



**HAL**  
open science

# Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose

El Hadji Babacar Ly

► **To cite this version:**

El Hadji Babacar Ly. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT: . tel-00268828

**HAL Id: tel-00268828**

**<https://theses.hal.science/tel-00268828>**

Submitted on 1 Apr 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

*N° attribué par la bibliothèque*

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'INP Grenoble**

***Spécialité : « Sciences et Génie des Matériaux »***

préparée au laboratoire de Génie des Procédés Papetiers, UMR 5518

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale** « Matériaux et Génie des Procédés »

présentée et soutenue publiquement

par

El Hadji Babacar LY

le 30 Janvier 2008

**Nouveaux matériaux composites thermoformables  
à base de fibres de cellulose**

Directeur de Thèse : Naceur BELGACEM  
Co-directeur de thèse : Alain DUFRESNE

**JURY**

M.	BORSALI Redouane	, Président
M.	VACA-GARCIA Carlos	, Rapporteur
M.	BALEY Christophe	, Rapporteur
Mme	ANGELLIER Hélène	, Examinatrice
M.	BELGACEM Naceur	, Directeur de thèse
M.	DUFRESNE Alain	, Co-directeur de thèse
M.	CHAUSSY Didier	, Co-encadrant

# **SOMMAIRE**

SOMMAIRE .....	2
REMERCIEMENTS .....	8
INTRODUCTION GENERALE .....	11
I. CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	14
INTRODUCTION .....	15
I. MATIERES RENOUVELABLES .....	16
I.1. La biodégradabilité.....	18
I.2. Les biopolymères.....	19
I.2.1. Les polymères naturels .....	21
I.2.1.1. La cellulose et ses dérivés .....	21
I.2.1.2. L'amidon et ses dérivés .....	29
I.2.1.3. La lignine.....	32
I.2.1.4. Les hémicelluloses.....	35
I.2.1.5. Le caoutchouc .....	36
I.2.1.6. La chitine et le chitosane.....	37
I.2.1.7. Les protéines .....	40
I.2.2. Les polymères d'origine bactérienne .....	42
I.2.2.1. La cellulose bactérienne.....	42
I.2.2.2. Les polyesters microbiens .....	42
I.2.3. Les polymères synthétiques.....	44
II. GENERALITES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES .....	45
II.1. Les matrices.....	47
II.1.1. Les thermoplastiques .....	47
II.1.2. Les thermodurcissables.....	48
II.2. Les renforts.....	49
II.2.1. Les fibres de verre .....	49
II.2.2. Les fibres de carbone .....	50
II.2.3. Les fibres aramides.....	51
II.2.4. Les fibres céramiques.....	52

II.2.5. Les fibres synthétiques thermostables .....	53
II.2.6. Les autres types de fibres.....	53
II.3. Avantages et inconvénients des composites .....	55
II.4. Mise en œuvre des matériaux composites .....	56
III. MODIFICATIONS DE SURFACE .....	58
III.1. Les modifications physiques .....	60
III.2. Les modifications physico-chimiques.....	60
III.2.1. Le traitement corona.....	61
III.2.2. Le plasma à froid .....	61
III.2.3. Le traitement laser .....	62
III.2.4. Traitement au rayonnement Ultraviolet vide & traitement aux rayons $\gamma$ .....	63
III.3. Les modifications chimiques .....	64
III.3.1. Oxydation .....	64
III.3.2. Estérification .....	64
III.3.3. Ethérification .....	65
III.3.4. Greffage chimique .....	66
CONCLUSION .....	70
LEGENDES.....	72
II. CHAPITRE II - MATERIELS ET METHODES .....	74
I. PRESENTATION DES SUBSTANCES .....	75
I.1. Les fibres.....	75
I.1.1. Cellulose microcristalline .....	75
I.1.2. Pâte kraft de résineux blanchie.....	75
I.1.3. Papier Whatman .....	75
I.2. Réactifs et solvants.....	76
I.2.1. Les anhydrides.....	77
I.2.2. Les diisocyanates.....	78
I.2.3. Les silanes.....	79
II. PARTIE EXPERIMENTALE .....	81
II.1. Greffage des agents de couplage.....	81
II.1.1. Dianhydride .....	81

II.1.2.	Diisocyanate .....	81
II.1.3.	Silanes.....	82
II.1.4.	Greffage des polymères .....	82
II.1.4.1.	Préparation de l'agent de greffage .....	83
II.1.4.2.	Réaction de greffage .....	85
II.2.	Mise en œuvre des matériaux .....	86
II.2.1.	Présentation des thermoplastiques.....	86
II.2.2.	Mise en forme des matériaux .....	87
II.2.2.1.	Extrusion.....	87
II.2.2.2.	Préparation des films .....	88
II.2.2.3.	Le moulage par coulée-évaporation ou « solvent casting » .....	88
II.2.3.	Vieillessement des matériaux .....	89
II.2.4.	Test de biodégradabilité.....	89
III.	TECHNIQUE DE CARACTERISATION & APPAREILLAGE .....	89
III.1.	Infrarouge à transformé de Fourier IRTF .....	89
III.2.	Analyse élémentaire.....	89
III.3.	Analyse de surface par spectroscopie XPS.....	90
III.4.	Angle de contact.....	90
III.5.	Microscopie électronique à balayage .....	91
III.6.	Calorimétrie à balayage différentiel .....	91
III.7.	Analyse mécanique dynamique .....	92
	LEGENDES.....	96
III.	CHAPITRE III - LES MODIFICATIONS CHIMIQUES.....	97
	INTRODUCTION .....	98
I.	LES FIBRES.....	100
II.	LE GREFFAGE CHIMIQUE .....	101
II.1.	Copolymérisation .....	101
II.1.1.	Présentation des réactifs.....	102
II.1.1.1.	Les anhydrides.....	102
II.1.1.2.	Les diisocyanates.....	103
II.1.1.3.	Les silanes.....	103

II.1.2.	Caractérisation physico-chimique.....	104
II.1.2.1.	Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier IRTF.....	105
II.1.2.2.	Analyse élémentaire.....	111
II.1.2.3.	Spectroscopie de photoélectrons X .....	112
II.1.2.4.	Mesures d'énergie de surface.....	124
II.1.2.5.	Microscopie électronique à balayage .....	128
II.1.3.	Biodégradabilité .....	129
II.2.	Approche Co-continue .....	130
II.2.1.	Présentation des réactifs.....	130
II.2.2.	Partie expérimentale.....	131
II.2.3.	Résultats et discussions.....	132
II.2.3.1.	Spectroscopie IRTF .....	132
II.2.3.2.	Mesures d'énergie de surface.....	136
II.2.3.3.	Microscopie électronique à balayage .....	141
II.2.3.4.	Biodégradabilité des composés .....	143
CONCLUSION	.....	145
LEGENDES	.....	147
IV.	CHAPITRE IV - MATERIAUX COMPOSITES .....	149
INTRODUCTION	.....	150
I.	CARACTERISATION DES MATERIAUX .....	150
I.1.	L'analyse thermique.....	150
I.1.1.	La transition vitreuse.....	151
I.1.2.	La cristallisation et la fusion .....	152
I.2.	Résultats et discussions.....	154
I.2.1.	Matériaux à base de poly (L-Lactique acide).....	154
I.2.2.	Matériaux à base de polyester MaterBi.....	158
I.2.3.	Matériaux à base d'acétate butyrate de cellulose.....	161
I.2.4.	Matériaux à base de caoutchouc naturel .....	164
I.2.5.	Mélange de matrices (PLA/PEM) .....	167
II.	VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX.....	173

III. MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX.....	181
I.1. Théorie .....	181
I.2. Résultats et discussion .....	183
CONCLUSION .....	188
LEGENDES.....	190
CONCLUSION GENERALE .....	193
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	196
ANNEXES.....	205
ANNEXE 1 : VISCOÉLASTICITÉ LINÉAIRE.....	206
ANNEXE 2 : COMPLEMENTS INFRA ROUGE.....	210
ANNEXE 3 : SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONS X.....	213
ANNEXE 4 : MESURES DES ENERGIES DE SURFACE .....	215



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Transformation-Emballage du Laboratoire Génie des Procédés Papetiers (LGP2) à l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques (EFPG) de l'Institut National Polytechnique de Grenoble. Il s'inscrit dans le cadre du projet européen SUSTAINPACK. Je profite de l'occasion pour remercier la Commission Européenne pour le financement de cette recherche.

Je voudrais remercier M. Redouane BORSALI, Directeur de recherche CNRS et Directeur du Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales (CERMAV), pour l'honneur qu'il me fait d'accepter la présidence de ce jury.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de M. Carlos VACA-GARCIA, Maître de conférences à l'INP Toulouse ; de M. Christophe BALEY, Maître de conférences à l'Université de Bretagne Sud ; ainsi que de Mme Hélène Angellier, Maître de conférences à l'université de Montpellier 2.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude et mes remerciements à M. Naceur BELGACEM et à M. Alain DUFRESNE, tous deux Professeurs à l'INPG, de m'avoir fait confiance pour réaliser ce travail. Mais aussi de tout l'accompagnement qu'ils m'ont apporté et de la compréhension dont ils ont fait preuve durant ces années.

Je tiens aussi à remercier vivement M. Didier CHAUSSY, Professeur à l'INPG, pour sa sympathie et sa disponibilité ainsi que pour tout son apport dans ce travail.

Mes remerciements vont à l'encontre de toutes ces personnes qui m'ont apporté leur aide tout au long de ce travail. Je veux citer Cécile BRUZZESE, Grégory BERTHOME (LTPCM), Catherine COULAUD & Hélène GALLIARD (Rhéologie), Bertine KHELIFI, Vincent BOUVIER, Yves CHAVE, Chu LY BLIAMAY et tout le service technique. Je voudrais aussi remercier tout le personnel de l'EFPG. Un grand merci à mes collègues les thésards (Mathieu, Erginos, ...), les post docs et les chercheurs que j'ai pu côtoyer durant ces années passées au LGP2.

Mes remerciements vont aussi à Carolina CATETO, Youssef HABIBI, Abdel Kader BENDAHOU pour l'amitié et le soutien qu'ils m'ont témoignés durant ma thèse.

Je dédie ce manuscrit à mon défunt Grand père *El Hadji Mbacké LY* qui m'a toujours soutenu.

A mes amis Saër DIOKHE, Saliou FAYE, Mamadou Aliou DIALLO, Mohamed TAMEGA, Matabara DIENG, Abdourahmane Mbengue qui ont été là depuis la faculté des Sciences de Dakar.

Ma reconnaissance va à l'encontre à Mlle Nafissatou SARR et ainsi qu'à toute sa famille pour leur soutien et encouragement. Que tous mes amis et connaissances de Grenoble, retrouvent toute mon amitié à travers ces quelques lignes.

Je dédie cette thèse à mes petites nièces Mame Diarra Bousso GUEYE et Yacine NIANG ainsi qu'à Moustapha DIAKHATE et Fodé Libasse DIOUF.

Ma reconnaissance à M. El Hadji Mor DIOKHE qui m'a poussé au delà de mes limites et qui toujours cru en moi, même dans les moments difficiles. J'associe toute sa famille à ces remerciements. Par cette phrase, je témoigne toute ma gratitude à la famille à Saliou FAYE.

A mes copains d'enfance, leurs parents et toute ma communauté, je dédie tout ce travail. La valeur d'un homme se mesure par les actes envers sa communauté.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à M. El Hadji Babacar SEYE & toute sa famille à Sicap Baobab ; mais également à Mme Amy TALL & sa famille aux Parcelles Assainies (Dakar).

Je ne saurais terminer sans remercier toutes les personnes qui ont contribué à ma formation, Ndèye NIANE, feu Pr. Omar SARR, ...

*A mes parents,  
Mes frères et sœurs,  
Ainsi qu'à toute ma famille.*

## **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

La mise en œuvre des matériaux n'est pas un concept nouveau car la nature en propose et de très performants (exemple le bois). L'idée, proposée à travers cette étude part du fait que notre environnement est envahi de matériaux utilisés quotidiennement (par exemple les matériaux d'emballage) qui ne se dégradent pas ou mettent des années pour se détruire. Depuis quelques années, des recherches sont menées de part le monde pour trouver des solutions à la pollution due à ces emballages plastiques.

C'est dans ce contexte que l'étude trouve son intérêt. On se propose d'utiliser des matières issues de la biomasse pour préparer des matériaux du futur de telle sorte qu'après leurs utilisations, ils se dégradent rapidement naturellement. Ces matériaux doivent entre autre posséder des propriétés indispensables pour les applications auxquelles ils sont destinés. Leurs performances (mécaniques ou techniques) sont étroitement liées aux propriétés des constituants (renfort et matrice) et aux caractéristiques de l'interface formée lors de leur assemblage.

Pour mener à bien ce travail, un état de l'art a été effectué sur les matériaux composites et les matières premières renouvelables utilisées pour leur conception. Différentes techniques ont été proposées pour le traitement de surface des fibres cellulosiques. En effet celles ci sont rarement compatibles avec les matrices disponibles. Ainsi, une bonne connaissance de la structure et des propriétés de ces constituants est nécessaire.

La partie bibliographique de ce document traite essentiellement des constituants renouvelables (structure, propriétés et disponibilité) mais également des matériaux composites dans leur généralité. De plus, les principales techniques de modification de la surface des substrats cellulosiques rencontrées dans la littérature sont aussi développées. Cette étude bibliographique a permis de construire ce document en deux grandes parties :

- La première partie traite essentiellement de la modification chimique des fibres. Différentes approches ont été développées qui intègrent le rôle de plusieurs agents de couplage chimiques sur trois types de fibres différents. Plusieurs techniques de caractérisations sont utilisées pour mettre en évidence l'efficacité du greffage de la

fibre modifiée. La biodégradabilité des fibres modifiées sera analysée avant leur mélange avec les matrices.

- La seconde partie de cette étude présente l'élaboration et la caractérisation des matériaux composites. Ces derniers sont constitués des fibres modifiées (partie précédente) et d'une ou deux matrices qui peuvent être thermoplastiques ou élastomères. La caractérisation des matériaux est essentiellement thermomécanique. L'étude du vieillissement de ces matériaux sous des conditions climatiques (tropicale) est également traitée. Enfin, une prédiction du comportement thermomécanique des matériaux composites à partir de modèles simples est proposée.

## **I. Chapitre I - Etude bibliographique**

## Introduction

L'utilisation des ressources renouvelables (ressources provenant de la biomasse) dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente de nos jours. On assiste à une forte demande des marchés pour des produits plus respectueux de l'environnement. C'est ainsi que des recherches sont menées dans plusieurs parties du monde. Des fonds colossaux sont débloqués dans ce sens pour satisfaire la demande. Des matériaux aux appellations diverses (bio composite, biodégradable, biocompatible, etc.) ont ainsi vu le jour.

L'importance économique des matériaux composites est maintenant notoire et les prévisions laissent à penser que celle-ci sera en augmentation constante dans les années qui viennent. Une grande diversité de fabrication est concernée, depuis les produits composites dits « à grande diffusion » jusqu'aux composants aérospatiaux à hautes performances mécaniques et thermomécaniques [1].



## I. Matières renouvelables

La matière renouvelable correspond à toute substance possédant la capacité de se renouveler naturellement. Leur utilisation est devenue une nécessité car avec l'épuisement des ressources fossiles, avec l'émission des gaz à effet de serre et l'éternel problème de la gestion des déchets, il est indispensable de trouver des solutions alternatives pour le respect de l'environnement. Ainsi, l'amélioration de la qualité de la vie quotidienne est devenue une des préoccupations majeures de la communauté scientifique internationale. C'est dans ce cadre que de nouveaux matériaux de plus en plus performants sont mis au point. Ceci a engendré l'utilisation des matières renouvelables notamment plastiques durant le premier quart du siècle dernier. Ces matériaux plastiques sont requis pour de nombreuses applications telles que dans l'emballage et dans d'autres secteurs aussi variés et diverses que l'aéronautique, l'automobile, les cosmétiques, etc., comme résumé dans le Tableau I-1.

**Tableau I-1 : Principaux secteurs d'applications des matières plastiques [2]**

Secteur d'application	%
Emballage	25
Bâtiment	21
Industries électriques et électroniques	15
Colles, peintures, vernis	10
Industries automobiles	7
Ameublement	5
Agriculture	4
Articles ménagers	3
Divers	10

L'industrie plastique est en pleine expansion même si elle n'est pas aussi ancienne que l'industrie métallurgique, avec une croissance de l'ordre de 7% ces 25 dernières années. En 2003, la production mondiale a atteint 194 millions de tonnes en polymères de synthèse.

Ces matières plastiques sont destinées pour certaines à une utilisation sur une période de temps très limitée et même extrêmement courte lorsqu'elles sont ramenées à l'échelle de l'existence du matériau. Ces matériaux de très grande diffusion sont constitués de chaînes de polymères hydrocarbonées saturées donc de très haute stabilité chimique, physique et biologique. Il convient donc de s'interroger sur leur devenir après utilisation, en d'autres termes à leur valorisation.

La valorisation de ces matériaux représente un enjeu mondial. Théoriquement, trois voies sont envisagées pour les matières plastiques et peuvent aussi être adaptées à d'autres matériaux :

- la valorisation de la matière ou recyclage : le matériau est recyclé pour la même utilisation après lavage ;
- la valorisation chimique de la matière première : conversion du plastique en matière première (monomères, intermédiaires chimiques) qui sera ensuite réutilisée pour synthétiser de nouvelles molécules dans l'industrie pétrochimique ;
- la valorisation énergétique : utilisée lorsque les objets récupérés sont de petites tailles dont le nettoyage pour être recyclé n'est pas judicieux (exemple : les pots de yaourts).

Toutes ces valorisations passent par des mécanismes de dégradation dont les plus utilisés sont au nombre de cinq en comptant la biodégradation [3]. Ce sont :

- la photo dégradation (action des UV et des radicaux libres) ;
- la dégradation chimique (par hydrolyse ou oxydation) ;
- la dégradation thermique (action des radicaux libres et de la chaleur) ;
- la dégradation mécanique (cisaillement et coupure des chaînes par exemple le broyage) ;
- la biodégradation qui consiste à laisser se dégrader par l'action de micro organismes.

Dans le milieu industriel, on distingue en termes de capacité de production quatre grandes familles de polymères thermoplastiques ou plastiques de commodité :

- les plastiques de grande diffusion : le polyéthylène haute densité PEHD (constitué de chaînes moléculaires linéaires non ramifiées) et basse densité PEBD (constitué de chaînes moléculaire ramifiées) ; (Polymères issus de la pétrochimie et considérés

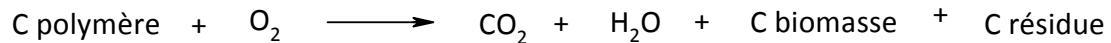
comme non biodégradables car nécessitant plusieurs siècles pour une dégradation complète) ; le polypropylène PP ; le polychlorure de vinyle PVC et le polystyrène PS ;

- Les polymères intermédiaires tels que le polyéthylène téréphtalate PET, le nylon ;
- Les polymères techniques (polyamides connus pour leurs propriétés barrière à l'oxygène; l'acide poly lactique PLLA pour sa biodégradabilité, etc.)
- Les polymères de hautes valeurs ajoutées tels que le KEVLAR et les polymères fluorés utilisés dans les domaines de l'aéronautique, en industries chimiques, en micro-électronique et aussi dans l'automobile.

Dans cette étude, notre intérêt se portera sur les polymères biodégradables renouvelables, car notre démarche s'inscrit dans le cadre de mise au point des matériaux respectant le critère de développement durable.

### I.1. La biodégradabilité

La biodégradation correspond à la destruction d'un produit par des agents biologiques. Etant donné que la biodégradabilité peut s'effectuer n'importe où (sol, eau, milieu de compostage ou de décharge), un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement. C'est ainsi que la définition suivante a été adoptée : La biodégradation correspond à la défragmentation, par l'action de micro-organismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique. La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et/ou une biomasse nouvelle et éventuellement un résidu non toxique pour l'homme et l'environnement. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des micro-organismes. Suivant le milieu environnant dans lequel cette opération est réalisée, la biodégradation peut être aérobie (en présence d'oxygène) ou anaérobie (en son absence) [4]. Selon le mode décomposition, la nature des composés obtenus après décomposition d'un polymère sont :

**Équation I-1 : Biodégradation aérobie****Équation I-2 : Biodégradation anaérobie**

La base de tout processus de biodégradation est l'existence de micro-organismes capables de synthétiser les enzymes actives sur le polymère cible afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères formés par le même processus. Les travaux de l'équipe de Baley [3], Bastioli [4], ainsi que Shimida et Takahashi [5], décrivent exactement la biodégradabilité des matériaux cellulosiques et d'autres polymères biodégradables.

Les macromolécules naturelles contenant les groupements hydrolysables, telles que les protéines, la cellulose et l'amidon, sont généralement sensibles à la biodégradation par les enzymes hydrolytiques des micro-organismes. Ainsi le caractère hydrophile/hydrophobe des polymères affecte considérablement leur biodégradabilité, en particulier dans des conditions humides. La catégorie principale des polymères biodégradables se compose de ceux possédant des liens hydrolysables le long du squelette principal de la chaîne de polymère : polysaccharides, polyester, polyamides, polyurées, polyanhydrides, polyuréthanes et polyphosphazène, etc.

Les biocomposites sont composés d'une matrice et d'un renfort tous deux biodégradables. On parle ainsi souvent de biopolymère et de biofibre (qui est un biopolymère dont la morphologie est fibreuse). Le terme biocomposite décrit donc un composite constitué de deux biopolymères dont la morphologie de l'un est fibreuse.

**1.2. Les biopolymères**

Les polymères qui intéressent l'industrie des matériaux composites sont ceux qui se dégradent en quelques années et présentent des performances mécaniques suffisantes pour des pièces techniques, puisqu'ils jouent le rôle de matrice dans la plupart des cas. Les

biopolymères sont obtenus à partir de polymères naturels (biodégradables), de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par des micro-organismes, ou d'un mélange des deux familles.

L'origine des biopolymères peut différer et appartient à l'une des classes suivantes :

- végétale : amidon, cellulose, lignine, protéines végétales (zéine, gluten, et.) ;
- animale : chitine, chitosane, protéines animales (par exemple : gélatine, caséine, et.) ;
- microbienne : issus de la sécrétion de matières premières naturelles (tel le glucose, le sucrose d'acides gras) par des micro-organismes (bactéries) ;
- chimique (polymérisation ou synthétique) : polymérisation d'entités biologiques provenant de la fermentation de sucres (de betterave, de pomme de terre) tels que l'acide lactique pour donner le poly(acide lactique) PLLA ; qui peut aussi être synthétisé chimiquement. On peut citer d'autres polymères issus des polymérisations par exemple l'acide poly(glucolique) PGA et le polycaprolactone PCL.

Le cycle de vie d'un biopolymère végétal peut être résumé ainsi selon **Lorsk (1998)** selon [6]:

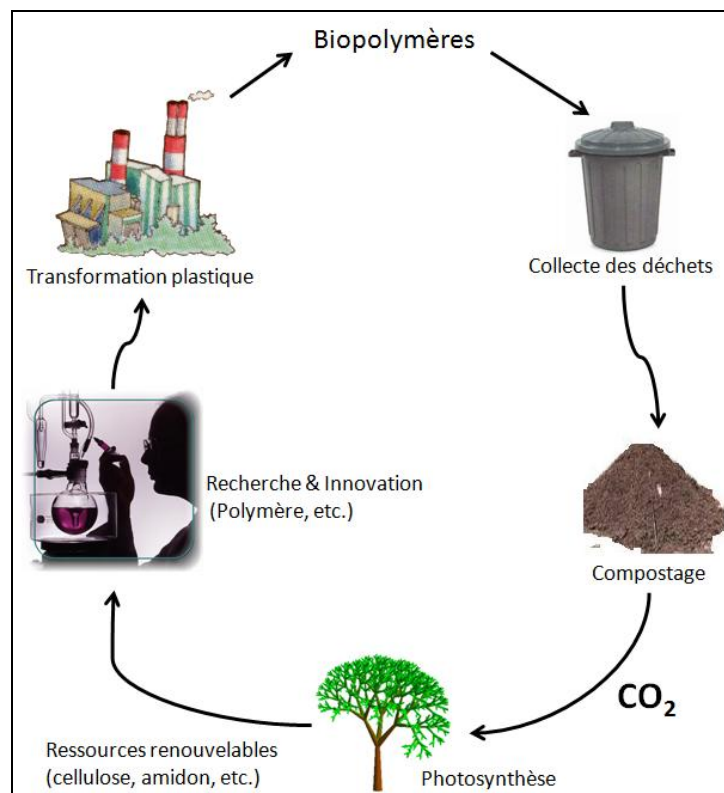


Figure I-1 : Cycle de vie d'un biopolymère

Les polymères issus des ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories :

- les polymères naturels ;
- les polymères d'origine bactérienne ;
- les polymères d'origine chimique ou synthétique.

### 1.2.1. Les polymères naturels

Cette famille de polymères est composée de trois sous familles : les polysaccharides (amidon, chitosane, etc.), les protéines (soja, caféine, etc.) et les élastomères hydrocarbonés (caoutchouc naturel).

Polysaccharides : C'est la famille la plus répandue et la plus utilisée dans les matériaux de type renouvelable. On peut citer la cellulose, l'amidon, etc.

#### 1.2.1.1. La cellulose et ses dérivés

La cellulose est un polymère de la famille des polysaccharides. Elle représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. Elle constitue environ la moitié de la matière organique issue de la fixation du gaz carbonique par des organismes photosynthétiques tels que les algues, les plantes et certaines bactéries. La cellulose est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales.

La cellulose est l'élément constitutif majeur du bois et est aussi le constituant majoritaire du coton et d'autres fibres textiles comme le lin, le chanvre, le jute et la ramie (Tableau I-2).

**Tableau I-2 : Composition en cellulose de quelques fibres naturelles [7]**

Fibre	% de cellulose
Coton	82,7
Jute	64,4
Lin	64,1
Ramie	68,6
Sisal	65,8

Le degré de polymérisation de la cellulose dépend du type de fibre. Il peut être de 14000 pour la cellulose native, mais les procédures d'isolation et de purification le réduisent très fortement.

Tableau I-3 : Degré de polymérisation de quelques fibres naturelles [5]

Fibres	D.P.
Coton	7000
Lin	8000
Ramie	6500

#### I.2.1.1.1. Structure

La cellulose est un polymère de la famille des hydrates de carbone. Elle est constituée par un enchaînement de monomères cellobiose formé de deux molécules de  $\beta$ -glucose. La longueur du motif est d'environ 10,3 Å. Elle possède des hydroxyles (OH) libres sur les positions 2, 3, et 6, une liaison  $\beta$  (1 – 4) et une conformation chaise pour garantir une meilleure stabilité. Les groupements terminaux de la cellulose sont des fonctions alcool et aldéhyde.

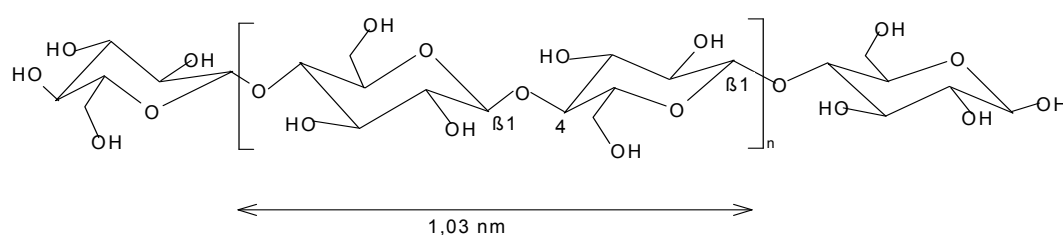


Figure I-2 : Structure de la cellulose

Les macromolécules de cellulose sont assemblées en microfibrilles dont l'agrégation constitue la fibre. Dans ces structures, les macromolécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes. Suivant l'organisation des chaînes moléculaires, on distingue deux types de cellulose : **native** (cellulose I) et **régénérée** (cellulose II).

**La cellulose native** : lors de la cristallisation toutes les extrémités alcools se retrouvent du même côté et les aldéhydes de l'autre.

**La cellulose régénérée** provient du traitement chimique de la cellulose native par de la soude suivie d'un séchage. En fait la structure semi cristalline de la cellulose native évolue et forme d'autres structures allomorphes. Des traitements chimiques permettent de passer d'une structure à une autre (Figure I-5).

La cellulose I est très abondante ; elle prédomine dans la structure des algues, de certains animaux et de beaucoup de plantes. Les chaînes de polymères qui la constituent sont parallèles. Elle existe sous deux formes à savoir la cellulose  $I_\alpha$  et la cellulose  $I_\beta$ . La cellulose  $I_\alpha$  est présente dans les algues et les bactéries, tandis que la cellulose  $I_\beta$  se retrouve plus dans les plantes et les animaux. La structure du cristal dans la cellulose  $I_\alpha$  est triclinique et celle de la cellulose  $I_\beta$  est monoclinique [8].

**Tableau I-4 : Paramètres cristallins de la cellulose [9]**

	Groupe d'espace	Nombre de chaînes par motif	Dimensions (Å)			Angles (°)		
			a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$I_\alpha$ Triclinique	P1	1	6,74	5,93	10,36	117	113	81
$I_\beta$ Monoclinique	$P2_1$	2	8,01	8,17	10,36	90	90	97
II Monoclinique	$P2_1$	2	8,01	9,04	10,36	90	90	117

Le caractère chimique de la molécule de cellulose est déterminé d'une part par les liaisons intra- et intermoléculaires entre les unités anhydroglucopyranoses et d'autre part par la réactivité des hydroxyles primaires et secondaires. En effet, hormis l'orientation équatoriale des hydroxyles et sa structure linéaire, les molécules de cellulose ont fortement tendance à former des liaisons hydrogènes.

Les liaisons intramoléculaires sont responsables de la nature rigide de sa structure. Des études par diffraction des rayons X, combinées avec les spectroscopies FTIR et RMN [10] de la cellulose I, ont montré que des liaisons intramoléculaires se forment entre l'hydroxyle en  $C^3$  de l'anhydroglucopyranose et l'oxygène  $O^5$  du cycle pyranose de la molécule adjacente. La liaison  $C^5-C^6-(OH)$  adopte une position Trans-Gauche tg et pourrait empêcher la formation d'une seconde liaison intra moléculaire. Les travaux de Blackwell [11], confirment l'existence d'une seconde liaison hydrogène de longueur 2,87 Å entre l'hydrogène en  $O^{2'}$  et  $O^6$  (l'oxygène de l'hydroxyle primaire).



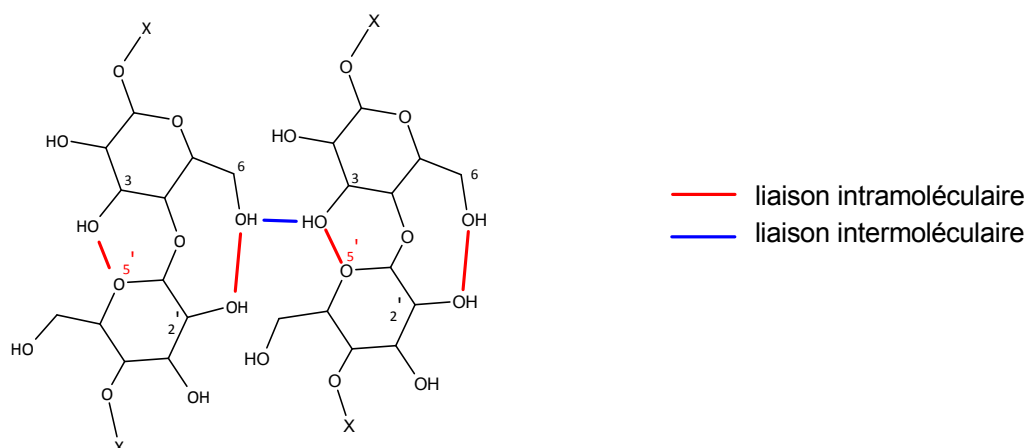


Figure I-3 : Réseau liaisons hydrogènes dans la Cellulose I

Au vue de sa structure, on peut considérer que les domaines cristallins sont un empilement de feuillets ordonnés constitués d'une douzaine de molécules et que les zones amorphes sont formées de feuillets non ordonnés. Mais étant donné que sa structure est uniforme c'est-à-dire que les régions amorphes sont disposées aléatoirement sur la fibre, il n'existe donc pas d'agrégats de zones cristallines d'un côté et de zones amorphes de l'autre.

#### 1.2.1.1.2. Propriétés et applications

La cellulose est une substance naturelle, semi cristalline. Sa fraction amorphe, dans laquelle la disposition des molécules est plus ou moins désordonnée, est la plus accessible à l'eau et aux agents chimiques. Elle est pratiquement insoluble dans l'eau, dans les solutions alcalines ou acides diluées. La cellulose est soluble dans très peu de solvants, le plus connu et le plus utilisé est un mélange de chlorure de lithium (LiCl) et de diméthyl acétamide (DMAc) [12]. Il est souvent utilisé dans ces conditions pour préparer des esters et des éthers de cellulose.

La cristallinité de la cellulose, qui correspond à la proportion de régions ordonnées (zones cristallines), varie considérablement avec son origine et des traitements physiques et chimiques auxquels elle a été soumise (voir Tableau I-5).

Tableau I-5 : Taux de cristallinité  $\chi$  de la cellulose [13]

	Coton	Pulpe de bois	Coton mercerisé	Cellulose régénérée
$\chi$ (%)	73	60	51	35

Il est admis que plus la cellulose est amorphe plus la quantité d'hydroxyles accessibles est importante.

La cellulose peut être dégradée par hydrolyse ou oxydation dans des conditions acides ou alcalines sévères, mais aussi par des traitements thermiques au-delà de 275°C.

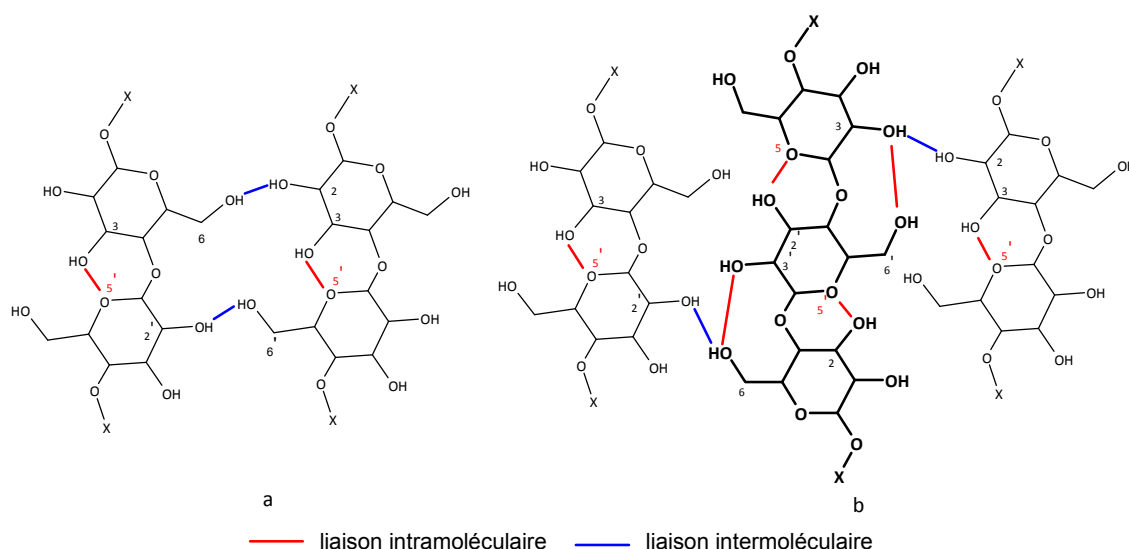
#### 1.2.1.1.3. Celluloses polymorphes

La cellulose existe sous diverses formes appelées allomorphes. Ces formes diffèrent par leurs propriétés physiques et chimiques (par exemple la solubilité, la densité, la température de fusion) et dans une plus grande mesure leur forme cristalline. On pourra consulter les travaux de Klemm [14], pour de plus amples informations sur la structure, les propriétés et les différentes phases de transformation de la cellulose.

