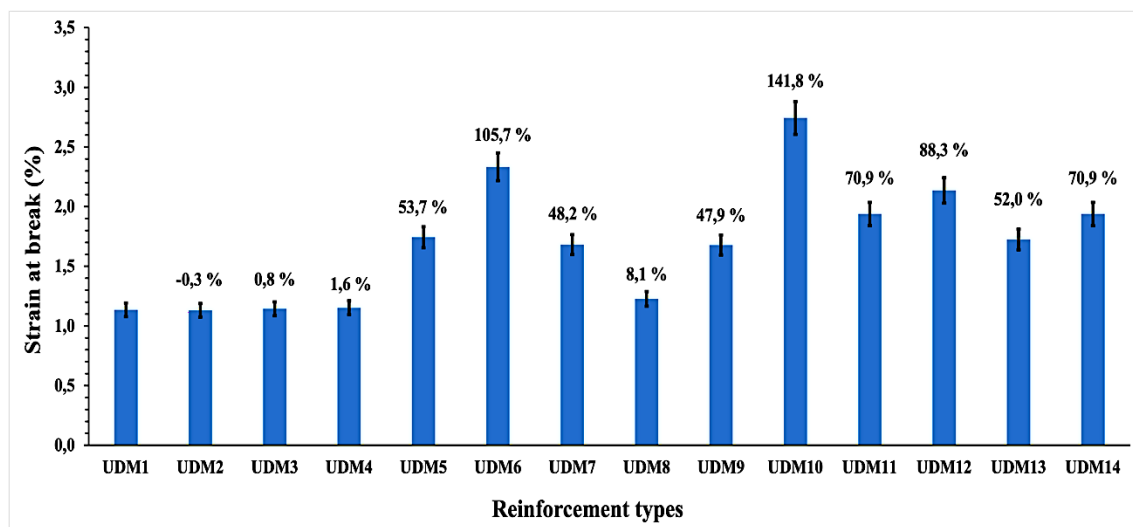


Figure 6.11 Strain at break (%) of various UDM flax fiber reinforcements after different chemical and mechanical treatments.

However, this means that considered separately, fibrillation and compaction would be less effective at improving FUW and TS than when they are combined in UDM4 showing the highest increases of the group. They are also less effective at improving FUW and TS than when combined with nanocellulose. This is observed with the results of UDM9 and UDM10 where fibrillation is combined with compaction and the addition of 3% Nano-OX. In these samples, FUW increases up to 165.0% for UDM10, along with TS and SAB increases of 71.6% and 141.8% respectively. Comparing UDM4 (fibrillation + compaction) with UDM10 (fibrillation + compaction + 3% Nano-OX), the adding of nanocellulose on the increase of properties seems negligible considering the variability of the results, except for the SAB where a 141.8% increase is observed for UDM10. This means adding nanocellulose has a large influence on the deformability of the dry reinforcement, so globally combining fibrillation, compaction and the addition of a low amount of nanocellulose result in significant improvement of the tensile properties.

The amount of nanocellulose that can be added depends on the results of tests containing only nanocellulose in group 2 (tests UDM5 to UDM8). The gradual addition of nanocellulose increases the FUW up to a maximum of 140.5% at 6% Nano-OX (UDM7). However, considering the very low permeability of UDM7 (Figure 6.8), the 130.3%

improvement in FUW of UDM6 confirms the 3% adding of Nano-OX as compromise for the molding and testing of composite plates. UDM8 shows a drop in FUW due to the formation of nanocellulose clusters, as mentioned previously. There are challenges in achieving uniform dispersion at higher concentrations of nanocellulose [53]. The TS shows dropping amelioration from UDM5 to UDM6 followed by increasing effect with the nanocellulose level up to 145.4% for UDM8, while the SAB follows exactly the opposite trend in Figure 6.11. It shows increasing amelioration up to 105.7% for UDM6, followed by a drop down to UDM8 with only 8.1%. Again, the formation of nanocellulose clusters in UDM8 weakened the reinforcement. For this test, the relatively high FUW combined with the very low SAB resulted in the highest TS (Figure 6.10). Globally, UDM6 was considered a good compromise in terms of nanocellulose content for molding the composite plates because of its adequate permeability to resin combined to high FUW and SAB for the dry reinforcement.

Finally, the highest improvement in FUW and TS are obtained in group 3 after the click-chemistry reaction (UDM11 to UDM14), especially test UDM14 with mean increases of around 219.9% and 199.6% respectively, while SAB fluctuates around 70,9%. The direct influence of click chemistry is highlighted by comparing tests UDM10 and UDM14. Both include fibrillation, nanocellulose, and compaction; however, UDM14 also incorporates click chemistry. Very high improvements are observed in Figures 6.9 to 6.11 when using UDM1 as reference. But taking UDM10 as reference, FUW and TS for UDM14 show significant increases of 20.7% and 74.9%, respectively. These improvements are primarily attributed to the formation of covalent bonds through the click chemistry reaction. The higher increase in TS is explained by the combination of increased FUW and decreased SAB observed for UDM14 compared to UDM10 in Figures 6.9 and 6.11. Clearly, the click chemistry reaction combined to fibrillation, compaction and the addition of 3% nanocellulose produce the best reinforcement due to the combination of all effects in a same reinforcement. However, for the FUW and considering the standard deviations in UDM11 to UDM14, it is not possible to distinguish the contribution of each individual treatment on the result. Additional analyses will be required to determine the influence of each modification. Potential influences, such as the extent to which cross-linking occurs (degree of cross-linking), the uniformity of the cross-linking throughout the material

(homogeneity of cross-linking sites), and how natural fibres, which have uneven (non-isotropic) properties, respond to the formation of covalent bonds.

6.6.4 Tensile testing of composite plates

Figure 6.12 shows the standard stress-strain curves for the tensile tests conducted on the composites listed in Table 6.3.

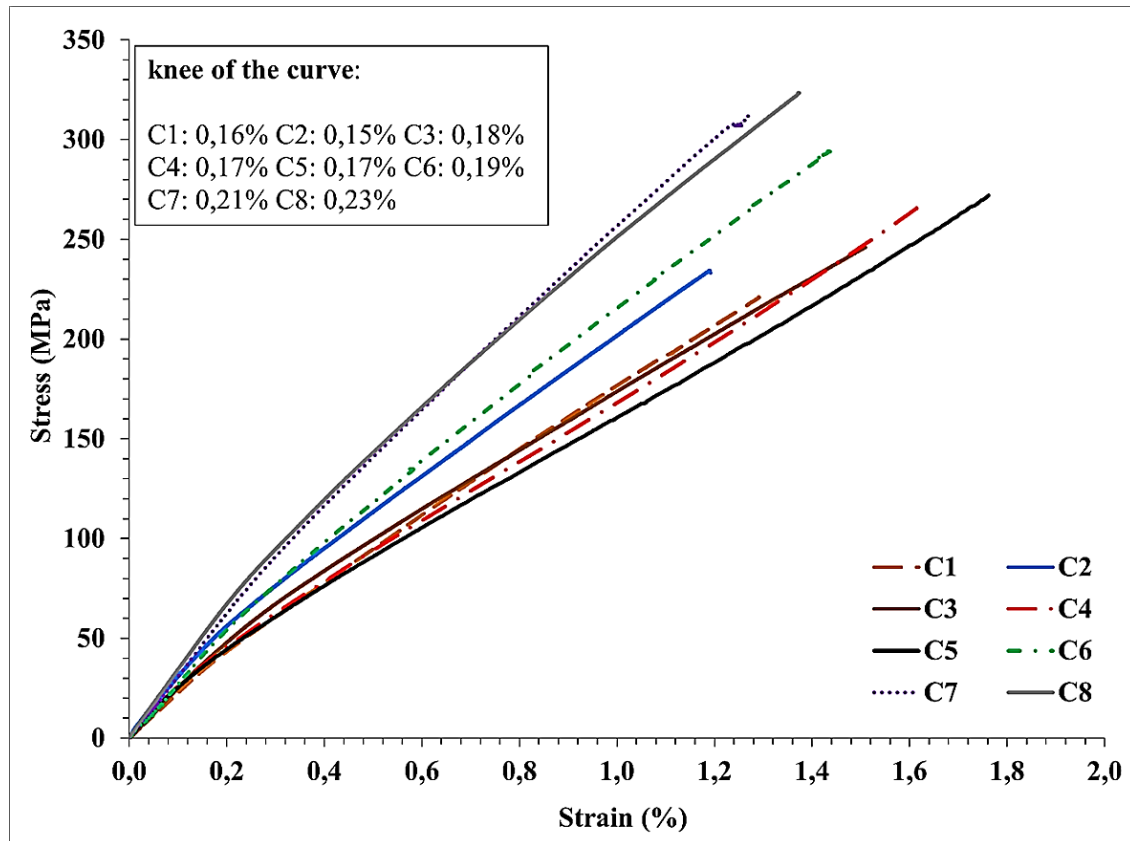


Figure 6.12 Typical tensile stress-strain curves for untreated and chemical treated flax fiber reinforced composites.

The well-known bilinear behavior of UD flax composites is observed for all samples. The curve starts with a first linear portion up to a strain value of approximately 0.15%, referred to as the knee of the curve. This is followed by a second linear portion beyond this point. This behavior is mainly caused by the realignment of microfibrils within the fibers [54]. In the present case, however, the tensile strain at the knee of the curve increases slightly from test to test, starting at 0.16% with C1 up to a maximum value of 0.23% for C8. These

values were obtained from the intersection of slopes before and after the transient region delimiting the knee of the curve and are presented in the upper left corner of Figure 6.12. These results, combined with the increase in elastic modulus measured from the slopes before the knee point, suggest an extension of the elastic behavior to higher stress and strain levels. This improvement is partly attributed to an enhanced fibre-matrix interface in the composites when all treatments are applied, as in the C8 sample (plates made from UMD14 reinforcements). As mentioned, the fibrillation of flax fibers increases their specific surface area and combined to preform compaction, this increases the fiber-fiber interaction and promote the creation of covalent bonds between the fibers.

Table 6.5 shows the strength, modulus of elasticity (MOE) and fracture strain (FS) for tests C1 to C8, along with percent variations compared to C1.

Table 6.5 Effect of click chemistry treatment's flax on the tensile properties of UDM/epoxy laminated composites.