La cellulose II est préparée à partir de la cellulose I par régénération ou mercerisation appellation issue du nom de son inventeur **Mercer** en **1844**. La régénération consiste à dissoudre la cellulose dans un solvant puis à évaporation ce dernier. Après séchage du gel, la cellulose II est obtenue. La cellulose mercerisée est issue du traitement de la cellulose normale dans une base (NaOH - 17 à 20% en masse), puis lavée à l'eau et séchée. La diffraction des rayons X montre que sa structure se cristallise dans un système monoclinique.

Dans la cellulose II, les chaînes de polymère sont antiparallèles et l'hydroxyle méthyle peut prendre les conformations tg et gt [11, 15-17]. La position gt ne lui permet pas l'établissement de liaisons intramoléculaires. La seule liaison intramoléculaire est assurée par les mêmes atomes que dans la cellulose I si deux chaînes moléculaires superposées sont de même orientation (Figure I-4a). Dans le cas de la configuration où les chaînes sont antiparallèles, les conformations tg et gt sont alternées et les liaisons intramoléculaires sont localisées (Figure I-4b) :

- sur les chaînes latérales, comme pour la cellulose I, c'est-à-dire entre l'hydrogène de l'hydroxyle sur le carbone C<sup>3</sup> et l'oxygène O<sup>5'</sup> ;
- sur la chaîne du milieu : la conformation des groupes méthyle hydroxyle est alors tg et permet l'établissement d'une liaison entre les hydroxyles en C<sup>3</sup> et en C<sup>6'</sup>. De plus la liaison O<sup>5</sup> et (OH) en C<sup>2'</sup> existe.



**Figure I-4 : Réseau de liaisons hydrogènes dans la Cellulose II**

Dans les deux types de cellulose, les liaisons intermoléculaires ne sont pas établies de la même façon. Pour la cellulose native, cette liaison s'établit par le biais de l'hydrogène de l'hydroxyle en position C<sup>6</sup> et l'oxygène O<sup>3</sup> de l'unité cellobiose la plus proche (Figure I-3).

Pour la cellulose II, les liaisons intermoléculaires sont attribuées :

- dans le cas de la conformation relative à la Figure I-4a : aux hydroxyles en C<sup>6</sup> et C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup> et C<sup>2'</sup> ;
- dans le cas de la conformation relative à la Figure I-4b : aux hydroxyles en C<sup>6</sup> et C<sup>2'</sup>, C<sup>3</sup> et C<sup>2</sup> (C<sup>3</sup> et C<sup>6</sup> appartiennent à la chaîne centrale). Dans ce dernier cas, les hydroxyles en C<sup>6</sup> des chaînes latérales ne participent à l'établissement d'aucunes liaisons hydrogène [9].

Dans tous les cas, la structure cristalline de la cellulose est basée sur les positions rotationnelles que peut prendre le groupe méthyle hydroxyle. C'est-à-dire, les positions tg et gt qui permettent ou non l'établissement d'une nouvelle liaison hydrogène intramoléculaire. La cellulose I peut donc se caractériser par 2 liaisons hydrogènes intramoléculaires et 1 intermoléculaire. Tandis que la cellulose régénérée ou mercerisée se caractérise :

- par 1 liaison intramoléculaire et 2 intermoléculaires (Figure I-4a) ;
- par 3 liaisons intramoléculaires et 2 intermoléculaires (Figure I-4b).

Les autres celluloses allomorphes sont préparées par traitements chimiques et/ou thermiques des celluloses I et II (Figure I-5). Cette figure montre toutes les transformations possibles de la cellulose native vers ces allomorphes. Il est à noter que l'allomorphe III est le plus stable thermodynamiquement et que l'allomorphe IV peut être retrouvé à l'état natif dans les parois de certaines plantes et est considéré comme une forme désordonnée de la cellulose native.

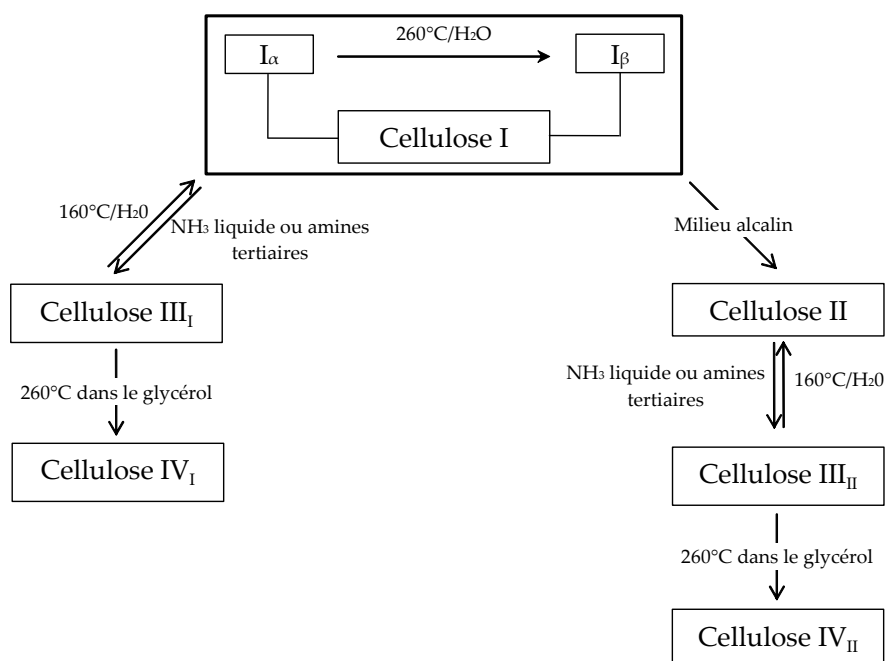


Figure I-5 : Allomorphes de la cellulose [18]

#### 1.2.1.1.4. Les esters et éthers de cellulose

La cellulose peut être utilisée dans les matériaux composites comme matrice polymère, en particulier les celluloses estérifiées (acétate de cellulose CA, acétate butyrate de cellulose CAB, acétate propionate de cellulose CAP) ou les celluloses éthérifiées comme le méthyle hydroxyéthyle cellulose (MHEC).

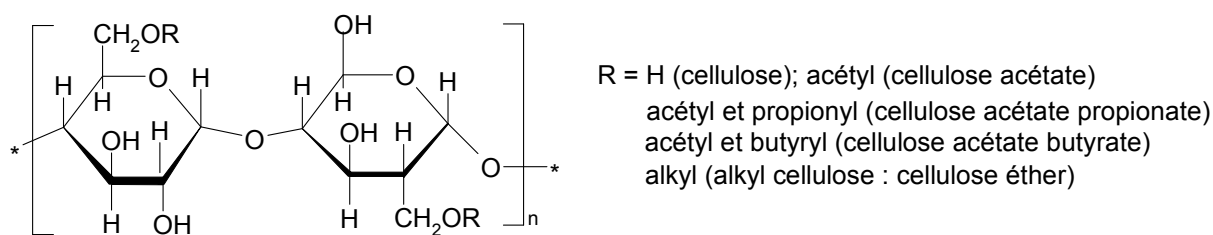


Figure I-6 : Structure chimique des esters et éthers de cellulose

La cellulose estérifiée est très utilisée pour la formation de films flexibles et transparents, présentant des propriétés barrières à l'humidité et à l'oxygène non négligeables. La cellophane qui domine le marché des emballages transparent depuis l'introduction des thermoplastiques synthétiques dans les années 50 en est un exemple.

La transformation de la cellulose en cellulose estérifiée ou étherifiée [19] vient du fait que :

- la cellulose est médiocrement soluble dans les solvants usuels, de même qu'elle se dégrade ou se décompose avant même de subir une transition thermique quelconque (ramollissement ou fusion) ;
- ses propriétés physiques, par exemple les paramètres de solubilité peuvent être fortement, modifiés par cette transformation. C'est le cas de la cellulose acétate butyrate CAB.

La cellulose acétate butyrate CAB reste le composé cellulosique le plus utilisé. Il a été constaté que plus il y a de butyle au sein de la molécule plus la matrice est flexible et soluble. Par contre la résistance chimique, aux graisses diminuent [19]. De plus l'augmentation de la masse moléculaire de l'ester se traduit par une diminution de sa solubilité et d'une augmentation de son point de fusion.

Les acétates de cellulose possèdent des températures de fusion très élevées, sont très rigides, transparents et ont une bonne résistance à la lumière ultra violette. Ils présentent aussi une bonne résistance aux attaques chimiques, aux huiles et aux graisses.

Selon plusieurs auteurs, la biodégradation des acétates de cellulose est liée à leur degré de substitution et donc à l'effet de plastification apporté par les molécules permettant d'obtenir l'estérification de la cellulose [20-23]. Historiquement, il y a eu une confusion considérable sur le potentiel de la biodégradation des acétates de cellulose. Néanmoins, il

est généralement admis que les esters de cellulose avec un degré de substitution (DS) inférieur à 1 gardent leur caractère biodégradable, même si la cinétique de biodégradation est plus lente. Les liaisons (C-O-C) formées lors de l'éthérisation de la cellulose sont généralement considérées comme résistant à l'attaque microbienne. Par contre, les esters de cellulose ont une forte biodégradation lorsque leur DS est faible quelque soit la longueur de la chaîne du polymère. Ce potentiel de biodégradation diminue avec l'augmentation du degré de substitution et devient nul lorsqu'il atteint 2 pour les acétates et 1,7 pour les propionates [24]. On peut ainsi dire que les dérivés cellulosiques sont moins biodégradables que la cellulose. Les acétates de cellulose sont utilisés dans la fabrication des cadres de lunettes, des poignées d'outil, des adhésifs transparents, dans le textile et ses produits dérivés. Les acétates de cellulose commercialisés ont des degrés de substitution variant entre 1,7 et 3. On les retrouve sur le marché sous des noms différents comme le *BIOCETA* (Italie), ou l'*ENVIROPLAST* (U.S.A). Tous les deux sont utilisés dans l'emballage sous forme de films biodégradables ou rétractables, de tubes et des conteneurs d'huile ou de pétrole.

#### I.2.1.2. L'amidon et ses dérivés

L'amidon est un composé polysaccharide glucidique moins abondant que la cellulose et la chitine. Mais l'amidon reste la principale source d'énergie pour la vie animale et l'homme.

##### I.2.1.2.1. Structure

L'amidon est composé principalement de deux polysaccharides qui sont l'**amylose** et l'**amylopectine**.

L'amylose (Figure I-7) est un polymère linéaire formé d'environ 600 molécules de glucose liées par des liaisons  $\alpha$  (1-4). Il constitue généralement 20 à 30 % de l'amidon. Sa masse moléculaire varie entre  $10^5$  et  $10^6$  g/mol. Il est présent de 20 à 30% dans le blé et la pomme de terre, et à hauteur de 6% dans le riz, le sorgho et le seigle.

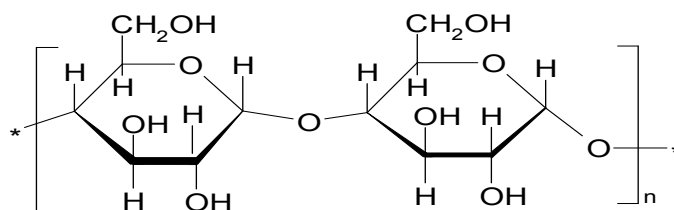


Figure I-7 : Structure chimique de l'amylose

L'amylopectine est également composée de molécules de glucose. Elle est constituée de courtes chaînes d'unité glucosidique rattachées par des liaisons  $\alpha$  (1-4) qui portent des ramifications reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$ (1-6) (Figure I-8). Il représente généralement 70 à 80% de l'amidon. La masse moléculaire est de  $10^8$  g/mol, ce qui fait d'elle la plus grosse macromolécule connue à ce jour. Elle est responsable de la cristallisation de l'amidon.

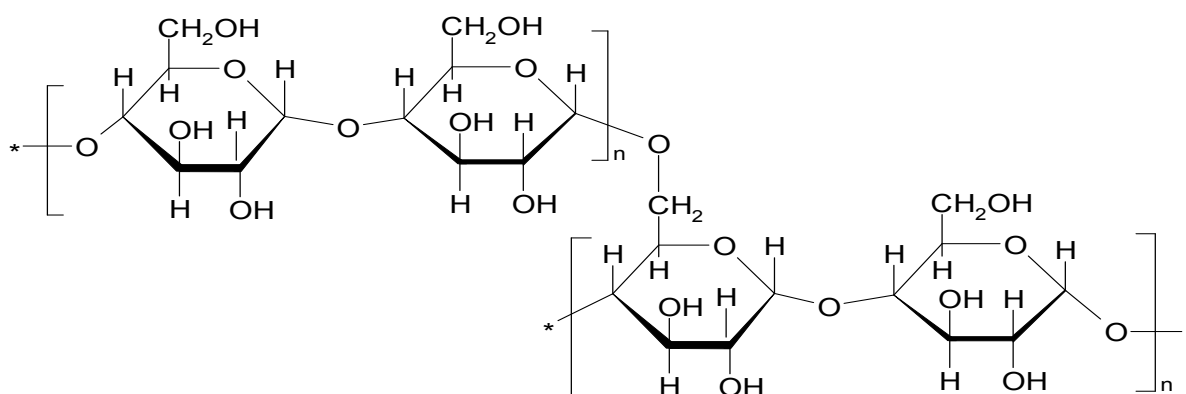


Figure I-8 : Structure chimique de l'amylopectine

#### 1.2.1.2.2. Propriétés et applications

Dans le but de son utilisation dans les matériaux composites, l'amidon peut subir les mêmes types de modification que la cellulose (chimique, physique, physico-chimique et même enzymatique). Il ne diffère de la cellulose que par l'arrangement moléculaire et la taille des chaînes. Sa forte production dans le monde (plus de 6 millions de tonnes en Europe) et ses caractéristiques font de lui un produit intéressant dans le secteur des matériaux composites. Les 50% de la production européenne en amidon sont utilisés dans l'industrie non alimentaire.

Les diverses caractéristiques de l'amidon lui confèrent de nombreuses applications dans divers secteurs dont :

- adhésifs et colles : fabrication des cartons ondulés ;
- textile : préparation des chaînes de tissage et d'impression des tissus ;
- bâtiment : régulateur de séchage, liants, antigel, retardateur de prise de béton ;
- lubrifiant ;
- agrochimie,
- papeterie ; etc.

Son utilisation dans le domaine alimentaire est tant ménagère qu'industrielle. Hors alimentaire, son utilisation se situe principalement dans le secteur de la fabrication des papiers et cartons. Cependant, depuis quelques années se développe une forte évolution de la demande en chimie et en pharmacie.

#### 1.2.1.2.3. Amidon thermoplastique

L'amidon converti en matériau thermoplastique offre une alternative intéressante aux polymères synthétiques de par sa facilité de dégradation. Les propriétés et les applications de l'amidon et ces dérivés thermoplastiques ont été récemment reportées [25]. Leur sensibilité à l'humidité limite cependant leurs applications.

Plusieurs types d'amidon thermoplastique présentant des différences de viscosités, de solubilité et sensibilité à l'eau peuvent être préparés en faisant varier la teneur en eau, le rapport amylose/amylopectine et la pression de l'extrudeuse. L'amidon thermoplastique peut être traité comme un plastique traditionnel. L'appellation amidon thermoplastique (TPS) inclut les mélanges d'amidon et de polyesters tels que le polycaprolactone, l'alcool polyvinylique, le polylactide et leurs co-polymères mais aussi les acides dicarboniques aromatiques et les polyesters amides biodégradables.

Ils sont connus sur le marché européen (Allemagne, Italie), sous différents noms. On retrouve ainsi le *BIOPLAST* (granulés), le *BIOFLEX* (film), le *BIOPUR* (mousse). Mais aussi le *MaterBi* (Novamont - Italie) qui existe sous formes de quatre classes (*Z, Y, V et A*) et sont issus des différentes recherches sur le TPS [6]. Ils font l'objet de plusieurs brevets. Chaque classe est disponible dans plusieurs catégories et a été développée pour satisfaire des



besoins d'applications spécifiques. Les propriétés physiques et mécaniques du *MaterBi* sont similaires à celles des matériaux plastiques comme le polyéthylène et le polystyrène. Le *MaterBi* est non seulement recyclable mais aussi biodégradable comme la cellulose pure. La technologie de transformation des plastiques conventionnels (extrusion, thermoformage, « solvant casting ») est applicable à l'amidon thermoplastique. Le *MaterBi* peut être utilisé dans de nombreuses applications telles que les articles jetables, l'emballage même alimentaire, soins et hygiène personnelle (serviettes sanitaires, tampons de coton soluble), la papeterie (stylos, cahier, sac shopping), les jouets, etc.

Le Sconacell, qui est un amidon estérifié, est aussi présent sur le marché sous plusieurs catégories (*Sconacell S, A et AF*) développées par Buna Sow Leuna en Allemagne.

Ainsi, il existe plusieurs types d'amidon thermoplastique présents sur le marché qui sont tous biodégradables et qui offrent la possibilité d'être intégré dans de nombreux matériaux composites suivant les applications souhaitées. Comparés aux thermoplastiques standards, les produits biodégradables à base d'amidon révèlent quelques désavantages dus à leur caractère hydrophile très prononcé. Par ailleurs, au vu des propriétés de certains de ses dérivés, on peut s'attendre dans un futur proche au développement de nouveaux produits très performants.

#### 1.2.1.3. La lignine

La lignine est la seconde substance présente sur la terre après la cellulose. Avec la cellulose et les hémicelluloses, elles entrent dans la constitution du bois. Sa proportion dans le bois varie entre 15 et 30%.

En considérant le bois comme un matériau composite, la lignine représenterait la matrice. Elle sert d'agent complexant pour les minéraux et aide à la conservation de l'humidité dans les plantes. La lignine est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et plantes. Peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires.

I.2.1.3.1. Structure et sources

La lignine est un hétéro polymère tridimensionnel résistant et formé de monomère de type phénylpropane, non hydrolysable. Les trois cycles aromatiques les plus fréquents dans sa structure sont les alcools sinapylique, coniférylique, et coumarylique (Figure I-9).

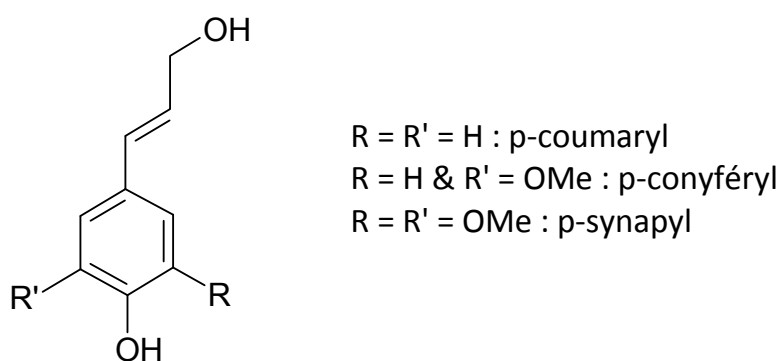


Figure I-9 : Principaux alcools de la lignine

La proportion de ces différents groupes varie selon l'espèce végétale. Par exemple, la lignine contenue dans les résineux se compose à près de 95% de l'unité p-coniféryl (guaiacyl), une petite quantité de p-coumaryl (p-hydroxy-phenyl) et de traces de p-synapyl (syringyl). Par contre, dans celle issue des feuillus les p-coniféryl et p-synapyl alcools sont présent sous différents ratios pouvant varier de 4 pour 1 à 1 pour 2 [13, 26].

Ces unités sont reliées entre elles par des enchaînements sans répétition régulière, mettant en jeu diverses liaisons : carbone-oxygène, par exemple entre un carbone de la chaîne ou du noyau aromatique et l'oxygène phénolique ; carbone-carbone, entre carbone de la chaîne aliphatique et carbone du noyau aromatique d'une autre unité, ou entre carbones de noyaux aromatiques appartenant à deux unités monomères différentes. La structure des lignines est généralement très complexe et très mal connue. Un modèle acceptable par la plupart des auteurs a cependant été proposé en **1977** par **Adler** (Figure I-10).

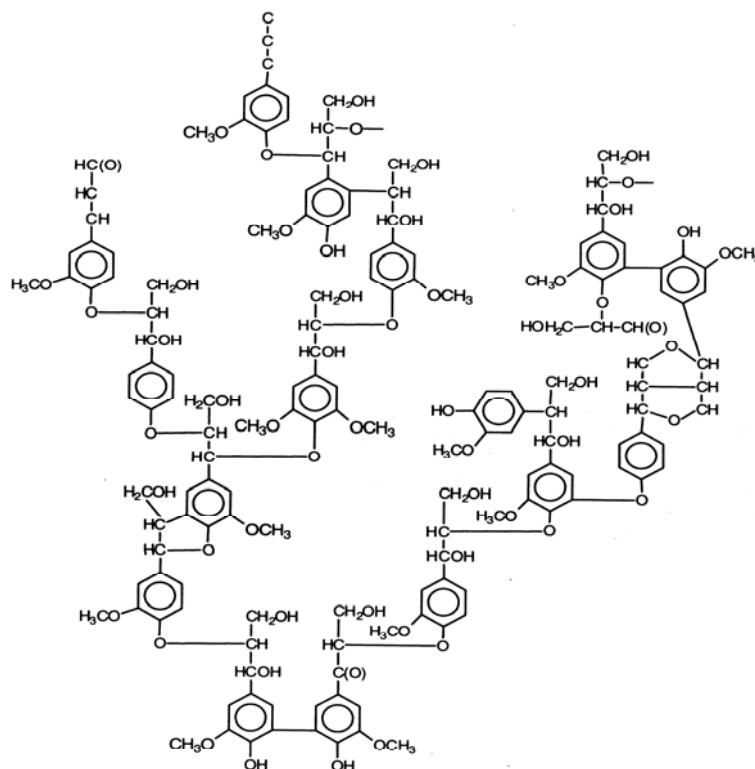


Figure I-10 : Une des structures possible de la lignine

La lignine est généralement obtenue par extraction lors de la cuisson des végétaux pour obtenir des pâtes à papier. Éliminée au cours de la fabrication de la pâte à papier, elle représente une quantité importante de coproduits ( $50 \cdot 10^6$  t/an dans le monde) destinés pour plus de 90% à la production d'énergie [27]. La valorisation des lignines industrielles est une condition nécessaire à la rentabilité de nouveaux procédés papetiers en cours de développement (procédés Organosolv), moins polluants que les procédés actuels.

#### 1.2.1.3.2. Propriétés et applications

Les propriétés physiques et chimiques de la lignine sont étroitement liées aux méthodes d'obtention, car elle est facilement modifiée par des composés chimiques d'où une variation très rapide de ses propriétés.

La lignine n'a pas de point de fusion, elle se ramollit entre 100 et 200°C. Elle se décompose à partir de 270°C. Comme pour tous les polymères, la température de transition vitreuse de la lignine est affectée par la présence de petites molécules d'eau et par sa structure.

Parmi les lignines, les Krafts sont très utilisées comme agents émulsifiants à cause de leurs propriétés tensioactives et de leurs affinités chimiques.

Les lignosulfonates sont plus employés comme additifs dans les adhésifs comme les colles pour papiers et panneaux de particules pour améliorer la résistance à la traction transversale. Des stabilisants à base de lignine (~ 1%) peuvent aussi être ajoutés aux élastomères pour les protéger contre le vieillissement par absorption des radiations les plus nocives de la lumière, empêchant ainsi la décomposition des peroxydes.

Dans l'industrie pharmaceutique, certains dérivés de la lignine ont été synthétisés, par exemple le pyrocatechine pour le traitement superficiel des brûlures et blessures, et les gâïacols comme antiseptiques.

La vanilline, arôme très utilisé et l'un des plus connus du public. Elle peut être synthétisée à partir de la lignine.

Par sa richesse en carbone, la lignine peut servir de base pour fabriquer du charbon actif.

#### 1.2.1.4. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides complexes de faible poids moléculaire soluble en milieu alcalin. Par extension, on appelle également hémicellulose tout polysaccharide présent dans la paroi végétale n'étant ni cellulose, ni substance pectine. Parmi eux, on retrouve les xylanes, les mannanes, les arabinanes, les galactanes, et les glucanes.

Ce sont des polymères mixtes d'oses neutres associés à des oses acides comme l'acide gluconique ou l'acide methylgluconique méthylé au niveau du C<sup>4</sup>. Les hémicelluloses forment une classe de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents) et donc mal définis. La classe la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes. Ils sont constitués d'une chaîne principale composée d'unités glucose liées en  $\beta$ -(1-4) et de courtes chaînes latérales composées de xylose, galactose et fucose.

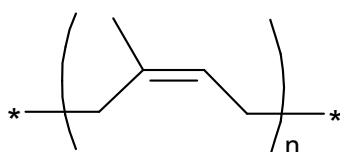
Les hémicelluloses sont présents dans le bois à hauteur de 25 %. Avec leur possibilité de création de liaisons hydrogènes, ils jouent un rôle fondamental dans le maintien d'une architecture pariétale organisée en liant les fibrilles de cellulose entre elles.

### I.2.1.5. Le caoutchouc

Le caoutchouc existe sous deux formes : naturel et synthétique. Qu'il soit naturel ou synthétique, il est caractérisé par son élasticité, son imperméabilité et sa résistance électrique.

Le caoutchouc naturel est obtenu à partir d'un produit blanc laiteux appelé latex et fourni par plusieurs plantes comme les arbres de la famille des euphorbiacées (particulièrement l'hévéa) et d'autres espèces du même genre. Par contre, les caoutchoucs synthétiques sont des élastomères préparés à partir d'hydrocarbures insaturés.

Le caoutchouc brut est un polymère naturel blanc ou incolore, dont la plus petite unité est l'isoprène ou le butadiène de formule  $C_5H_8$ . Son nom scientifique le plus connu est le Polyisoprène. Son obtention à partir du latex se fait par coagulation à l'aide d'un acide suivie d'un séchage à l'air ou à la fumée.



Polyisoprène

**Figure I-11 : Structure chimique du caoutchouc naturel**

Suivant la zone de température, le caoutchouc brut (latex coagulé) a des comportements différents : ainsi entre 0 et 10°C, il est cassant et opaque ; au dessus de 20°C, mou, élastique et translucide ; autour de 50°C il est plastique et devient collant c'est la transition vitreuse ; à 195°C c'est un solide dur et cassant [28].

Tout composé ressemblant au caoutchouc naturel par ses propriétés chimiques et physiques peut être appelé caoutchouc synthétique. Ils sont généralement appelés élastomères et correspondent à des macromolécules produites par polymérisation et dont le comportement est viscoélastique à la température d'utilisation.

Le caoutchouc naturel possède des propriétés que les caoutchoucs synthétique ne parviennent pas à égaler. C'est pour cela qu'il est incontournable dans la fabrication de

certaines produits comme les préservatifs, les gants chirurgicaux, les pneus des poids lourds. Découvert par Dunlop en 1888, le pneu pour bicyclette fut la première application du caoutchouc. Ensuite, Michelin développa le pneu pour automobile. Par la suite, d'autres types applications s'en suivirent. Le caoutchouc a révolutionné les transports. Le principal domaine d'emploi du caoutchouc naturel est celui des applications dynamiques (pneumatiques, supports moteurs, flexibles de circuits hydrauliques, articulations élastiques). Ces utilisations ne sont pas seulement limitées au secteur automobile. On trouve des pièces en caoutchouc dans le bâtiment (tuyauterie); les transports; les industries mécaniques; électriques (équipements téléphoniques, des appareils de radio, des compteurs) car isolant; les loisirs (des ballons de football, basketball), l'habillement (vêtements de pluie, de plongée), chimiques et nucléaires pour son imperméabilité à l'eau et certains produits chimiques; les ponts et chaussées. La flexibilité du caoutchouc est souvent mise à profit pour les tuyaux, les pneus et les rouleaux intervenant dans de nombreux appareils.

#### 1.2.1.6. La chitine et le chitosane

En parlant des polysaccharides très fréquemment utilisés, on ne peut pas omettre la famille formée par la chitine et le chitosane. Ce sont des polysaccharides aminés.

La chitine est, après la cellulose, le polysaccharide le plus répandu dans la nature. Elle a été découverte en 1811.

##### 1.2.1.6.1. Structure et sources

La chitine est un produit naturel extrait de carapaces des crustacés ou de plumes de calmars. La chitine est constituée d'une chaîne linéaire de groupes N-acétylglucosamine reliées entre elles par des liaisons  $\beta$  (1-4) et peut être donc considérée comme l'équivalent aminé de la cellulose. Elle a une structure semi-cristalline et constitue un réseau de fibres très organisées. La chitine est solide, translucide, insoluble dans l'eau, les alcools et l'éther.

La chitine existe sous trois formes polymorphiques différentes selon sa structure cristalline, la chitine  $\alpha$  qui est la plus abondante et la plus stable, la chitine  $\beta$  métastable et

transformable à la forme  $\alpha$  lors de sa dissolution et la chitine  $\gamma$ . Les travaux Takai [29] traitent quelques unes de ces propriétés et leur relation.

Le chitosane est obtenu en éliminant suffisamment de groupes acétyles ( $\text{CH}_3\text{-CO}$ ) de la chitine pour permettre à la molécule d'être soluble dans la plupart des acides dilués. Cette opération appelée déacétylation, libère les groupes amides ( $\text{CONH}$ ) et confère aux chitosanes une nature "cationique" particulièrement intéressante en milieu acide.

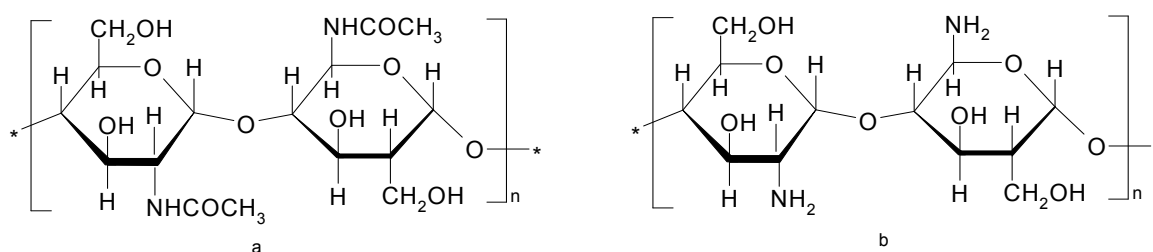


Figure I-12 : Structure chimique - a) Chitine ; b) Chitosane

Le choix de la méthode d'obtention de la chitine est fonction de la proportion du polysaccharide contenu dans chacune des trois principales sources.

- Chez les insectes, la chitine constitue 1,4% du poids frais de l'animal, ce qui en explique l'absence d'exploitation.
- Chez les micro-organismes, le pourcentage de chitine peut atteindre plus de 20 % du poids sec de la cellule. Toutefois, l'extraction à partir de micro organismes ne s'effectue qu'à titre expérimental.
- Enfin, le meilleur rendement est observé chez les crustacés qui constituent donc la principale source de chitine. Les carapaces de crustacés, une fois séchées, contiennent de 15 à 20 % de chitine, 25 à 40 % de protéines et 40 à 55 % de carbonate de calcium. Décalcifiées, les cuticules sont constituées de 55 à 85 % de chitine.

Le Tableau I-6 ci après résume les différentes sources de la chitine [30]:

Tableau I-6 : Sources Chitine et Chitosane

Source	Teneur en chitine %	Remarques
Champignons	2,9 - 20,1 (*)	Paroi cellulaire, mycélium, tige, spore
Algues	Faible	Paroi cellulaire
Cnidaires	3 – 30	Capsules d'œufs, membranes internes et médianes
Brachiopodes (articulés, inarticulés)	4 – 29	Cuticules et coquilles
Annélides	0,2 – 38	Soies
Mollusques	6 – 40	Coquille, dents, plaque stomacale, plume
Arthropodes (crustacés, insectes, etc.)	2 - 72 (#)	Exosquelette, membrane entre segments, cuticules
Pogonophores	33	Tubes

(\*) par rapport à la masse sèche de la paroi cellulaire  
 (#) par rapport à la masse organique sèche de cuticule

#### 1.2.1.6.2. Propriétés et applications

La chitine est l'un des constituants de la cuticule des insectes, elle a ainsi un rôle protecteur. Associée au carbonate de calcium, elle devient rigide et forme alors l'exosquelette des crustacés et de tous les animaux à coquille tels que les escargots. Elle confère la rigidité et la résistance aux organismes qui en contiennent.

Le chitosane est caractérisé par deux facteurs principaux : la viscosité et le degré de déacétylation DA ou fraction molaire d'unité de N-acétylées. Le contrôle de ces deux paramètres permet de produire une gamme élargie de chitosane et de produits dérivés applicables aux domaines médical et industriel. Il se trouve plus rarement dans la nature : il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes, et chez quelques insectes.

La chitine et le chitosane sont tous les deux des copolymères de même structure chimique globale. Ils ne se distinguent que par la proportion relative des unités N-acétyl glucosamine et glucosamine les constituant, c'est à dire leur degré d'acétylation (DA). Ce paramètre influe



sur toutes leurs propriétés physico-chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité...) et apparaît donc comme le plus important.

Dans le domaine médical, ces polymères (le chitosane en particulier) sont utilisés comme hémocompatibles. Ils sont employés comme peau artificielle (bioactif = accélération de cicatrisation) car ils sont généralement bien supportés par les tissus biologiques, fil de suture biorésorbables en raison de leur résistance et de leur flexibilité ; ou encore comme lentilles de contact. En diététique, ils sont d'excellents pièges à lipides, épaississants ou stabilisateurs.

Dans l'industrie chimique, on les retrouve aussi dans la composition des engrais en agriculture mais aussi dans les pesticides.

Leur caractère biodégradable leur permet d'être utilisés dans l'encapsulation des drogues ou des médicaments en pharmacie et se retrouvent aussi dans les médicaments antifongiques.

Le chitosane et ses dérivés sont utilisés dans la cosmétique et l'alimentaire à cause de leurs propriétés filmogènes et également dans la papeterie car ils donnent des papiers résistants à l'humidité. Depuis quelques années ils sont incorporés dans la fabrication de membranes pour diverses applications.

Les domaines d'applications de la chitine et de ses dérivés sont très nombreux mais leur principale utilisation, est dans le traitement des eaux polluées par les métaux lourds et les polychlorobiphényles pour lesquels la chitine et le chitosane constituent d'excellents agents de chélation (ils forment des chaînes ionisables qui permettent de fixer les éléments organiques en suspension).

#### 1.2.1.7. Les protéines

Une protéine est une macromolécule composée par une ou plusieurs séquences d'acides aminés liées entre elles par des liaisons peptidiques (liaison covalente entre un atome d'oxygène et un atome d'azote de deux acides aminés). En général, on parle de protéine lorsque la chaîne contient plus d'une centaine d'acides aminés. La structure générale admise pour les protéines est la suivante :

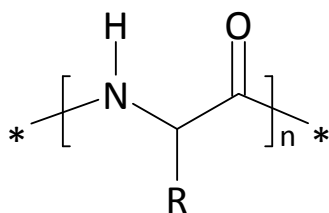


Figure I-13 : Structure chimique des protéines

Les protéines telle que la caséine (protéine du lait) ou encore le gluten sont également utilisés en tant que biopolymères. Le gluten est une protéine amorphe qu'on trouve combiné avec l'amidon dans l'endosperme de la plupart des céréales. Il constitue environ 80 % des protéines contenues dans le blé et se compose de gliadine et de glutenine. Le gluten est responsable de l'élasticité de la pâte malaxée ainsi que et facilite la mastication des produits à base de céréales cuits au four. On le retrouve aussi dans l'avoine, l'orge et le seigle ; par contre il est absent dans le riz complet, le sarrasin, le millet et le quinoa.

La gélatine est un produit protéiné obtenu par hydrolyse partielle du collagène extrait de la peau, des os, des cartilages, des ligaments, etc. Les liaisons moléculaires entre les brins de collagène sont alors brisées. La gélatine est une substance solide translucide, transparente ou légèrement jaune, presque sans goût et sans odeur. Elle possède de nombreuses applications dans le domaine alimentaire, de la médecine ou de l'industrie.

Les protéines sont facilement transformables en films, c'est l'exemple la gélatine et la caséine. La gélatine est très utilisée pour des films destinés aux emballages pharmaceutiques sous forme de tablettes et de capsules, mais aussi dans la fabrication des films photographiques. Elle s'avère être le meilleur agent pour la stabilisation des cristaux d'halogénures d'argent en émulsion dans ces films.

Les protéines trouvent leurs principales applications dans la formulation des adhésifs et des peintures. Mais, elles sont aussi à la base de matériaux (souples ou rigides) présentant des propriétés barrières à l'oxygène et aux gaz carboniques non négligeables avec cependant une perméabilité très accrue à l'humidité.

Leur compatibilité au contact alimentaire ou médicamenteux n'est plus à démontrer (excepté le gluten). Le principal inconvénient de leur utilisation comme matériaux biopolymères réside dans le prix de revient élevé du produit fini.

### 1.2.2. Les polymères d'origine bactérienne

#### 1.2.2.1. La cellulose bactérienne

Ces polymères sont issus de la fermentation par des bactéries (biotechnologie). Il s'agit de la fabrication in situ de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation. Les principales matières premières sont les sucres et l'amidon. Certaines de ces bactéries permettent l'obtention de cellulose dite bactérienne. Les bactéries les plus utilisés pour préparer la cellulose sont les acéto-bactéries, le rhizobium, les agro-bactéries, la sarcine, etc.

L'acétobacter xylinum est le plus étudié ; c'est une bactérie de gram négative qui produit de la cellulose cristalline très proche de la cellulose naturelle (obtenue à partir des plantes et des algues). Son procédé biosynthétique a été bien développé dans de nombreux ouvrages comme [31], et publications [32, 33]. D'autres bactéries comme l'agro-bactérie paraissent suivre le même chemin. La cellulose d'origine bactérienne présente des avantages considérables car elle est très cristalline et possède de très grandes surfaces comparées à la cellulose naturelle. Elle intéresse beaucoup les industries papetières grâce à leurs propriétés mécaniques en plus de celles citées précédemment. La culture statique fut la première méthode utilisée pour obtenir de la cellulose via l'acétobacter xylinum.

#### 1.2.2.2. Les polyesters microbiens

Le Poly  $\beta$ -Hydroxy Butyrate (PHB) est le plus connu des polymères bactériens. Il fait partie de la classe des poly  $\beta$ -hydroxyalkanoates (PHAs). C'est un polyester biotechnologique hautement cristallin avec des températures de fusion (180°C) et de transition vitreuse (4°C) similaires aux polymères usuels tels le polypropylène. Son taux de cristallinité est compris entre 55 et 80%, et il est parfaitement isotactique [4]. Le poids moléculaire du polymère dépend du micro-organisme utilisé, des états de croissance et de la pureté d'échantillon.

Le PHB est complètement biodégradable [34] et peut donc être un bon candidat pour la substitution de produits non biodégradables.

Le PHV (Poly Hydroxy Valérate), et le PHBV (Poly 3-Hydroxy Butyrate-co-3-Hydroxy Valérate) sont assez connus. On les appelle polymères semi biosynthétiques [35].

La synthèse de ces polymères microbiens (Figure I-14) peut également être obtenue dans les végétaux par le biais d'une modification génétique. Ils sont alors appelés biosynthétiques.

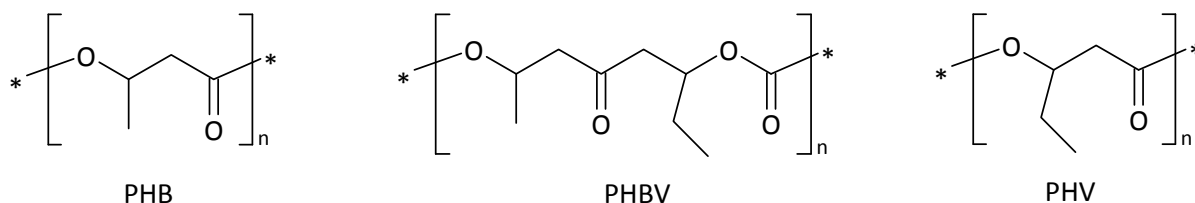


Figure I-14 : Structure chimique des polyesters microbiens

Une plastification est nécessaire pour améliorer les propriétés du PHB. Ainsi par ajout de groupement hydroxy valérate (0 – 30%) dans le PHB, les thermoplastiques (PHBV) obtenus ont des propriétés qui varient des élastomères mous aux plastiques fragiles rigides. Il s'avère qu'avec l'augmentation du taux d'unités d'hydroxy valérate, on observe une baisse du module de Young et une amélioration de la résistance aux chocs. La présence de longues chaînes latérales (3-6 atomes de carbone) se traduit par une baisse de la cristallinité, les températures de fusion et de transition vitreuse [36].

Tableau I-7 : Températures caractéristiques du PHB & ses dérivés [4]

	Tg (°C)	Tf (°C)
PHB	4	177
P(HB-co-10%HV)	-	150
P(HB-co-20%HV)	-	135

Le PHB et le PHBV suscitent beaucoup d'attention pour leur potentiel d'application dans le domaine biomédical. Par exemple, dans le corps humain le PHB se dégrade en acide D-3, hydroxy butyrique qui est un composant du sang. Dans les autres secteurs, leur utilisation reste limitée à cause des coûts de production élevés.

Actuellement, plusieurs études sont effectuées sur leur exploitation comme ressources renouvelables. Mais aussi de nouveaux composés sont synthétisés à partir de ces polymères pour former des copolymères de propriétés très diverses, pour de nouvelles applications [37].

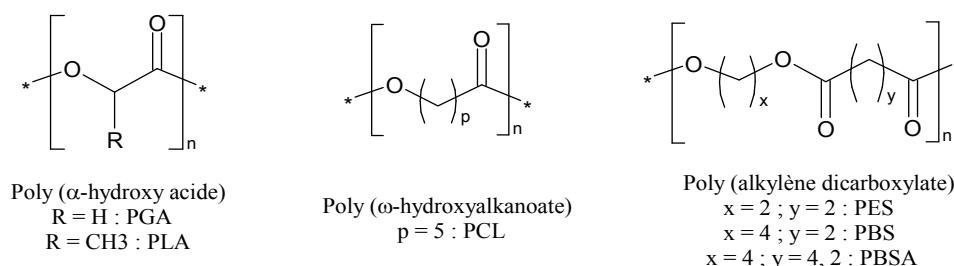
### 1.2.3. Les polymères synthétiques

Ces polymères peuvent être considérés pour certains comme des biopolymères. Ils sont tous obtenus par voie fermentaire. Ils sont caractérisés par la présence du groupe carboxylate d'ester dans le monomère. Leur synthèse est réalisée par des réactions de polycondensation entre les diacides et les diols ou par polymérisation avec ouverture du cycle de la lactone ou de l'anhydrocarboxylate. On y retrouve des polymères de la classe des poly  $\alpha$ -hydroxy acide ; des poly  $\omega$ -hydroxyalkanoates et des poly (alkylène dicarboxylate).

Le plus connu des poly ( $\alpha$ -hydroxy acide) est l'acide poly lactique (PLLA) provenant de la polymérisation du monomère acide lactique lui-même issu de fermentation bactérienne de ressources renouvelables. Cette fermentation bactérienne ne peut se produire que dans le vin ou dans les produits laitiers. Le PLLA est un polymère très cristallin, transparent ; son point de fusion se situe entre 170 et 180°C et sa température de transition vitreuse autour de 53°C.

Le poly acide glycolique PGA est de la même famille mais reste moins exploité. Les poly ( $\alpha$ -hydroxy acide) peuvent être mélangés entre eux en copolymères dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques. On peut citer par exemple le RESOMER qui est composé de dimères lactide et glycolide (issu de l'acide glycolique), ou le BIOMAX qui est un polyéthylène téréphtalate modifié par le PGA.

Les polymères aliphatiques synthétiques (Figure I-15) constituent l'une des grandes classes de biomatériaux en raison de leur aptitude à fournir des gammes de compositions, de structures et de propriétés très diversifiées.



**Figure I-15 : Structure chimique des polyesters aliphatiques synthétiques**

Les polyesters aliphatiques, notamment ceux qui dérivent des acides L- et D- lactiques et de l'acide glycolique, sont apparus les plus prometteurs grâce à leur biocompatibilité et leur dégradabilité. En effet, les produits de dégradation ultime, des acides lactique et glycolique, sont des métabolites et sont donc biocompatibles. De plus, la présence d'un carbone asymétrique sur les chaînes de PLLA permet de modifier facilement les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ces polymères pour les adapter à des applications différentes sans faire appel à des adjuvants très souvent incompatibles sur le PLLA biomédical.

## II. Généralités sur les matériaux composites

Les matériaux composites sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitués par l'association d'au moins deux matériaux non miscibles aux caractéristiques complémentaires. Dans un matériau composite (Figure I-16) on distingue généralement :

- Le renfort qui joue le rôle de squelette ou d'armature ; il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Souvent il est de nature filamentaire (fibre organique).
- La matrice qui lie les fibres (renfort), répartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion), assure aussi la protection chimique. Les matrices sont souvent des résines organiques thermoplastiques ou thermodurcissables.

Une interphase se crée entre les deux constituants et aura pour rôle de transmettre les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement d'où l'établissement d'une bonne adhérence.

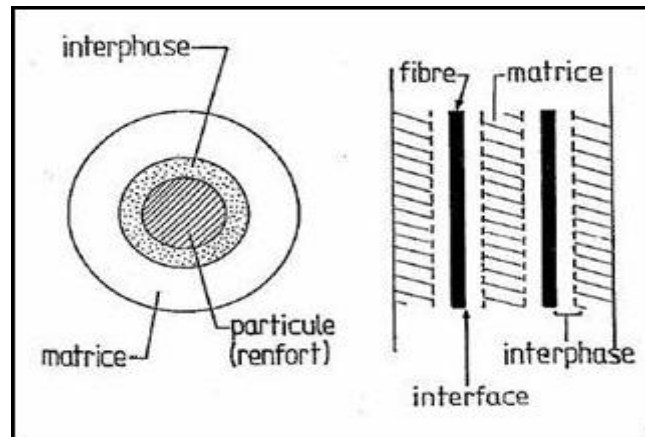


Figure I-16 : Schéma de matériau composite idéal [38]

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle ;
- les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire, ainsi que le freinage (freins carbone) ;
- les composites à matrices métalliques (CMM).

Les composites trouvent leurs principales applications dans le transport aérien, maritime et ferroviaire, le bâtiment, l'aérospatial ainsi que les sports et loisirs, notamment grâce à leur bonne tenue mécanique comparable aux matériaux homogènes comme l'acier et à leur faible masse volumique.

Généralement la mise en œuvre d'un matériau composite se fait selon un rapport renfort/matrice de 3/7. En plus les deux entités doivent être compatibles, sinon des modifications sont apportées sur le renfort pour les rendre compatibles le cas échéant. Ces modifications peuvent être physiques (le calandrage, l'étirement, la mercerisation), physico-chimiques (traitements corona, plasma, à l'UV sous vide, laser et aussi à l'irradiation aux rayons  $\gamma$ ) ou chimiques (greffage de molécules capables de copolymériser avec la matrice ou une matrice déjà transformée). Tous ces types de modifications notamment ceux effectués sur la fibre de cellulose ont été reportés récemment [39] et seront l'objet d'un chapitre du manuscrit.

Les premiers développements des composites ont été liés aux besoins des industries aérospatiales. Le marché des matériaux composites n'est actuellement notable ni en valeur, ni en volume. Le béton et l'acier sont produits en centaines de milliers de tonnes à travers le monde et les composites en milliers de tonnes seulement [40] :

- en Europe domine la fibre de verre ;
- en Asie, la fibre de carbone ;
- en Amérique c'est la fibre aramide qui domine le marché.

En fait, le marché des matériaux composites est caractérisé par le pouvoir d'innovation. Par exemple il n'y a pas d'Airbus A380 sans composites. On peut aussi citer les progrès obtenus sur les skis, les raquettes de tennis, les coques des bateaux, les pneumatiques de l'isolation ou les emballages pour ne citer que ceux là. L'innovation tient aux performances mais plus encore à l'adaptabilité quasi parfaite du composite à la fonction requise. C'est un matériau conçu à la carte et en même temps que la structure fabriquée [40].

## II.1. Les matrices

Les matrices ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau. Elles doivent être en outre assez déformable et présenter une certaine compatibilité avec le renfort. Ainsi, pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés mécaniques élevées, les résines doivent posséder des masses volumiques faibles. Il existe plusieurs types de résines classées en deux grandes familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Une nouvelle classe de résines, ayant les propriétés des deux précédentes familles, a vu le jour, il s'agit des thermostables. Les résines bismaléimides (classe 200°C) et les résines polyimides (classe 300°C) utilisées dans les industries aérospatiales en font partie.

### II.1.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des chaînes polymères reliées entre elles par de faibles liaisons. Ils sont recyclables et possèdent au moins un solvant. Les thermoplastiques représentent le plus grand tonnage en termes de production à cause de leur facilité de mise en œuvre et des



faibles coûts. Ce sont principalement les plastiques traditionnels (le polychlorure de vinyl PVC, le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polyamide PA, les polycarbonates PC, etc.). Leur recyclabilité et leur thermo-réversibilité constituent des avantages très importants. Il existe aussi des thermoplastiques à usage spécifique qui peuvent résister à des températures de l'ordre de 200°C voire plus.

### II.1.2. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des polymères qui ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois mais possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevées par rapport aux thermoplastiques. On retrouve dans cette famille les polyesters insaturés (vinyl ester, les dérivés allyliques, les polyesters condensés, etc.), les résines époxydes, les résines de condensation (les phénoliques, les aminoplastes, les furaniques, etc.).

Le Tableau I-8 permet de résumer les caractéristiques mécaniques des résines thermoplastiques et thermodurcissables :

Il est à noter que dans les résines, des charges et des additifs y sont fréquemment incorporés. Leur rôle est d'améliorer les caractéristiques mécaniques et physiques, de diminuer les coûts et de faciliter leur mise en œuvre ou en forme. Les taux de charges rencontrés dans les résines sont de quelques dizaines de % et les additifs de quelques pour-cent. Comme exemple de charge utilisée, on peut citer les microbilles de verre creuses et le noir de carbone ; et comme additifs, les agents de démoulage et lubrifiants, les agents anti UV et anti-retrait, les colorants et pigments.

**Tableau I-8 : Caractéristiques de quelques résines [41]**

	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	E (GPa) *	$\sigma$ (MPa) *
Polypropylène	900	1,1 - 1,4	20 – 35
Polyamides	1140	1,2 - 2,5	60 – 85
Résines polyesters	1200	2,8 - 3,5	50 – 80
Résines époxydes	1100 - 1500	3 – 5	60 – 80
Résines de condensation	1200	3	40

\* Grandeur obtenue en essai traction

## II.2. Les renforts

Le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre les propriétés mécaniques élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre. Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, etc.). Il existe plusieurs types de renforts fibreux.

### II.2.1. Les fibres de verre

Actuellement, c'est de loin le renfort le plus utilisé dans les matériaux composites en raison du rapport performance mécanique/prix. Suivant leur composition, on distingue généralement différents types de verre, notamment le verre E qui rassemble presque l'ensemble de la production (~ 98%) ; le reste étant réparti entre les verres A, C, D, R et S qui sont utilisés pour des applications spécifiques. Les caractéristiques majeures de ces fibres de verre sont répertoriées dans le Tableau I-9:

**Tableau I-9 : Fibres de verre**

Type	Caractéristiques générales
A	Haute teneur en alcali
C	Bonne résistance chimique
D	Hautes propriétés diélectriques
E	A usage général ; bonne propriétés électriques
R, S	Haute résistance mécanique

Ces fibres sont composées principalement d'oxydes, généralement de silice ( $\text{SiO}_2$ ), d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de magnésie ( $\text{MgO}$ ), de chaux ( $\text{CaO}$ ) et d'oxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). On y retrouve aussi d'autres oxydes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.) et du fluor en très faibles proportions.

Les fibres de verre sont élaborées par vibrage du verre fondu à travers des filières à environ 1250°C. Au refroidissement, l'étirage du verre fondu, qui peut être mécanique ou pneumatique, à des vitesses diverses permet d'obtenir des filaments continus ou discontinus. Les fibres sont traitées au préalable avant toute utilisation à cause, entre autres, de leur forte sensibilité à l'abrasion et à l'eau mais aussi à l'absence de cohésion entre les filaments. Le traitement le plus utilisé est l'ensimage qui consiste à revêtir la surface des filaments par un agent de couplage à base de silane. Cette couche améliorera la compatibilité avec les résines et permettra d'éviter la création de charges électrostatiques, et de pallier aux problèmes cités précédemment.

Les propriétés mécaniques des fibres de verres sont assez intéressantes. Par exemple, leur module d'élasticité avoisine les 100 GPa et leur contrainte à la rupture est de l'ordre de 3 à 4 GPa. Leur problème majeur réside cependant dans leur recyclabilité.

### II.2.2. Les fibres de carbone

Les fibres de carbone ont la structure du graphite. Elles proviennent de fibre acrylique et du brai. Actuellement, il existe deux procédés de préparation de la fibre de carbone l'une des voies permet d'obtenir les fibres de types HM (Haut Module) et THM (Très Haut Module); l'autre donne les fibres HR (Haute résistance) et HT (Haute Ténacité). Une étape de graphitisation, réalisée après les étapes d'oxydation et de carbonisation, dans le procédé de préparation des fibres HM et THM différencie les deux voies (Figure I-17). Une phase d'oxydation ménagée en présence  $\text{HNO}_3$  suit les étapes précédentes. La graphitisation permet d'obtenir les fibres HM et THM.

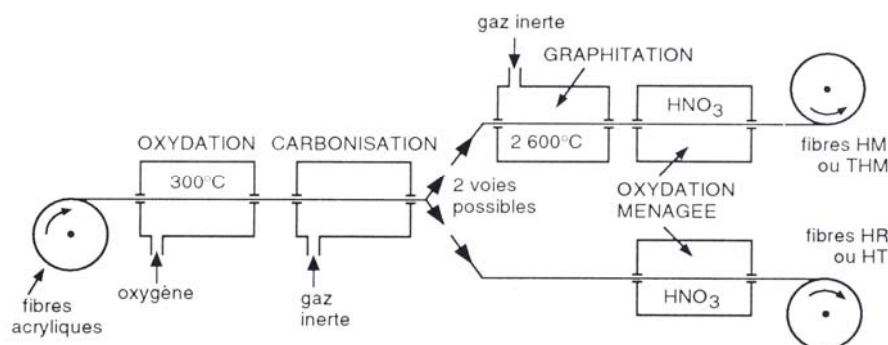


Figure I-17 : Procédés d'élaboration des fibres de carbone [41]

La graphitisation qui consiste en une carbonisation suivie d'une pyrolyse à 2600°C, est à l'origine des hauts modules d'élasticité du fait que la structure hexagonale du réseau de carbone se réoriente suivant l'axe de la fibre. Mais cette réorientation n'est pas toujours favorable car des défauts se créent et ainsi une diminution de l'allongement à la rupture est observée. Les modules d'élasticité de ces fibres sont de quelques centaines de GPa.

### II.2.3. Les fibres aramides

Ce sont des fibres de poly-aramides ou polyamides aromatiques de synthèse dont les cycles aromatiques sont reliés par des groupes CO et NH (Figure I-18).

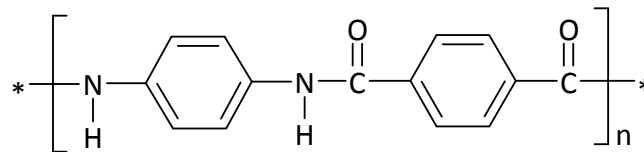


Figure I-18 : Structure chimique des aramides

L'obtention des fibres aramides se fait à basse température (-10°C) puis par filage en solution. Les fibres sont ensuite étirées et traitées thermiquement pour augmenter leur module d'élasticité.

Les fibres aramides les plus connues sont le Kevlar mais elles existent sous d'autres noms commerciaux comme le *Technora* et le *Twaron*.

Le comportement des fibres aramides est semblable à celui des métaux car sous faible charge elles sont élastiques et deviennent plastiques quand elles sont soumises à de fortes contraintes. Elles constituent un bon compromis entre les fibres de carbone et celles à base de verre. Les fibres aramides ont une bonne tenue au feu. Par contre dans leurs composites on observe une faible résistance à la compression et à la flexion, sans doute du fait d'une mauvaise adhérence avec les résines. C'est pourquoi de nouvelles fibres hybrides, en l'occurrence des fibres verre-kevlar et carbone-kevlar, sont élaborées pour améliorer leur adhérence.

Les fibres aramides sont exploitées industriellement en vertu de leur résistance au choc et de leur légèreté. Elles entrent dans la composition des produits de protection (blindages, gilets pare-balle, casques, gants, etc.) mais aussi des articles de sport (raquettes de tennis, les pièces de skis), et dans nombreux autres produits de l'industrie aéronautique.

#### II.2.4. Les fibres céramiques

Les renforts céramiques proviennent de matériaux réfractaires et sont des fibres de type carbure, borure et nitrure. Elles sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support. Les plus couramment produites sont :

- les fibres de bore ;
- les fibres carbure de silicium ;
- les fibres de bore - carbure de bore (B4C) ;
- les fibres de bore – carbure de silicium : BorSiC.

Ces fibres de matériaux réfractaires sont formées en couche. Leurs caractéristiques mécaniques respectives sont assez voisines (~ 100 GPa : voir Tableau I-10) et se conservent à des températures pouvant aller de 500°C à 1000°C. Les fibres céramiques sont souvent associées à des résines thermodurcissables de type époxyde à cause de leur bonne adhérence avec ces dernières. Elles peuvent également être mélangées avec des thermoplastiques.

Dans cette catégorie de renfort une nouvelle génération de fibre est développée par un procédé similaire à celui des fibres de carbone. Ces nouvelles fibres possèdent, en plus des caractéristiques des fibres usuelles de la famille, une tenue en température plus élevée (1200°C à 1600°C). C'est le cas des fibres en carbotitanate de silicium (SiCTi) appelées *Tyranno*, le carbure de silicium « *Nicalon* ». Des fibres céramiques à base d'alumine existent comme les borosilico-aluminates ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ), les aluminosilicates ou les alumines ( $Al_2O_3$ ). Actuellement, des fibres comme les HPZ (SiNC) sont en cours de développement aux états unis.

### II.2.5. Les fibres synthétiques thermostables

Ces fibres organiques obtenues par synthèse ont la particularité de conserver leurs propriétés mécaniques à des températures élevées. Si elles sont associées à des résines thermostables, elles produisent des matériaux composites à haute tenue en température. Par contre leurs propriétés mécaniques sont nettement plus faibles que celles des fibres usuelles (4 à 16 GPa de module).

Dans cette famille, nous retrouvons les fibres *Kernel* (polyamide imides), les fibres *Nomex* (polyamides aromatiques) et *Apyeil* (polymétaphénylène téréphtalamide) de formulation proche du kevlar. Les fibres *Kynol* constituées de groupes phénoliques liés par des méthylènes tandis que les fibres *PBI* (polybenzimidazole) sont formées de groupes aromatiques cycliques.

Les fibres thermostables sont très utilisées dans les isolants et les protections thermiques, dans les boucliers de missiles et dans l'aérospatial.

### II.2.6. Les autres types de fibres

Cette partie rassemble toutes les fibres qui ne se retrouvent pas dans les autres groupes. Généralement ces fibres sont utilisées pour des applications spécifiques (papiers spéciaux, pour une bonne conductivité électrique). Ces fibres possèdent des modules d'élasticités très faibles comparés aux autres fibres. Les fibres concernées sont :

- les fibres d'origine végétale (cellulose, lin, chanvre, etc.) ;
- les fibres d'origine minérale (amiante, silice) ;
- les fibres synthétiques (tergal, spectra, dacron, etc.) issus des polyesters, de polypropylène ou de polyéthylène ;
- les fibres métalliques (acier, cuivre, aluminium) qui sont utilisées souvent avec des matrices métalliques.

Ces fibres sont appréciées pour diverses raisons par exemple :

- leur prix de revient assez bas ;
- leur haute capacité d'isolation thermique,
- leur bonne conductivité thermique et électrique ;
- leur propriété d'isolation acoustique ;

Dans ce paragraphe, nous avons tenté de décrire les différents types de renfort fibreux usuels existant dans les matériaux composites.

Le tableau ci après regroupe différentes propriétés mécaniques obtenues par des tests de traction sur les fibres des matériaux composites :

**Tableau I-10 : Récapitulatif des principales propriétés mécaniques des renforts [6, 41]**

	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	E (GPa)	$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)
Verre E	2600	76	3400	4,4
Verre R	2550	86	4400	5,2
Carbone HR	1750	230	3000 – 4000	-
Carbone HM	1810	400	2800	-
Carbone HM (brai)	2000	280	2000 – 2400	-
Carbone THM	1950	600	2000	-
Kevlar 29	1440	60	3000	3,6
Kevlar 49	1450	120	3000	1,9
kevlar 149	1470	160	2400	1,5
Bore	2600	430	3800	-
SiC	3000	410	3900	-
SiC (Nicalon)	2550	200	3000	-
Alumine (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3400 – 3950	300 - 390	1500 – 2000	-
Kernel	1350	7	470	20
Kynol	1270	4,5	280	20 – 60
Apyeil	1380	17	660	40

Le contenu de ce paragraphe nous a paru important pour situer notre étude. Etant donné que nous parlons des généralités sur les constituants des matériaux composites, les valeurs des propriétés mécaniques des différents constituants des composites dans les différents tableaux ne constituent que des ordres de grandeur et ne sont données qu'à titre indicatif. Pour de plus amples détails, on peut se référer à des ouvrages spécifiquement dédiés à cet effet [41].

#### NB : Comparaison de fibres

Etant donné que les fibres de verre sont les plus utilisées dans les matériaux composites, toute possibilité permettant de palier à ces fibres ne serait que soutenue. Avec des densités plus faibles que celles de la fibre de verre (Tableau I-11), les fibres cellulosiques peuvent apporter des propriétés mécaniques comparables à celles que donneraient les fibres de

verre avec les mêmes résines. En plus de leur caractère biodégradable, les fibres cellulosiques peuvent bien rivaliser avec la fibre de verre.

**Tableau I-11 : Comparaison des propriétés mécaniques des fibres [3, 6]**

Fibres	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	E (GPa)	$\sigma$ (GPa)
Verre E	2,5	70	2 – 3,5
Aramide	1,4	63 - 67	3 – 3,2
Carbone	1,7	230 - 240	4
Coton	1,5 – 1,6	5 – 13	0,2 – 0,8
Ramie	1,5	61 - 128	0,4 – 1
Lin	1,4	12 - 85	0,3 – 1,1
Jute	1,3 – 1,5	10 – 30	0,4 – 0,8
Sisal	1,5	9 - 22	0,4 – 0,6
Coco	1,2	4 - 6	0,1 – 0,2

### II.3. Avantages et inconvénients des composites

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :

- leur légèreté ;
- leur résistance la corrosion et aussi à la fatigue ;
- leur insensibilité aux produits comme les graisses, les liquides hydrauliques, les peintures et les solvants ;
- leur possibilité de prendre plusieurs formes, d'intégrer des accessoires et permettre la réduction de bruit.

Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- la gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte.

L'industrie des matériaux composites doit donc aujourd'hui relever certains défis tels que :

- la maîtrise des émanations de produits organiques volatiles, par exemple le styrène ;
- la maîtrise des procédés de transformations et des performances des matériaux qui sous entend une très bonne connaissance des constituants mis en place ;



- la mise en place de technologies et des filières pour la gestion des déchets en fin de vie qui est la partie la plus difficile à satisfaire en raison du caractère thermostable de la plupart des composites.

De plus, dans ce dernier point, le recyclage est actuellement très limité parce que le broyage ou les autres procédés sont très coûteux et fournissent une matière de faible qualité.

Ces quelques inconvénients et défis à relever, ont poussé les chercheurs et les pouvoirs publics à investir et orienter les recherches vers les ressources renouvelables et biodégradables.

Remarque :

Il est aussi à noter l'essor de nouveaux matériaux comme les matériaux « intelligents » qui ont vu le jour au Japon sous l'impulsion de spécialiste comme **Fukuda** [40] ; ou les nano composites qui ne font que consolider les attentes des chercheurs pour pallier à la conjoncture actuelle.

#### II.4. Mise en œuvre des matériaux composites

Le but de ce paragraphe n'est pas de détailler les différentes techniques d'élaboration des matériaux composites mais de les présenter dans leur globalité et de préciser dans quels cas elles sont utilisées. Il existe plusieurs méthodes pour élaborer et mettre en forme les composites qui peuvent être regroupées en catégorie :

- par extrusion, très utilisée avec les thermoplastiques ;
- par imprégnation, utilisée souvent avec les tissus et les fils ;
- par dépôt pour les composites en sandwichs.

Ces techniques sont souvent suivies d'un moulage qui définit les formes du matériau. Le moulage peut être réalisé de plusieurs façons :

- par compression (à froid, à chaud, par injection de résine) : pour obtenir des formes profondes et délicates. Il s'agit d'une méthode utilisée pour les composites à fort taux de renfort ou des pièces produites en grande quantité ;

- sous pression (au contact, à injection simultanée) : méthode la plus simple permettant l'obtention de pièces en grande série et à bas prix. Le taux de renfort est toutefois limité ;
- sous vide (pour des pièces de petites et moyennes séries) ;
- en continu : les pièces obtenues sont planes ou ondulés, les composites en sandwichs sont souvent préparés par cette technique ;
- par pultrusion qui intervient d'habitude après imprégnation des fibres (fils, stratifils, tissus), les profils obtenus sont rectilignes ou en courbes à section constante. Cette technique donne des matériaux à caractéristiques mécaniques élevées suivant l'axe car les taux de fibres peuvent atteindre 80% ;
- par centrifugation : technique réservée pour les formes cylindriques (tubes, tuyaux) ;
- par enroulement filamentaire (circonférentiel, hélicoïdal, mandrin) permettant la conception de pièces (cylindriques et sphériques) avancées. La proportion de fibres dans le composite peut atteindre 80% donc de hautes caractéristiques mécaniques. Néanmoins, c'est une méthode très coûteuse.

La conception d'un matériau composite dépend du type d'application, de chargement, etc. Ce qui le diffère fortement des matériaux classiques, où la conception d'une structure est adaptée en fonction du matériau constitutif. Il est évident de voir que la qualité et la convenance d'un matériau composite dépendent du choix de ces deux composants de base (matrice et fibres) en fonction des applications spécifiques qui lui sont envisagées. D'après Trejo O'Reilly, l'optimisation des propriétés interfaciales entre les composants doit toujours être pris en compte. Plus spécifiquement, deux dispositifs fondamentaux doivent être atteints [42] :

- il est essentiel que le liquide qui enveloppe les fibres pendant la formation du composé réalise leur mouillage spontanément, c'est-à-dire que l'énergie d'adhésion résultant de ce contact doit surmonter l'énergie cohésive du polymère.
- les performances mécaniques seront améliorées si la ligne formée par l'interface comporte des enchevêtrements macromoléculaires résultant de la diffusion dans la matrice polymère et des chaînes greffées sur les fibres.

### III. Modifications de surface

Les modifications ont pour but de rendre compatible les composants des matériaux composites : fibres et matrice. Pour qu'une compatibilisation soit effective il faut :

- Ajouter un agent compatibilisant actif au cours du procédé (extrusion, étape de mise en œuvre du matériau) ;
- Faire réticuler les composants du mélange ;
- Modifier chimiquement ou physiquement l'un ou les deux éléments constitutifs.

La compatibilisation est nécessaire car les éléments mis en présence ont des compositions chimiques antagonistes. Une bonne connaissance des propriétés de surface s'impose. La nature de la surface influencera directement l'interface créée lors de la mise en œuvre du matériau.

L'adhérence des éléments constitutifs définira l'interface fibre-matrice. Cette notion d'adhérence ne peut être dissociée de la nature des surfaces impliquées. La surface conditionne donc fortement les possibilités de liaisons chimiques ou physiques (mécanique) représentant l'adhésion à l'interface entre deux matériaux. Ces liaisons créées à l'interface déterminent les propriétés physico-chimiques des matériaux composites. Les forces qui en découlent sont à l'origine de l'adhésion. Ces forces sont regroupées en mécanismes qui décrivent une adhésion mécanique par diffusion moléculaire, par interaction et par adsorption. C'est la nature de la surface (chimie, porosité, basse ou haute énergie, rugosité, etc.) qui permet ou non la présence simultanée des différents mécanismes cités précédemment.

L'adhésion mécanique repose sur la corrélation entre la rugosité d'une surface et la résistance de l'ensemble. Les pores et les aspérités du renfort (au niveau microscopique) constituent les points d'ancrage de la matrice.

La théorie de l'adhésion chimique postule que les liaisons interfaciales sont covalentes, donc de forte énergie. Le traitement de surface du renfort, dont la nature dépend de celle de la matrice, permet d'améliorer l'adhésion interfaciale.

Le concept de mouillabilité considère que l'adhésion est due à des forces intramoléculaires de types Van der Waals (forces de dispersion de London, interactions polaires et liaisons

hydrogène) et la résistance au cisaillement est d'autant plus grande que l'angle de contact entre la matrice et le renfort est faible.

L'interaction entre deux constituants peut se décrire par le travail d'adhésion qui correspond à la somme des énergies superficielles des deux composants diminuée de l'énergie interfaciale. Le travail d'adhésion représente le gain d'énergie obtenu par le recouvrement d'un composant par l'autre et est donnée par la relation de Young-Dupré (I-1). Elle dépend de l'angle  $\theta$  établi entre les deux constituants et de l'énergie libre  $\gamma_m$  appelée tension de surface.

$$W_{ad} = \gamma_m(1 + \cos \theta) \quad (I-1)$$

$W_{ad}$  = travail d'adhésion

Les fibres cellulosiques présentent une énergie de surface très importante. En la modifiant, cette énergie varie considérablement. La modification apporte des propriétés de barrière hydrophobe très efficace. Une diminution de l'énergie facilite le mouillage de la fibre et génère une adhésion optimale avec les matrices thermoplastiques et les polyoléfines.

Ces modifications sont limitées aux hydroxyles superficiels pour préserver l'intégrité de la fibre et par conséquent leurs propriétés mécaniques. Les fibres de cellulose peuvent être soumises à plusieurs types de modifications qui peuvent être physiques, physico-chimiques ou chimiques.

Ce paragraphe traite l'essentiel des modifications utilisées dans le cas des fibres cellulosiques et les différentes techniques utilisées pour ces transformations.

### III.1. Les modifications physiques

L'étirage, le calandrage, les traitements thermiques comme tout traitement physique de surface ont la particularité de ne pas modifier la composition chimique de la fibre cellulosique. Ces modifications ne sont pas les plus utilisées pour le traitement de surface des fibres cellulosiques mais ont fait l'objet de plusieurs études [43-45].