	Strength (MPa)	Variation. (%)	Modulus of elasticity (GPa)	Variation. (%)	Fracture strain (%)	Variation (%)
C1	217.1 ± 4.3	-	22.0 ± 1.4	-	1.28 ± 0.05	-
C2	240.7 ± 13.0	10.9	26.6 ± 2.3	20.9	1.26 ± 0.11	-1.46
C3	245.8 ± 6.2	13.2	25.4 ± 1.6	15.5	1.46 ± 0.13	13.97
C4	273.2 ± 4.1	25.9	23.6 ± 2.8	7.2	1.75 ± 0.02	36.44
C5	267.0 ± 6.7	23.0	23.9 ± 1.7	8.4	1.60 ± 0.04	24.38
C6	300.6 ± 8.1	38.5	31.2 ± 3.3	41.9	1.43 ± 0.01	11.46
C7	313.1 ± 5.8	44.3	31.8 ± 1.8	44.4	1.30 ± 0.04	1.62
C8	333.9 ± 15.1	53.8	33.1 ± 3.2	50.1	1.41 ± 0.03	10.12

The tensile strength of the reference composite C1 has a value of 217.1 MPa, which is consistent with the results reported by Bernaoui et al. [12] for a unidirectional flax composite made of the same reinforcement at a V_f of 40%. Composites C2 and C3, containing fibrillated fibers only (C2) and fibrillated fibers with 3% nanocellulose (C3), exhibit mean strength increases of 10.9% and 13.2%, respectively. These improvements are relatively modest. Higher increases of 25.9% for test C4 (C3 + compaction) and 23% for C5 (C2 +

click chemistry) were obtained. These comparable increases suggest that the effect of the click chemistry reaction alone is similar to that of preform compaction with 3% nanocellulose. Another step of amelioration is obtained when combining the click chemistry reaction to 3% Nano-OX or Nano-AZ (C6 and C7), with strength increases of 38.5 and 44.3%. The best strength properties are obtained with C8 (C7 with preform compaction before molding), with an increased in tensile strength of 53.8%. Again here, comparing tests C8 (made of the UDM14 reinforcement) and C4 (made of UDM10) allows to isolate the influence of click chemistry reaction with respect to all other treatments. Increases of 22.2% and 40.2% are observed for test C8 for the strength and MOE respectively, while the SAB is reduced by 19.4%. This is in line with the above results (Section 6.6.3) obtained on the dry reinforcements when comparing tests UDM14 and UDM10, where higher FUW and TS but a lower SAB were obtained for UDM14.

Globally, a continuous amelioration in strength was obtained with additional treatments, starting from fibrillation alone with C2, up to C8 comprising all treatments. These contribute 53.8% of the strength increase while click chemistry alone contributes for 22.2%. The properties of C8 are also a consequence of the propargylation and azidation of fibers, which increase their hydrophobicity and make them more compatible with the epoxy resin. This promotes the wettability of fibers and the consolidation of the interface between the fibers and the matrix, resulting in a more efficient transmission of mechanical loads [55, 56]. All samples show MOE improvements in the 16 to 50% range, except for C4 and C5 which are below 10%. Samples with the lowest MOE increases are also those with the highest increases in fracture strain. This is partly explained by the fracture strain for these samples which are the highest of all tests. The low MOE of C4, made with the UDM10 reinforcement, is consistent with the high SAB of UDM10, which was the highest of all dry reinforcements. This behavior was attributed to the presence of nanocellulose in this reinforcement. Again, this suggests that the improvements made on the SAB of the dry reinforcement is transferred to composites via higher fracture strain. For all other tests in Table 6.5, notable ameliorations are observed in the fracture strain, with increases between 10.1% for C8 and 14% for C3. Combined to higher MOE, higher fracture strain resulted in globally higher strengths, as also shown in Figure 6.12. Although enhancements around 50% in strength and MOE have been obtained for C8, the compaction stage

and especially the presence of nanocellulose reduces the permeability to liquid resin, potentially leading to inadequate impregnation of fiber preforms. This is corroborated by the porosity values of composites (last column of Table 6.3). An increase in porosity from 2.2% for C1 to 7.8% for C8 was obtained, which is quite high for composites. It is known that to minimize the composite porosity (by improving impregnation quality) during resin injection, the flow rate needs to be adjusted to balance the effect of capillary impregnation (inside fibre yarns) at low resin velocity with that of viscous forces (between reinforcement yarns) at high resin velocity [57]. The aim of the present work was not to enter into a detailed analysis of the impregnation process, but perhaps here reduced impregnation rates could improve the quality of the impregnation. However, and considering the low reinforcement permeability of UDM14 (used for plate C8), reduced impregnation rates mean longer filling times, which were not possible considering the risk of premature resin cure. Nonetheless, the actual improvements in tensile properties of C8 suggest that with lower plate porosities, properties improvements greater than 50% could be obtained. It is therefore crucial to enhance the permeability of the treated reinforcements by modifying the porous structure. This can also be done, partly at least, by optimizing the mechanical treatments, such as fibrillation and compression, as well as the chemical treatments, such as treatment duration and amounts of reagents, to improve the wettability of the fibres by the liquid resin. Finally, it is worth mentioning that the treatments were mainly designed to enhance the mechanical properties of the dry reinforcements by reinforcing fibre-fibre interactions through fibrillation, compaction, nanocellulose addition, and click chemistry. These modifications targeted mainly the internal structure of the reinforcements, focusing on fibre-fibre and nanocellulose-fibre bonds, rather than directly improving the fibre-matrix interface of the composites. As a result, the enhancements observed in the dry reinforcements, such as a 219.9% increase in the FUW (Figure 6.9), are partly due to the relatively low baseline properties of the untreated reinforcements (UDM1), which amplify the percentage improvements. In composites, the baseline properties (of C1) are inherently much higher, leading to more modest improvements (around 50%) that partly reflect the limitations imposed by the unmodified fibre-matrix interface. This distinction highlights the need for future works to focus on improving the fibre-matrix interface to fully transfer the benefits of the reinforcements' treatments to the composites. For example, click

chemistry or other chemical modifications could be adapted to specifically enhance fibre-matrix bonding, thereby addressing this limitation and maximizing the mechanical performances of composites.

Figures 6.13 and 6.14 show the fracture surfaces and micrographs of C1 (untreated) and C8 (fully treated) specimens.

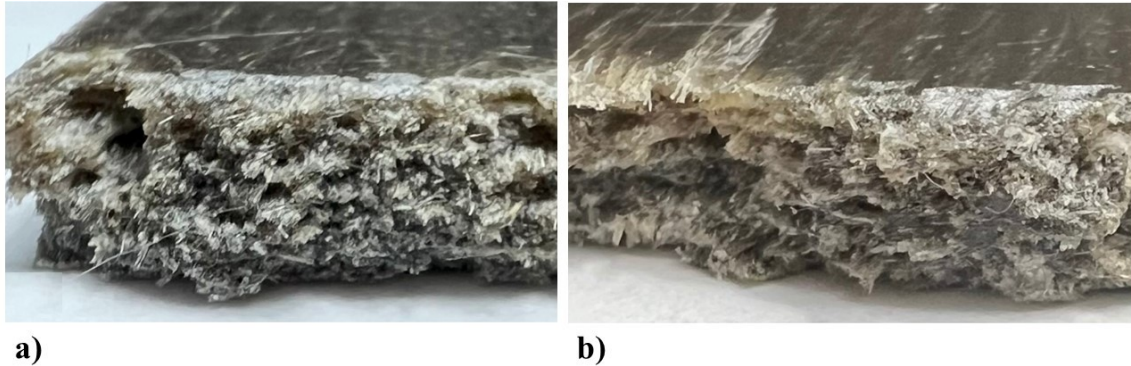


Figure 6.13 Fracture surfaces of composite specimens: a) C1 (untreated), b) C8 (fully treated).

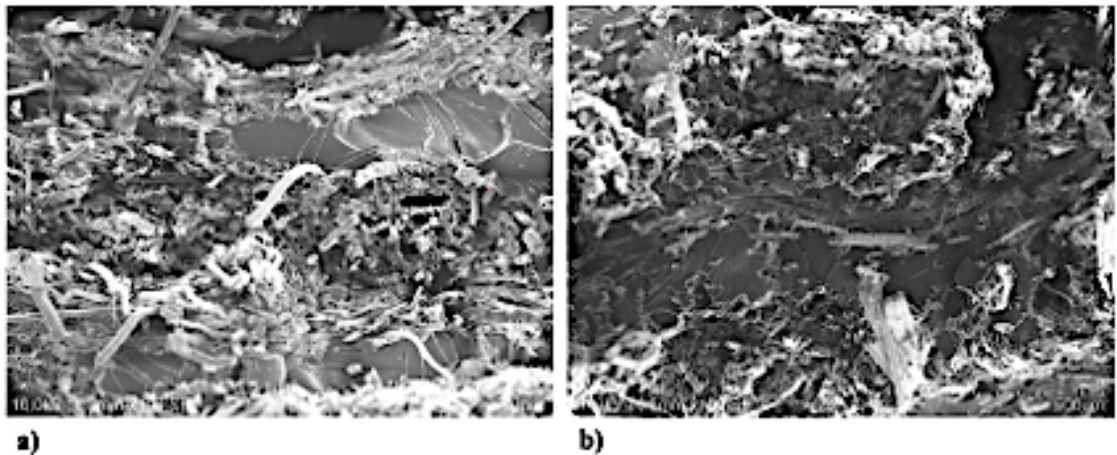


Figure 6.14 SEM micrographs of fracture surfaces of composite specimens: a) C1 (untreated), b) C8 (treated).

C1 clearly shows more fibers protruding from the surface, indicating a significant fiber pullout and poor fiber-matrix adhesion. In contrast, C8 shows a more uniform fracture surface, suggesting a stronger fiber-matrix adhesion. But as such, the increase in stiffness

and strength of the reinforcement alone (without the matrix) is such that these properties are transferred to the final composite, in addition to some improvement in the fiber-matrix interface induced by the treatments. These observations partly explain the tensile strength and fracture strain improvements (Table 6.5), as the series progresses from mechanical (with or without nanocellulose) to advanced chemical treatments.

6.7 Conclusion

This work focused on the application of click chemistry, combined with short fiber fibrillation, reinforcement compaction and the adding of nanocellulose, to improve the tensile properties of dry reinforcement and flax-epoxy composites obtained from UD-mat reinforcements. Fibrillation was realized to increase the accessibility of hydroxyl groups (for preliminary chemical reactions) and create mechanical interaction with the matrix. Compaction was added to potentially increase the number of covalent bonds (by increasing the number of fiber-fiber contact points) created from the click chemistry reaction. To amplify this effect, the addition of a small amount of nanocellulose was also investigated.

The FTIR and EDX results show that the precursor treatments, i.e. propargylation, tosylation and azidation of the UD fibres, short fibres and nanocellulose, were efficiently realized with high degrees of substitution. Next, it was observed that the addition of nanocellulose strongly reduces the permeability of the reinforcements, a major drawback for liquid composite molding processes. However, adding 3% was found to be an acceptable compromise for reinforcements fabrication and plates molding. The gradual implementation of treatments, starting with fibrillation alone up to a combination of fibrillation, compaction, nanocellulose and click chemistry, results in gradual increases of the tensile strength, stiffness and strain at break of the dry reinforcements and unidirectional flax-epoxy composites. The most important increases are observed after the click chemistry reaction occurred when all mechanical treatments are applied along with nanocellulose addition to the reinforcement. Compared to the non-treated UDM1 reinforcement, increases in the tensile stiffness (+200%), strain at break (+220%), and force per unit width (+71%) of dry reinforcements confirmed the efficiency of the combined treatments.