L'une d'entre elles semble attirer l'attention de plusieurs auteurs. Elle est appliquée sur des fibres lignocellulosiques et consiste simplement à les traiter par des extractions au soxhlet avec des solvants comme l'acétone, le toluène, les éthers ou même avec de l'eau chaude. Ces méthodes sont utilisées surtout pour purifier les fibres lignocellulosiques c'est-à-dire enlever les fragments de lignine et les impuretés restantes de sa surface.

Il existe une technique utilisée très récemment et qui consiste à envelopper la fibre par une couche très mince de polymère et de les mettre en suspension dans une solution d'eau et de surfactants cationiques pour générer des radicaux libres. En ajoutant un monomère, une nouvelle couche peut se former par l'intermédiaire des radicaux libres.

Une méthode développée par l'équipe de J. Simonsen en 1997 [46], consiste à induire une couche de polystyrène sur de la fibre de sapin en poudre. Avec cela, ils ont montré en étudiant l'interface par Spectroscopie de Photoélectron X (XPS) et Chromatographie Gazeuse Inverse (IGC) que la surface a été considérablement changée. Contre toute attente, la constante dispersive de l'énergie de surface augmente alors qu'elle ne devait pas changer puisque le polystyrène et la fibre ont des constantes dispersives similaires [47].

Les fibres cellulosiques modifiées physiquement sont toujours traitées successivement par voie chimique ce qui permet de bénéficier pleinement du résultat obtenu. On parle ainsi de modification physico-chimique.

### III.2. Les modifications physico-chimiques

L'intérêt de ces modifications est la purification des fibres cellulosiques, l'oxydation et l'activation des sites à leur surface. Le traitement corona, les décharges diélectriques et plasma sont parmi les plus connus. De nouvelles techniques sont utilisées de plus en plus

comme les irradiations laser, UV ou même par les rayons  $\gamma$ . Ces modifications physico-chimiques font l'objet de plusieurs études [47].

### III.2.1. Le traitement corona

Le traitement Corona (traitement couronne) est l'un des procédés les plus utilisés dans le traitement des surfaces. Il consiste à appliquer un champ électrique très puissant (haute tension 1300 à 1500 Volts) et à haute fréquence à travers un espace d'air situé entre deux électrodes. Le support à traiter défile et ses particules en surface sont ionisées par l'accélération des électrons présents naturellement dans l'espace. Ainsi des radicaux libres sont créés sur la surface du support. En fait, ce sont des peroxydes qui se forment par ce traitement mais qui se décomposent rapidement. Il y a aussi formation au niveau de la surface d'époxydes, de carbonyles, d'hydroxyles et de carboxyles.

Ce traitement se traduit aussi par une augmentation de l'énergie de surface du matériau d'où sa modification physique et chimique. Plusieurs types de matériaux peuvent être traités, par exemple les papiers et cartons, les polymères, l'aluminium, ainsi que les textiles. Le traitement Corona est très utilisé en imprimerie. Toutes les photocopieuses en sont équipées et plusieurs machines d'impression commencent à l'être.

### III.2.2. Le plasma à froid

L'action d'un plasma sur une surface peut avoir pour effet la modification de sa structure, le greffage de liaisons chimiques favorisant la mouillabilité et l'attraction interfaciale, voire la création de nouvelles liaisons chimiques par rupture des chaînes moléculaires. La technique consiste à placer un matériau dans une enceinte vide. Une décharge de gaz ionisé est appliquée et entretenue à l'aide d'un générateur de haute fréquence, à l'intérieur de l'enceinte. Un agrégat d'ions, de radicaux, d'électrons et de photons se créent, c'est la naissance du plasma. Ces entités actives interagissent avec les surfaces mises en jeu. Il résulte à la surface des matériaux la formation de groupements chimiques fonctionnels dépendant de la nature de la phase gazeuse utilisée. On parle alors d'activation ou de fonctionnalisation de surface. Il existe plusieurs sources de plasma :

- Les plasmas oxygénés : utilisés pour créer des hydroxyles, carbonyles, et autres radicaux oxygénés. Les gaz les plus utilisés sont le CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ;
- Les plasmas azotés : l'azote (N<sub>2</sub>), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) gazeux sont les principales sources. Ceci donne lieu à la création de groupes hydrophiles (isocyanate -NCO, amines -NH et -NH<sub>3</sub>, etc.) comme les oxygénés ;
- Les fluorés : contrairement aux azotés et oxygénés, ils sont plus utilisés pour convertir des surfaces hydrophiles en hydrophobes. Les gaz sont souvent le tétrafluorométhane CF<sub>4</sub> ou le trifluorométhane CHF<sub>3</sub>. Des groupements de type F, CF ou même CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> se crée à la surface des substrats suite à la décomposition des composés fluorés dans le plasma.
- Les plasmas de gaz rares : les gaz rares (He, Ne, Ar, etc.) sont utilisés pour réaliser des ablations des surfaces de polymères et y créer des radicaux libres. Les radicaux libres créés peuvent réagir in-situ ou ex-situ avec d'autres molécules (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vapeur d'eau, monomères organiques, ...) et en fonction de la nature de ces dernières, on a une activation ou une copolymérisation ou greffage des surfaces. Cette technique permet aussi de faire réticuler des couches superficielles des matériaux polymères ou de films polymères préalablement déposés sur des substrats de nature différente.

Les traitements plasmas se présentent comme d'excellentes techniques car ces réactions provoquent la modification des caractéristiques chimiques à la surface mais il faudrait tenir compte des temps d'exposition et, dans le cas où le bombardement est plus ou moins prolongé, des caractéristiques physiques (morphologie superficielle...) des substrats qui peuvent changer. Ces différents plasmas permettent de modifier tant chimiquement (création de nouvelle liaison covalente donc nouvelle structure) que physiquement (énergie de surface, rugosité) les propriétés de surface des matériaux auxquels ils sont soumis.

### III.2.3. Le traitement laser

Les techniques lasers ont été tardivement utilisées en traitement de surface. Initialement, on les retrouvait dans la découpe des matériaux, puis dans la soudure. C'est une technique très pointue car elle permet de travailler sur des parties très spécifiques (ciblées) d'une surface. Les traitements au laser se retrouvent le plus souvent dans les métaux pour faire des dépôts

(de diamant, de supraconducteur, etc.), pour diminuer ou augmenter la rugosité des surfaces, etc. ; mais il n'empêche qu'ils peuvent également être utilisés dans les fibres.

Le traitement consiste à bombarder la surface du matériau avec un faisceau cohérent de laser produit soit avec un gaz ou un mélange gazeux (KrF, XeCl, CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + He), soit avec un solide (grenat d'aluminium et d'yttrium-néodyme YAG-Nd). Ainsi, des liaisons sont rompues et des radicaux libres et ions sont créés à la surface du matériau d'où une fonctionnalisation de cette dernière. Par la suite, la surface traitée peut initier une réaction chimique ou provoquer la réticulation. Comparativement aux autres procédés de traitements physico-chimiques de surface, le traitement laser est très coûteux, mais il reste le plus précis.

#### III.2.4. Traitement au rayonnement Ultraviolet vide & traitement aux rayons $\gamma$

Le traitement à l'UV vide est une technique qui n'a pas été beaucoup utilisée dans la préparation des surfaces. Elle permet d'oxyder des surfaces et s'avère aussi efficace que les traitements d'oxydation avec les acides chromique et nitrique selon les travaux de Koichi et celui répertorié en [48].

La technique de modification liée aux rayons  $\gamma$  entraîne une exposition de la surface à de fortes énergies. Ceci peut se traduire dans le cas des matériaux celluloseux par des ruptures au niveau des ponts de rattachement des monomères d'où une diminution des masses moléculaires. Par ailleurs, ce traitement peut induire une dégradation de la cellulose. Ce traitement ne semble pas être approprié ou adapté aux matériaux à structure lignocellulosique.

Au regard de toutes les techniques physico-chimiques, les modifications des propriétés de surface des matériaux sont la conséquence de celle subie sous l'effet de l'énergie apportée par les ions ou particules chargées. Des liaisons peuvent être rompue et par conséquent les chaînes de polymère ou au contraire en créer de nouvelles. Des réticulations peuvent aussi être provoquées au niveau des surfaces. Les effets possibles sont par exemple une augmentation de la conductivité électrique rendant ainsi les polymères semi-conducteurs voire même conducteurs. Une modification de l'énergie de surface ou une amélioration des propriétés optiques, mécaniques ou chimiques.



### III.3. Les modifications chimiques

Les réactions chimiques possibles avec la fibre de cellulose sont les mêmes que celles que l'on peut obtenir avec les alcools. On retrouve principalement les réactions d'oxydation, d'estérification, d'éthérification et des réactions de copolymérisation et/ou greffage de chaînes de polymères linéaires ou de molécules organiques simples. Dans tous les cas de figure, on fait appel aux hydroxyles et notamment ceux en position C<sup>6</sup>. Malheureusement, le caractère cristallin prononcé des fibres de cellulose est un facteur limitant l'accessibilité des hydroxyles par les réactifs.

#### III.3.1. Oxydation

Les oxycelluloses sont les produits de l'oxydation de la cellulose. Cette oxydation réduit sa taille (DP). C'est l'un des problèmes rencontrés lors du blanchiment du coton et des fibres lignocellulosiques. En milieu acide ou neutre, l'oxydation de la cellulose donne des celluloses oxydées de type réducteur. En milieu alcalin, un nombre important de groupes d'acide se forme. La réaction se fait par une attaque des hydroxyles en position C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup> et C<sup>6</sup> et il s'en suit une formation de groupes carbonyles. L'aldéhyde en C<sup>6</sup> peut être oxydé une seconde fois pour former un groupe carboxylique. Ce processus peut se poursuivre sur les aldéhydes en C<sup>2</sup> et /ou en C<sup>3</sup> pour aboutir à la formation de cétone. Ceci conduit, si le processus se poursuit à une dépolymérisation de la cellulose et donc à une réduction des masses molaires. Par exemple la cellulose microcristalline est obtenue par oxydation acide suivie d'une dégradation alcaline [49].

#### III.3.2. Estérification

L'estérification de la cellulose est le plus souvent réalisée dans un milieu acide avec des anhydrides correspondant à l'acide dans la plupart des cas. Elle permet d'obtenir les sulfates, phosphates, carbamates et acétates de cellulose et d'autres types de cellulose esters.

Les modifications chimiques en profondeur permettent de rendre la cellulose thermoplastique. Mais néanmoins, il existe des traitements de surface de la cellulose

nécessitant soit une étape d'activation par une réaction d'estérification suivie du traitement de surface, soit une estérification (correspondant dans ce cas au traitement de surface). La réaction est limitée à la surface en choisissant les conditions de greffage appropriées (solvant non gonflant, température et pression modeste, force ionique faible, etc.).

Nous verrons par la suite que les réactions d'estérification utilisées dans cette thèse ne sont que superficielles.

### III.3.3. Ethérification

La réaction d'éthérification de la cellulose se fait en milieu alcalin par substitution nucléophile type SN2 [49, 50]. Les éthers classiques (exemple la carboxyméthyl cellulose) obtenus sont les alkyles celluloses par des chlorures d'alkyl et les hydroxy-alkyles celluloses par des époxydes. L'action des époxydes ou des chlorures d'alkyl est précédée par un traitement de la cellulose à la soude.

#### Remarque :

Les esters et éthers de cellulose sont traités dans le paragraphe (§ 1.2.1.1.4) et sont considérés comme des polymères (matrices). Les dérivés de la cellulose constituent le domaine le plus important de la modification de cellulose d'un point de vue technologique et commercial. Certaines de ces réactions nécessitent de travailler en solution homogène donc par dissolution de la cellulose. Ceci ne rentre pas dans le cadre de notre étude. Dans cette partie, nous nous limiterons aux réactions chimiques possibles à la surface et en milieu hétérogènes. Pour toute information sur la modification homogène de la cellulose, on pourra s'inspirer des travaux de Heinze et Liebert [12]. Les modifications chimiques de la cellulose de manière homogène peuvent changer le squelette de la molécule et par conséquent modifier les propriétés de la fibre.

### III.3.4. Greffage chimique

Selon Bledzki et Gassan [7], trois méthodes permettent de préparer la fibre de cellulose par modification en vue de leur utilisation dans les matériaux composites :

- Modification de la tension de surface c'est-à-dire hydrophobisation la surface de la fibre. Par exemple, l'utilisation de l'acide stéarique sur la fibre rend celle-ci hydrophobe et facilite également sa dispersion dans les polyoléfinés. Le même effet est observé dans les composites jute – résine polyester instauré. Des traitements avec le polyvinyle acétate ou les silanes (époxy et uréthane) ont apportés des résultats satisfaisants.
- Imprégnation des fibres pour avoir une meilleure compatibilisation avec le polymère résine. L'exemple le plus parlant est l'imprégnation de la cellulose avec du PVC plastifié, une bonne dispersion a été observée dans le polystyrène.
- Couplage chimique pour augmenter l'adhésion interfaciale. La surface de la fibre est traitée par un composé qui fera la connexion entre les constituants du matériau. Cette dernière est très développée dans la préparation des fibres pour les matériaux composites notamment le greffage par copolymérisation.

Le greffage par copolymérisation consiste en une réaction chimique en deux étapes. Une initiation au niveau de la surface de la fibre par le biais d'un radical libre crée par un traitement aqueux le plus souvent car des procédés électrochimiques peuvent être utilisés pour cette étape. La seconde étape est le greffage de l'agent de couplage.

On a donc une compatibilisation de la surface suivie d'un greffage d'une molécule qui :

- si c'est un monomère, pourra polymériser dans une solution de monomère ;
- si c'est une molécule bi-fonctionnelle, pourra réagir avec un polymère ou une matrice ;
- si c'est un copolymère, permet d'obtenir directement le composite.

Une autre méthode de greffage par copolymérisation peut se faire sur la fibre de cellulose. Celle-ci nécessite pas de création de radicaux libres mais demande par exemple d'avoir des milieux réactionnels complètement anhydres (à l'exception des silanes) et d'autres contraintes de procédures de manipulations. Les modifications chimiques sont moins

effectives mais assurent de la conservation de l'intégrité de la fibre et par conséquent de toutes ses propriétés.

Dans le Tableau I-12 sont présentés certains agents de couplage utilisés par différents auteurs pour modifier la surface de cellulose. Ces différents traitements chimiques ont été réalisés sur des substrats celluloses de provenance diverse. Ces molécules possèdent plusieurs fonctions et appartiennent à différentes familles (triazine, silane, isocyanate, anhydride, époxyde, polyoléfine fonctionnalisée, molécule bifonctionnelle). Tous les types de modifications chimiques décrites précédemment se retrouvent dans ces agents de couplage. Certaines des réactions de couplage ont bien marché (hydrophobisation, diminution de l'énergie de surface, propriétés barrière, dispersion dans la résine améliorée) ; d'autres n'ont pas eu trop de succès (pas de greffage de l'agent, détérioration des propriétés des composites). Les travaux [7, 39] décrivent les modifications chimiques des différents auteurs.

Tableau I-12 : Quelques agents de couplage utilisés dans les composites de cellulose [39]

Agents de greffage	Auteurs et références
<p style="text-align: center;"><math>k = 7</math></p>	Zadorecki et <i>al.</i> selon [37]
<p style="text-align: center;"><math>m + p = 10 - 12</math></p> <p style="text-align: center;"><math>n = 2, 7, 17</math></p>	Quiling et <i>al.</i> selon [37]
<p style="text-align: center;"><math>n = 2, 7, 17</math></p> <p style="text-align: center;"><math>p = 17</math></p> <p style="text-align: center;"><math>p = 17</math></p>	Joly et <i>al.</i> selon [37]
	Félix & Gatenholm selon [37] Matias et <i>al.</i> selon [37]
<p style="text-align: center;"><math>R = SH, Cl</math></p>	Maldas et Kokta selon [37] Hill et Cetin selon [37] Bledzki et <i>al.</i> [7]
	Matias et <i>al.</i> selon [37]
	Westerlind & Berg selon [37] Maldas, Kokta [37]
	Bisanda et Ansell selon [37] Gatenholm et <i>al.</i> selon [37] Bledzki et <i>al.</i> [7] M. Abdelmouleh et <i>al.</i> [51]
<p style="text-align: center;"><math>n = 1, 2, 3, \dots</math></p>	Shabu et <i>al.</i> selon [37]
	Hill et Cetin selon [37]

Tableau I-13 : Exemple de quelques travaux aux LGP2

Agents de couplage	Références
<p>The table lists several chemical structures of coupling agents. The first row shows three structures: a polyamine-silane with two secondary amine groups and a trimethylsilyloxy group; an acrylate-silane with an acrylate group and a trimethylsilyloxy group; and an amine-silane with a primary amine group and a trimethylsilyloxy group. The second row shows a polyurethane with two phenyl rings, a diisocyanate with a phenyl ring, a polyether with a trimethylsilyloxy group and a repeating unit of length p=15, and another polyether with a repeating unit of length n and a terminal NCO group. The third row shows a diisocyanate with two phenyl rings, a diisocyanate with a benzophenone core, and a diisocyanate with a phenyl ring and a methyl group. The fourth row shows a diisocyanate with a phenyl ring and a methyl group, a diisocyanate with two acrylate groups, and a diisocyanate with an acrylate group and a terminal NCO group.</p>	[42, 51-58]

Les tableaux I-12 & I-13 regroupent les molécules les plus utilisées dans la littérature dans le traitement chimique de la cellulose, que ce soit pour compatibiliser par copolymérisation ou par greffage direct de la matrice. Ils ne représentent pas l'ensemble des agents de couplage car d'autres composés existent.

La voie choisie pour nos travaux est celle de la modification chimique d'un des composants. Nous procéderons par deux approches, une par la modification de la fibre de cellulose. Nous parlerons dans ce cas de co-polymérisation. Dans l'autre l'approche appelée co-continue, c'est le polymère qui sera transformé en vue du greffage sur la fibre vierge. Le but est de mettre au point des traitements de surface des fibres cellulosiques et d'incorporer les fibres modifiées dans des matrices renouvelables appropriées à la modification effectuée. Le critère de réussite de cette approche sera basé sur les performances mécaniques et la stabilité vis-à-vis de l'eau des matériaux élaborés avant et après leur vieillissement. Le caractère biodégradable des composites résultants sera aussi étudié.

## Conclusion

Le matériau renouvelable et biodégradable prend ici toute son originalité. Un intérêt particulier est porté sur la cellulose, source fondamentale de la biomasse. Sa structure, ses propriétés et les modifications susceptibles de lui apporter de nouvelles dispositions (hydrophobie, plasticité, compatibilité, etc.) sont discutés.

Notre étude ne s'est pas seulement focalisée sur la cellulose, mais également sur d'autres produits naturels et synthétiques biodégradables. Ceci dans l'optique de montrer d'éventuels compléments ou substituts des fibres les plus utilisés dans les matériaux composites les plus présents dans le marché tel les fibres de verre, d'aramide ou de carbone à cause de leurs propriétés mécaniques très appréciées.

Dans un premier temps, un point a été fait sur la matière renouvelable utilisée dans les matériaux composites qui s'est étendu aux biocomposites, tout en essayant de présenter l'état de l'art dans le domaine. Nous avons tenté de montrer tout l'intérêt du travail mené, en soulignant les principaux atouts des composés naturels, notamment : le caractère biodégradable, renouvelable, abondant et recyclable. La façon de combler les désavantages liés à leurs faibles propriétés mécaniques comparées aux autres composants présents dans les matériaux composites traditionnels, est aussi prise en compte.

Dans tout matériau composite, la matrice et le renfort doivent être compatibles et avoir des propriétés complémentaires. Comme les fibres naturelles sont rarement compatibles avec les résines thermoplastiques, des modifications de l'un des composants s'avèrent nécessaires. Généralement, les modifications portent plus sur les fibres que sur la matrice. Ces différents traitements apportent le plus souvent des propriétés assez avantageuses aux fibres naturelles (propriétés barrières, énergie de surface abaissée, etc.). L'essence dans ces modifications, notamment chimiques, est de permettre d'établir de véritables liaisons covalentes entre fibre et matrice par l'intermédiaire d'un agent de couplage qui assure le pont entre les deux composants et transmet les contraintes dans les deux sens.

Les biocomposites se développent très rapidement et apportent des nouvelles perspectives pour un monde beaucoup plus respectueux de l'environnement. L'utilisation de

biopolymères et de fibres naturelles permet également à l'agriculture de trouver des débouchés autres qu'alimentaires.

Le développement des biocomposites ne supprime pas la nécessité d'optimiser et de limiter la quantité de déchets produits. Pour que ce développement soit viable, il faudrait rassembler des connaissances et des compétences sur :

- le domaine des matériaux composites, et la maîtrise des mécanismes qui s'opèrent à l'interface fibre – matrice, la biodégradabilité (vitesse et conditions), la gestion des déchets en fin de vie des matériaux ;
- les technologies de transformation et de formulation des polymères, et des méthodes de mise en œuvre et d'élaboration des biocomposites.



## LEGENDES

### Figures

Figure I-1 : Cycle de vie d'un biopolymère.....	20
Figure I-2 : Structure de la cellulose.....	22
Figure I-3 : Réseau liaisons hydrogènes dans la Cellulose I.....	24
Figure I-4 : Réseau de liaisons hydrogènes dans la Cellulose II .....	26
Figure I-5 : Allomorphes de la cellulose [18].....	27
Figure I-6 : Structure chimique des esters et éthers de cellulose.....	28
Figure I-7 : Structure chimique de l'amylose .....	30
Figure I-8 : Structure chimique de l'amylopectine.....	30
Figure I-9 : Principaux alcools de la lignine .....	33
Figure I-10 : Une des structures possible de la lignine .....	34
Figure I-11 : Structure chimique du caoutchouc naturel.....	36
Figure I-12 : Structure chimique - a) Chitine ; b) Chitosane.....	38
Figure I-13 : Structure chimique des protéines.....	41
Figure I-14 : Structure chimique des polyesters microbiens .....	43
Figure I-15 : Structure chimique des polyesters aliphatiques synthétiques.....	45
Figure I-16 : Schéma de matériau composite idéal [38] .....	46
Figure I-17 : Procédés d'élaboration des fibres de carbone [41].....	50
Figure I-18 : Structure chimique des aramides .....	51

### Equations

Équation I-1 : Biodégradation aérobie.....	19
Équation I-2 : Biodégradation anaérobie.....	19

Tableaux

Tableau I-1 : Principaux secteurs d'applications des matières plastiques.....	16
Tableau I-2 : Composition en cellulose de quelques fibres naturelles .....	21
Tableau I-3 : Degré de polymérisation de quelques fibres naturelles .....	22
Tableau I-4 : Paramètres cristallins de la cellulose .....	23
Tableau I-5 : Taux de cristallinité $\chi$ de la cellulose .....	24
Tableau I-6 : Sources Chitine et Chitosane.....	39
Tableau I-7 : Températures caractéristiques du PHB & ses dérivés .....	43
Tableau I-8 : Caractéristiques de quelques résines .....	48
Tableau I-9 : Fibres de verre.....	49
Tableau I-10 : Récapitulatif des principales propriétés mécaniques des renforts .....	54
Tableau I-11 : Comparaison des propriétés mécaniques des fibres .....	55
Tableau I-12 : Quelques agents de couplage utilisés dans les composites de cellulose .....	68
Tableau I-13 : Exemple de quelques travaux aux LGP2 .....	69

## **II. Chapitre II - MATERIELS ET METHODES**

## I. Présentation des substances

### I.1. Les fibres

Les fibres de cellulose utilisées dans ce travail sont de morphologie et d'aspect différent :

- Cellulose microcristalline ou Avicell (Av)
- Pâte kraft de résineux blanchie (bsk)
- Papier Whatman (PW)

#### I.1.1. Cellulose microcristalline

La cellulose microcristalline ou Avicell (Av) est constituée de microcristaux agglomérés. Elle est sous forme de poudre avec des grains ayant les dimensions suivantes : longueur 160  $\mu\text{m}$  et largeur 43  $\mu\text{m}$  (mesures effectuées avec l'appareil MORFI). Elle est souvent utilisée comme cellulose modèle, car elle se disperse bien dans des solvants et des matrices organiques et se compose essentiellement de cellulose. Son DP est de l'ordre de 130 et son taux de cristallinité mesuré par R-X est de 50% [59].

#### I.1.2. Pâte kraft de résineux blanchie

La pâte kraft que nous appelons " bsk " est une fibre de conifère (résineux) d'aspect cotonneux. Elle est obtenue par la cuisson de l'eucalyptus à l'aide d'un procédé kraft. Ces dimensions mesurées au MORFI sont d'environ 1,1 mm de longueur pondérée et 31  $\mu\text{m}$  de large en moyenne.

#### I.1.3. Papier Whatman

Le papier Whatman (PW) constitué de 98 % de cellulose (particulièrement en Cellulose I $\alpha$ ), est un papier filtre. Ce papier sert souvent pour la filtration et la rétention de particules de diamètre de 2,5  $\mu\text{m}$  ; et également dans le domaine médical. Dans le contexte de l'étude, il est utilisé comme substrat cellulosique (fibre de cellulose), particulièrement adéquat pour les techniques de caractérisation telle que l'angle de contact. Il en existe une large gamme

de différents grades (porosité différente en général). Dans notre cas, deux types référencés 41 et 42 ont été étudiés sur lesquels des mesures d'énergie de surface ont été effectuées. On observe une inversion des composantes polaire et dispersive (Tableau II-1). Pour la suite de l'étude (partie co-continue), le papier N°41 sera utilisé du fait de sa composante polaire la plus faible. Dans le Tableau II-1, on trouve également d'autres caractéristiques relatives aux deux substrats en question, notamment : leur volume massique, leur épaisseur et grammage, ainsi que l'angle que forme une goutte d'eau déposée à leur surface.

**Tableau II-1 : Caractéristiques des papiers Whatman**

Grade	V. M. (cm <sup>3</sup> /g)	Epaisseur (μm)	Grammage (g/m <sup>2</sup> )	θ (°)	γ <sub>p</sub> (mN/m)	γ <sub>d</sub> (mN/m)	γ <sub>t</sub> (mN/m)
41	2,56	215	84	22,4	25,9	34,9	60,8
42	2,00	200	100	24,8	34,8	25,9	60,7

V.M. : volume massique

## I.2. Réactifs et solvants

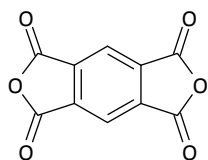
Pour effectuer les modifications chimiques sur les fibres, différents agents de couplage ont été utilisés dans le but de rendre mieux compatibles fibres et matrices. Certains greffés directement sur la fibre et d'autres fonctionnalisés avant utilisés. Ces produits sont commercialisés dans le marché chez différents fournisseurs (voir tableau II.2). Il s'agit :

- Dianhydrides : le Pyromellitique dianhydride (PMDA) et le Benzophénone 3,3', 4, 4'-tétracarboxylique dianhydride (BPDA) ;
- Diisocyanates : le Paraphénylène diisocyanate (PPDI) et le 4, 4'-méthylène bis (phényl diisocyanate) (MDI) ;
- Silanes : le γ-méthacrylopropyl triéthoxysilane (γ-MPS), le γ-mercaptopropyl triméthoxysilane (γ-MRPS) et le Polyéthylène méthoxypropyl triméthoxysilane (PEMPS) ;
- Polymères :
  - le Polyéthylène glycol (PEG) et le Polyéthylène glycol méthyl éther (PEGME) ;
  - le Polypropylène glycol (PPG) et le Polypropylène glycol mono butyl éther à différentes masses moléculaires moyennes en masse Mw

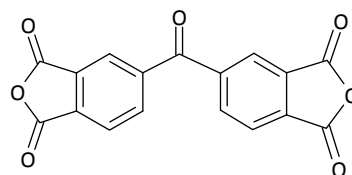
- le Polycaprolactone (PCL) ;
- le Polytétrahydrofuran (PTHF).
- Les réactifs pour fonctionnaliser les polymères : le phényl isocyanate (PhNCO) et le Toluène 2,4-diisocyanate (TDI) ;
- Les solvants : le toluène, le dichlorométhane et le tétrahydrofuran ;
- Les catalyseurs : le dibutyltin dilaurate et le 1-méthyl imidazole.

### I.2.1. Les anhydrides

Les anhydrides que nous avons utilisés dans ce travail, sont les dianhydrides pyroméllitique (PMDA) et Benzophénone 3, 3', 4, 4'-tétra carboxylique (BPDA).



Dianhydride pyromellytique



Dianhydride benzophénone-3, 3', 4, 4'-tétracarboxylique

**Figure II-1 : Les dianhydrides**

Comme tous les anhydrides, ils sont très sensibles à l'humidité. Ainsi les réactions que nous effectuerons doivent se faire en milieu anhydre et sous un courant d'azote pour empêcher l'introduction de l'humidité.

La réaction alcool / anhydride est une estérification, donc les fonctions ester, acide carboxylique doivent être présentes dans le produit. C'est une réaction totale donc continue jusqu'à consommation totale d'un des réactifs. Dans la réaction, comme la disparition de l'autre fonction anhydride ne peut pas être exclue, un excès de dianhydride est utilisé pour rendre disponible la deuxième fonction pour une réaction future.

Les anhydrides sont très utilisés dans l'estérification de la fibre de cellulose [54, 60, 61], car ils s'avèrent être de bons agents de greffage des fibres cellulosiques. De plus, ils permettent le couplage avec d'autres substrats phénoliques ou possédant des hydroxyles.

### I.2.2. Les diisocyanates

Les isocyanates utilisés sont le para-phénylène diisocyanate (PPDI) et le 4,4'-méthylène bis (phényl diisocyanate) (MDI). Tous comme les anhydrides, Ils ont une structure rigide et planaire (Figure III-3).

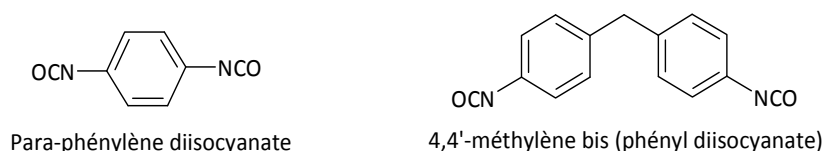
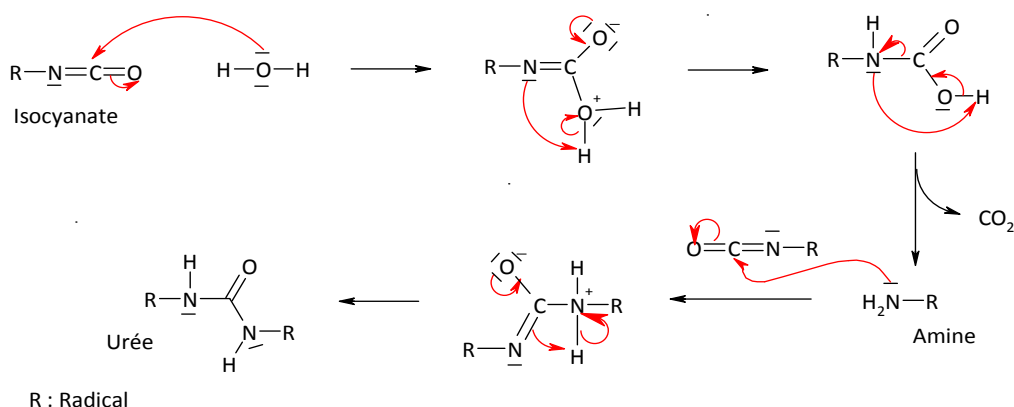


Figure II-2 : Les isocyanates

Les isocyanates sont également très sensibles à l'humidité, ils se détruisent très rapidement et forment les amines correspondantes. Par la suite, l'amine formée attaque une autre fonction isocyanate pour donner les urées correspondantes (Equation II-1).

#### Équation II-1 : Mécanisme de consommation des isocyanates par l'eau



Les températures et le temps de réaction (voir Chapitre II) ont été choisis pour maximiser la cinétique de greffage car les hydroxyles de la cellulose sont difficilement accessibles. De toutes les façons, les températures choisies ne peuvent pas dépasser 200°C, température à laquelle la cellulose commence à souffrir de la thermolyse. Les isocyanates sont très utilisés dans les réactions de modification de la cellulose [54, 55, 57, 62].

I.2.3. Les silanes

Cette famille de réactifs est de plus en plus utilisée dans les modifications de surface des fibres de cellulose car ces agents sont utilisés en quantités importantes pour l'ensimage du verre. De plus, ces agents de couplage sont simples d'utilisation. Contrairement aux anhydrides et isocyanates, les silanes utilisés dans ce travail sont des molécules très souples. Les silanes possèdent dans la plupart des cas des fonctions hydrolysables de type alkoxy, qui après hydrolyse leurs permettent de s'adsorber facilement à la surface des fibres par le biais de liaisons hydrogènes. Nous utilisons, le  $\gamma$ -méthacrylopropyl triéthoxysilane (MPS), le  $\gamma$ -mercaptopropyl triméthoxysilane (MRPS) et le poly (éthylène) méthoxypropyl silane (PEMPS).

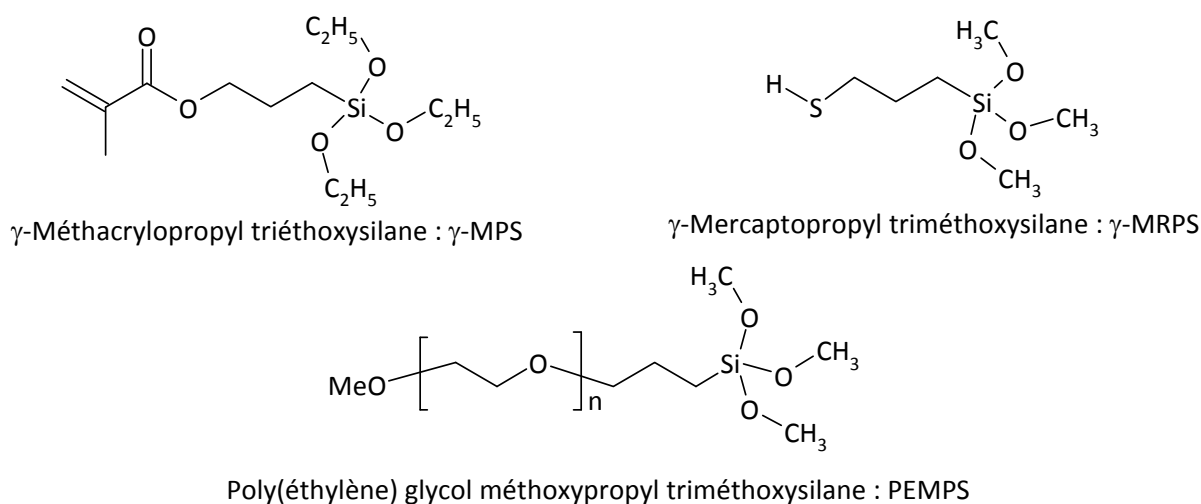


Figure II-3 : Silanes organiques

Pour la modification des fibres avec les silanes, nous avons adopté la procédure décrites précédemment [56, 63]. Ces travaux portent sur l'adsorption des organosilanes sur la cellulose.

Les différentes caractéristiques des réactifs sont répertoriées dans le tableau II-2



Tableau II-2 : Caractéristiques des réactifs chimiques, solvants et catalyseurs

	CAS ou Identification	M (g/mol)	Densité	Pureté (%)	Fournisseur
Agent de couplage					
PMDA	89-32-7	218	-	97	Aldrich
BPDA	2421-28-5	322	-	98	Aldrich
PPDI	104-49-4	160	1,17	98,5	Aldrich
MDI	101-68-8	250	1,18	98	Aldrich
$\gamma$ -MPS	2530-85-0	248	1,05	98	Aldrich
$\gamma$ -MRPS	4420-74-0	196	1,05	97	Fluka
PEMPS	A-1230*	-	1,08	-	GE Silicones
Polymères					
PEG	25322-68-3	2000,3400	-	-	Aldrich
PEGME	9004-74-4	2000	-	-	Aldrich
PPG	25322-69-4	2000, 3000, 4000	-	-	Aldrich
PPGMB	9003-13-8	2500, 4000	-	-	Aldrich
PTHF		2900			Aldrich
PCL	24980-41-4	Mn : 80000	1,15	-	Aldrich
Réactifs					
PhNCO	103-71-9	119	1,096	98	Aldrich
TDI	584-84-9	174	1,21	96	Aldrich
Triméthyl orthoformate	122-51-0	148	0,89	-	Merck
Solvants					
Toluène	108-88-3	92	0,87	99,9	Merck
THF	109-99-9	72	0,89	99,9	Aldrich
Dichlorométhane	75-09-2	84	1,33	99,8	Aldrich
catalyseurs					
DBTDL	77-58-7	631	1,07	95	Aldrich
1, méthyl imidazole	616-47-7	82	1,04	99	Aldrich

## II. Partie expérimentale

### II.1. Greffage des agents de couplage

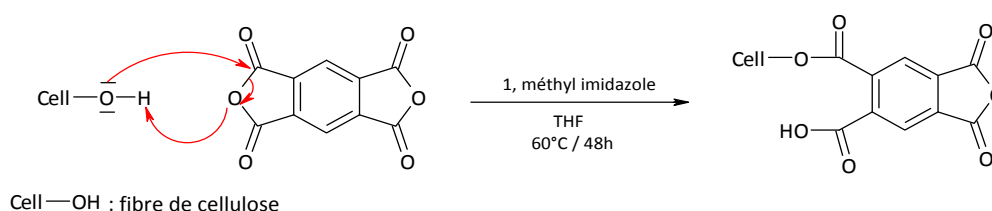
Les réactions de greffage des agents de couplage sont effectuées avec l'hypothèse que 1% des hydroxyles de la cellulose superficiels sont accessibles.

Les données nécessaires pour faire le calcul sont la masse molaire de l'unité glucosidique 162 g/mol soit 54 g/mol d'OH [52]. Pour une masse (m) de cellulose, soit un nombre de mole de (m/54) pour 100 % de OH ; dans notre hypothèse on aura alors  $[m/(54 \cdot 10^{-2})]$  mole de sites susceptibles de réagir. Pour chaque type d'agent de greffage la quantité nécessaire sera calculée en fonction de cette hypothèse.

#### II.1.1. Dianhydride

La modification chimique avec ces deux composés se fait exactement de la même manière. Le solvant utilisé est le tétrahydrofuran en présence du 1-méthyl imidazole (base) comme catalyseur. La réaction dure 48h à environ 60°C suivant la réaction décrite ci après (Équation II-2).

Équation II-2 : Réaction cellulose / PMDA



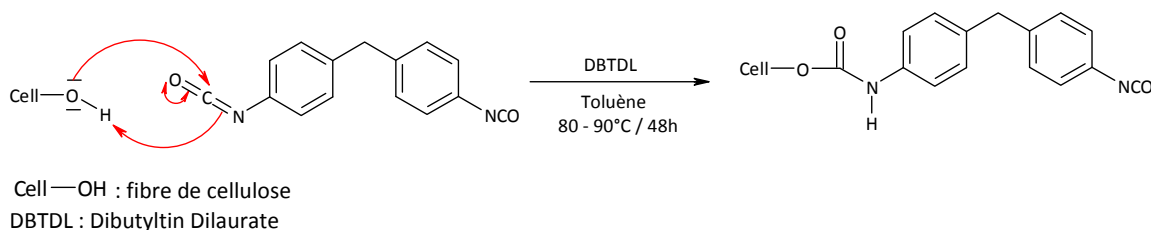
Après greffage, une extraction au soxhlet est effectuée avec du dichlorométhane (250 ml) pour 10 g de fibre, pendant 6h. Ensuite les fibres sont séchées dans une étuve à 100°C.

#### II.1.2. Diisocyanate

La réaction (Équation II-3) entre des fonctions hydroxyle et isocyanate conduit à la formation d'un uréthane (R-O-CO-NH-R'). Cette réaction peut se faire dès 35°C entre un alcool et un isocyanate et a une cinétique très rapide comparée à certaines réactions organiques. Ce type de réactions ne demande pas un apport d'énergie important car elles sont

thermoréversibles. En effet une régénération des entités de départ à savoir l'alcool et l'isocyanate se produit au delà de 200°C.

### Équation II-3 : Bilan de la réaction Cellulose / MDI



Les réactions de greffage des isocyanates se passent dans un mélange dichlorométhane-toluène dans une proportion 2/3 en volume. Le dibutyl tin dilaurate (DBTDL) est utilisé comme catalyseur.

Une extraction au soxhlet et un séchage sont effectués dans les mêmes conditions que pour les anhydrides.

#### II.1.3. Silanes

Dans un mélange 20/80 en volume eau distillée / éthanol, 5% en masse de fibres est en suspension. Auparavant, la quantité de silane nécessaire est hydrolysée pendant 2H à température ambiante dans la solution eau/éthanol. Au bout de 2H d'agitation toujours à température ambiante, la solution est centrifugée à 2500 tr/mn pendant 20 minutes.

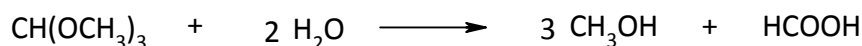
Deux phases sont obtenues, l'une liquide contenant les alcools et les molécules de silanes qui n'ont pas réagi et l'autre (solide) constituée de la fibre modifiée. Cette dernière phase est chauffée à 110°C pendant 24H avec un balayage d'un courant d'azote. Ceci, afin de convertir les liaisons hydrogènes (à l'origine de l'adsorption des silanes sur la fibre) en liaisons covalentes C-O-Si, en libérant des molécules d'eau. Les molécules de solvants sont évacuées à cette occasion.

#### II.1.4. Greffage des polymères

Les fibres, les polymères et les solvants sont séchés avant toute utilisation pour éviter toute trace d'humidité capable de consommer les fonctions isocyanates. Les traces d'eau que pourraient avoir le papier sont évaporées à l'aide d'un four BUCHI pendant 24H à 100°C. Le

séchage des solvants se fait avec l'hydrure de calcium  $\text{CaH}_2$ . Pour les polymères, un séchage sous vide (pendant 4H à une température variant entre 50 et 60 °C) est adopté car ils contiennent environ 3% d'humidité. Ce traitement des polymères est effectué avec du Triméthyl orthoformate ( $\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$ ) qui consomme l'eau présente selon la réaction ci-dessous :

**Équation II-4 : Consommation de l'eau par le Triméthyl orthoformate**



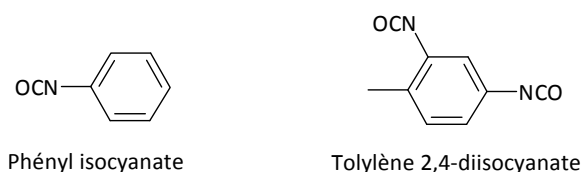
Le méthanol et l'acide formique formés sont évacués sous vide et le polymère est conservé à l'abri de l'humidité dans un ballon et sous un courant azote anhydre.

Après le séchage des polymères, la préparation du matériau se passe en deux phases :

- la fonctionnalisation des polymères ;
- puis le greffage chimique sur la fibre.

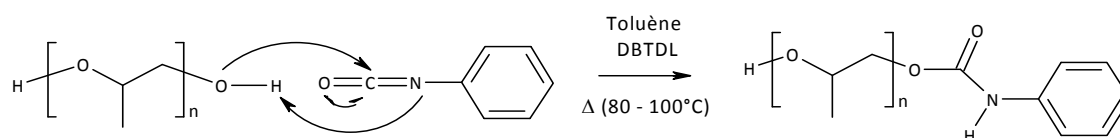
#### II.1.4.1. Préparation de l'agent de greffage

Selon la fonctionnalité (1 ou 2) du polymère, sa préparation se fait en 1 ou 2 étapes. La réaction commence par un blocage d'un bout de la chaîne par le phényl isocyanate ( $\text{PhNCO}$ ) (Équation II-5) suivi d'une réaction (Équation II-6) à l'autre extrémité avec le tolyène 2,4-diisocyanate (TDI). Ces isocyanates sont représentés à la figure II-4.



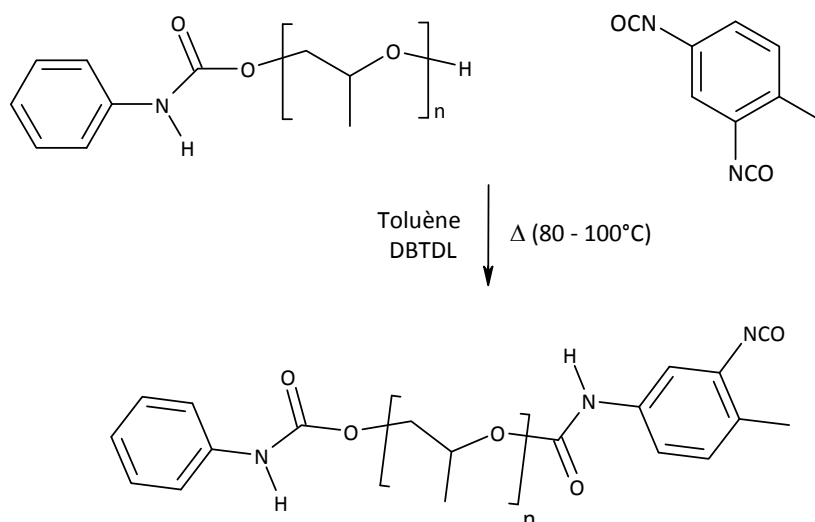
**Figure II-4 : Formulations chimiques des isocyanates**

**Équation II-5 : Réaction de blocage de l'extrémité du PPG**



Ce blocage concerne les polymères avec deux fonctions hydroxyles à chaque extrémité et ceci pour éviter de consommer l'isocyanate en position 2 du TDI. C'est par cette fonction que se fera le greffage avec les hydroxyles superficiels de la fibre de cellulose.

Équation II-6 : Réaction de fonctionnalisation



C'est une réaction de condensation qui aboutit à la formation d'une fonction uréthane en bout de chaîne. La réaction avec le TDI est sélective. L'isocyanate, en position 4, réagit 6 fois plus rapidement que celui en position 2. Ces réactions sont équimolaires et au cours de l'étape de fonctionnalisation, il est possible de travailler avec un léger excès de toluène 2,4-diisocyanate. Un suivi de la consommation de l'isocyanate par IRTF a permis de déterminer la durée nécessaire pour réaliser le blocage (4 heures). En ce qui concerne le TDI, la réaction a été maintenue 24H pour être considérée comme terminée.

Les réactions se font dans le toluène à 90°C environ. Le dibutyltin dilaurate est le catalyseur des réactions alcool-isocyanate.

Tableau II-3 : Récapitulatif des fibres et leurs nomenclatures

Fibres	Description
Av	Avicell
PMDA_Av	Avicell modifié avec PMDA
BPDA_Av	Avicell modifié avec BPDA
PPDI_Av	Avicell modifié avec PPDI
$\gamma$ -MPS_Av	Avicell modifié avec g-MPS
$\gamma$ -MRPS_Av	Avicell modifié avec g-MRPS
PEMPS_Av	Avicell modifié avec PEMPS
Bsk	pate kraft de résineux blanchie
PMDA_bsk	bsk modifiée avec PMDA
BPDA_bsk	bsk modifiée avec BPDA
MDI_bsk	bsk modifiée avec MDI
$\gamma$ -MPS_bsk	bsk modifiée avec g-MPS
$\gamma$ -MRPS_bsk	bsk modifiée avec g-MRPS

#### II.1.4.2. Réaction de greffage

Cette réaction de greffage suit le même mécanisme que celui décrit par l'Équation II-3. Le papier Whatman (N° 41) découpé en éprouvette d'environ 1 cm de largeur, est introduit dans un tricol. La solution de l'agent de greffage préparée précédemment, est injectée dans le ballon. Ensuite, quelques gouttes de dibutyltin dilaurate (environ 0,3 ml) sont ajoutées. L'ensemble est porté à une température comprise entre 80 et 100° C dans un bain de silicone durant 72 heures. La quantité de solution de polymère à utiliser dépend de la masse du papier Whatman. Tréjo O' Reilly [52] a montré que le nombre de sites accessibles diminue lorsque la masse de l'agent de greffage augmente et qu'il y a 0,1 à 2 % des OH superficielles qui sont accessibles. Puisque des masses élevées ( $\geq 2000$ ) d'agent de greffage sont utilisées au cours de cette étude, nous avons considéré, pour la réaction de greffage, que la fonctionnalité de l'unité glucosidique de la cellulose ne pouvait dépasser 2. De ce fait, il faut au moins 2 fois plus de moles d'agent de greffage que d'hydroxyles superficiels. Nous avons utilisé 10 équivalents d'agent de greffage pour mieux recouvrir la surface de la fibre.

Les éléments greffés sont placés à la fin de la réaction dans une cartouche en cellulose pour l'extraction au soxhlet pendant 12 heures avec du dichlorométhane. Cette étape permet d'enlever les molécules non greffées et adsorbées physiquement à la surface des échantillons. Par la suite, les fibres sont séchées dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Dans le cas des fibres bsk, les mêmes conditions sont utilisées. Les fibres sont en suspension dans la solution d'agents de greffage.

## II.2. Mise en œuvre des matériaux

### II.2.1. Présentation des thermoplastiques

La réalisation des matériaux composites nécessite la connaissance de certaines caractéristiques des polymères qui vont servir de protection aux fibres. Cinq polymères biodégradables ont été utilisés pour préparer les matériaux composites. Ces polymères ont été choisis pour leur caractère biodégradable et leurs propriétés thermoplastiques, mais aussi en fonction des modifications chimiques apportées aux fibres. Il s'agit :

- du Poly lactique acide (PLLA) : M1 ;
- du polyester MaterBi (PEM) : M2. C'est un polymère à base d'amidon et de polycaprolactone fourni par la société Novamont (Italie) ;
- de l'acétate butyrate de cellulose (CAB) : M3 ;
- de l'amidon thermoplastique ou Starch MaterBi (StM) : M4 ;
- du caoutchouc naturel (NR) M5 ;
- de trois matrices M6i (i=1, 2, 3) constituées par un mélange PEM/PLLA selon différentes proportions :
  - M61 : 25/75 ;
  - M62 : 50/50 ;
  - M63 : 75/25.

Tous ces polymères ont été présentés dans l'étude bibliographique à l'exception du polyester MaterBi qui a simplement été cité à titre d'exemple dans les composés biodégradables à base d'amidon.

### II.2.2. Mise en forme des matériaux

La préparation des matériaux composites est une étape toute aussi importante que la modification chimique des fibres. Le procédé et les paramètres de mise en forme conditionnent les propriétés finales du matériau. Deux méthodes ont été utilisées dans ce travail. Il s'agit de l'extrusion qui est un procédé classique de mise en forme de matériaux thermoplastiques et du moulage par coulée-évaporation. Cette dernière technique n'a été utilisée que pour le caoutchouc naturel en raison de l'impossibilité d'extrusion des formulations composites à partir de ce polymère.

#### II.2.2.1. Extrusion

Les matériaux sont préparés à l'aide d'une petite extrudeuse de laboratoire, « **DSM Micro 15 compounder** » bi-vis tournant dans le même sens, est utilisée à cet effet (Figure II-5). Trois capteurs de températures sont inclus dans l'appareillage. La chambre du four a une contenance de 15 cm<sup>3</sup> (sans prendre en compte le volume occupé par la bi-vis).

L'extrusion est l'une des méthodes les plus utilisées dans la fabrication des matériaux composites à matrice thermoplastique. La température d'extrusion est ajustée en fonction de la température de fusion de la résine extrudée. Lorsque celle-ci est atteinte, les composés (fibres et matrice) sont introduits simultanément dans l'extrudeuse en petites quantités après les avoir mélangés. La manipulation est effectuée sur une durée d'une quinzaine de minutes et la vitesse de rotation des vis est de 50 tr/min. Dès que les forces s'appliquant sur les vis sont stabilisées, le mélange est considéré comme homogène. Cette information est disponible au cours de l'expérience sur l'écran de contrôle. Toutefois, si le mélange n'est pas homogène à la sortie de l'extrudeuse, les composés sont réintroduits dans l'appareil pour subir une nouvelle extrusion.





Figure II-5 : DSM Micro 15 Compounder

#### II.2.2.2. Préparation des films

Les extrudats composites sont placés entre deux plaques d'aluminium. Un papier sulfurisé est intercalé entre le matériau et les plaques. A l'aide d'une presse de laboratoire composée de deux plateaux chauffants réglés à des températures légèrement supérieures à la température de fusion du matériau, des films d'épaisseurs d'environ 300  $\mu\text{m}$ , pour les plus fins, sont préparés. Ces films vont essentiellement être utilisés pour les tests mécaniques (en analyse mécanique dynamique : DMA).

#### II.2.2.3. Le moulage par coulée-évaporation ou « solvant casting »

Cette méthode ne concerne que les matériaux élaborés à partir du caoutchouc naturel comme matrice. La fibre utilisée est  $\gamma\text{-MPS}_{Av}$ .

Tout d'abord, le caoutchouc est dissout dans le toluène. Après dissolution complète, les fibres sont ajoutées à cette solution. L'ensemble est chauffé à 90°C sous agitation

magnétique et sous azote. Au bout de 24 heures, l'agitation est stoppée et la suspension est versée dans des moules en Téflon. L'ensemble est placé sous une hotte et après évaporation du solvant, le matériau est découpé pour les tests mécaniques.

### II.2.3. Vieillessement des matériaux

Des conditions tropicales ont été choisies pour faire vieillir les matériaux à l'aide d'une enceinte climatique pendant une durée de 1000 heures. La température est en moyenne de 35°C et le taux d'humidité relative dans l'enceinte varie autour de  $80 \pm 2 \%$ .

### II.2.4. Test de biodégradabilité

Les tests de biodégradabilité ont été effectués au laboratoire SSCCP (Italie). C'est une biodégradation en compost selon la norme ISO 14855 relative aux matériaux d'emballage. La biodégradabilité est une défragmentation suivie d'une déminéralisation. Le gaz carbonique libéré est mesuré afin de déterminer le pourcentage de biodégradation.

## III. Technique de caractérisation & appareillage

### III.1. Infrarouge à transformé de Fourier IRTF

Les spectres infrarouge ont été enregistrés, sur un spectromètre à transformé de FOURIER **PERKIN ELMER PARAGON 1000**, en réalisant 16 acquisitions entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Des pastilles NaCl pour les liquides et KBr : 1% en masse de produit pour les solides, on été utilisés pour l'enregistrement des spectres des différents composés.

### III.2. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Centrale d'analyse du Centre National de la Recherche Scientifique à Vernaison (France).

### III.3. Analyse de surface par spectroscopie XPS

L'appareil est de marque **Vacuum Generators (XPS)**. La source équipant le dispositif est une source à rayons X à double anode aluminium/magnésium régulé en température et dont la tension appliquée est fixée à 15 kV pour un courant de 20 mA. Les surfaces des composés modifiés avec les différents agents de couplage ont été irradiées par des rayons X (source Mg K $\alpha$ ) à 1253,6 eV et de largeur à mi-hauteur de 0,7 eV sous un vide à 10<sup>-8</sup> mbar. L'angle du rayonnement incident est de 90°. Les spectres généraux présentent une résolution de 0,5 eV et leurs calibrations sont effectuées sur le carbone C<sub>1s</sub> dont l'énergie est tabulée à 285 eV. Le logiciel Spectrum-Imagum conçu par R&D International a été employé pour leurs acquisitions et leurs traitements.

Les échantillons sont sous forme de pastilles de quelques millimètres d'épaisseurs et 10 mm de diamètre. Elles ont été obtenues par compression sous une charge de 10 T à l'aide d'une presse de laboratoire.

### III.4. Angle de contact

L'appareil permettant d'obtenir ces mesures est **Dataphysics SCA 20** et les gouttes sont déposées à l'aide d'une seringue (Hamilton 500 $\mu$ L ou DBraun 1mL). Les liquides utilisés sont (Tableau II-4) :

**Tableau II-4 : Tensions superficielles des liquides**

	$\gamma^p$	$\gamma^d$	$\gamma_s$
Eau	52,2	19,9	72,1
Formamide	33,4	23,5	56,9
Diiodométhane	2,6	47,4	50
Hexadécane	0	27,5	27,5

Les échantillons à base de fibres Avicell et pâte kraft sont obtenus de la même manière que ceux de l'XPS. En ce qui concerne le Papier Whatman, ceci n'étant pas nécessaire.

### III.5. Microscopie électronique à balayage

Les images MEB ont été obtenues avec l'appareil **ESEM Quanta 200 (FEI)** équipé avec une platine Peltier motorisée (-5°C + 55 °C), une caméra infra – rouge, un micro – injecteur et un micro – manipulateur. C'est un microscope électronique environnemental. La résolution des images peut aller jusqu'à 3584 x 3094 pixels (16 bits). Il est aussi possible avec cet appareil de réaliser des tests en micro analyse X sur ces échantillons.

### III.6. Calorimétrie à balayage différentiel

C'est une technique très utilisée dans la caractérisation des matériaux polymères. Elle permet de déterminer les propriétés thermiques (point de fusion et de cristallisation, mais surtout la température de transition vitreuse) des matériaux macromoléculaires. De plus, il est possible d'obtenir les énergies mises en jeu au cours de ces transitions (par exemple l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$ ). D'autres propriétés intrinsèques des matériaux peuvent être déterminées, comme le taux de cristallinité et la variation de la chaleur massique ou capacité calorifique  $C_p$  au cours de la transition vitreuse.

Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre l'échantillon (E) et la référence (R) inerte, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement tout en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours de la manipulation, une variation du flux est observée par un pic sur le thermogramme.

Le bilan des échanges s'écrit donc :

$$Q = mC_p \Delta T \quad (II-1)$$

$Q$  : quantité de chaleur échangée en joule (J) ;

$m$  : masse de l'échantillon en gramme (g) ;

$\Delta T$  : différence de température en Kelvin (K).

$C_p$  : capacité calorifique (J/g.K)

Les thermogrammes DSC ont été enregistrés avec l'appareil **Q100** commercialisé par **TA Instruments**. Les creusets sont des capsules hermétiques en aluminium. Les conditions opératoires suivies pour nos essais sont :

- Rampe de température à 10°C/min
- Gamme de température : -100°C à 200°C selon les échantillons.
- Courant de balayage : Azote (N<sub>2</sub>)

Des trempes dans l'azote ont été effectuées dans certaines mesures pour mieux déceler les transitions thermiques ou cinétiques.

Le logiciel d'analyse **Universal Analysis** fourni avec l'appareil permet d'analyser et de traiter les données obtenues afin d'en déterminer les grandeurs Thermodynamiques liées aux différentes transitions.

### III.7. Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique est une technique de caractérisation qui consiste à soumettre un matériau à une contrainte dynamique de faible amplitude et à mesurer sa réponse. La contrainte dynamique remplace la contrainte statique souvent utilisée dans les tests de traction simple.

Elle permet d'analyser des phénomènes :

- de relaxation primaire associée à des mouvements délocalisés et donc à la transition vitreuse,
- de relaxation secondaire associée à des mouvements localisés.

Les composantes élastiques et viscoélastiques de la déformation peuvent alors être enregistrées en fonction de la température à une fréquence fixe ou vice versa. Généralement, les données accessibles sont les modules de conservation ( $E'$ ,  $G'$ ) et de perte ( $E''$ ,  $G''$ ) ainsi que le rapport de ces deux grandeurs, à savoir la tangente de l'angle de perte mécanique  $\tan \delta$ . Ce paramètre, appelé aussi coefficient de frottement interne, correspond à la fraction d'énergie dissipée sous forme visqueuse.

Dans cette expérience, le matériau viscoélastique est soumis à une déformation périodique variant sinusoïdalement avec le temps :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t \quad (\text{II-2})$$

Pour des déformations de faible amplitude, cette contrainte est engendrée par une contrainte variant également sinusoïdalement, de même période, mais déphasée dans le temps d'un angle  $\delta$  :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin (\omega t + \delta) \quad (\text{II-3})$$

Le développement de la contrainte sinusoïdale permet d'accéder aux différents modules caractéristiques du matériau :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cdot \cos \omega t \cdot \sin \delta \quad (\text{II-4})$$

La contrainte se décompose en deux termes dont l'un est en phase avec la déformation et l'autre en quadrature de phase. La composante en phase régit la partie élastique du matériau considéré. L'autre composante décrit le comportement visqueux. Le module de Young est déterminé par le rapport contrainte/déformation traduisant la loi de Hooke :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{II-5})$$

On peut ainsi déterminer les modules de conservation et de perte en posant :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (\text{II-6}) \quad \text{Module de conservation}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (\text{II-7}) \quad \text{Module de perte}$$

Et par conséquent la tangente de l'angle de perte :

$$\tan \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{E''}{E'} \quad (\text{II-8})$$

Ainsi, la contrainte s'exprime par :

$$\sigma = E' \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t + E'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos \omega t \quad (\text{II-9})$$

On utilise généralement des notations complexes :

$$\sigma^* = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \quad (\text{II-10}) ;$$

par conséquent la déformation est du même type :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (\text{II-11})$$

Le module de Young est complexe et s'exprime donc par [64, 65] :

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad (\text{II-12})$$

Le module de Young du matériau peut se calculer par la relation (IV-13) :

$$E = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (\text{II-13})$$

En DMA, on distingue différentes zones qui permettent de caractériser ou d'identifier les matériaux polymères. Ainsi :

- A température basse ( $T \ll T_g$ ), le matériau est sous forme d'un solide vitreux avec un module élevé de l'ordre du GPa.
- En continuant à chauffer, des relaxations secondaires correspondant à des mouvements locaux des unités constitutives des chaînes principales peuvent être observées. Ce sont les transitions  $\beta$  et  $\gamma$  qui se manifestent souvent par une légère chute du module.
- Lorsqu'on approche la transition vitreuse, on observe la transition  $\alpha$  ou relaxation principale du matériau. Elle se manifeste par une baisse considérable du module de conservation (de quelques GPa à quelques MPa pour un polymère amorphe). Du fait de l'élévation de la température, le matériau passe d'une zone où la mobilité des chaînes est réduite à un domaine où toutes les molécules peuvent se mouvoir activement.
- Au-delà de  $T_g$ , la déformation du matériau est d'origine entropique. C'est l'état caoutchoutique et le module dépend de la température. Les macromolécules commencent à se désenchevêtrer. Dans cette gamme de température, il est possible de différencier les familles de polymères (thermoplastiques amorphes ou

semicristallins et thermodurcissables).

- En continuant à chauffer le matériau ( $T \gg T_g$ ), deux phénomènes peuvent se manifester selon la présence ou non de nœuds de réticulation chimique :
  - pas de nœuds de réticulation chimique, le matériau passe à l'état fluide (écoulement) : c'est le cas des thermoplastiques ;
  - avec des nœuds de réticulation, le matériau ne s'écoule pas et le module reste à peu près stable jusqu'à la dégradation du matériau.

Remarque :

L'amplitude de la contrainte appliquée au matériau doit être nettement inférieure à la contrainte correspondant à la limite de la zone élastique (zone linéaire d'une courbe de traction). Dans la plupart des cas, il est préférable pour des essais de DMA, de déterminer d'abord la limite de la zone élastique du matériau à tester.

L'annexe 1 présente des notions pour l'étude de viscoélasticité linéaire avec les modules de conservation et de perte.

L'analyse mécanique dynamique est aussi une méthode d'analyse thermique qui permet de déterminer les grandeurs thermomécaniques des matériaux. L'appareil utilisé est le **RSA 3** de **TA Instrument**. L'acquisition des données est effectuée avec le logiciel **TA Orchestrator 7.0** fourni avec l'appareil. Les conditions de mesures sont :

- Pourcentage de déformation appliquée :  $0,02 \pm 0,002$  %
- Vitesse de chauffe : 2 à 5° C/min selon l'échantillon
- Gamme de température : -100 – 200°C selon l'échantillon
- Courant de balayage : Air et Azote
- Fréquence : 1 Hz
- Mode de traction



## LEGENDES

### Figures

Figure II-1 : Les dianhydrides.....	77
Figure II-2 : Les isocyanates.....	78
Figure II-3 : Silanes organiques .....	79
Figure II-4 : Formulations chimiques des isocyanates .....	83
Figure II-5 : DSM Micro 15 Compounder .....	88

### Tableaux

Tableau II-1 : Caractéristiques des papiers Whatman .....	76
Tableau II-2 : Caractéristiques des réactifs chimiques, solvants et catalyseurs .....	80
Tableau II-3 : Récapitulatif des fibres et leurs nomenclatures .....	85
Tableau II-4 : Tensions superficielles des liquides .....	90

### **III. Chapitre III - Les modifications chimiques**

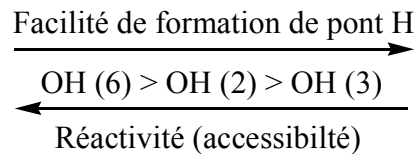
### Introduction

L'utilisation des ressources renouvelables (ressources provenant de la Biomasse) dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente de nos jours. On assiste ainsi à une forte demande des marchés pour des produits plus respectueux de l'environnement.

La fibre cellulosique est un candidat sérieux pour participer à combler cette demande croissante. Elle présente plusieurs avantages telles que : une abondance et une disponibilité très grandes, un prix relativement modeste, un caractère renouvelable et biodégradable extrêmement précieux et de bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins, la cellulose est une macromolécule très hydrophile et polaire, ce qui a pour conséquence une extrême sensibilité à la prise et le largage d'eau, même par rapport à l'humidité de l'atmosphère. Cet inconvénient est à l'origine de la chute des propriétés mécaniques et de la stabilité dimensionnelle des matériaux contenant ces fibres. De plus, la forte polarité des macromolécules de cellulose la rend incompatible avec les matrices, souvent apolaires, utilisées dans la fabrication de matériaux composites. Ces raisons font que la surface de la cellulose est soumise à des modifications chimiques.

Dans le contexte de cette étude, on entend par une modification chimique de la cellulose, le remplacement d'un nombre de fonctions alcools hydrophiles de la surface des microfibrilles par des groupements plus hydrophobes sans modifier la morphologie ni l'état cristallin de ces dernières. Pour éviter cette modification du taux de cristallinité, on évite de se mettre dans des milieux à pouvoir gonflant trop élevé, en particulier les solutions alcalines concentrées qui favorisent la diffusion des réactifs vers l'intérieur des molécules. Pour ce faire, il faudrait étudier la surface de la microfibrille afin de savoir le nombre de fonctions alcools disponibles. Dans la littérature, d'après Tréjo O'Reilly [52], l'accessibilité aux sites réactifs de la cellulose sera naturellement d'autant plus aisée que la surface spécifique de celle-ci est importante. Il définit cette accessibilité comme étant la capacité d'un réactif de greffage à atteindre les hydroxyles (OH) de la cellulose dans certaines conditions d'encombrement structural. Cette accessibilité est liée à la diffusion des molécules de greffage jusqu'aux OH de la cellulose.

Plusieurs études [9, 13, 50, 52, 66] ont été réalisées et la conclusion retenue est : Plus la cristallinité de l'échantillon cellulosique est importante, plus le nombre de sites accessibles décroît. C'est pour cela, entre autre, que des études menées sur les whiskers de cellulose sont en croissance [67, 68]. Quant à la réactivité relative des différents hydroxyles du monomère de la cellulose, Rowland et al. (1975) [69] ont déterminé expérimentalement que l'accessibilité des hydroxyles (OH) est fonction de leur capacité à former des liaisons hydrogènes.



La modification chimique se fera par le biais des hydroxyles superficiels et essentiellement sur les primaires (OH (6)). Les sites accessibles à la surface se situent entre 0,1 et 2 % des hydroxyles totaux pour des celluloses cristallines, papetières ou régénérées [52, 66].

Remarque : Dans le cas de l'utilisation de réactifs de petites tailles, il n'est pas exclu que des réactions aient lieu aussi à l'intérieur des fibres, ce qui peut rendre difficile la quantification des hydroxyles accessibles.

Les dérivés de la cellulose constituent le domaine le plus important de la modification de cellulose d'un point de vue technologique et commercial, mais cette voie de modification n'épargne pas l'intégrité de la fibre et donne lieu à des polymères thermoplastiques solubles et fusibles.

Dans ce chapitre, nous allons développer principalement les méthodes de greffage que nous utiliserons pour fonctionnaliser les fibres. Elles nous permettront de préparer les matériaux composites. Pour ce faire, nous nous sommes inspiré des travaux de thèse de Tréjo O'Reilly [52] sur la modification des fibres de cellulose.

Deux approches ont été suivies pour effectuer ces modifications :

- Une approche par copolymérisation : les molécules possédant deux fonctions identiques à caractères rigides et de petites tailles sont greffés sur la fibre ; ainsi la fonction restante pourra copolymériser avec la matrice ;
- L'approche co-continue qui consiste à greffer des molécules de tailles importantes qui vont jouer par la suite le rôle de matrice.

## I. Les fibres

Les fibres de cellulose utilisées dans ce travail sont de morphologie et d'aspect différent :

- la cellulose microcristalline ou Avicell (Av) ;
- la pâte kraft de résineux blanchie (bleached softwood kraft : bsk) ;
- le papier Whatman (PW).

Le spectre infra rouge de la cellulose microcristalline est présenté dans la Figure III-1. Ce spectre sera utilisé comme référence. Dans, ce spectre on trouve toutes les bandes caractéristiques relatives aux macromolécules de cellulose.

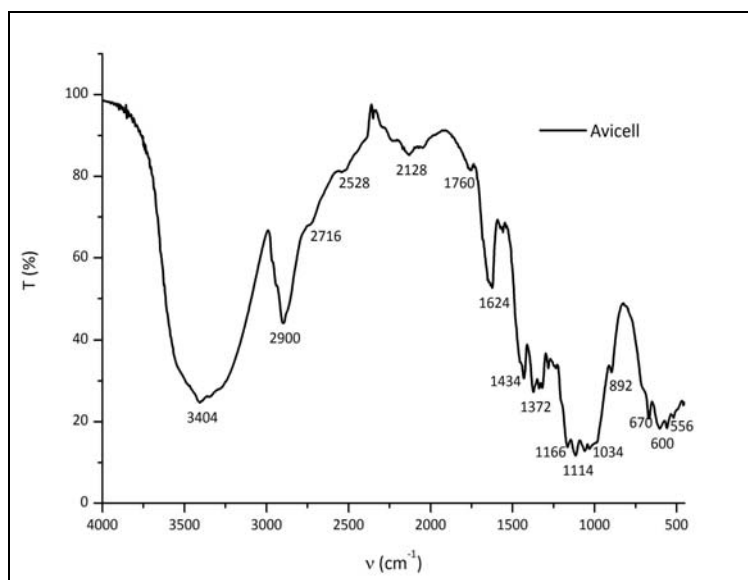


Figure III-1 : Spectre IR de la cellulose microcristalline

## II. Le greffage chimique

L'hypothèse sur laquelle sont basées nos expériences repose sur le fait qu'il n'y a que 1% d'hydroxyle accessible, car les conditions expérimentales sont choisies de telle sorte que seule les OH de la surface peuvent réagir.

Vu ce pourcentage très faible d'hydroxyles accessibles, des temps de réaction élevés sont adoptés pour favoriser le greffage. Un excès d'agent de greffage (10 à 20 équivalents par OH réactif) est également utilisé pour favoriser la réaction et assurer ainsi un maximum de recouvrement de surface de la fibre.

Au cours de ces réactions de greffage, on se place dans des milieux réactionnels :

- inertes et anhydres afin d'éviter de consommer les agents de greffage déjà en quantités très faibles.
- non gonflants pour éviter d'effectuer des modifications au cœur de la fibre (traitement surface uniquement) et détruire ainsi son intégrité et ses propriétés mécaniques.