Examining the effect of click chemistry only, increases of 20.7% and 74.9% for FUW and TS respectively were obtained, confirming the influence of the crosslinking reaction.

The composites made from mechanically and chemically treated UD-mat reinforcements displayed substantial improvements in strength (+54%) and modulus of elasticity (+50%). SEM micrographs of these composites exhibited less fibre pull-out and matrix cracking, which is representative of better fibre-matrix adhesion and an efficient transfer of the dry reinforcement properties to those of the final composite. Despite these promising results, the reduced permeability caused by nanocellulose incorporation poses challenges for resin impregnation during molding. This can lead to increased porosity in the composites, which may compromise their overall performance. Additionally, the extended reaction times required to achieve high degrees of substitution represent a limitation for large volume productions of the UD-mat reinforcement at the industrial scale. Addressing these issues will require optimization, such as modifying the porous structure of the reinforcements, adjusting resin flow parameters, and exploring alternative reaction conditions to reduce process time while maintaining material performance. Moreover, the lower improvements obtained in composites (around 50%) compared to the dry reinforcements (up to 219.9% for the FUW) highlights the need in future work to aim at improving the fiber-matrix interface in order to fully transfer to composites the benefits of treatments performed on reinforcements. For example, click chemistry or other chemical modifications could be adapted to specifically enhance fibre-matrix bonding, thereby addressing this limitation and maximizing the mechanical performances of composites. Nonetheless, this study clearly demonstrates the potential of combining mechanical and chemical treatments to develop higher mechanical properties for high-performance natural fibre composites used in structural applications. It also provides valuable insights into the potential of click chemistry for modifying flax fibres, enabling the creation of materials with improved properties.

6.8 Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

6.9 References

- [1] K. N. Keya, N. A. Kona, F. A. Koly, K. M. Maraz, M. N. Islam, and R. A. Khan, "Natural fibre reinforced polymer composites: history, types, advantages and applications," *Materials Engineering Research*, vol. 1, no. 2, pp. 69-85, 2019.
- [2] J. Zhu, H. Zhu, J. Njuguna, and H. Abhyankar, "Recent development of flax fibres and their reinforced composites based on different polymeric matrices," *Materials* vol. 6, no. 11, pp. 5171-5198, 2013.
- [3] G. Park and H. Park, "Structural design and test of automobile bonnet with natural flax composite through impact damage analysis," *Composite Structures*, vol. 184, pp. 800-806, 2018.
- [4] M. Mohammed, J. K. Oleiwi, A. M. Mohammed, A. J. M. Jawad, A. F. Osman, T. Adam, B. O. Betar, S. C. B. Gopinath, O. S. Dahham, and M. Jaafar, "Comprehensive insights on mechanical attributes of natural-synthetic fibres in polymer composites," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 25, pp. 4960–4988, 2023.
- [5] T. Sullins, S. Pillay, A. Komus, and H. Ning, "Hemp fibre reinforced polypropylene composites: The effects of material treatments," *Composites Part B: Engineering*, vol. 114, pp. 15-22, 2017.
- [6] Z. Khan, B. Yousif, and M. Islam, "Fracture behaviour of bamboo fibre reinforced epoxy composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 116, pp. 186-199, 2017.
- [7] M. Cai, H. Takagi, A. N. Nakagaito, M. Katoh, T. Ueki, G. I. N. Waterhouse, and Y. Li, "Influence of alkali treatment on internal microstructure and tensile properties of abaca fibres," *Industrial Crops Products*, vol. 65, pp. 27-35, 2015.
- [8] M. Li, Y. Pu, V. M. Thomas, C. G. Yoo, S. Ozcan, Y. Deng, K. Nelson, and A. J. Ragauskas, "Recent advancements of plant-based natural fibre-reinforced composites and their applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 200, p. 108254, 2020.
- [9] T. Senthilkumar, A. K. Bharimalla, C. Sundaramoorthy, P. G. Patil, and N. Vigneshwaran, "Fibrillation of coconut fibres by mechanical refining to enhance its reinforcing potential in epoxy composites," *Fibres and Polymers*, vol. 21, pp. 2111-2117, 2020.

- [10] L. Sanchez-Echeverri, E. Ganjian, J. Medina-Perilla, G. Quintana, J. Sanchez-Toro, and M. Tyrer, "Mechanical refining combined with chemical treatment for the processing of Bamboo fibres to produce efficient cement composites," *Construction and Building Materials*, vol. 269, p. 121232, 2021.
- [11] A. Khakalo, A. Vishtal, E. Retulainen, I. Filpponen, and O. J. Rojas, "Mechanically-induced dimensional extensibility of fibres towards tough fibre networks," *Cellulose*, vol. 24, pp. 191-205, 2017.
- [12] A. Bernaoui, G. Lebrun, and E. Ruiz, "High performance natural fibre composites from mat and UD flax reinforcements backed with a mat Binder: a study of mat fibre surface fibrillation," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 160, p. 107064, 2022.
- [13] R. S. Mbakop, G. Lebrun, and F. Brouillette, "Effect of compaction parameters on preform permeability and mechanical properties of unidirectional flax fibre composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 176, 107083, 2019.
- [14] U. Henniges, M. Hasani, A. Potthast, G. Westman, and T. Rosenau, "Electron beam irradiation of cellulosic materials—opportunities and limitations," *Materials* vol. 6, no. 5, pp. 1584-1598, 2013.
- [15] R. Ahmad, R. Hamid, and S. Osman, "Physical and chemical modifications of plant fibres for reinforcement in cementitious composites," *Advances in Civil Engineering*, vol. 2019, 2019.
- [16] D. Thapliyal, S. Verma, P. Sen, R. Kumar, A. Thakur, A. K. Tiwari, D. Singh, G. D. Verros, and R. K. Arya, "Natural fibres composites: Origin, importance, consumption pattern, and challenges," *Journal of Composites Science*, vol. 7, no. 12, p. 506, 2023.
- [17] S. J. Arunachalam, R. Saravanan, and G. Anbuezhian, "An overview on chemical treatment in natural fibre composites," *Materials Today: Proceedings*, 2024.
- [18] M. Zin, K. Abdan, N. Mazlan, E. Zainudin, and K. Liew, "The effects of alkali treatment on the mechanical and chemical properties of pineapple leaf fibres (PALF) and adhesion to epoxy resin," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 368, p. 012035, 2018.

- [19] C. M. Suárez, P. R. Montejo, and O. G. Junco, "Effects of alkaline treatments on natural fibres," in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 2046, no. 1, p. 012056, 2021.
- [20] S. Kobayashi, K. Takada, and R. Nakamura, "Processing and characterization of hemp fibre textile composites with micro-braiding technique," *Composites part A: applied science and manufacturing*, vol. 59, pp. 1-8, 2014.
- [21] M. Pokhriyal, P. K. Rakesh, S. M. Rangappa, and S. Siengchin, "Effect of alkali treatment on novel natural fibre extracted from *Himalayacalamus falconeri* culms for polymer composite applications," *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp. 1-17, 2023.
- [22] A. Ali, K. Shaker, Y. Nawab, M. Jabbar, T. Hussain, J. Militky, and V. Baheti, "Hydrophobic treatment of natural fibres and their composites—A review," *Journal of Industrial Textiles*, vol. 47, no. 8, pp. 2153-2183, 2018.
- [23] T. J. Chung, J. W. Park, H. J. Lee, H. J. Kwon, H. J. Kim, Y. K. Lee, and W. Tai Yin Tze, "The Improvement of Mechanical Properties, Thermal Stability, and Water Absorption Resistance of an Eco-Friendly PLA/Kenaf Biocomposite Using Acetylation," *Applied Sciences*, vol. 8, no. 3, 2018.
- [24] H. Al Abdallah, B. Abu-Jdayil, and M. Z. Iqbal, "Improvement of mechanical properties and water resistance of bio-based thermal insulation material via silane treatment," *Journal of Cleaner Production*, vol. 346, p. 131242, 2022.
- [25] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 7, pp. 806–819, Mar. 2010.
- [26] S. Alix, L. Lebrun, C. Morvan, and S. Marais, "Study of water behaviour of chemically treated flax fibres-based composites: A way to approach the hydric interface," *Composites Science and Technology*, vol. 71, no. 6, pp. 893-899, 2011.
- [27] J. Tengsuthiwat, U. Asawapirom, S. Siengchin, and J. Karger-Kocsis, "Mechanical, thermal, and water absorption properties of melamine–formaldehyde-treated sisal fibre containing poly (lactic acid) composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 2, p. 45681, 2018.

- [28] S. Y. Nayak, S. S. Heckadka, A. Seth, S. Prabhu, R. Sharma, and K. R. Shenoy, "Effect of chemical treatment on the physical and mechanical properties of flax fibres: A comparative assessment," *Materials Today: Proceedings*, vol. 38, pp. 2406-2410, 2021.
- [29] Z. Zulyadain, J. M. Yelwa, S. Abdullahi, I. U. Gwangwazo, and O. Ojo, "Effect of Benzoyl Chloride and Fibre Loading on Mechanical Properties and Biodegradation of Poly Lactic Acid/Sugarcane Bagasse Fibre Composites," *European Journal of Applied Science, Engineering and Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 38-52, 2023.
- [30] S. F. K. Sherwani, M. S. B. Salit, E. S. b. Zainudin, Z. Leman, and A. Khalina, "Physical and flammability properties of treated sugar palm fibre reinforced polylactic acid composites," *Journal of Industrial Textiles*, vol. 52, 2022.
- [31] W. Jordan and P. Chester, "Improving the properties of banana fibre reinforced polymeric composites by treating the fibres," *Procedia engineering*, vol. 200, p. 283-289, 2017.
- [32] W. Wang, R. Fu, Q. Deng, X. Wang, Y. Wang, Z. Zhang, and G. Xian, "Surface modification of flax fibres with isocyanate and its effects on fibre/epoxy interfacial properties," *Fibres and Polymers* vol. 21, p. 2888-2895, 2020.
- [33] F. Khan, N. Hossain, F. Hasan, S. M. M. Rahman, S. Khan, A. Z. A. Saifullah, and M. A. Chowdhury, "Advances of Natural Fibres Composites in Diverse Engineering Applications–A Review," *Applications in Engineering Science*, p. 100184, 2024.
- [34] R. Verma, M. Shukla, and D. K. Shukla, "A treatise on mechanical properties of natural and synthetic fibre reinforced hybrid polymer composites," *Materials Today: Proceedings*, vol. 106, p. 177-183, 2024.
- [35] H. Sharma, A. Kumar, S. Rana, N.G. Sahoo, M. Jamil, R. Kumar, S. Sharma, C. Li, A. Kumar, S. M. Eldin, and M. Abbas, "Critical review on advancements on the fibre-reinforced composites: Role of fibre/matrix modification on the performance of the fibrous composites," *Journal of Materials Research and Technology*, vol.26, p. 2975-3002, 2023.