Pour remédier à toute dégradation des agents de greffage, les fibres de cellulose seront séchées dans le cas de l'utilisation des anhydrides et des isocyanates ; par contre pour les silanes ces précautions ne s'avèrent pas nécessaire car la réaction se fait dans l'eau.

### II.1. Copolymérisation

Cette partie présente plus particulièrement les greffages utilisant des molécules à structures rigides (dianhydrides, diisocyanates) mais aussi des polymères ou molécules organiques (silanes) qui, de part leur fonction terminale permettent d'entrelacer les fibres modifiées avec une matrice choisie à cet effet.

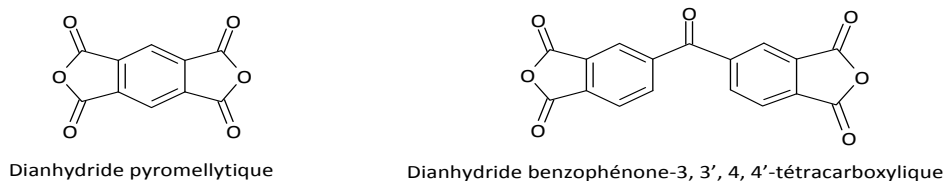
Les molécules à structures rigides sont planaires et possèdent deux fonctions équi-réactive qui sont disposées en position antagoniste. Cette disposition réduit fortement la capacité de la molécule à se déformer. Ainsi, lorsqu'une des fonctions a réagi avec un hydroxyle de la fibre de cellulose, la probabilité pour que la seconde le fasse à son tour avec une autre fibre devient négligeable du fait de sa rigidité. La fonction restante sera le début d'une nouvelle réaction par exemple avec une matrice.

### II.1.1. Présentation des réactifs

Ce paragraphe présente les agents de couplage et les modes de greffage sur les fibres de cellulose. Ces modifications concernent les fibres Avicell et « bsk ».

#### II.1.1.1. Les anhydrides

Les anhydrides que nous avons utilisés dans ce travail, sont les dianhydrides pyroméllitique (PMDA) et Benzophénone 3, 3', 4, 4'-tétra carboxylique (BPDA).



**Figure III-2 : Les dianhydrides**

Comme tous les anhydrides, ils sont très sensibles à l'humidité. Ainsi les réactions que nous effectuerons doivent se faire en milieu anhydre et sous un courant d'azote pour empêcher l'introduction de l'humidité.

La réaction alcool / anhydride est une estérification, donc les fonctions ester, acide carboxylique doivent être présentes dans le produit. C'est une réaction totale donc continue jusqu'à consommation totale d'un des réactifs. Dans la réaction, comme la disparition de l'autre fonction anhydride ne peut pas être exclue, un excès de dianhydride est utilisé pour rendre disponible la deuxième fonction pour une réaction future.

Les anhydrides sont très utilisés dans l'estérification de la fibre de cellulose [54, 60, 61], car ils s'avèrent être de bons agents de greffage des fibres cellulosiques. De plus, ils permettent le couplage avec d'autres substrats phénoliques ou possédant des hydroxyles.

### II.1.1.2. Les diisocyanates

Les isocyanates utilisés sont le para-phénylène diisocyanate (PPDI) et le 4,4'-méthylène bis (phényl diisocyanate) (MDI). Tous comme les anhydrides, Ils ont une structure rigide et planaire (Figure III-3).

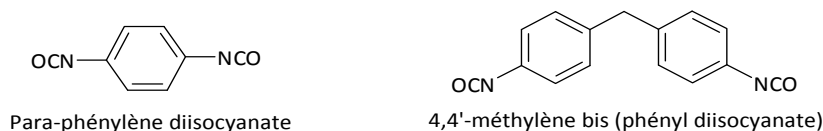
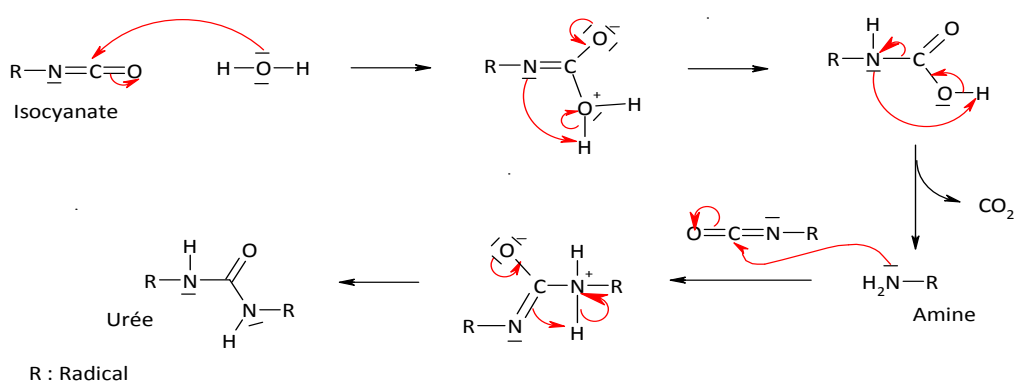


Figure III-3 : Les isocyanates

Les isocyanates sont également très sensibles à l'humidité, ils se détruisent très rapidement et forment les amines correspondantes. Par la suite, l'amine formée attaque une autre fonction isocyanate pour donner les urées correspondantes (Équation III-1).

Équation III-1 : Mécanisme de consommation des isocyanates par l'eau



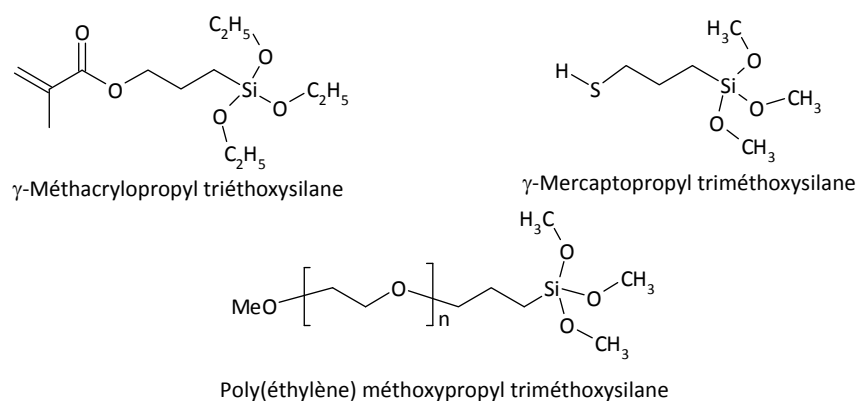
Les températures et le temps de réaction (voir Chapitre II) ont été choisis pour maximiser la cinétique de greffage car les hydroxyles de la cellulose sont difficilement accessibles. De toutes les façons, les températures choisies ne peuvent pas dépasser 200°C, température à laquelle la cellulose commence à souffrir de la thermolyse. Les isocyanates sont très utilisés dans les réactions de modification de la cellulose [54, 55, 57, 62].

### II.1.1.3. Les silanes

Cette famille de réactifs est de plus en plus utilisée dans les modifications de surface des fibres de cellulose car ces agents sont utilisés en quantités importantes pour l'ensimage du verre. De plus, ces agents de couplage sont simples d'utilisation. Contrairement aux



anhydrides et isocyanates, les silanes utilisés dans ce travail sont des molécules très souples. Les silanes possèdent dans la plupart des cas des fonctions hydrolysables de type alkoxy, qui après hydrolyse leurs permettent de s'adsorber facilement à la surface des fibres par le biais de liaisons hydrogènes. Nous utilisons, le  $\gamma$ -méthacrylopropyl triéthoxysilane (MPS), le  $\gamma$ -mercaptopropyl triméthoxysilane (MRPS) et le poly (éthylène) méthoxypropyl silane (PEMPS).



**Figure III-4 : Silanes organiques**

Pour la modification des fibres avec les silanes, nous avons adopté la procédure décrites précédemment [56, 63]. Ces travaux portent sur l'adsorption des organosilanes sur la cellulose.

**Remarque :**

Dans cette réaction, l'eau utilisée gonfle la fibre et il n'est pas impossible que celle-ci ne soit pas modifiée à son cœur.

**II.1.2. Caractérisation physico-chimique**

Les caractérisations des composés modifiés sont essentielles dans la mise en œuvre des matériaux composites. Ces analyses sont complémentaires et permettent entre autres de prouver le greffage des agents de couplage sur la fibre mais aussi donnent des informations sur les caractéristiques de la surface. Ces analyses permettent de voir l'état de la surface (Microscopie Electronique à Balayage MEB), d'en déterminer les grandeurs physiques (Angle de contact et Spectroscopie Photoélectron par Rayons X : XPS) et d'estimer les fonctions

présentent sur la surface (Infrarouge à Transformé de Fourier : FTIR et XPS) après les modifications chimiques. D'autres analyses vont compléter ces caractérisations pour confirmer et apporter d'autres informations relatives au greffage et à son effet sur la fibre, telles que la biodégradabilité et la cristallinité.

### II.1.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier IRTF

L'analyse des composés par IRTF nécessite la connaissance des agents à greffer. Les anhydrides sont des carbonyles qui présentent en infrarouge des bandes très distinctes dans des zones du spectre où d'autres fonctions organiques apparaissent. L'annexe 2 fournit un complément pour la caractérisation des spectres infrarouge.

En spectroscopie infrarouge, deux bandes l'une entre  $1830 - 1780 \text{ cm}^{-1}$  et l'autre dans la zone  $1770 - 1710 \text{ cm}^{-1}$  permettent de caractériser les anhydrides insaturés. Ces deux bandes sont habituellement séparées d'environ  $60 \text{ cm}^{-1}$  avec des intensités différentes. Quand la bande de fréquence plus basse est plus intense alors l'anhydride est cyclique ; l'inverse donne un anhydride acyclique (Cf. pics à  $1856$  et  $1804 \text{ cm}^{-1}$ , Figure III-5).

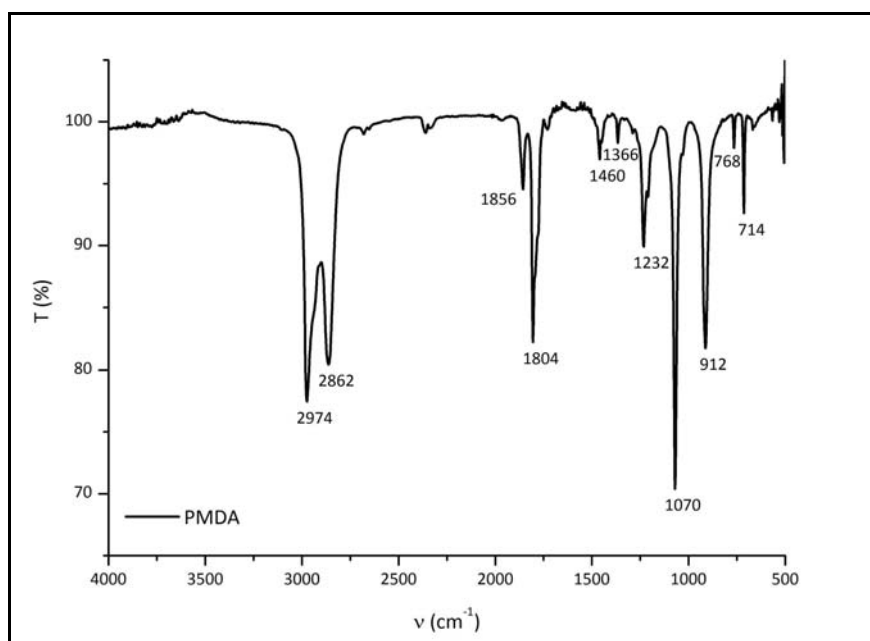


Figure III-5 : Spectre IR de PMDA dans le THF

Les vibrations d'élongation de la liaison éther (C-O) sont caractérisées par les bandes à  $1070\text{ cm}^{-1}$  et  $1232\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes de fréquences vers  $1460\text{ cm}^{-1}$  peuvent aussi être attribuées à des vibrations de déformation de cette liaison.

Le spectre infrarouge d'un isocyanate (Figure III-6) montre la présence d'une bande à  $2265\text{ cm}^{-1}$  symbolisant la liaison C=N du groupement  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  caractéristique principale de ces fonctions. Dans le spectre du 4,4'-méthylène bis (phényl diisocyanate), la bande de vibration d'élongation  $\nu_{\text{C-H}}$  des hydrogènes aliphatiques de  $\text{CH}_2$  central est à  $2916\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences caractérisant le ou les noyaux aromatiques (essentiellement leurs doubles liaisons) apparaissent au même niveau que pour les anhydrides.

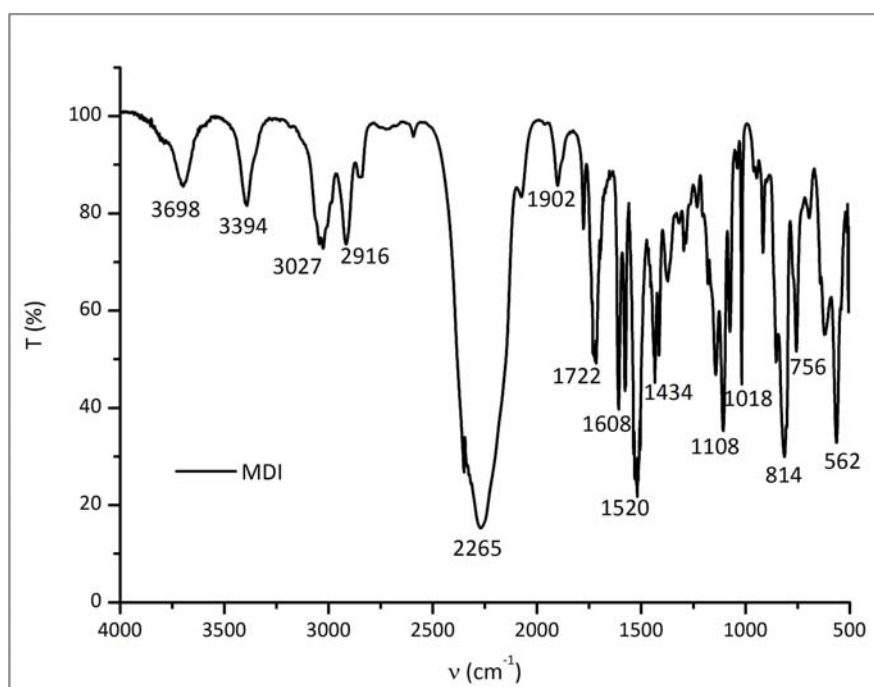
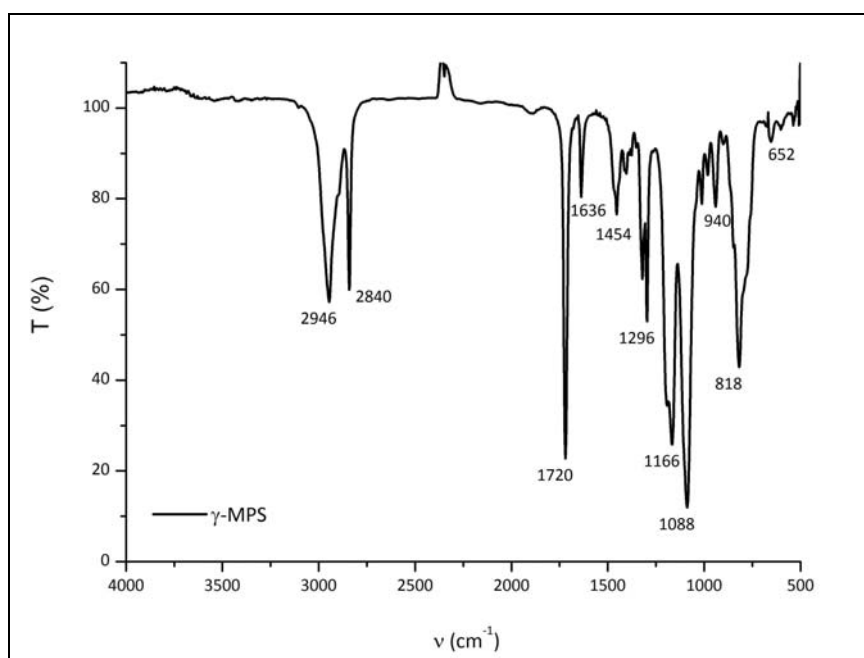


Figure III-6 : Spectre IR du MDI

Selon la littérature, les organosilanes présentent en IR des bandes d'absorption à des fréquences très basses. En général, ces pics apparaissent à  $1200\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison Si-O-C ; à  $765\text{ cm}^{-1}$  pour Si-C et à  $860$  et  $930\text{ cm}^{-1}$  pour les Si-OH. Les polysiloxanes donnent des bandes caractéristiques aux liaisons de types Si-O-Si à  $1115$ ,  $1061$  et  $1015\text{ cm}^{-1}$  [70, 71].

Figure III-7 : Spectre IR du  $\gamma$ -MPS

Dans le spectre ci-dessus (Figure III-7), les bandes à 1166 et 940  $\text{cm}^{-1}$  pourraient représenter respectivement les liaisons Si-O-C et Si-OH. On retrouve aussi deux bandes intenses à 1720  $\text{cm}^{-1}$  et à 1088  $\text{cm}^{-1}$  représentant les vibrations d'élongation respectives du carbonyle et de C=O. La double liaison C=C est caractérisée par le pic à 1636  $\text{cm}^{-1}$  et celui à 2840  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux déformations des liaisons C-H de la chaîne aliphatique.

**NB** : Les absorptions des carbonyles conduisent aux bandes les plus fortes dans les spectres infrarouges et se situent en général dans la région entre 1650 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ , à peine sollicitée par d'autres groupements. Les intensités des bandes d'absorption des différentes fonctions où l'on retrouve des liaisons C=O s'ordonnant de la manière suivante : d'abord les acides carboxyliques suivi des esters, enfin les aldéhydes, les cétones et les amides.

L'analyse par infrarouge (FTIR) des composés cellulosiques après greffage des anhydrides PMDA et BPDA, montre la présence de fonctions caractéristiques de ces agents de couplage. Les pics à 1726  $\text{cm}^{-1}$  et 1662  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement des caractéristiques des fonctions carbonyle et des doubles liaisons conjuguées respectivement (Figure III-8). Or ces deux fonctions doivent normalement être présentes sur les composées après greffage. Les bandes autour de 1500  $\text{cm}^{-1}$  signalent les vibrations d'élongation de cycles aromatiques.

L'intensité de la bande d'absorption à  $1662\text{ cm}^{-1}$  est plus intense que celle à  $1726\text{ cm}^{-1}$  et les pics sont séparés de  $64\text{ cm}^{-1}$ . Dans les composés  $\alpha,\beta$ -insaturés, la fréquence de vibration de la liaison carbonyle est abaissée de  $15$  à  $40\text{ cm}^{-1}$ . Il est à noter aussi que les spectres des composés carbonylés présentent des valeurs légèrement inférieures pour les fréquences de vibration d'élongation des liaisons C=O, lorsqu'ils sont obtenus à l'état solide comparés à ceux des solutions diluées. Ceci laisse supposer la présence d'anhydride à la surface et par conséquent que les sites réactifs n'ont pas tous été consommés lors de la réaction de greffage. En outre la bande à  $893\text{ cm}^{-1}$  caractérise l'hydrogène aromatique isolé de la fibre modifiée.

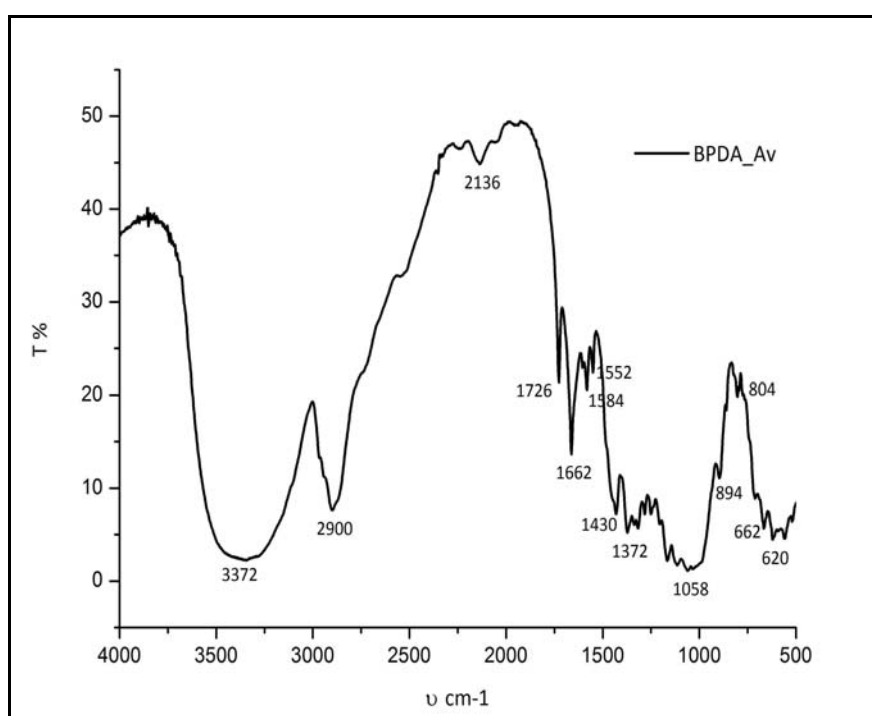


Figure III-8 : Spectre de transmission IR de l'Avicell modifiée par BPDA

D'habitude, les uréthanes présentent des bandes vers  $1732\text{ cm}^{-1}$ , en infrarouge. La fonction uréthane n'est pas la seule qui peut permettre de caractériser les fibres modifiées. Il existe aussi d'autres bandes d'absorption/transmission comme celles des isocyanates libres, celles des liaisons -NH et celles des hydrogènes aromatiques.

Sur le spectre (Figure III-9) de la fibre modifiée avec PPD1, la bande à  $1732\text{ cm}^{-1}$  n'apparaît pas, mais plusieurs pics présents peuvent être attribués à des liaisons et fonctions du composé testé :

- La bande à  $2275\text{ cm}^{-1}$ , assimilée aux isocyanates libres (correspondant à des vibrations de type C=N).
- La vibration des deux hydrogènes aromatiques voisins (observable à  $826\text{ cm}^{-1}$ ).
- Les vibrations des doubles liaisons C=C aromatiques (apparaissant vers  $1556\text{ cm}^{-1}$ ).
- La bande à  $1636\text{ cm}^{-1}$  (représentant les carbonyles : vibrations d'élongation des C=O).
- Les vibrations de la liaison N-H (observables à  $4026\text{ cm}^{-1}$ ).

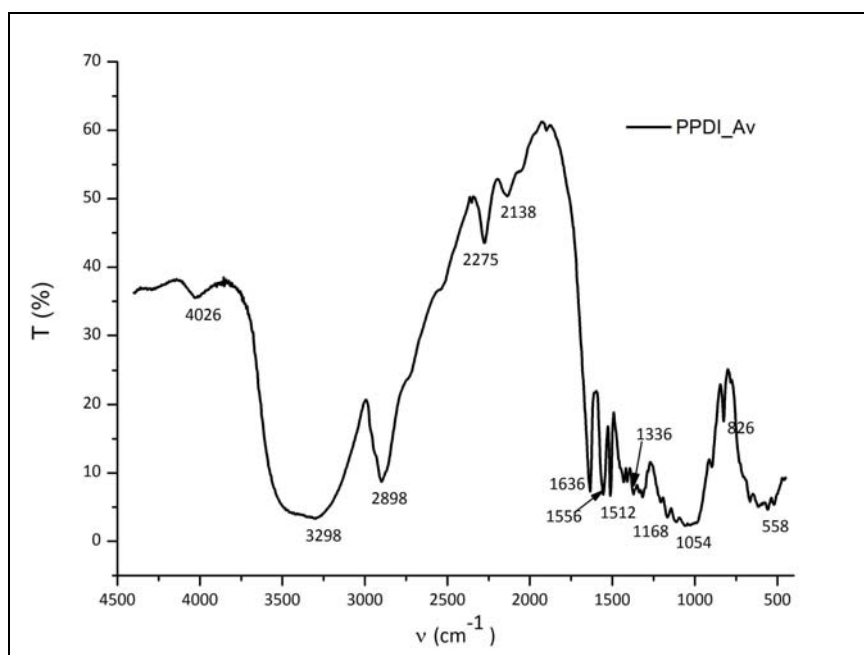
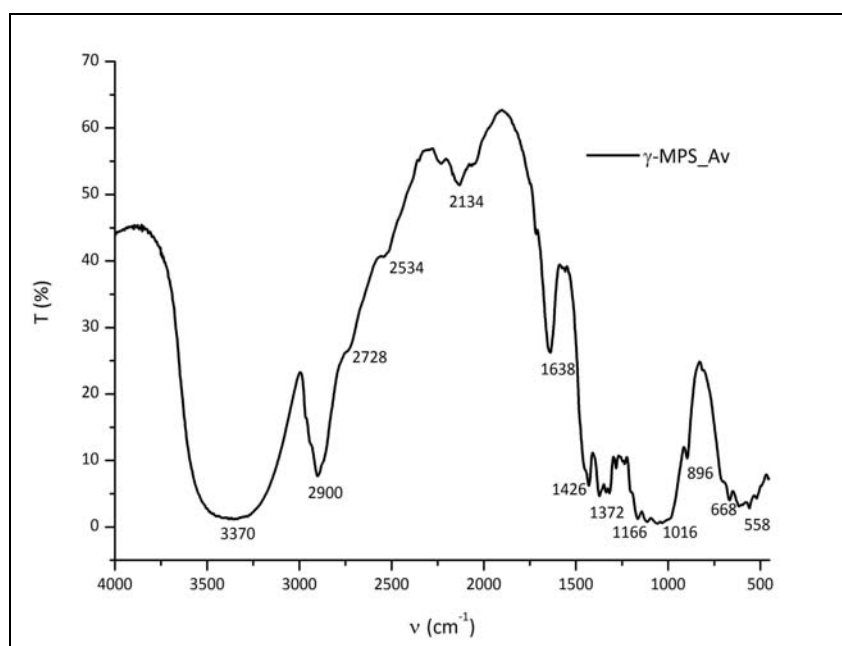


Figure III-9 : Spectre de transmission IR de l'Avicell modifiée avec PPDI

Les bandes caractéristiques des fonctions silanes apparaissent à de faibles fréquences et comme la cellulose absorbe aussi dans ces zones, la différenciation des pics du composé avec ceux du substrat est très délicate.

Figure III-10 : Spectre IR de  $\gamma$ -MPS\_Av

Le spectre ci-dessus (Figure III-10) représentant le greffage de  $\gamma$ -méthacrylopropyl triéthoxy silane sur la cellulose microcristalline, ne permet pas d'affirmer si le traitement s'est bien effectué. La bande caractéristique du méthacrylate (vibrations de la liaison C=O à 1720 cm<sup>-1</sup>) (Figure III-7) n'apparaît pas sur celui de la fibre modifiée (Figure III-10).

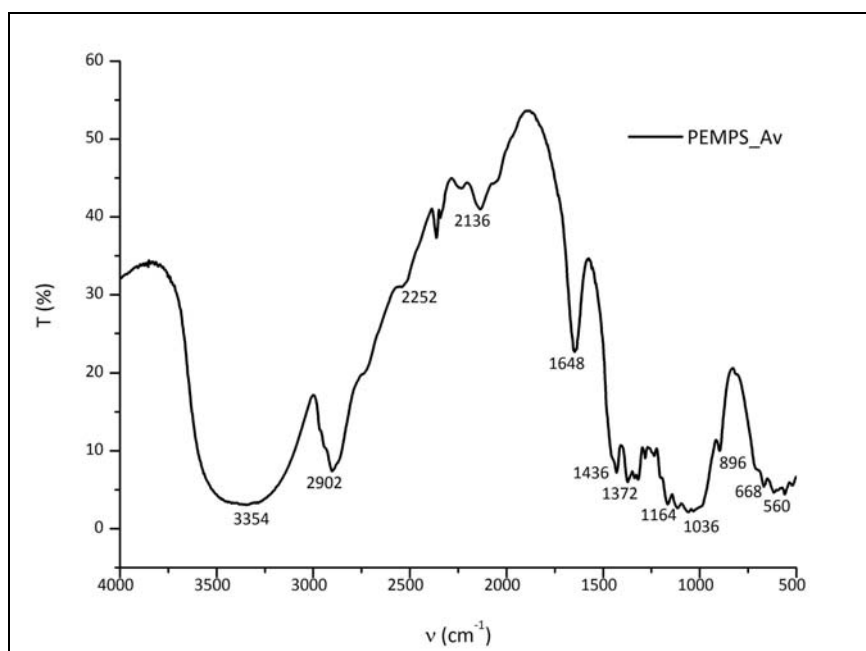


Figure III-11 : Spectre IR du PEMPS\_Av

De même sur le spectre IR du PEMPS\_Av (Figure III-11), les bandes caractéristiques de nouvelles liaisons entre la molécule de cellulose et le silane n'apparaissent pas.

Ces résultats peuvent se justifier par les faibles quantités de greffons utilisés ou même que les molécules de silanes ne sont pas greffées du tout sur la fibre. Des analyses supplémentaires seront donc nécessaires pour confirmer le greffage sur la fibre de cellulose, car l'infrarouge (même la réflexion multiple) est une technique avec une profondeur d'analyse trop importante, ce qui a pour conséquence une dilution de l'information relative aux molécules présentes à la surface.

#### II.1.2.2. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des composés modifiés montre une légère augmentation des proportions de carbone entre la cellulose vierge et les autres fibres (Tableau III-1). Les variations observées ne permettent pas de mettre en évidence un greffage sur la fibre de cellulose.

**Tableau III-1: Analyse élémentaire**

	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Si (%)
Avicell	42,4	6,5	49,3	-	-
PMDA_Av	43,2	6,4	49,4	-	-
BPDA_Av	45,2	5,9	49,5	-	-
PPDI_Av	44,5	6	48,4	1,1	-
PEMPS_Av	42,9	6,4	50,9	-	0,1

Théoriquement, les taux d'oxygène et d'hydrogène présents dans les composés modifiés devraient diminuer quand celui du carbone augmente. Les valeurs expérimentales obtenues ne démentent pas le sens de variation prédit par la théorie dans le cas de la fibre greffée avec le diisocyanate mais également pour les anhydrides à l'exception de la proportion en oxygène qui ne varient pas. Dans les composés PPDI\_Av et  $\gamma$ -MPS\_Av, de nouveaux éléments sont présents : N pour la fibre greffée avec l'isocyanate et Si pour celle traitée avec le silane. Pour ces deux composés, la présence de ces nouveaux éléments est une preuve de greffage, qu'il faudra confirmer par d'autres techniques.



### II.1.2.3. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie XPS est une technique pour étudier les surfaces à l'échelle macroscopique. L'XPS est particulièrement bien adaptée aux problématiques liées à l'élaboration des nouveaux matériaux, à la valorisation de ceux déjà existants ou tout simplement à leur caractérisation. C'est l'une des techniques de référence pour l'étude des surfaces car la profondeur d'analyse est de l'ordre de quelques nanomètres. Les spectres donnent un aperçu général de la surface des échantillons. Son principe est détaillé dans l'annexe 3.

Le graphe (Figure III-12) confirme la présence, à la surface des six composés, des atomes de carbone  $C_{1s}$  à 285 eV et d'oxygène  $O_{1s}$  à 533 eV.

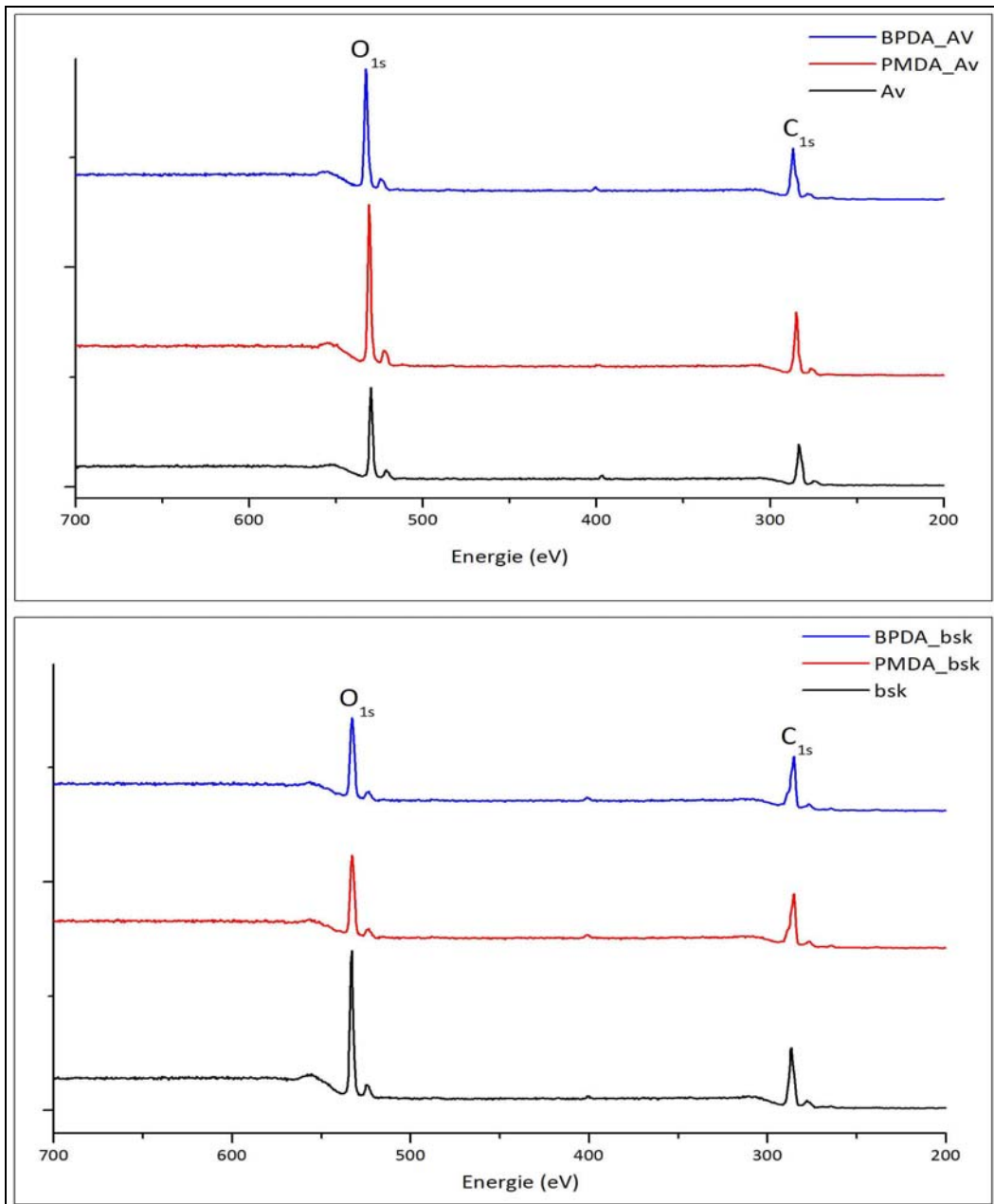
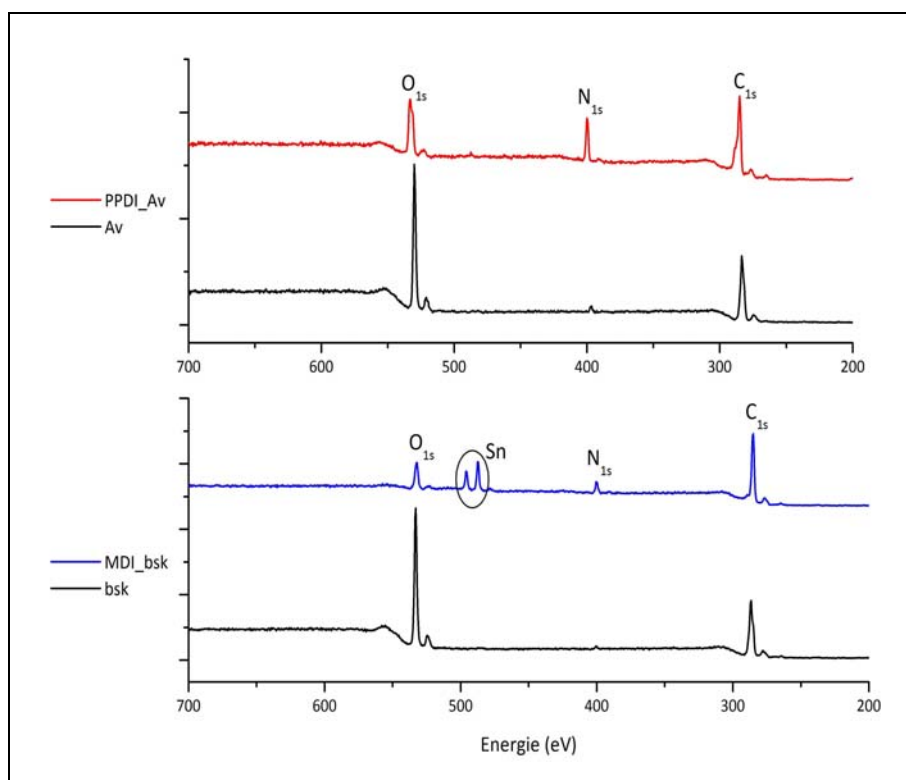


Figure III-12 : Spectres XPS des fibres avant et après modification avec les dianhydrides

Sur les fibres bsk avant et après modification, outre la présence des  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$ , une diminution de l'intensité du pic des oxygènes est constatée après le traitement de la fibre bsk. Sur les particules de l'Avicell, cette différence est moins flagrante, ce qui est probablement dû à un meilleur greffage des agents de couplage sur la fibre bsk. La décomposition des pics apportera un des informations quantitatives supplémentaires sur ce constat.