- [36] M. A. Azka, S. Sapuan, H. Abral, E. Zainudin, and F. A. Aziz, "An examination of recent research of water absorption behavior of natural fibre reinforced polylactic acid (PLA) composites: A review," *International journal of biological macromolecules*, vol. 268, p. 131845, 2024.
- [37] X. Meng, Y. Dong, W. Tan, Y. Xia, and L. Liang, "Click-based Chemical Modification of Cotton Fabric and Its Oil/Water Separation Application," *Journal of Natural Fibres*, vol. 19, no. 14, pp. 8738-8749, 2022.
- [38] X. Zhang, S. Zhang, S. Zhao, X. Wang, B. Liu, and H. Xu, "Click chemistry in natural product modification," *Frontiers in Chemistry*, vol. 9, p. 774977, 2021.
- [39] M. Wang, L. Ma, L. Shi, P. Feng, X. Wang, Y. Zhu, G. Wu, and G. Song, "Chemical grafting of nano-SiO₂ onto graphene oxide via thiol-ene click chemistry and its effect on the interfacial and mechanical properties of GO/epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 182, p. 107751, 2019.
- [40] Z. Geng, J. J. Shin, Y. Xi, and C. J. Hawker, "Click chemistry strategies for the accelerated synthesis of functional macromolecules," *Journal of Polymer Science*, vol. 59, no. 11, pp. 963–1042, 2021.
- [41] B. Zhang, Z. Li, and L. Wang, "Novel design and fabrication of form-stable cellulose nanofibre-based phase change composites via click chemistry, coordination reaction, and solvent exchange," *Chemical Engineering Journal*, vol. 471, p. 144417, 2023.
- [42] A. Blal, F. Brouillette, É. Loranger, and G. Lebrun, "Click chemistry modifications for the selective crosslinking of wood pulp fibres—effect on the physical and mechanical properties of paper," *RSC advances*, vol. 14, no. 14, pp. 9656-9667, 2024.
- [43] A. Blal, G. Lebrun, F. Brouillette, and É. Loranger, "Enhancement of tensile properties of flax-mat epoxy composites via click chemistry with surface fibrillation and compaction of the fiber preforms," *Journal of Materials Science*, vol. 60, p. 5080-5105, March 2025.
- [44] K.-Y. Lee, Y. Aitomäki, L. A. Berglund, K. Oksman, and A. Bismarck, "On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites," *Composites Science and Technology*, vol. 105, pp. 15-27, 2014.

- [45] A. Jabbar, J. Militký, J. Wiener, B. M. Kale, U. Ali, and S. Rwawiire, "Nanocellulose coated woven jute/green epoxy composites: Characterization of mechanical and dynamic mechanical behavior," *Composite Structures*, vol. 161, pp. 340-349, 2017.
- [46] E. Ameri, G. Lebrun, and L. Laperrière, "A Novel Process for the Production of Unidirectional Hybrid Flax/Paper Reinforcement for Eco-composite Materials," *Procedia CIRP*, vol. 17, pp. 778–782, 2014.
- [47] M. Habibi, L. Laperrière, G. Lebrun, and L. Toubal, "Combining short flax fibre mats and unidirectional flax yarns for composite applications: Effect of short flax fibres on biaxial mechanical properties and damage behaviour," *Composites. Part B, Engineering*, vol. 123, pp. 165–178, 2017.
- [48] R. S. Mbakop, G. Lebrun, and F. Brouillette, "Experimental analysis of the planar compaction and preforming of unidirectional flax reinforcements using a thin paper or flax mat as binder for the UD fibres," *Composites. Part a, Applied Science and Manufacturing*, vol. 109, pp. 604–614, 2018.
- [49] M. Lassoued, F. Crispino, and E. Loranger, "Design and synthesis of transparent and flexible nanofibrillated cellulose films to replace petroleum-based polymers," *Carbohydrate Polymers*, vol. 254, p. 117411, 2021.
- [50] M. L. Gall, P. Davies, N. Martin, and C. Baley, "Recommended flax fibre density values for composite property predictions," *Industrial Crops and Products*, vol. 114, pp. 52–58, 2018.
- [51] A. Amiri, Z. Triplett, A. Moreira, N. Brezinka, M. Alcock, and C. A. Ulven, "Standard density measurement method development for flax fibre," *Industrial Crops and Products*, vol. 96, pp. 196–202, 2016.
- [52] K. L. Adams and L. Rebenfeld, "In-Plane Flow of Fluids in Fabrics: Structure/Flow Characterization," *Textile Research Journal*, vol. 57, no. 11, pp. 647–654, 1987.

- [53] L. Mishnaevsky, L. P. Mikkelsen, A. N. Gaduan, K.-Y. Lee, and B. Madsen, "Nanocellulose reinforced polymer composites: Computational analysis of structure-mechanical properties relationships," *Composite Structures*, vol. 224, p. 111024, 2019.
- [54] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman, "Flax fibre and its composites – A review," *Composites Part B: Engineering*, vol. 56, pp. 296–317, 2014.
- [55] N. S. A. Rahman, N. A. Ahmad, M. F. Yhaya, B. Azahari, and W. R. Ismail, "Crosslinking of fibres via azide–alkyne click chemistry: Synthesis and characterization," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 25, 2016.
- [56] F. Wang, M. Lu, S. Zhou, Z. Lu, and S. Ran, "Effect of Fibre Surface Modification on the Interfacial Adhesion and Thermo-Mechanical Performance of Unidirectional Epoxy-Based Composites Reinforced with Bamboo Fibres," *Molecules/Molecules Online/Molecules Annual*, vol. 24, no. 15, p. 2682, 2019.
- [57] E. Ruiz, V. Achim, S. Soukane, F. Trochu, and J. Breard, "Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites," *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 3–4, pp. 475–486, 2005.

Chapitre 7 - Conclusions

La présente thèse de doctorat abordait l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à renforts de lin de type mat et UD-mat, avec l'ajout de la nanocellulose pour ces derniers, par modification chimique de type chimie clic des fibres. Les fibres naturelles, en particulier celles de lin, présentent de nombreux avantages par rapport aux fibres synthétiques, notamment leur coût réduit, leur biodégradabilité et leurs excellentes propriétés spécifiques. Cependant, leur variabilité naturelle, leur sensibilité à l'humidité et leur compatibilité limitée avec les matrices polymères hydrophobes représentent des défis importants. Notre travail a donc visé à surmonter partiellement ces limitations en améliorant les interactions fibre-fibre et fibre-matrice grâce à des traitements chimiques et mécaniques.

L'objectif principal de cette recherche était d'améliorer les propriétés mécaniques des composites à base de fibres de lin par l'application de la chimie clic. Nous avons également exploré l'intégration de traitements mécaniques tels que la fibrillation et le précompactage, ainsi que l'incorporation de nanocellulose, afin d'augmenter les sites réactifs et améliorer les interactions fibre-fibre. Les étapes spécifiques comprenaient la validation de la chimie clic sur des fibres lignocellulosiques (fibres de pâte kraft), l'application de la chimie clic aux fibres de lin courtes, combinée à des prétraitements chimiques et mécaniques, afin d'améliorer les propriétés des renforts mats secs, et finalement l'application de la chimie clic sur des renforts unidirectionnels à liant mat (UD-mat) de lin et l'incorporation de nanocellulose dans les renforts pour améliorer les performances globales des composites.

Dans le cadre de cette thèse, trois études distinctes mais complémentaires ont été réalisées, chacune contribuant à la validation de la chimie clic pour la modification des fibres naturelles.

La première étude a confirmé l'efficacité de la modification des fibres de pâte kraft par la chimie clic, déjà démontrée dans des travaux antérieurs mais avec des degrés de substitution relativement faibles. En intégrant un prétraitement des fibres à la soude (NaOH), nous avons réussi à augmenter significativement les degrés de substitution obtenus par rapport aux résultats précédents, améliorant ainsi les propriétés mécaniques des couches de papier

fabriquées à partir de ces fibres. Ce traitement a permis d'améliorer la réactivité des fibres et leur compatibilité avec les réactifs chimiques, conduisant à une substitution chimique accrue. Ce prétraitement, combiné à d'autres traitements intermédiaires, a préparé les fibres pour la réaction de chimie clic, permettant des améliorations significatives des propriétés mécaniques. Les feuilles de papier issues de ces fibres ont montré des augmentations de 75%, 193,4% et 95% pour les indices de traction, d'éclatement et de déchirure, respectivement, par rapport aux fibres non traitées. De plus, l'absence de catalyseur au cuivre simplifie le processus tout en évitant l'utilisation de produits chimiques nocifs.

La deuxième étude s'est concentrée sur les fibres courtes de lin agencées sous forme de couche mat, en mettant en œuvre des réactions de chimie clic après des prétraitements chimiques comme la propargylation, la tosylation, et l'ajout de groupements azotures, et mécaniques, tels que la fibrillation. Il a été démontré que la chimie clic améliore considérablement les propriétés mécaniques des renforts mats, avec une résistance à la traction nettement supérieure comparée aux fibres non traitées. Les traitements alcalins et la fibrillation ont joué un rôle crucial dans l'amélioration des propriétés, rendant les groupes hydroxyles de la cellulose plus accessibles pour les modifications chimiques. Les renforts traités ont conduit à des composites présentant une résistance et un module d'élasticité améliorés. À sec, les renforts ont montré des augmentations de 518,7%, 304,3% et 421% des indices de traction, de rupture et de déchirure respectivement, après la réaction de chimie clic, soulignant l'efficacité des liaisons covalentes formées entre les fibres. Pour les composites, des améliorations importantes de la contrainte de rupture et du module d'élasticité de l'ordre de 46,2% et 64,3% (pour le composite C5) ont été obtenues par rapport au composite de référence non traité. Ces résultats proviennent d'une amélioration des propriétés des renforts secs (transférable au composite) de même qu'à une amélioration de l'interface fibre-matrice confirmée par les images MEB des faciès de rupture révélant moins d'arrachement de fibres et plus de fissuration de la matrice.

La troisième étude a exploré l'effet des traitements mécaniques tels que le nettoyage par l'hydroxyde de sodium, la fibrillation et la compression, sur les renforts UD-mat de lin, en combinaison avec la chimie clic et l'ajout de nanocellulose. Les traitements mécaniques ont favorisé l'augmentation des points de contact entre les fibres, exposant davantage des

groupes hydroxyles disponibles pour la chimie clic. Par ailleurs, l'ajout de nanocellulose a réduit de manière significative la perméabilité des renforts, influençant le processus de moulage des composites et entraînant une augmentation de la porosité. Les résultats ont révélé que l'application graduelle des traitements, combinée à la chimie clic et à l'ajout limité (3%) de nanocellulose, a conduit à des augmentations progressives de la résistance à la traction, de la rigidité et de la déformation à la rupture des renforts secs et des composites unidirectionnels lin-époxy. Les renforts secs traités ont montré des augmentations de 200%, 220% et 70,9% de la rigidité, de la déformation à la rupture et de la force par unité de largeur, respectivement. Cela a permis d'améliorer les propriétés des composites, avec des augmentations de 53,8% et 50,1% de la résistance et du module d'élasticité, respectivement.

En conclusion, cette thèse apporte une contribution importante à l'amélioration des propriétés des composites à fibres de lin grâce à l'application innovante de la chimie clic, par l'intégration de prétraitements chimiques (notamment le nettoyage au NaOH) et mécaniques appropriées. Les travaux ont démontré que l'utilisation de la chimie clic pour modifier la surface des fibres naturelles peut efficacement augmenter la formation de liaisons covalentes entre les fibres, améliorant ainsi les interactions fibre-fibre et, par conséquent, les propriétés mécaniques des composites. En intégrant des prétraitements mécaniques spécifiques, tels que la fibrillation et le compactage, le nombre de sites réactifs et de points de contact fibre-fibre a augmenté de façon à améliorer les propriétés à sec des renforts. Cette approche a permis de surmonter certaines des limitations traditionnelles des fibres naturelles, telles que leur variabilité et leur compatibilité limitée.

À l'avenir, il serait pertinent d'étudier plus en profondeur l'effet du taux de fibrillation pour maximiser la surface de contact sans endommager les fibres, ce qui pourrait améliorer encore l'adhésion fibre-fibre. Il serait également intéressant de mieux contrôler les types de réactifs alcynes et azotures utilisés dans les réactions de chimie clic, en explorant des produits plus réactifs et moins toxiques. De plus, l'optimisation des paramètres de réaction pourrait être approfondie, tout en veillant à ne pas affecter le processus de moulage. Ces efforts contribueraient à perfectionner les techniques de modification des fibres pour des applications encore plus vastes et exigeantes.

Bibliographie

- [1] A. Varvani-Farahani, “Composite Materials: Characterization, Fabrication and Application-Research Challenges and Directions,” *Applied Composite Materials*, vol. 17, no. 2, pp. 63–67, Nov. 2009.
- [2] A. K. Sharma, R. Bhandari, A. Aherwar, and R. Rimašauskienė, “Matrix materials used in composites: A comprehensive study,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 21, pp. 1559–1562, Jan. 2020.
- [3] R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, and A. Elharfi, “Polymer composite materials: A comprehensive review,” *Composite Structures*, vol. 262, p. 113640, Apr. 2021.
- [4] F. Khan, N. Hossain, J. J. Mim, S. M. M. Rahman, M. J. Iqbal, M. Billah, and M. A. Chowdhury, “Advances of Composite Materials in Automobile Applications – A Review,” *Mağallaı Al-abḥāt Al-handasiyyaı*, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.jer.2024.02.017.
- [5] A. Y. C. Nee, *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*. 2014. doi: 10.1007/978-1-4471-4670-4.
- [6] J. J. Andrew, S. M. Srinivasan, A. Arockiarajan, and H. N. Dhakal, “Parameters influencing the impact response of fiber-reinforced polymer matrix composite materials: A critical review,” *Composite Structures*, vol. 224, p. 111007, Sep. 2019.
- [7] J. S. Chohan, K. S. Boparai, R. Singh, and M. S. J. Hashmi, “Manufacturing techniques and applications of polymer matrix composites: a brief review,” *Advances in Materials and Processing Technologies*, vol. 8, no. 1, pp. 884–894, Oct. 2020.
- [8] S. Thomas, K. Joseph, S. K. Malhotra, K. Goda, and M. S. Sreekala, *Polymer Composites, Macro- and Microcomposites*. John Wiley & Sons, 2012.
- [9] M. R. Kessler, “Polymer Matrix Composites: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews,” *Polymer Reviews*, vol. 52, no. 3, pp. 229–233, Jul. 2012.
- [10] T.-D. Ngo, “Introduction to Composite Materials,” *IntechOpen eBooks*, 2020.
- [11] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. 2007. doi: 10.1201/9781420005981.
- [12] T. Sathishkumar, J. Naveen, and S. Satheeshkumar, “Hybrid fiber reinforced polymer composites – a review,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, no. 5, pp. 454–471, Jan. 2014.

- [13] D. K. Rajak, D. D. Pagar, P. L. Menezes, and E. Linul, "Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications," *Polymers*, vol. 11, no. 10, p. 1667, Oct. 2019.
- [14] M. Y. Khalid, A. A. Rashid, Z. U. Arif, W. Ahmed, H. Arshad, and A. A. Zaidi, "Natural fiber reinforced composites: Sustainable materials for emerging applications," *Results in Engineering*, vol. 11, p. 100263, Sep. 2021.
- [15] S. K. S and S. S. Hiremath, "Natural Fiber Reinforced Composites in the Context of Biodegradability: A Review," Elsevier eBooks, pp. 160–178, Jan. 2020.
- [16] M. Li, Y. Pu, V. M. Thomas, C. G. Yoo, S. Ozcan, Y. Deng, K. Nelson, and A. J. Ragauskas, "Recent advancements of plant-based natural fiber–reinforced composites and their applications," *Composites. Part B*, vol. 200, p. 108254, Nov. 2020.
- [17] K. N. Keya, N. A. Kona, F. A. Koly, K. M. Maraz, Md. N. Islam, and R. A. Khan, "Natural fiber reinforced polymer composites: history, types, advantages, and applications," *Materials Engineering Research*, vol. 1, no. 2, pp. 69–87, Jan. 2019.
- [18] V. Prasad, A. A. Vijayakumar, T. Jose, and S. C. George, "A Comprehensive review of sustainability in Natural-Fiber-Reinforced Polymers," *Sustainability*, vol. 16, no. 3, p. 1223, Jan. 2024
- [19] L. Mohammed, M. N. M. Ansari, G. Pua, M. Jawaid, and M. S. Islam, "A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2015, pp. 1–15, Jan. 2015.
- [20] M. R. Sanjay, G. R. Arpitha, L. L. Naik, K. Gopalakrishna, and B. Yogesha, "Applications of Natural Fibers and Its Composites: An Overview," *Natural Resources*, vol. 07, no. 03, pp. 108–114, Jan. 2016.
- [21] S. H. Kamarudin, M. S. Mohd Basri, M. Rayung, F. Abu, S. Ahmad, M. N. Norizan, S. Osman, N. Sarifuddin, M. S. Z. M. Desa, U. H. Abdullah, I. S. M. A. Tawakkal, and, L. C. Abdullah, "A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composites (NFRPC) for Sustainable Industrial Applications," *Polymers*, vol. 14, no. 17, p. 3698, Sep. 2022.
- [22] Y. G. T. Girijappa, S. M. Rangappa, and J. Parameswaranpillai, "Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly Composites: A Comprehensive Review," *Frontiers in Materials*, vol. 6, Sep. 2019.

- [23] C. I. Madueke, O. M. Mbah, and R. Umunakwe, “A review on the limitations of natural fibres and natural fibre composites with emphasis on tensile strength using coir as a case study,” *Polymer Bulletin*, vol. 80, no. 4, pp. 3489–3506, May 2022.
- [24] M. Zwawi, “A Review on Natural Fiber Bio-Composites, Surface Modifications and Applications,” *Molecules*, vol. 26, no. 2, p. 404, Jan. 2021.
- [25] A. Karimah, M. R. Ridho, S. S. Munawar, Ismadi, Y. Amin, R. Damayanti, M. A. R. Lubis, A. P. Wulandari, Nurindah, A. H. Iswanto, A. Fudholi, M. Asrofi, E. Saedah, N. H. Sari, B. R. Pratama, W. Fatriasari, D. S. Nawawi, S. M. Rangappa, and S. Siengchin, “A Comprehensive Review on Natural Fibers: Technological and Socio-Economical Aspects,” *Polymers*, vol. 13, no. 24, p. 4280, Dec. 2021.
- [26] M. N. Amin, W. Ahmad, K. Khan, and A. Ahmad, “A Comprehensive Review of Types, Properties, Treatment Methods and Application of Plant Fibers in Construction and Building Materials,” *Materials*, vol. 15, no. 12, p. 4362, Jun. 2022.
- [27] I. Elfaleh, F. Abbassi, M. Habibi, F. Ahmad, M. Guedri, M. Nasri, and C. Garnier, “A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials,” *Results in Engineering*, vol. 19, p. 101271, Sep. 2023.
- [28] A. Yousuf, D. Pirozzi, and F. Sannino, “Fundamentals of lignocellulosic biomass,” Elsevier eBooks, 2020.
- [29] N. Chen and S. Pilla, “A comprehensive review on transforming lignocellulosic materials into biocarbon and its utilization for composites applications,” *Composites Part C*, vol. 7, p. 100225, Mar. 2022.
- [30] A. A. Musa and A. P. Onwualu, “Potential of lignocellulosic fiber reinforced polymer composites for automobile parts production: Current knowledge, research needs, and future direction,” *Heliyon*, vol. 10, no. 3, p. e24683, Feb. 2024.
- [31] C. Plomion, G. Leprévost, and A. Stokes, “Wood Formation in Trees,” *Plant Physiology*, vol. 127, no. 4, pp. 1513–1523, Dec. 2001.
- [32] M. Sorieul, A. Dickson, S. J. Hill, and H. Pearson, “Plant Fibre: Molecular Structure and Biomechanical Properties, of a Complex Living Material, Influencing Its Deconstruction towards a Biobased Composite,” *Materials*, vol. 9, no. 8, p. 618, Jul. 2016.