Les modifications apportées avec les diisocyanates sur les deux types de fibres semblent bien fonctionner. L'apparition d'un nouveau pic à 400 eV correspondant à l'énergie d'un électron issu de l'orbitale atomique 1s de l'azote. Sur le graphe (Figure III-13) ci-dessous, un important pourcentage d'azote est observé sur la cellulose microcristalline modifiée avec le PPDI. En plus, dans les deux cas de modifications chimiques, le taux d'oxygène a considérablement diminué.



**Figure III-13 : Spectres XPS des fibres naturelles et modifiées avec les isocyanates**

L'apport en carbone des agents de couplage est également beaucoup plus important. Leur contribution en oxygène est de 2 pour 8 atomes de carbone pour chaque molécule de PPDI greffée à la surface. Sur le spectre de PPDI\_Av, le pourcentage d'oxygène a considérablement diminué, ce qui permet de dire que la surface soit recouverte par le PPDI. (Figure III-13). Ce résultat est encore plus accentué dans le spectre de MDI\_Av.

Les atomes d'étain (Sn) présents sur le spectre MDI\_bsk, proviennent du catalyseur utilisé durant la réaction de greffage en l'occurrence le dibutyltin dilaurate. Les molécules de ce catalyseur n'ont pas été éliminées lors de l'extraction au soxhlet des fibres modifiées, comme reportés précédemment par Trejo-O'Reilly.

Les pics  $\text{Si}_{2s}$  et  $\text{Si}_{2p}$  qui devraient être observables respectivement à 153 eV et 102 eV sur le spectre du PEMPS\_Av, ne sont pas très visibles. Les signaux de ces pics sont noyés dans le bruit de fond, ce qui nous permet de dire que soit les molécules de PEMPS ne sont pas greffées, soit qu'ils sont en très faibles quantités. Par contre, des atomes de silicium sont détectés à la surface des fibres  $\gamma\text{-MPS\_Av}$ . Ces mêmes atomes sont observés à la surface des fibres  $\gamma\text{-MPS\_bsk}$  et  $\gamma\text{-MRPS\_bsk}$  comme le montre le graphe (Figure III-14) ci-dessous :

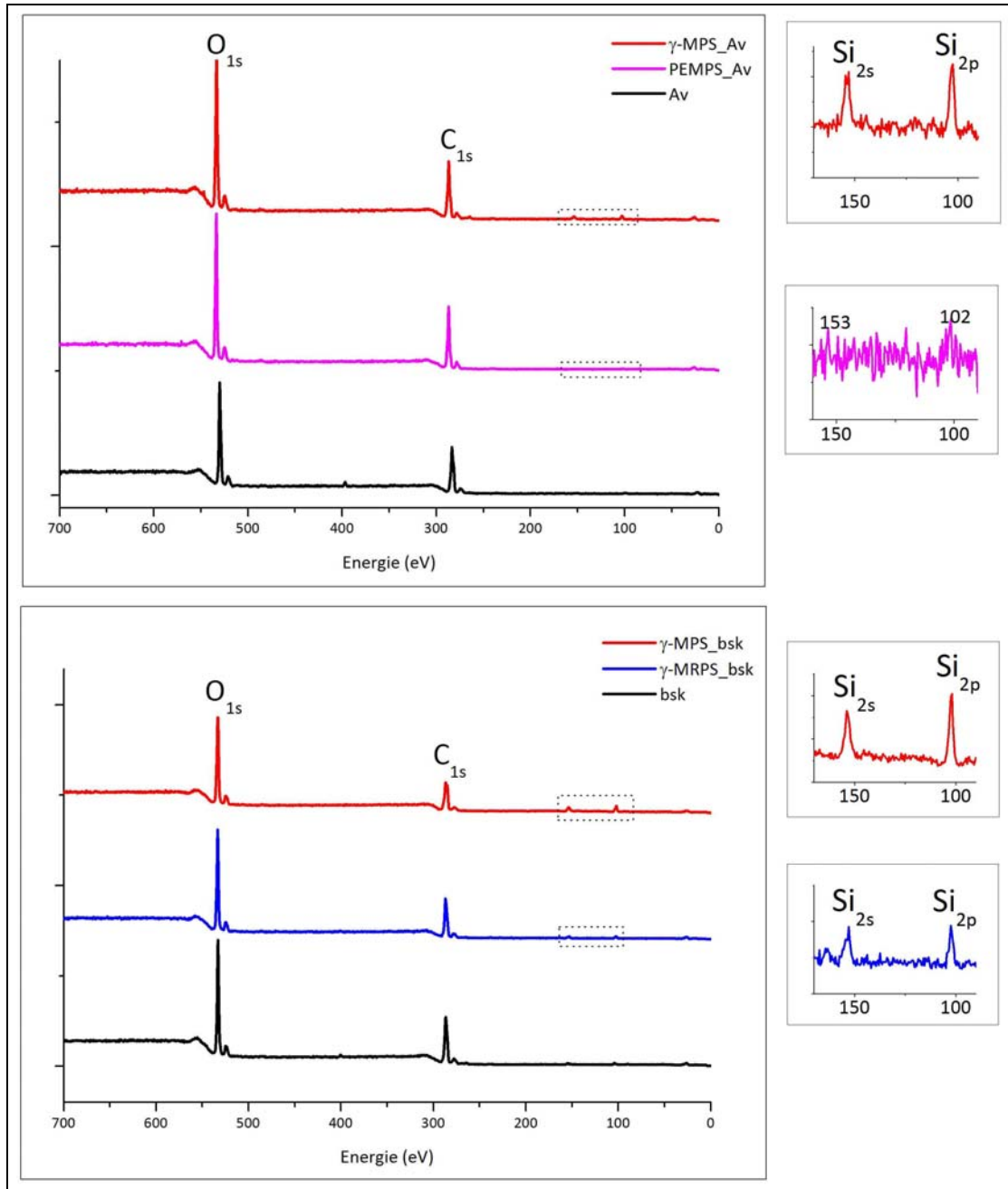


Figure III-14 : Spectres XPS des fibres pures et modifiées avec les silanes

La détermination des éléments chimiques présents dans chaque échantillon étant réalisée, il devient possible de quantifier la part de chacun d'eux et d'établir leur répartition dans le matériau.

En nous aidant des publications [43, 70-76] sur la caractérisation des fibres cellulosiques par XPS et des données bibliographiques disponibles [77, 78], la déconvolution des pics de  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$  fait apparaître plusieurs liaisons.

Au vue de leur structure chimique, on distingue 4 ou 5 types de carbone selon les composés considérés. Ainsi, quatre types de liaisons sont souvent observables pour  $C_{1s}$  sur les différents spectres de la cellulose avant et après modification avec les dianhydrides et les silanes. Ces liaisons sont : C-C/ C-H (285 eV) ; C-O (286,3 eV) ; C=O / O-C-O (287,7) ; O-C=O (289,2 eV). Une cinquième apparaît dans le cas des isocyanates, il s'agit des C-N / C=N à 285,8 eV. Ces valeurs sont obtenues après séparations des différents signaux composant le pic  $C_{1s}$  avec une incertitude de 0,2 eV.

Avec le traitement avec les dianhydrides, la nature des surfaces des composés a considérablement changé d'après la configuration du  $C_{1s}$  (Figure III-15). Dans les deux cas de modifications, les liaisons C-C apparaissent moindre façon. Le constat sur le PMDA\_Av est une accentuation des liaisons de type C-O tandis que les liaisons aliphatiques diminuent considérablement, ce qui est en contradiction avec ce que nous attendions. Par contre, le taux de liaison C=O/O-C-O a fortement augmenté par comparaison avec la référence (Av).

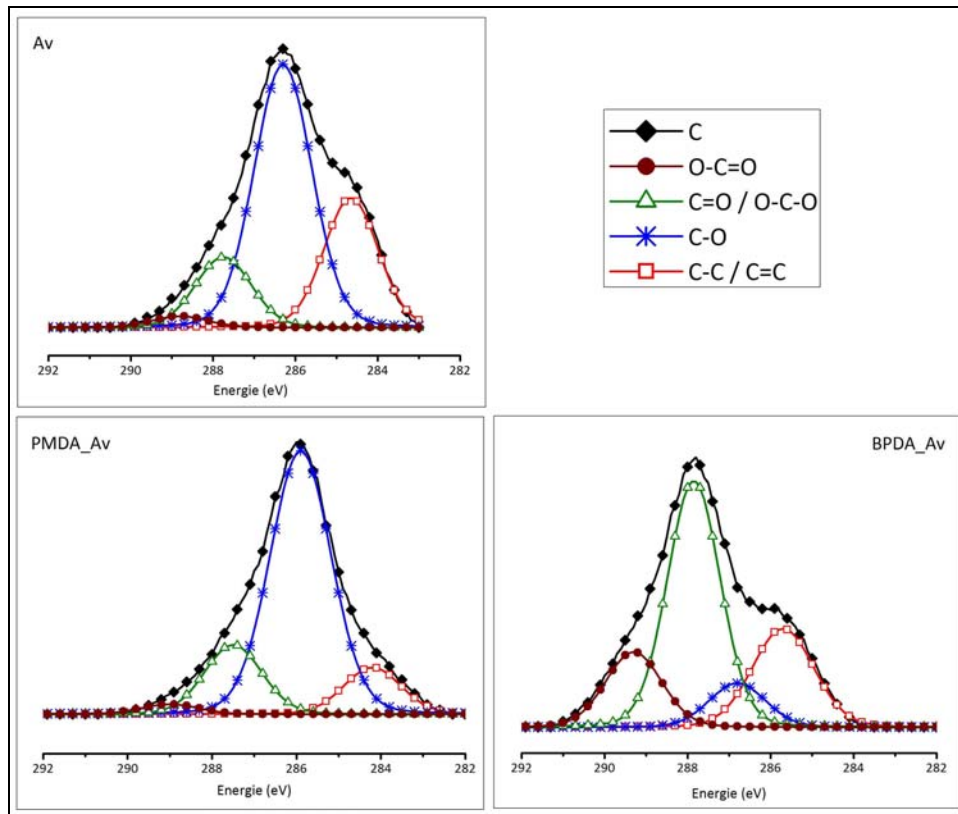


Figure III-15 :  $C_{1s}$  de l'Avicell avant et après modification avec les anhydrides

La configuration du pic  $C_{1s}$  du BPDA\_Av a complètement changé, ce qui nous permet par conséquent de confirmer la modification de la surface de la fibre. Le nombre des liaisons C=O et O-C-O a augmenté, ces liaisons proviennent sans doute des molécules greffées.

En ce qui concerne la fibre bsk, ces mêmes traitements sur la (Figure III-16), ont donné des résultats plus nets, par rapport aux attentes théoriques. Une inversion entre les C-O et C-C/C-H est observée et également une augmentation des liaisons O-C=O probablement pour les mêmes raisons que dans le cas de l'échantillon BPDA\_Av.

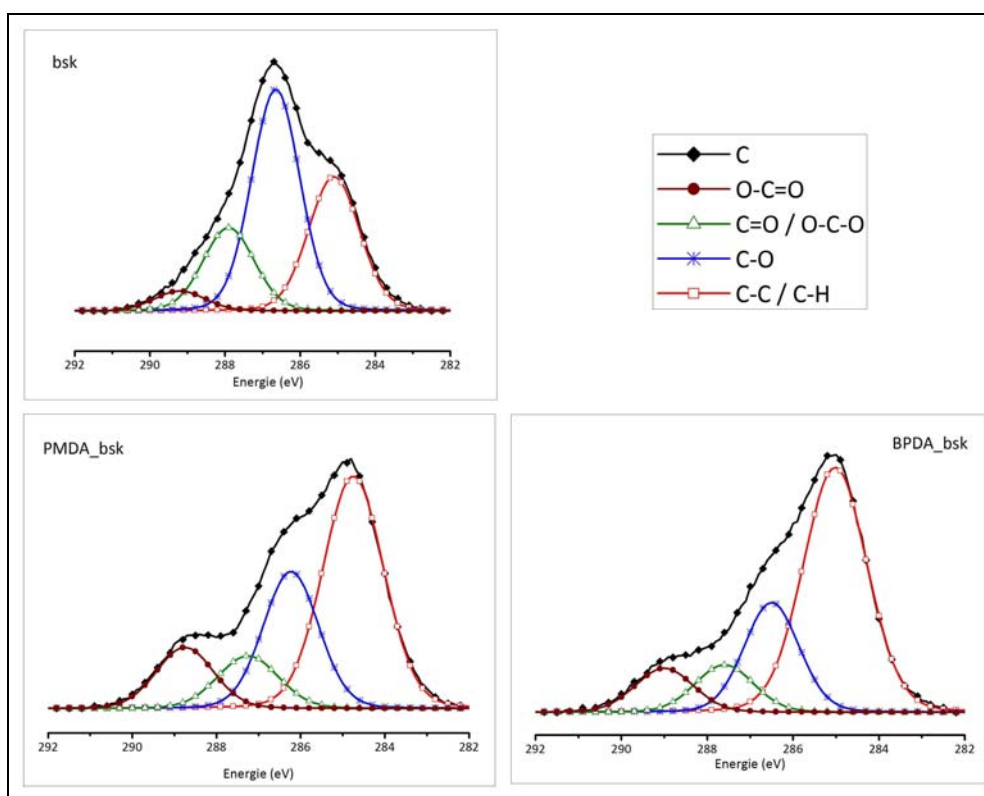


Figure III-16 :  $C_{1s}$  du bsk avant et après modification avec les anhydrides

**NB** : Pour les fibres références, les liaisons C=O/O-C-O correspondent seulement à des liaisons O-C-O, car la cellulose ne possède théoriquement pas de liaisons de type C=O.

Les deux fibres présentent des réactivités différentes vis-à-vis des anhydrides, probablement dues à leur nature et à leur taux de cristallinité. Les agents ont permis de modifier la nature des surfaces des fibres. Normalement les surfaces des fibres bsk modifiées devront être moins polaires que leurs homologues à base d'Avicell. La fibre bsk est sans aucun doute la plus réactive. Cette réactivité accrue peut être aussi attribuée au fait que cette fibre contient pas moins de 20% d'hémicellulose.

Dans ces cas, une déconvolution des  $O_{1s}$  ne paraît pas opportune car les résultats obtenus avec le  $C_{1s}$  sont assez clairs et permettent d'affirmer que le greffage s'est bien opéré dans les cas suivant : BPDA\_Av, PMDA\_bsk et BPDA\_bsk. Pour le PMDA\_Av des analyses supplémentaires seront nécessaires mais tout porte à croire que le greffage n'a pas abouti.

Avec les isocyanates, les surfaces des fibres ont subi des modifications et les résultats sont assez nets d'après l'état de pic  $C_{1s}$  (Figure III-17). Les liaisons C-O qui constituaient la majeure

partie de la surface de la fibre bsk, ont quasiment disparu. Une nouvelle liaison de type C-N apparaît à environ 285,8 eV dans les deux composés après modification. La présence d'une forte population de liaisons aliphatiques à la surface montre que celle-ci est couverte d'une nouvelle couche de molécules composées essentiellement d'atomes de carbones.

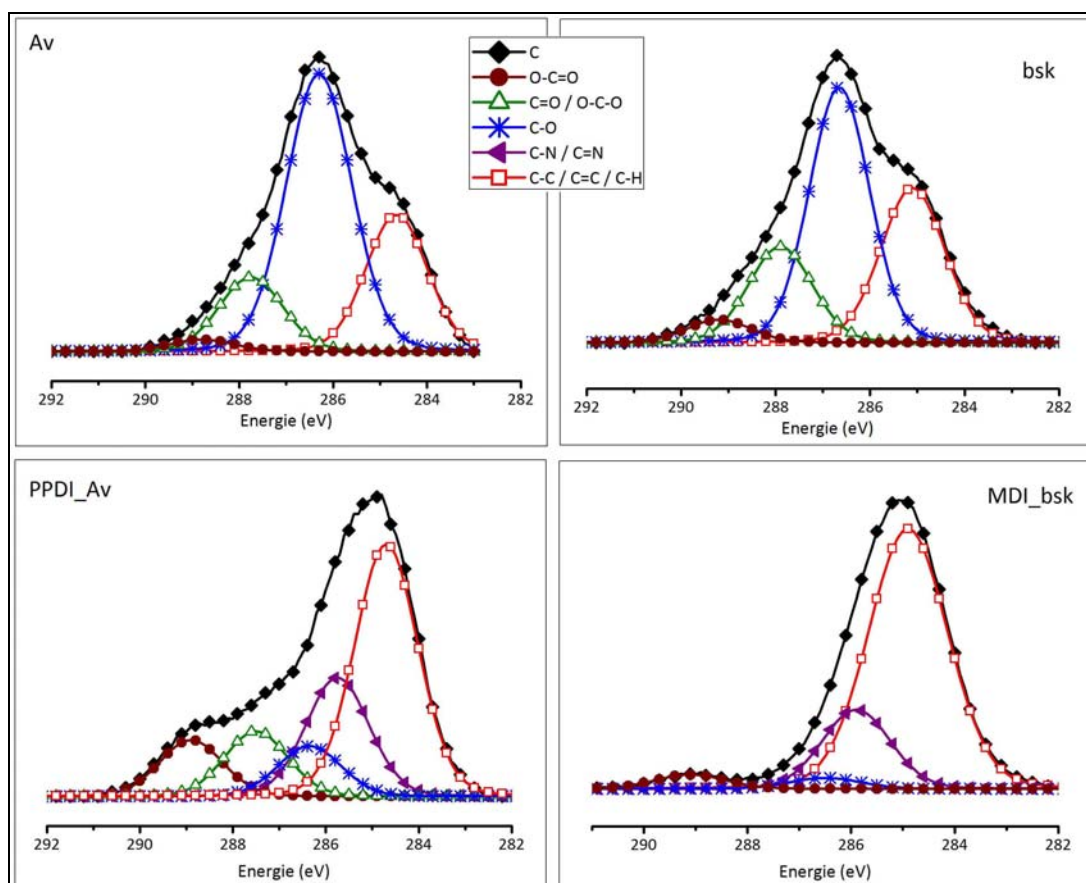


Figure III-17 : Pic C1s des fibres avant et après traitement avec les isocyanates

En plus de la liaison C-N, le graphe de PPDi\_Av fait apparaître une nouvelle bande à 288,9 eV symbolisant des O-C=O. Cette nouvelle bande provient probablement du lien entre l'agent de couplage et la fibre. Le greffage des isocyanates a changé énormément l'état de la surface des fibres. Ces derniers graphes montrent un net changement de l'environnement autour des atomes de carbone à la surface et par la même occasion permettent d'affirmer le greffage sur les fibres.

De même que pour les anhydrides, la réactivité des deux fibres vis-à-vis des isocyanates est différente.



La composition de la surface de la fibre bsk avant et après les modifications avec les silanes est totalement différente (Figure III-18). En effet pour le  $\gamma$ -méthacrylopropyl triéthoxy silane, la réaction s'est bien effectuée au niveau de la surface, les taux des liaisons C-C/C-H et O-C=O ayant augmenté, ce qui peut s'observer sur le graphe de C<sub>1s</sub> (Figure III-18). En ce qui concerne le  $\gamma$ -mercaptopropyl triméthoxy silane, la confirmation du greffage n'est pas très observable sur le graphe MRPS\_bsk de la Figure III-15, on constate en effet que les liaisons esters (O-C=O) ne sont pas très nombreuses à la surface par rapport à la quantité de départ. La quantification des aires des gaussiennes et la détermination des rapports O/C devraient permettre d'apporter plus d'éclaircissement sur l'effectivité des traitements.

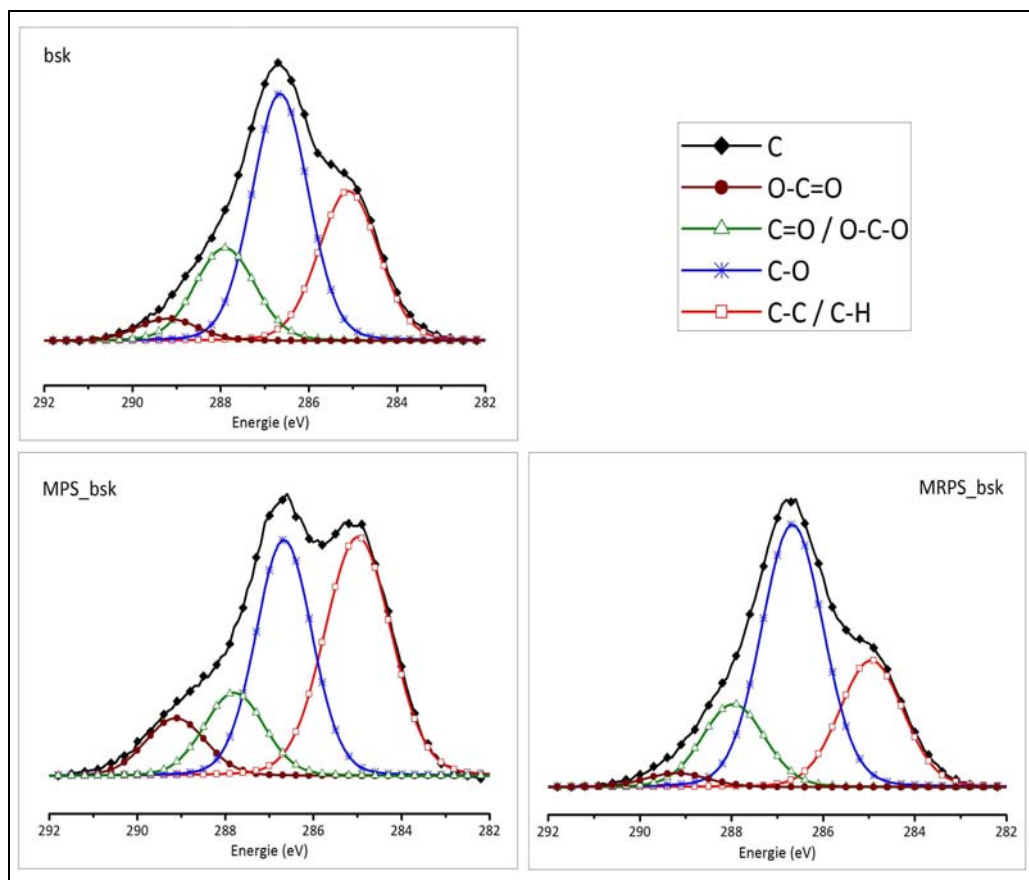


Figure III-18 : C<sub>1s</sub> de bsk avant et après traitement aux silanes

Le spectre XPS général de PEMPS\_Av (Figure III-14), ne permet pas de prouver un greffage du silane sur la fibre. Le traitement des signaux composant le pic C<sub>1s</sub> (Figure III-19) montre un changement au niveau de la surface, les liaisons aliphatiques diminuant fortement. L'augmentation des liaisons de type C-O provient des molécules greffées (Figure III-4). Pour le PEMPS, la chaîne polymère peut empêcher l'observation des atomes de silicium si elle

recouvre toute la surface de la fibre. Pour le  $\gamma$ -MPS, des atomes de silicium ont été observés sur la surface de la fibre après greffage mais n'empêche que les liaisons C-Si ne sont pas visibles après décomposition de  $C_{1s}$ .

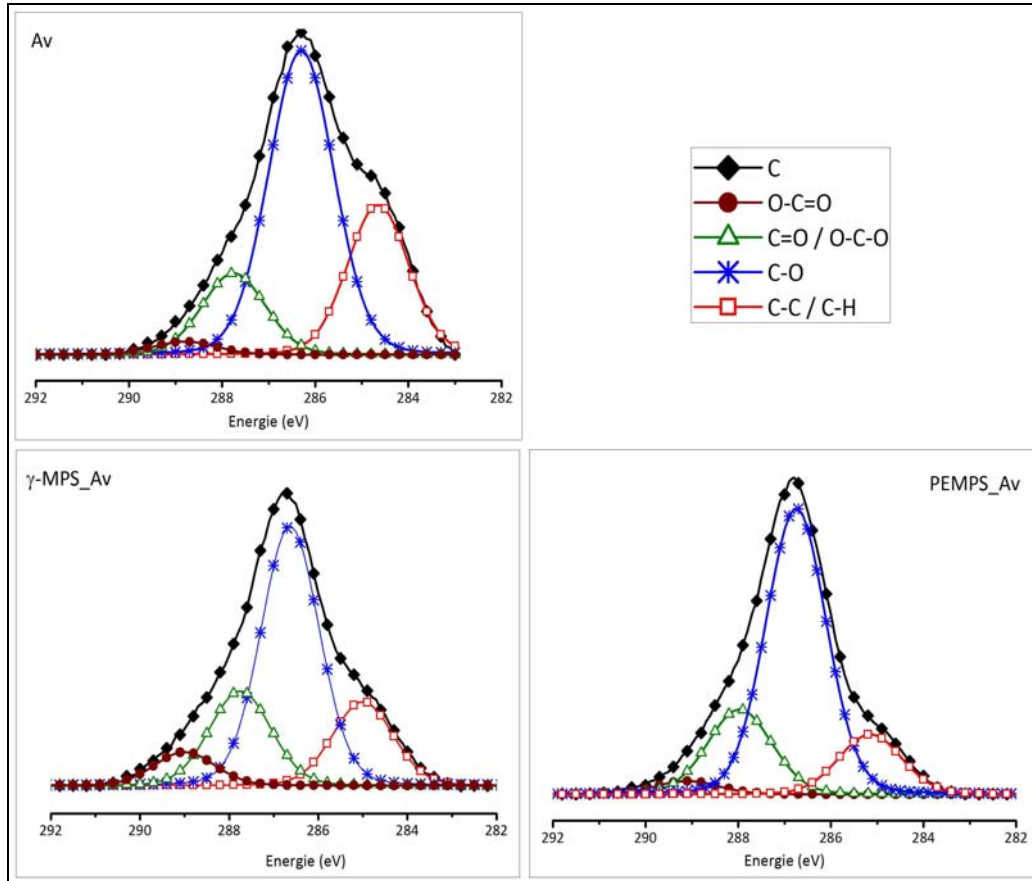


Figure III-19 :  $C_{1s}$  de l'Avicell brut et modifié par les silanes

L'environnement autour de l'atome de carbone est totalement différent. On remarque l'absence de la bande C-Si (normalement entre 282,4 et 284,8 eV) sur le signal  $C_{1s}$  de la fibre modifiée. Un traitement du signal correspondant au pic  $O_{1s}$  pourrait être un moyen de déceler la présence des atomes de silicium. Au vue des résultats d'analyse élémentaire (Tableau III-1), la faible quantité d'atome de silicium présente (0,1 %) dans le composé pourrait rendre difficile son observation, même si l'XPS est capable de déceler des concentrations atomiques infimes.

Le tableau III-3 représente les pourcentages des liaisons au niveau de la surface, ainsi que le rapport des aires des autres atomes sur celle du carbone corrigé avec des coefficients spécifiques. Ces coefficients appelés facteurs de sensibilité  $S_i$  (i correspondant à l'atome considéré) sont associés à chaque atome. Ils sont obtenus avec la formule (III-1) :

$$100 * S_i = 100 * \lambda_i * \sigma_i * T_i \quad (III-1)$$

Où :

$\lambda$  (nm) : libre parcours moyen (distance entre deux choc élastique) calculés selon l'Algorithme de Penn et tabulés par Tanuma [77].

$\sigma$  : section efficace de photo ionisation (probabilité d'ionisation du niveau de cœur considéré) tabulées par Scofield [78].

T : taux de transmission (c'est un facteur expérimental) lié à l'énergie des pics  $E_i$ .

Avec :

$$T_i = \left( \frac{1}{Ec_i} \right)^{0,7} \quad (III-2)$$

et :

$$Ec_i = 1253,6 - E_i \quad (III-3)$$

Tableau III-2 : Valeurs des grandeurs utilisées pour les équations (III-1), (III-2) et (III-3)

	C	O	N	Si
$\lambda$ (nm)	2,6	2,1	2,3	3,5
$\sigma$	1,0	2,85	1,77	0,57
$E_i$ (eV)	285	533	400	102
$100S_i$	2,1	6,0	3,6	1,4

Chaque atome possède son propre facteur de sensibilité et les rapports i/C (i correspondant aux atomes O, N et Si) sont déterminés par :

$$\frac{i}{C} = \frac{A_i / S_i}{A_c / S_c} \quad (III-4)$$

Tableau III-3 : Résultats XPS

Energie	C-Si	CC/C-H	C-N	C-O	C=O	O-C=O	O/C	N/C	Si/C
	283,2	285	286	286,6	287,8	289,2			
Av	-	26,0	-	56,9	14,8	2,3	0,56	-	-
Av (extraite)*	-	15,0	-	72,7	12,4	0,0	0,80	-	-
PMDA_Av	-	11,4	-	69	17,1	2,4	0,74	-	-
BPDA_Av	-	23,5	-	9,6	50,5	16,4	0,66	-	-
PPDI_Av	-	46,4	21,9	9,3	12,0	10,4	0,28	0,22	-
$\gamma$ -MPS_Av	nd	18,1	-	54	20,7	7,2	1,17	-	0,11
PEMPS_Av	nd	13,8	-	63,3	20,0	3,0	0,73	-	-
Bsk	-	30,1	-	46,7	18,7	4,4	0,64	-	-
PMDA_bsk	-	50,4	-	27,2	11,4	12,5	0,51	-	-
BPDA_bsk	-	58,4	-	22,6	10,4	9,6	0,52	-	-
MDI_bsk	-	75,1	19,6	2,8	0,4	3,4	0,16	0,09	-
$\gamma$ -MPS_bsk	0,9	42,2	-	35,4	13,3	9,2	0,70	-	0,19
$\gamma$ -MRPS_bsk	0,8	26,5	-	53,6	17,0	2,8	0,68	-	0,10

nd : non détecté

\* extraction au soxhlet ([43])

Le tableau ci-dessus montre une différence très nette entre les fibres Avicell avant et après extraction. L'extraction de la fibre a enlevé complètement les liaisons O-C=O et diminué les liaisons C-C aliphatiques, d'où une augmentation des atomes d'oxygène par rapport aux carbone. Le même effet devrait être observé sur les fibres bsk. Au cours des traitements des fibres, l'apport en atomes de carbone est assez important. Ceci justifie donc la diminution du rapport O/C dans les composés.

#### II.1.2.4. Mesures d'énergie de surface

Cette mesure est simple et donne très rapidement une idée sur l'état de la surface des substrats. C'est une méthode souvent utilisée pour déterminer les énergies de surface des solides ou les tensions superficielles des liquides.

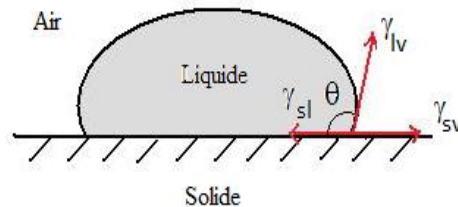


Figure III-20 : Schéma d'une goutte de liquide en équilibre avec sa vapeur sur une surface

Où :

$\gamma_{sl}$  : énergie de l'interface solide-liquide

$\gamma_{sv}$  : énergie de surface du solide en présence de la vapeur du liquide

$\gamma_{lv}$  : tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur

$\theta$  : angle de contact

En fonction de la valeur de l'angle  $\theta$  (Figure III-20), on peut en premier lieu déduire la mouillabilité de la surface par le liquide déposé. Les mesures d'angle de contact obtenues avec l'appareil (Dataphysics SCA 20) révèlent un comportement différent suivant les modifications effectuées sur les fibres (Figure III-21). Les valeurs d'angles de contact effectuées avec une goutte d'eau sur les fibres non modifiées sont différentes : environ  $43^\circ$  pour l'Avicell et presque  $65^\circ$  pour la fibre kraft (bsk).

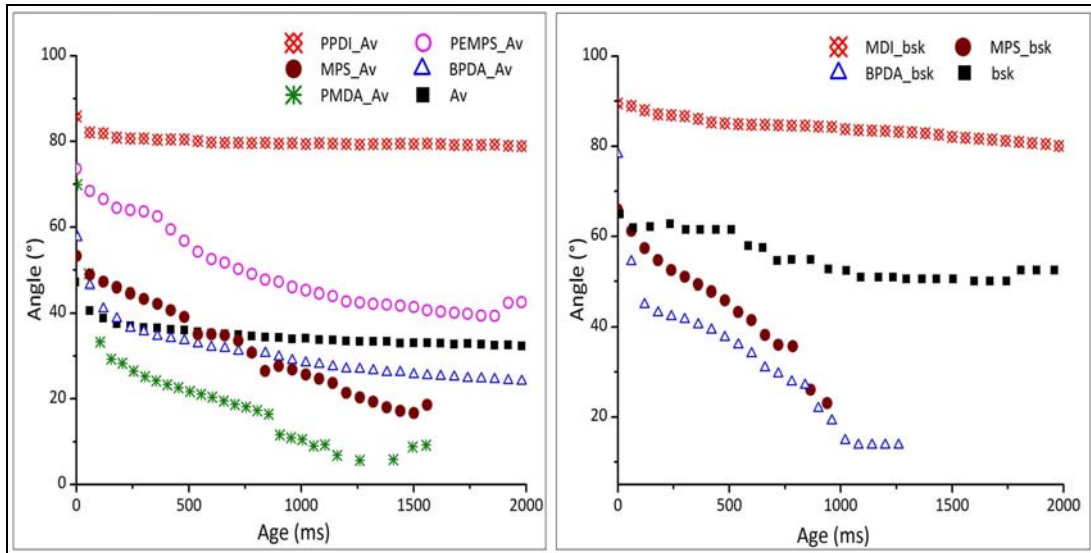


Figure III-21 : Comportement d'une goutte d'eau à la surface des fibres

Pour ces deux fibres, le constat général est que les isocyanates rendent les surfaces hydrophobes, par contre les anhydrides et les silanes ont des effets contraires sur les substrats. On peut juste dire que les modifications de surface ont bien eu lieu. Ces mesures constituent une preuve supplémentaire de greffage des agents à la surface des fibres et confirment les résultats de l’XPS. Les valeurs obtenues (Tableau III-4) montrent que les surfaces sont mouillables mais moins avec les isocyanates qu’avec les anhydrides et les silanes.