- [33] K. Rumbold, “Isolation and properties of a feruloyl esterase from *Aureobasidium pullulans* and its mechanism in lignocellulose degradation,” 2003. [Online]. Available: http://scholar.sun.ac.za/bitstream/10019.1/53480/1/rumbold_isolation_2003.pdf
- [34] Y. Jia, B. Fiedler, W. Yang, X. Feng, J. Tang, J. Liu, and P. Zhang, “Durability of Plant Fiber Composites for Structural Application: A Brief Review,” *Materials*, vol. 16, no. 11, p. 3962, May 2023.
- [35] Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction. 2017. doi: 10.1016/c2014-0-03942-1.
- [36] T. A. L. Silva, L. H. R. Varão, and D. Pasquini, “Lignocellulosic Biomass,” in *Lignocellulosic Biomass*, 2023, pp. 1–39. doi: 10.1007/978-981-19-6772-6_5-1.
- [37] A. Komuraiah, N. S. Kumar, and B. D. Prasad, “Chemical Composition of Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties,” *Mechanics of Composite Materials*, vol. 50, no. 3, pp. 359–376, Jul. 2014.
- [38] H. Xu, A. Giannetti, Y. Sugiyama, W. Zheng, R. Schneider, Y. Watanabe, Y. Oda, and S. Persson, “Secondary cell wall patterning—connecting the dots, pits and helices,” *Open Biology*, vol. 12, no. 5, May 2022.
- [39] J. T. McNamara, J. L. W. Morgan, and J. Zimmer, “A Molecular Description of Cellulose Biosynthesis,” *Annual Review of Biochemistry*, vol. 84, no. 1, pp. 895–921, Jun. 2015.
- [40] N. Ferrandin-Schoffel, “Renforcement et désacidification de papiers patrimoniaux par des réseaux de copolymères de polyaminoalkylalcoxysilanes. Mécanismes, stabilité et optimisation,” Mar. 17, 2021.
- [41] J. Rao, Z. Lv, G. Chen, and F. Peng, “Hemicellulose: Structure, chemical modification, and application,” *Progress in Polymer Science*, vol. 140, p. 101675, May 2023.
- [42] L. Hu, X. Fang, M. Du, F. Luo, and S. Guo, “Hemicellulose-Based Polymers Processing and Application,” *American Journal of Plant Sciences*, vol. 11, no. 12, pp. 2066–2079, Jan. 2020.
- [43] C. Vasile and M. Baican, “Lignin as Promising Renewable Biopolymers and Bioactive Compounds for High-Performance Materials,” *Polymers*, vol. 15, no. 15, p. 3177, Jul. 2023.

- [44] “Structure and characteristics of lignin,” in *Elsevier eBooks*, 2019, pp. 25–50. doi: 10.1016/b978-0-12-813941-7.00002-3.
- [45] A. Karimah, M. R. Ridho, S. S. Munawar, D. S. Adi, Ismadi, R. Damayanti, B. Subiyanto, W. Patriasari, and A. Fudholi, “A review on natural fibers for development of eco-friendly bio-composite: characteristics, and utilizations,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 13, pp. 2442–2458, Jul. 2021.
- [46] M. H. Saleem, S. Ali, S. Hussain, M. Kamran, M. S. Chattha, S. Ahmad, M. Aqeel, M. Rizwan, N. H. Aljarba, S. Alkahtani, and M. M. Abdel-Daim, “Flax (*Linum usitatissimum* L.): A Potential Candidate for Phytoremediation? Biological and Economical Points of View,” *Plants*, vol. 9, no. 4, p. 496, Apr. 2020.
- [47] <https://www.reussir.fr/lin-fibre-les-surfaces-battent-des-records-en-2024>
- [48] quality-report-flax-2022 PDF (www.grainscanada.gc.ca)
- [49] M. Ramesh, “Flax (*Linum usitatissimum* L.) fibre reinforced polymer composite materials: A review on preparation, properties and prospects,” *Progress in Materials Science*, vol. 102, pp. 109–166, May 2019.
- [50] S. Nag, J. Mitra, and P. G. Karmakar, “An Overview on Flax (*Linum usitatissimum* L.) and its Genetic Diversity,” *International Journal of Agriculture Environment and Biotechnology*, vol. 8, no. 4, p. 805, Jan. 2015.
- [51] L. S. Blouw, “Effect of cultivar on the quality of flax and hemp grown in South Africa,” Jan. 2012. <https://vital.seals.ac.za/vital/access/manager/Repository/vital:9387/SOURCEPDF>
- [52] A. L. Duigou, P. Davies, and C. Baley, “Environmental Impact Analysis of the Production of Flax Fibres to be Used as Composite Material Reinforcement,” *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, vol. 5, no. 1, pp. 153–165, Mar. 2011.
- [53] N. Dhirhi, R. Shukla, N. B. Patel, H. Sahu, and N. Mehta, “Extraction method of flax fibre and its uses,” *PLANT ARCHIVES*, vol. 15, no. 2, pp. 711–716, Jan. 2015.
- [54] S. Debnath, “Flax Fibre Extraction to Textiles and Sustainability: A Holistic Approach,” *Textile science and clothing technology*, 2021, pp. 73–85.
- [55] A. Thuault, “Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique d’une fibre de lin,” Jan. 01, 2011. 10.13140/RG.2.1.1492.8085.

- [56] Z. Rahman, “Mechanical and damping performances of flax fibre composites – A review,” *Composites. Part C, Open Access*, vol. 4, p. 100081, Mar. 2021.
- [57] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman, “Flax fibre and its composites – A review,” *Composites. Part B, Engineering*, vol. 56, pp. 296–317, Jan. 2014.
- [58] Bastra SK. Other long vegetable fibres. In: Lewin M, Pearce EM, editors. *Handbook of fibre science and technology. Fibre chemistry*. New York: Marcel Dekker; 1998. p. 505–75.
- [59] Lilholt H, Toftegaard H, Thomsen AB, and Schmidt AS. “Natural composites based on cellulosic fibres and polypropylene matrix. Their processing and characterization.” *Proceedings of ICCM 12, Paris*; July 1999. p. 9.
- [60] Khalil A, Rozman HD, Ahamd NN, and Ismail H, “Acetylated plant-fibre-reinforced polyester composites: a study of mechanical, hydrothermal and ageing characteristics.” *Polym Plast Technol Eng* 2000;39(4):757–81.
- [61] G. Cristaldi, A. Latteri, G. Recca, and G. Cicala, *Composites based on natural fibre fabrics Woven Fabric Engineering*, Sciyo (2010), pp. 317-342.
- [62] A. Bourmaud, C. Morvan, A. Bouali, V. Placet, P. Perre, and C. Baley, “Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers,” *Industrial Crops and Products*, vol. 44, pp. 343–351, Jan. 2013.
- [63] K. Charlet, S. Eve, J. P. Jernot, M. Gomina, and J. Breard, “Tensile deformation of a flax fiber,” *Procedia Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 233–236, Jul. 2009.
- [64] C. Baley, “Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase,” *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, no. 7, pp. 939–948, Jul. 2002.
- [65] L. Pil, F. Bensadoun, J. Pariset, and I. Verpoest, “Why are designers fascinated by flax and hemp fibre composites?” *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 83, pp. 193–205, Apr. 2016.
- [66] D. B. Dittenber and H. V. S. GangaRao, “Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure,” *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, no. 8, pp. 1419–1429, Aug. 2012.

- [67] P. W. R. Beaumont, "The Structural Integrity of Composite Materials and Long-Life Implementation of Composite Structures," *Applied Composite Materials*, vol. 27, no. 5, pp. 449–478, Jul. 2020.
- [68] A. P. More, "Flax fiber–based polymer composites: a review," *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 1–20, May 2021.
- [69] D. K. Rajak, D. D. Pagar, R. Kumar, and C. I. Pruncu, "Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 6354–6374, Nov. 2019.
- [70] M. Habibi, "Développement et caractérisation de nouveaux composites hybrides UD LIN/ papier et UD LIN/MAT," Université du Québec à Trois-Rivières, 2016. doi: 10.13140/RG.2.2.21090.79044.
- [71] M. S. Salit, "Manufacturing Techniques of Tropical Natural Fibre Composites," *Engineering materials*, 2014, pp. 103–118.
- [72] J. Summerscales and S. Grove, "Manufacturing methods for natural fibre composites," Elsevier eBooks, 2014, pp. 176–215.
- [73] M. S. Salit, M. Jawaid, N. B. Yusoff, and M. E. Hoque, *Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites*. Springer, 2015. doi: 10.1007/978-3-319-07944-8.
- [74] M.N. Masri, S.H. Mohd, M.B. Abu Bakar, N.W. Rusli, M.F. Ismail, M.H.M Amini, and A.A. Al-rashdi, "Review of Manufacturing Process of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites," *International Journal of Integrated Engineering*, vol. 13, no. 4, May 2021.
- [75] J. George, E. T. J. Klompen, and T. Peijs, "Thermal degradation of green and up-graded flax fibres," *Advanced Composites Letters*, vol. 10, no. 2, p. 096369350101000, Mar. 2001.
- [76] U. Khashaba, "Drilling of polymer matrix composites: A review," *Journal of Composite Materials*, vol. 47, no. 15, pp. 1817–1832, Jul. 2012.
- [77] A. Sauget, "Développement de matériaux composites fibreux hautes performances à matrice bio-sourcée," Jul. 02, 2014. [Online]. Available: <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750808>
- [78] V. Fiore and A. Valenza, "Epoxy resins as a matrix material in advanced fiber-reinforced polymer (FRP) composites," in Elsevier eBooks, 2013, pp. 88–121.

- [79] D. U. Shah, “Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review,” *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 18, pp. 6083–6107, Jun. 2013.
- [80] M. Habibi, G. Lebrun, and L. Laperrière, “Experimental characterization of short flax fiber mat composites: tensile and flexural properties and damage analysis using acoustic emission,” *Journal of Materials Science*, vol. 52, no. 11, pp. 6567–6580, Feb. 2017.
- [81] Y. Saadati, G. Lebrun, J.-F. Chatelain, and Y. Beauchamp, “Experimental investigation of failure mechanisms and evaluation of physical/mechanical properties of unidirectional flax–epoxy composites,” *Journal of Composite Materials*, vol. 54, no. 20, pp. 2781–2801, Jan. 2020.
- [82] M. Habibi, L. Laperrière, G. Lebrun, and L. Toubal, “Combining short flax fiber mats and unidirectional flax yarns for composite applications: Effect of short flax fibers on biaxial mechanical properties and damage behaviour,” *Composites Part B Engineering*, vol. 123, pp. 165–178, May 2017.
- [83] F. Bensadoun, K. A. M. Vallons, L. B. Lessard, I. Verpoest, and A. W. Van Vuure, “Fatigue behaviour assessment of flax–epoxy composites,” *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 82, pp. 253–266, Mar. 2016.
- [84] E. Ameri, L. Laperrière, and G. Lebrun, “Mechanical characterization and optimization of a new unidirectional flax/paper/epoxy composite,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 97, pp. 282–291, Jul. 2016.
- [85] A. Monti, A. E. Mahi, Z. Jendli, and L. Guillaumat, “Mechanical behaviour and damage mechanisms analysis of a flax-fibre reinforced composite by acoustic emission,” *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 90, pp. 100–110, Nov. 2016.
- [86] J. Berthelot, “Matériaux Composites—Comportement Mécanique et Analyse des Structures,” *ResearchGate*, Jan. 2012.
- [87] C. H. Lee, A. Khalina, and S. H. Lee, “Importance of Interfacial Adhesion Condition on Characterization of Plant-Fiber-Reinforced Polymer Composites: A Review,” *Polymers*, vol. 13, no. 3, p. 438, Jan. 2021.
- [88] J. Karger-Kocsis, H. Mahmood, and A. Pegoretti, “Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites,” *Progress in Materials Science*, vol. 73, pp. 1–43, Aug. 2015.

- [89] S. Krishnasamy, M. H. Kumar, J. Parameswaranpillai, S. M. Rangappa, and S. Siengchin, *Interfacial Bonding Characteristics in Natural Fiber Reinforced Polymer Composites*. Springer Nature, 2024.
- [90] M. A. Ermeýdan, “New Methodologies to Improve the Interfacial Interaction in Natural Fibre Polymer Composites,” *Composites science and technology*, 2024, pp. 23–45.
- [91] S. Huang, Q. Fu, L. Yan, and B. Kasal, “Characterization of interfacial properties between fibre and polymer matrix in composite materials – A critical review,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 13, pp. 1441–1484, Jul. 2021.
- [92] M. Mohammed, M. Rasidi, A. M. Mohammed, R. B. Rahman, A. F. Osman, T. Adam, B. O. Betar, and O. S. Dahham, “Interfacial bonding mechanisms of natural fibre-matrix composites: An overview,” *Bioresources*, vol. 17, no. 4, Aug. 2022.
- [93] J. Rao, Y. Zhou, and M. Fan, “Revealing the Interface Structure and Bonding Mechanism of Coupling Agent Treated WPC,” *Polymers*, vol. 10, no. 3, p. 266, Mar. 2018.
- [94] N. E. Zafeiropoulos, “Engineering the fibre – matrix interface in natural-fibre composites,” in *Elsevier eBooks*, 2008, pp. 127–162. doi: 10.1533/9781845694593.1.127.
- [95] Q. Wang, T. Chen, X. Wang, Y. Zheng, J. Zheng, G. Song, and S. Liu, “Recent Progress on Moisture Absorption Aging of Plant Fiber Reinforced Polymer Composites,” *Polymers*, vol. 15, no. 20, p. 4121, Oct. 2023.
- [96] A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, and P. Casari, “The hygroscopic behavior of plant fibers: a review,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 1, Jan. 2014.
- [97] A. Karthik, M. Bhuvaneshwaran, M. S. S. Kumar, S. Palanisamy, M. Palaniappan, and N. Ayrilmis, “A Review on Surface Modification of Plant Fibers for Enhancing Properties of Biocomposites,” *ChemistrySelect*, vol. 9, no. 21, Jun. 2024.
- [98] K. Seisa, V. Chinnasamy, and A. U. Ude, “Surface Treatments of Natural Fibres in Fibre Reinforced Composites: A Review,” *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 30, no. 2, pp. 82–89, Mar. 2022.
- [99] H. Li, R. Tang, J. Dai, Z. Wang, S. Meng, X. Zhang, and F. Cheng, “Recent Progress in Flax Fiber-Based Functional Composites,” *Advanced Fiber Materials*, vol. 4, no. 2, pp. 171–184, Feb. 2022.
- [100] S. MR, S. Siengchin, J. Parameswaranpillai, M. Jawaaid, C. I. Pruncu, and A. Khan, “A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites:

Preparation, processing and characterization,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 207, pp. 108–121, Mar. 2019.

[101] S. Shahidi, J. Wiener, and M. Ghoranneviss, “Surface Modification Methods for Improving the Dyeability of Textile Fabrics,” *InTech eBooks*, 2013.

[102] U. S. Gupta, M. Dhamarikara, A. Dharkara, S. Chaturvedia, A. Kumrawata, N. Giria, S. Tiwarib, and R. Namdeoc, “Plasma modification of natural fiber: A review,” *Materials Today Proceedings*, vol. 43, pp. 451–457, Jan. 2021.

[103] E. Bozaci, K. Sever, M. Sarikanat, Y. Seki, A. Demir, E. Ozdogan, and I. Tavman, “Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber–matrix for composite materials,” *Composites. Part B: Engineering*, vol. 45, no. 1, pp. 565–572, Feb. 2013.

[104] K. F. Adekunle, “Surface Treatments of Natural Fibres—A Review: Part 1,” *Open Journal of Polymer Chemistry*, vol. 05, no. 03, pp. 41–46, Jan. 2015.

[105] J. L. Lopez, M. Sain, and P. Cooper, “Performance of natural-fiber–plastic composites under stress for outdoor applications: Effect of moisture, temperature, and ultraviolet light exposure,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, no. 5, pp. 2570–2577, Dec. 2005.

[106] N. Li, Y. Chen, H. Yu, F. Xiong, W. Yu, M. Bao, Z. Wu, C. Huang, F. Rao, J. Li, and Y. Bao, “Evaluation of optical properties and chemical structure changes in enzymatic hydrolysis lignin during heat treatment,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 34, pp. 20760–20765, Jan. 2017.

[107] K. Kato, V. N. Vasilets, M. N. Fursa, M. Meguro, Y. Ikada, and K. Nakamae, “Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation,” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, 357–361 (1999).

[108] J. Izdebska, “Corona Treatment,” *Elsevier eBooks*, 2016, pp. 123–142. doi: 10.1016/b978-0-323-37468-2.00008-7.

[109] J. Gassan, “Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 60, no. 15, pp. 2857–2863, Nov. 2000.

[110] Q. T. H. Shubhra and A. K. M. M. Alam, “Effect of gamma radiation on the mechanical properties of natural silk fiber and synthetic E-glass fiber reinforced

polypropylene composites: A comparative study,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 80, no. 11, pp. 1228–1232, May 2011

[111] K. Z. M. A. Motaleb, R. Milašius, and A. Ahad, “Influence of gamma radiation on mechanical properties of Jute Fabric-Reinforced polymer composites,” *Fibers*, vol. 8, no. 9, p. 58, Sep. 2020.

[112] Md. A. Hoque, Md. A. K. Bhuiya, Md. Saiduzzaman, Md. A. Islam, and M. A. Khan, “Effect of γ (gamma)-radiation on mechanical properties of raw and polyethylene glycol-modified bleached jute reinforced polyester composite,” *World Journal of Engineering*, vol. 14, no. 2, pp. 108–113, Apr. 2017.

[113] M. A. Khan, R. A. Khan, N. Haydaruzzaman, S. Ghoshal, M. N. A. Siddiky, and M. Saha, “Study on the Physico-Mechanical Properties of Starch-Treated Jute Yarn-Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Gamma radiation,” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 48, no. 5, pp. 542–548, Apr. 2009.

[114] A. Bernaoui, G. Lebrun, and E. Ruiz, “High performance natural fiber composites from mat and UD flax reinforcements backed with a mat Binder: A study of mat fiber surface fibrillation,” *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 160, p. 107064, Sep. 2022.

[115] Bernaoui, Amir (2021). Étude de l'effet de la fibrillation de surface des fibres courtes de lin sur les propriétés mécaniques et au moulage de composites linépoxy faits de renforts unidirectionnels de lin à liant mat de lin. Mémoire. Trois-Rivières, Université du Québec à Trois-Rivières, 93 p.

[116] Akdim, R., *Approche théorique du procédé de raffinage des fibres*. 2014, Trois-Rivières: Université du Québec à Trois-Rivières.

[117] P. K. Yasumura, M. L. O. D’Almeida, and S. W. Park, “Multivariate statistical evaluation of physical properties of pulps refined in a pfi mill,” *O Papel: Revista Mensal De Tecnologia Em Celulose E Papel*, vol. 73, no. 3, pp. 59–65, Jan. 2012.

[118] N. Graupner, S. Schmidt, C. Gauss, and J. Müssig, “Making positive use of the fibrillation of lyocell fibres in composite materials,” *Composites Part C Open Access*, vol. 11, p. 100359, May 2023.

- [119] R. S. Mbakop, G. Lebrun, and F. Brouillette, "Effect of compaction parameters on preform permeability and mechanical properties of unidirectional flax fiber composites," *Composites. Part B: Engineering*, vol. 176, p. 107083, Nov. 2019.
- [120] R. S. Mbakop, G. Lebrun, and F. Brouillette, "Experimental analysis of the planar compaction and preforming of unidirectional flax reinforcements using a thin paper or flax mat as binder for the UD fibers," *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 109, pp. 604–614, Jun. 2018.
- [121] A. Gholampour and T. Ozbakkaloglu, "A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications," *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 3, pp. 829–892, Sep. 2019.
- [122] I. O. Oladele and O. G. Agbabiaka, "Investigating the influence of mercerization treatment of sisal fiber on the mechanical properties of reinforced polypropylene composites and modeling of the properties," *Fibers and Polymers*, vol. 16, no. 3, pp. 650–656, Mar. 2015.
- [123] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, and N. R. Bose, "The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, no. 1, pp. 119–127, Jan. 2001.
- [124] V. K. S. N. Setty, G. Goud, S. P. Chikkegowda, S. M. Rangappa, and S. Siengchin, "Characterization of chemically treated limonia acidissima (Wood apple) shell powder: physicochemical, thermal, and morphological properties," *Journal of Natural Fibers*, vol. 19, no. 11, pp. 4093–4104, Dec. 2020.
- [125] M. K. B. Bakri, E. Jayamani, S. Hamdan, R. E. Rahman, K. Soon, and A. Kakar, "Fundamental study on the effect of alkaline treatment on natural fibers structures and behaviors," *International Conference on Mechanical and Manufacturing Engineering (ICME2015)*, Jan. 2016.
- [126] V. L. Narayana and L. B. Rao, "A brief review on the effect of alkali treatment on mechanical properties of various natural fiber reinforced polymer composites," *Materials Today Proceedings*, vol. 44, pp. 1988–1994, Jan. 2021.
- [127] M. Aydın, H. Tozlu, S. Kemaloglu, A. Aytac, and G. Ozkoc, "Effects of Alkali Treatment on the Properties of Short Flax Fiber–Poly (Lactic Acid) Eco-Composites," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 19, no. 1, pp. 11–17, Aug. 2010.

- [128] B. Fathi, M. Foruzanmehr, S. Elkoun, and M. Robert, “Novel approach for silane treatment of flax fiber to improve the interfacial adhesion in flax/bio epoxy composites,” *Journal of Composite Materials*, vol. 53, no. 16, pp. 2229–2238, Jan. 2019.
- [129] Q. Wang, Y. Zhang, W. Liang, J. Wang, and Y. Chen, “Effect of silane treatment on mechanical properties and thermal behavior of bamboo fibers reinforced polypropylene composites,” *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 15, Jan. 2020
- [130] P. Georgiopoulos, E. Kontou, and G. Georgousis, “Effect of silane treatment loading on the flexural properties of PLA/flax unidirectional composites,” *Composites Communications*, vol. 10, pp. 6–10, Dec. 2018.
- [131] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, “Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 7, pp. 806–819, Jul. 2010.
- [132] T. H. Mokhothu, A. Mtibe, T. C. Mokhena, and M. J. Mochane, “Influence of silane modification on the properties of natural fibers and its effect on biocomposites,” *Elsevier eBooks*, 2022, pp. 67–93.
- [133] S. Y. Nayak, S. S. Heckadka, A. Seth, S. Prabhu, R. Sharma, and K. R. Shenoy, “Effect of chemical treatment on the physical and mechanical properties of flax fibers: A comparative assessment,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 38, pp. 2406–2410, Jan. 2021.
- [134] F. Javanshour, K. R. Ramakrishnan, R. K. Layek, P. Laurikainen, A. Prapavesis, M. Kanerva, P. Kallio, A. W. Van Vuure, and E. Sarlin, “Effect of graphene oxide surface treatment on the interfacial adhesion and the tensile performance of flax epoxy composites,” *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 142, p. 106270, Mar. 2021.
- [135] M. L. Gall, P. Davies, N. Martin, and C. Baley, “Recommended flax fibre density values for composite property predictions,” *Industrial Crops and Products*, vol. 114, pp. 52–58, Feb. 2018.
- [136] A. Amiri, Z. Triplett, A. Moreira, N. Brezinka, M. Alcock, and C. A. Ulven, “Standard density measurement method development for flax fiber,” *Industrial Crops and Products*, vol. 96, pp. 196–202, Dec. 2016.

- [137] H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless, "Clic Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions," *Angewandte Chemie*, vol. 40, no. 11, pp. 2004–2021, Jun. 2001.
- [138] J. Hafnér, W. Zou, and A. Córdova, "Heterogeneous 'Organoclic' Derivatization of Polysaccharides," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, no. 16, pp. 1362–1366, Aug. 2006.
- [139] M. Arslan, G. Acik, and M. A. Tasdelen, "The emerging applications of clic chemistry reactions in the modification of industrial polymers," *Polymer Chemistry*, vol. 10, no. 28, pp. 3806–3821, Jan. 2019.
- [140] J. E. Moses and A. D. Moorhouse, "The growing applications of clic chemistry," *Chemical Society Reviews*, vol. 36, no. 8, pp. 1249–1262, Jan. 2007.
- [141] W. Xi, T. F. Scott, C. J. Kloxin, and C. N. Bowman, "Clic Chemistry in Materials Science," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 18, pp. 2572–2590, Jan. 2014.
- [142] C.-J. Huang, "Advanced surface modification technologies for biosensors," Elsevier eBooks, 2019, pp. 65–86.
- [143] C. E. Hoyle and C. N. Bowman, "Thiol–Ene Clic Chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 9, pp. 1540–1573, Feb. 2010.
- [144] Z. Geng, J. J. Shin, Y. Xi, and C. J. Hawker, "Click chemistry strategies for the accelerated synthesis of functional macromolecules," *Journal of Polymer Science*, vol. 59, no. 11, pp. 963–1042, Apr. 2021.
- [145] C. S. McKay and M. G. Finn, "Click Chemistry in Complex Mixtures: Bioorthogonal Bioconjugation," *Chemistry & Biology*, vol. 21, no. 9, pp. 1075–1101, Sep. 2014.
- [146] A. Koschella, M. Hartlieb, and T. Heinze, "A 'clic-chemistry' approach to cellulose-based hydrogels," *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, no. 1, pp. 154–161, Aug. 2011.
- [147] P.-A. Faugeras, R. Zerrouki, and F. Brouillette, "Selective crosslinking of kraft pulp fibres by clic chemistry – Characterisation of the properties of reaction intermediates and final product," *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 29, no. 4, pp. 673–678, Dec. 2014.
- [148] P.-H. Elchinger, H. Awada, C. Zerrouki, D. Montplaisir, and R. Zerrouki, "Kraft Pulp–Starch Covalent Linking: A Promising Route to a New Material," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 18, pp. 7604–7610, Apr. 2014.

- [149] J. Chen, N. Lin, J. Huang, and A. Dufresne, "Highly alkynyl-functionalization of cellulose nanocrystals and advanced nanocomposites thereof via clic chemistry," *Polymer Chemistry*, vol. 6, no. 24, pp. 4385–4395, Jan. 2015.
- [150] M. Wang, L. Ma, L. Shi, P. Feng, X. Wang, Y. Zhu, G. Wu, and G. Song, "Chemical grafting of nano-SiO₂ onto graphene oxide via thiol-ene clic chemistry and its effect on the interfacial and mechanical properties of GO/epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 182, p. 107751, Sep. 2019.
- [151] K. Huang, S. Pisharath, and S.-C. Ng, "Preparation of polyurethane–carbon nanotube composites using 'clic' chemistry," *Tetrahedron Letters*, vol. 56, no. 4, pp. 577–580, Jan. 2015.
- [152] <https://usa.sika.com/dam/dms/us01/d/SikaBiresin%20CR72%20PDS.pdf>
- [153] TAPPI/ANSI T 205, "Forming handsheets for physical tests of pulp," TAPPI Press, Atlanta, GA, USA, 2018.
- [154] A. W. Chan and S. Hwang, "Anisotropic in-plane permeability of fabric media," *Polymer Engineering and Science*, vol. 31, no. 16, pp. 1233–1239, Aug. 1991.
- [155] ASTM D3039/D3039M-08 Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials.

Annexes

Annexe 1. Mesure de la perméabilité des renforts

Le dispositif expérimental (Figure A1.1) est composé d'une plaque de base en acier rigide, d'une plaque supérieure en verre trempé et d'une seconde plaque en acier retenant la plaque de verre pour éviter qu'elle fléchisse pendant l'essai (pour maintenir une cavité d'épaisseur constante) et munie de trous pour visualiser l'écoulement. Une pression constante est maintenue par une pompe à vide pendant qu'une caméra, fixée sur un trépied, enregistre en temps réel la position du front d'écoulement.

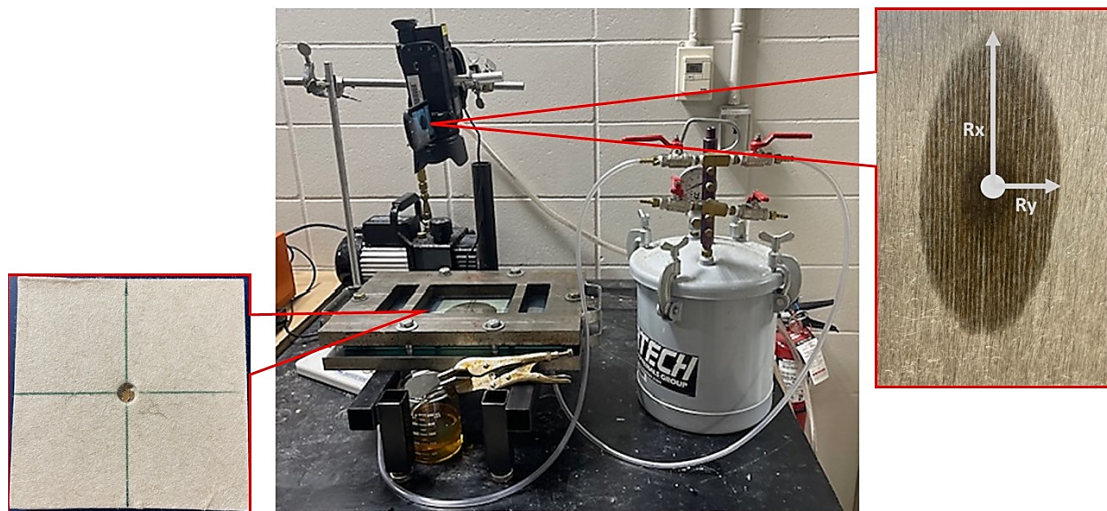


Figure A1.1 Montage expérimental de mesure de perméabilité.

Les données enregistrées sont ultérieurement analysées à l'aide d'un logiciel de traitement d'images afin de déterminer les rayons R_x et R_y ainsi que la perméabilité équivalente K_e . La perméabilité a été évaluée en utilisant une huile moteur de grade 20W-50, présentant une viscosité de 440 mPas à 21°C, proche de celle de la résine époxy employée pour la fabrication des composites. Les échantillons destinés aux tests de perméabilité possèdent cinq couches de renforts de dimensions 140 mm x 140 mm, perforées au centre d'un trou de 12 mm de diamètre. La perméabilité effective (K_e) a été déterminée en mesurant le front d'écoulement dans les directions X et Y, tandis que les perméabilités K_x et K_y ont été calculées à l'aide des équations (A1.1) à (A1.5) [154].

$$K = \begin{pmatrix} K_X & 0 \\ 0 & K_Y \end{pmatrix} \quad \text{Éq. A1.1}$$

K_X et K_Y désignent respectivement la perméabilité dans les directions principales X et Y de la préforme fibreuse. Il est possible d'obtenir ces deux composantes en calculant la perméabilité effective K_e à l'aide de l'équation A1.2.

$$(R_{X,e}/R_{X0,e})^2 [2 \ln (R_{X,e}/R_{X0,e}) - 1] = (4 K_e \Delta P t) / (\phi \mu R_{X0,e}^2) \quad \text{Éq. A1.2}$$

Ici, $R_{X,e}$ représente le rayon équivalent du front d'écoulement selon la direction X, ΔP désigne le gradient de pression, t correspond à la durée écoulée depuis le début de l'injection, K_e est la perméabilité effective, $R_{X0,e}$ indique le rayon équivalent au point d'injection (à l'entrée), et ϕ représente la porosité du renfort (qui est égale à $1 - V_f$). Ici, $R_{X,e} = R_X (K_Y/K_X)^{1/4} = R_X \times m_1^{1/2}$, à calculer pour chaque valeur de R_X en prenant toujours la même valeur de m_1 et $R_{X0,e} = R_0 \times m_1^{1/2}$. Dans ces équations, m_1 correspond à la pente d'une droite obtenue en traçant un graphe de R_Y en fonction de R_X .

Soit $\rho_f = R_{X,e} / R_{X0,e}$: Rapport de $R_{X,e}$ sur $R_{X0,e}$ calculée pour chaque valeur de $R_{X,e}$. La partie gauche de l'équation (A1.2) peut donc s'écrire : $F = \rho_f^2 [2 \ln(\rho_f) - 1]$, valeur à calculer pour chaque valeur de ρ_f . Un graphe de F en fonction du temps t peut alors être tracé dans lequel m_2 est la pente du graphique de F vs t en forçant le passage de la droite par l'origine de façon à obtenir une droite de type $F = m_2 * t$. De l'équation (A1.2), on obtient alors :

$$K_e = m_2 \times (\phi \mu R_{X0,e}^2) / (4 \Delta P) \quad \text{Éq. A1.3}$$

Après avoir déterminé la valeur de K_e avec l'équation (A1.3), les perméabilités K_X et K_Y peuvent être calculées en utilisant les équations (A1.4) et (A1.5) :

$$K_X = K_e / m_1 \quad \text{Éq. A1.4}$$

$$K_Y = K_e \times m_1 \quad \text{Éq. A1.5}$$