Par la suite, avec l’équation de Young (III-5) faisant intervenir l’angle de contact au point triple (solide - liquide - vapeur) à l’équilibre (Figure III-21), il est possible de déterminer les grandeurs de surface des différentes fibres.

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta - \gamma_{sv} = 0 \quad \text{(III-5)}$$

Ce qui permet d'obtenir l'équation de Young-Dupré selon l'approche d'Owens-Wendt :

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \left( \gamma_l^d \cdot \gamma_s^d \right)^{\frac{1}{2}} + 2 \left( \gamma_l^p \cdot \gamma_s^p \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(III-6)}$$

Où :

$\gamma_l$  : tension superficielle du liquide ;

$\gamma_l^d$  : composante dispersive de la tension superficielle du liquide ;

$\gamma_l^p$  : composante polaire de la tension superficielle du liquide ;

$\gamma_s^d$  : composante dispersive de l'énergie de surface d'un solide ;

$\gamma_s^p$  : composante polaire de l'énergie de surface d'un solide.

Ainsi, il suffit de deux liquides pour obtenir les composantes dispersives et polaires du solide. Plus le nombre de liquides utilisés est important plus la valeur obtenue est précise et fiable : en général 4 à 5 liquides différents sont utilisés mais 3 suffisent largement.

Le calcul des grandeurs est fait selon la méthode d'Owens-Wendt [79]. Les bases de cette approche sont relatées dans l'annexe 4 ainsi que toutes les autres approches (Fowkes et acide-base). Les valeurs des caractéristiques des surfaces sont déterminées à partir de quatre liquides. Le Tableau III-4, présente les composantes dispersive et polaire des fibres Avicell et bsk avant et après traitements.

**Tableau III-4 : Caractéristiques de surface des fibres avant et après modifications en mN/m**

	$\theta$ (t=0)	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma_s$
Av	47,1	29,8	22,9	52,7
PMDA_Av	69,9	32,7	13,9	46,6
BPDA_Av	57,5	29,3	18,2	47,5
PPDI_Av	85,8	30,7	5,1	35,8
MPS_Av	55,9	25,4	19,3	44,7
PEMPS_Av	77,4	16,3	11	27,3
bsk	68,4	34,9	10,0	44,9
BPDA_bsk	78,2	19,8	14,7	34,5
MDI_bsk	89,5	26,9	5,8	32,7
MPS_bsk	65,9	25,8	16,2	42,0

Dans les deux cas de figure, les valeurs des énergies de surface sont abaissées d'au moins une dizaine d'unités environ. Cette diminution est due essentiellement à la composante polaire qui baisse considérablement pour les fibres à base d'Avicell. En ce qui concerne les fibres bsk modifiées, la réduction provient plutôt de la composante dispersive.

Avec les isocyanates, les surfaces des composés deviennent moins polaires pour les deux fibres. Ceci est en accord avec les traitements effectués sur les surfaces. Les isocyanates étant des molécules beaucoup moins polaires que la cellulose, toute diminution de la polarité des surfaces est une confirmation du greffage de ces molécules. Ceci confirme aussi les mesures par XPS (Figure III-17). La composante dispersive de l'énergie de surface n'est pas tellement affectée par les modifications dans le cas de l'Avicell (sauf pour le traitement avec le PEMPS).

En ce qui concerne les anhydrides, la contribution polaire à l'énergie de surface varie en sens inverse dans les deux types de fibres modifiées. Ces molécules sont au moins aussi polaires que la cellulose et donc l'augmentation de la composante polaire des fibres bsk est justifiée. Pour les fibres à base d'Avicell (PMDA\_Av et BPDA\_Av), la diminution de la polarité de la surface est peut être due à la très haute polarité de la surface avant modification :  $\gamma^p$  (Av)  $\sim$  23 mN/m. En plus la surface de BPDA\_Av est plus polaire que celle de PMDA\_Av (Figure III-15). Quand à celles des fibres bsk modifiées, les variations par rapport à la référence sont assez importantes (Tableau III-4).

Enfin en ce qui concerne les silanes, les résultats obtenus sur l'Avicell modifié avec le polyéthylène méthoxypropyl triéthoxysilane sont assez satisfaisants. Contrairement aux mesures XPS qui ne révélait pas la présence de liaisons Si-C, l'angle de contact apporte un éclaircissement sur l'état de surface. Ce résultat est dû au fait que compte tenu que le greffon est une longue chaîne de polymère, cela a pu empêcher la détection par XPS des atomes de silicium à la surface de la fibre. Les deux composantes de l'énergie de surface sont simultanément réduites. Les mesures viennent en complément à l'XPS, qui nous a permis, dans le cas du PEMPS\_Av, de comprendre les phénomènes observés sur ce composé. Avec la fibre bsk, les modifications des composantes sont assez nettes. Ceci confirme les résultats de l'XPS sur ces fibres.



II.1.2.5. Microscopie électronique à balayage

L'analyse par imagerie (MEB) permet d'apporter un résultat qualitatif sur le travail. Les clichés (Figure III-22) pris pour les différents composés ont montrés la présence de nouveaux éléments à leur surface. La présence de ces nouveaux éléments sont une preuve de greffage et viennent confirmer les résultats obtenus avec les différents types d'analyses effectués sur ces échantillons. Les greffages aux BPDA et PPDI ont été plus concluant que le PMDA. Les résultats XPS et d'angle de contact on prouvé le greffage. L'image MEB présenté dans la figure III-22d, montrent la présence de quelques grains de matières que l'on peut attribuer au greffage du diisocyanate. Il est évident que compte tenue de la taille des greffons, cette technique est limite pour une mise en évidence spectaculaire.

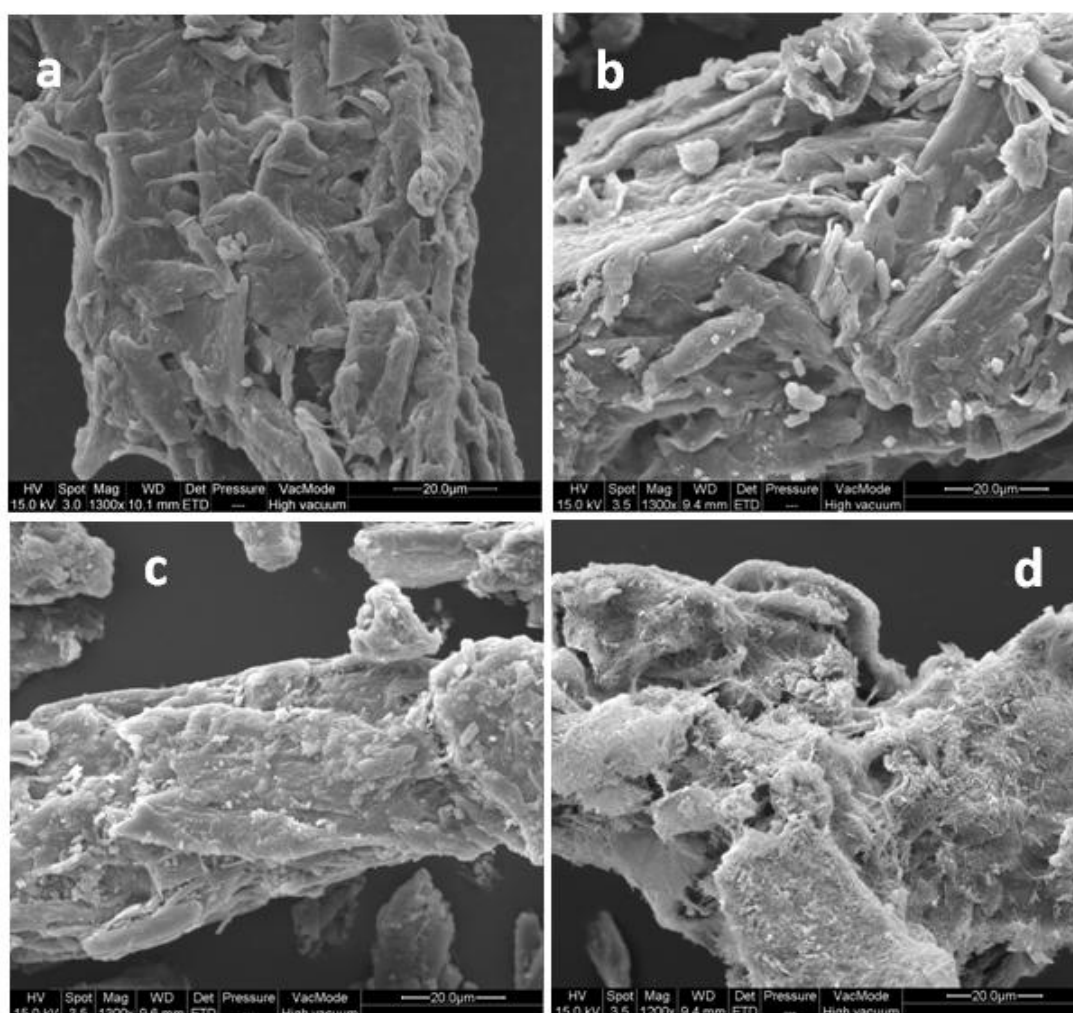


Figure III-22 : Images MEB des composés - a) Av ; b) PMDA\_Av ; c) BPDA\_Av ; d) PPDI\_Av

### II.1.3. Biodégradabilité

Les échantillons sont introduits dans un compost pendant une durée de 90 jours. La quantité de gaz carbonique dégagé est mesurée. La norme préconise une dégradation complète des composés au bout de cette période pour remplir la clause de biodégradabilité.

Les résultats présentés dans le graphe ci-dessous (Figure III-23) illustrent le % de décomposition biologique (biodégradabilité) des fibres d'Avicell avant et après modification avec le PMDA, le BPDA et le PPDI, en fonction du temps.

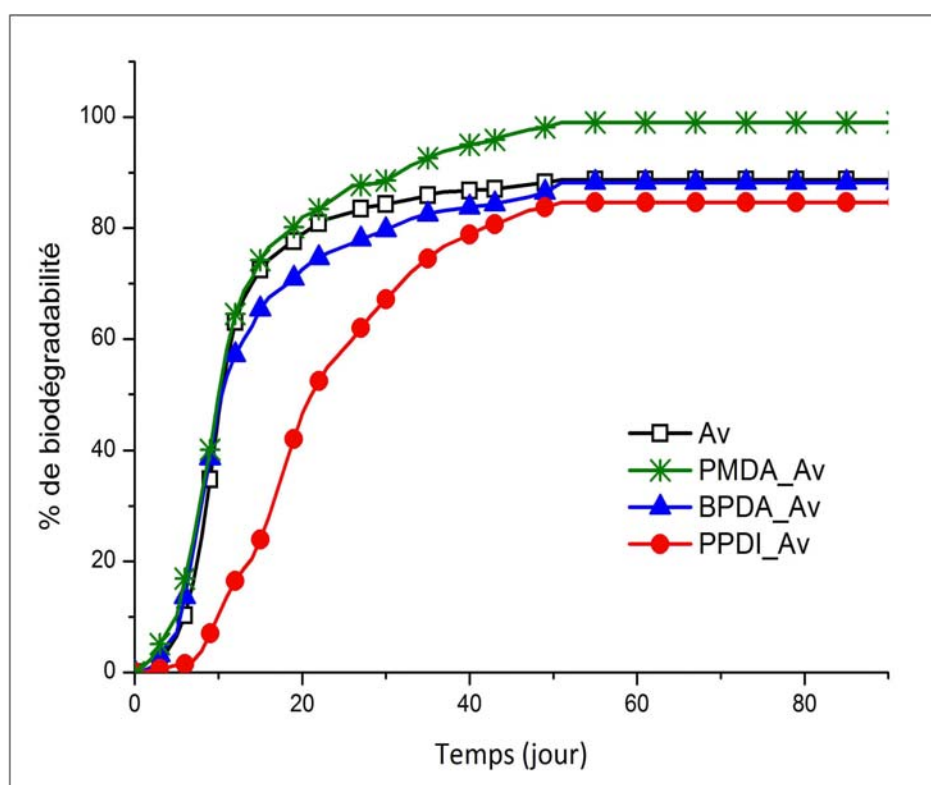


Figure III-23 : Biodégradabilité des fibres à base d'Avicell

Le PMDA\_Av a une vitesse de biodégradabilité plus élevée que celle de l'Avicell pur et tous les autres composés. Ce qui est anormal vu que des agents sont greffés à la surface des fibres. De plus il présente le pourcentage de biodégradabilité le plus élevé au bout de 90 jours (~ 99%). La modification avec les anhydrides n'a pas changé énormément la capacité de biodégradation des fibres. Au bout de 20 jours, les fibres ont atteint 75% à 80% de biodégradabilité. L'isocyanate ralentit la destruction de la fibre mais reste tout même biodégradable à presque 82% biodégradabilité au bout de 90 jours. Ceci pourrait indiquer la

présence d'autres molécules à la surface de la fibre jouant un rôle retardant vis-à-vis de la fibre et consommées préférentiellement par les bactéries.

Le caractère de biodégradabilité des fibres n'est globalement pas altéré par les modifications chimiques. Le matériau qui en découlera après l'association avec une résine complètement biodégradable, le sera vraisemblablement aussi.

## II.2. Approche Co-continue

Par cette approche, nous considérons tous les greffages de polymères de type polyoléfines où le mélange avec une matrice n'est pas nécessaire pour préparer le matériau composite. C'est une méthode assez novatrice car différente des méthodes d'élaboration et de mise en œuvre des matériaux composites. Les résultats ne sont que préliminaires. On vise de cette manière le greffage de polymères de plus en plus longs et ainsi, ces greffons puissent devenir matrice du matériau. Elle permet entre autre d'avoir des taux de renfort de l'ordre de 50% voir plus.

Cette approche passe par la préparation de l'agent de greffage ou greffon. Les premiers résultats ont été obtenus sur du papier Whatman utilisé comme fibre, et attendent d'être transposé sur l'Avicell et le bsk.

### II.2.1. Présentation des réactifs

Les polymères (Figure III-24) qui sont utilisés sont le Polyéthylène glycol et dérivés, le Polypropylène glycol et dérivés, le Polycaprolactone et le Polytétrahydrofurane.

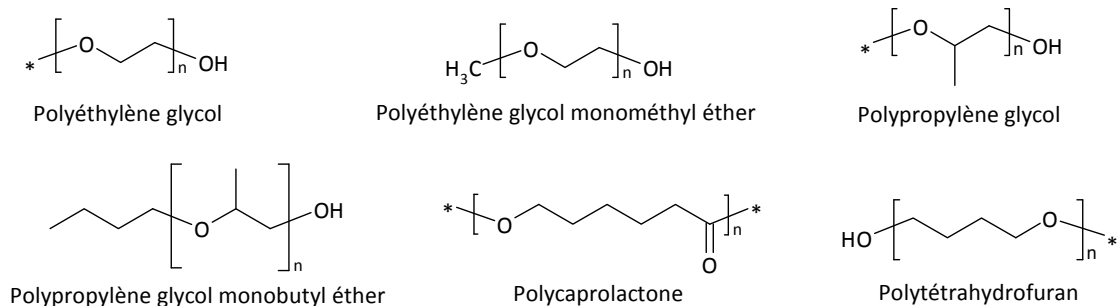


Figure III-24 : Formulations chimiques des polyoléfines

Ces molécules ont la particularité de posséder au moins une fonction (OH) très réactive avec les isocyanates et de longues chaînes hydrocarbonées pour apporter une protection barrière à l'humidité. Ils sont sous forme de liquides miscibles, ou sous forme solide complètement soluble dans les solvants usuels (toluène, dichlorométhane, tétrahydrofuran). Les masses moléculaires sont assez importantes :  $M_w > 2000$  pour le PEG et le PPG, pour le PCL ( $M_n = 80000$ ) et le PTHF  $M_w = 2900$ .

### II.2.2. Partie expérimentale

Le principe de la réaction est le même pour tous les polymères à l'exception de ceux possédant une seule fonction alcool (dans ce cas une des étapes de la réaction n'est pas nécessaire). Ces différentes étapes sont suivies comme cela est décrit dans le chapitre II :

- le séchage des polymères ;
- la fonctionnalisation des polymères ;
- puis le greffage chimique sur la fibre.

Cette réaction de greffage suit le même mécanisme que celui décrit dans le chapitre II (MDI/Cellulose). Le produit de la réaction peut aboutir à la molécule présentée sur la figure III-25.

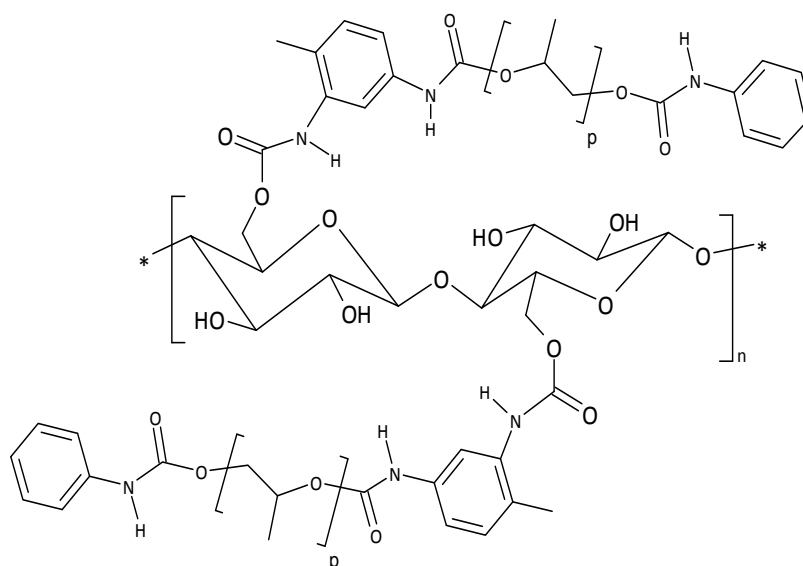


Figure III-25 : Composé attendu en fin de greffage (cas du PPG)

### II.2.3. Résultats et discussions

La caractérisation commence par l'agent de greffage, ensuite s'en suit celle des fibres. L'agent de greffage est uniquement caractérisé par infrarouge. Le matériau préparé a subi plusieurs tests (analyse élémentaire, angle de contact, microscopie électronique à balayage) afin de mettre en évidence le greffage sur le papier.

#### II.2.3.1. Spectroscopie IRTF

Le spectre ci-dessous (Figure III-26) représente celui du polypropylène avant les modifications. Les bandes caractéristiques de ces molécules sont les vibrations concernant les liaisons de types C-O et O-H.

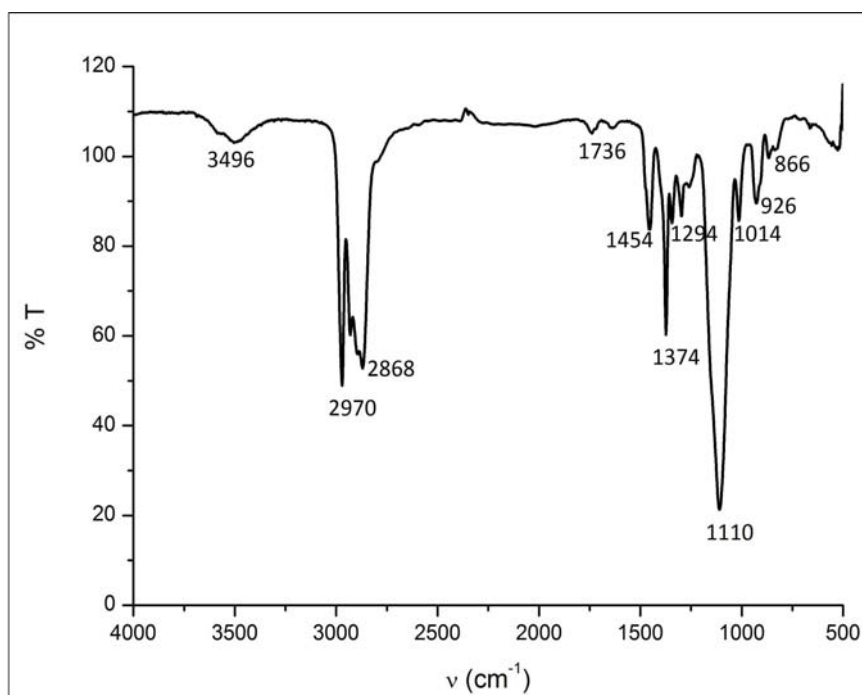


Figure III-26 : Spectre IR du PPG pur

A  $3496 \text{ cm}^{-1}$  on retrouve les hydroxyles OH et en particulier les vibrations d'élongation  $\nu_{\text{OH}}$ . L'élongation de la liaison O-H d'une fonction alcool donne une bande d'absorption intense et dont la fréquence dépend de l'existence ou non de liaison. En l'absence de liaisons hydrogènes par exemple dans un solvant aprotique, la fréquence  $\nu_{\text{OH}}$  se situe entre  $3600$  et  $3584 \text{ cm}^{-1}$ . Pour la déformation de la liaison O-H, les fréquences varient en fonction du type d'alcool, de même que pour les vibrations d'élongation de C-O (Tableau III-5).

Tableau III-5 : Fréquences d'absorption des alcools

	I	II	III
$\delta_{O-H}$ (cm <sup>-1</sup> )	~ 1208	~ 1355	~ 1380
$\nu_{C-O}$ (cm <sup>-1</sup> )	~ 1017	~ 1138	~ 1160

La bande intense à 1110 cm<sup>-1</sup> représente les C-O d'un alcool secondaire comme l'une des fonctions polypropylène glycol. En fait, dans la molécule il existe simultanément deux fonctions alcool primaire et secondaire. La bande à 1110 cm<sup>-1</sup> décrit le mélange des deux, car se situant entre leurs fréquences respectives.

Les pics entre 2868 et 2970 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons aliphatiques (C-H) provenant des -CH<sub>2</sub> et des méthyles (-CH<sub>3</sub>). Les vibrations de déformations des liaisons C-H apparaissent vers 1400 cm<sup>-1</sup>. Les liaisons C<sub>sp3</sub>-C<sub>sp3</sub> vibrent très faiblement entre 1200 et 1800 cm<sup>-1</sup>.

Les fonctions, en particulier les alcools (OH), que nous recherchons pour réaliser les réactions sont bien présentes dans les molécules. Dans la suite, ce sont les spectres infrarouges du polypropylène glycol qui seront présentés dans les discussions.

Des prélèvements de solution sont effectués toutes les heures pour suivre la préparation de l'agent de greffage par spectroscopie infrarouge. En ce qui concerne la réaction avec le phényl isocyanate, tout l'isocyanate a été consommé par les hydroxyles au bout de 4H.

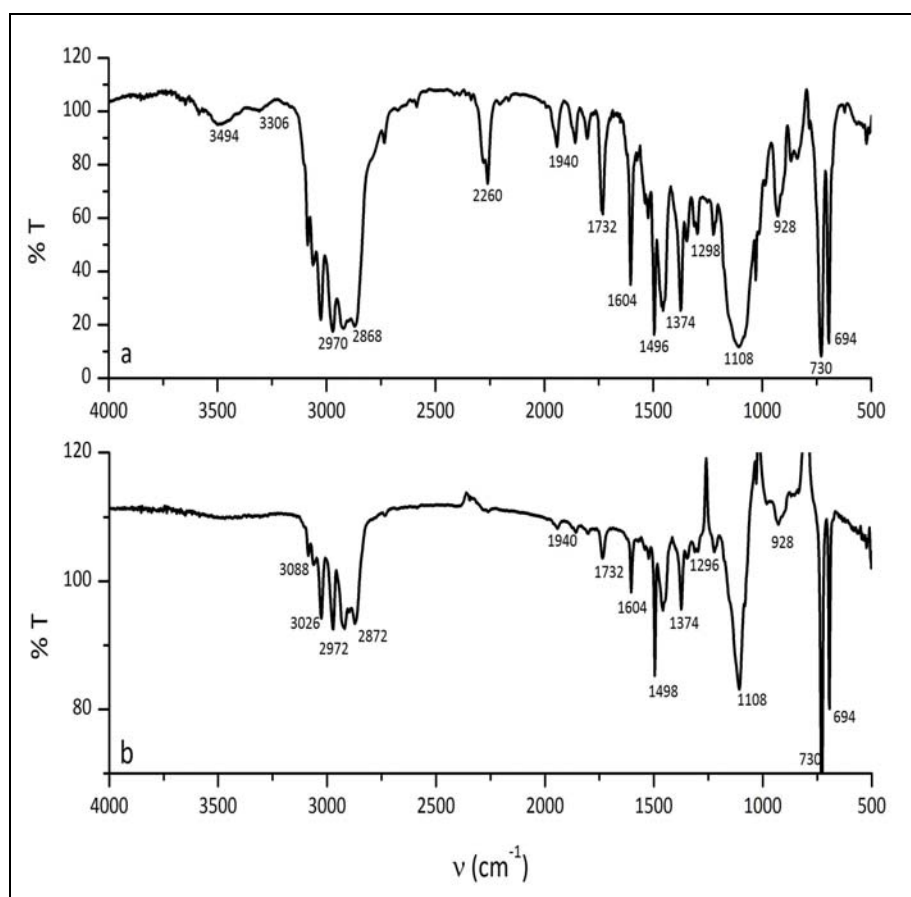


Figure III-27 : Spectres IR de PPG modifié de la réaction de blocage - a) 1h après ajout de PhNCO ; b) fin PhNCO

Les spectres infrarouges des composés au cours de la réaction avec le phényl isocyanate sont représentés (Figure III-27). Juste après l'ajout (Figure III-27a), on constate l'apparition de deux nouveaux pics assez distincts de ceux observés sur le spectre du polypropylène glycol pur. Il s'agit des pics à  $2260\text{ cm}^{-1}$  pour les isocyanates non encore consommés et à  $1732\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la formation d'uréthane. Ce dernier résulte de la réaction entre les hydroxyles de l'alcool et l'isocyanate. La fin de la réaction est établie lorsque le pic à  $2260\text{ cm}^{-1}$  disparaît. La bande d'absorption caractéristique à la fonction uréthane et se situant à  $1732\text{ cm}^{-1}$  reste pour sa part toujours présente.

Outre ces bandes d'absorption, de nouveaux pics sont apparus sur les spectres du PPG modifié. Ainsi, les trois pics vers  $1940\text{ cm}^{-1}$  font apparaître la présence de noyaux aromatiques qui proviennent du phényl isocyanate mais aussi du solvant. Une bande à  $1604\text{ cm}^{-1}$  montre également la présence de vibrations d'élongation d'une fonction carbonyle, en l'occurrence ici (C=O), les liaisons N-H vibrant quant à elles vers  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

La deuxième partie de la réaction consiste en la fonctionnalisation du polymère. Le suivi de la réaction est basé sur la comparaison entre le pic des groupements méthyles ( $\sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ ) et celui de l'isocyanate ( $\sim 2270 \text{ cm}^{-1}$ ). Quand leur rapport reste constant pour deux mesures successives, la réaction peut être considérée comme complète.

Dès l'introduction du TDI dans le milieu réactionnel, le pic de l'isocyanate réapparaît en forte quantité (Figure III-28a) à cause des fonctions présentes dans la molécule de TDI. Dans cette seconde phase, un excès de TDI permet de consommer les éventuels restes en OH des polymères. Sur la Figure III-28b, on constate que les isocyanates sont consommés à cause de la diminution du pic correspondant ( $2272 \text{ cm}^{-1}$ ). Les vibrations de la liaison N-H deviennent de plus en plus visibles vers  $3300 \text{ cm}^{-1}$ .

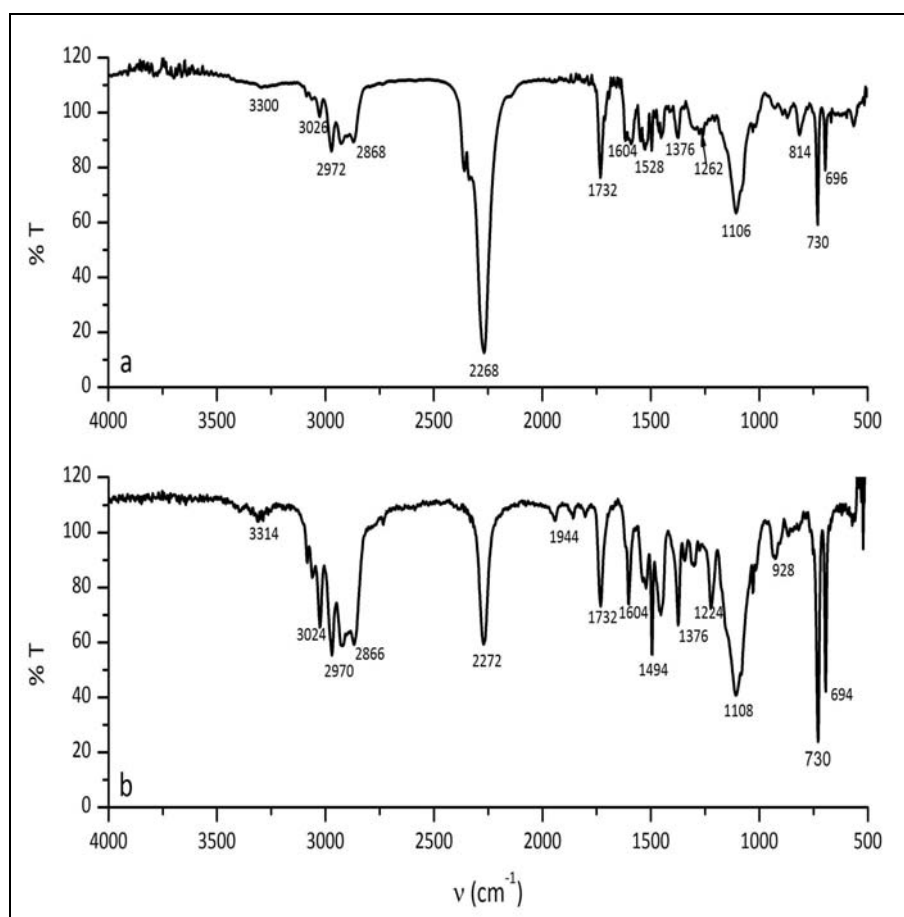


Figure III-28 : Fonctionnalisation du PPG (réaction avec le TDI) - a) ajout de TDI ; b)  $\sim 17$  de réaction

A la fin de la réaction, le composé obtenu possède le spectre représenté à la figure III-29. Les bandes caractéristiques des fonctions uréthane ( $1604 \text{ cm}^{-1}$  ;  $1732 \text{ cm}^{-1}$  et  $3300 \text{ cm}^{-1}$ ) et isocyanate ( $2276 \text{ cm}^{-1}$ ) sont visibles sur le spectre. Le greffage semble fonctionner.



Le produit correspondant à ce spectre est l'agent de greffage qui sera utilisé dans la modification des fibres.

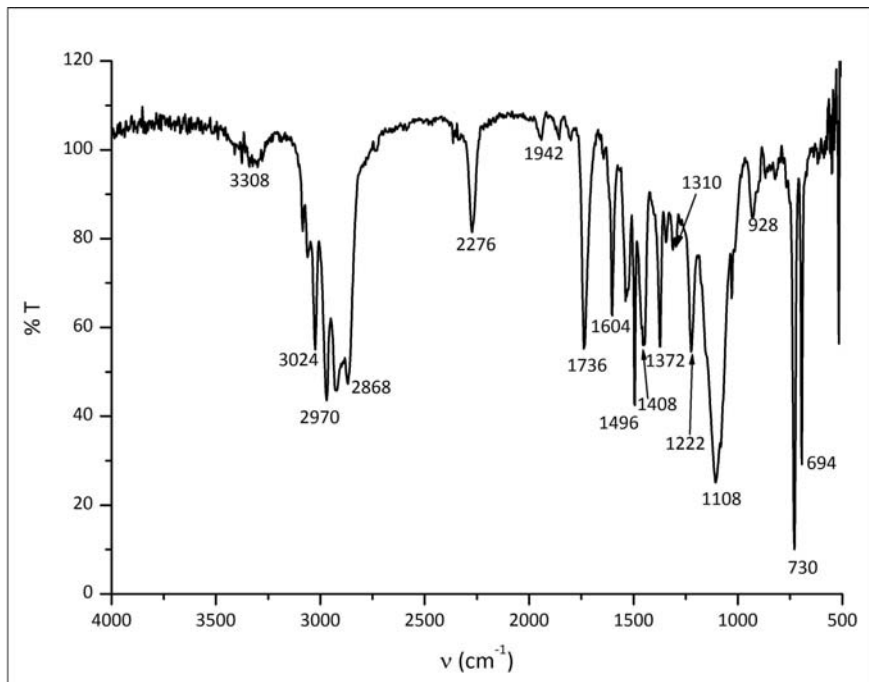


Figure III-29 : Spectre IR correspondant à la fin de réaction avec le TDI

#### II.2.3.2. Mesures d'énergie de surface

Les mesures d'angles sont révélatrices de la nature de la surface et permettent de confirmer un greffage des agents préparés précédemment.

Une première étude est réalisée avec des polymères de tailles et familles différentes (Polyéthylène glycol PEG et Polypropylène glycol PPG) afin de les comparer et déterminer la taille minimale pour assurer une bonne couverture de la surface. Ceux-ci sont comparés à d'autres polymères le Polycaprolactone (PCL) et le Polytétrahydrofurane (PTHF) après greffage sur le papier Whatman mais aussi sur la fibre bsk.

L'approche Owens-Wendt [79] est utilisée pour le calcul des énergie de surface des différents composés.

II.2.3.2.1. Influence de la nature du polymère

Pour une même famille de polymère (par exemple le PPG greffé sur du papier Whatman N° 41) et pour des degrés de polymérisation différents (34, 45 et 51), on remarque que plus la taille de la chaîne augmente, plus l'angle de contact (réalisé avec de l'eau) augmente (Figure III-30).

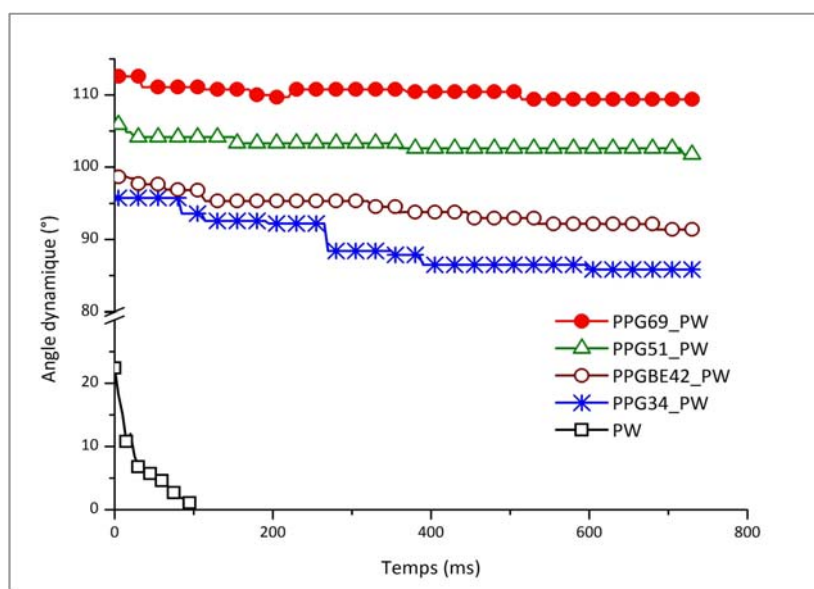


Figure III-30 : Comparaison des angles de contact (eau) pour différents PPG

Le polyéthylène glycol et son dérivé le monométhyl éther permettent d'observer l'incidence de la polarité de la molécule.

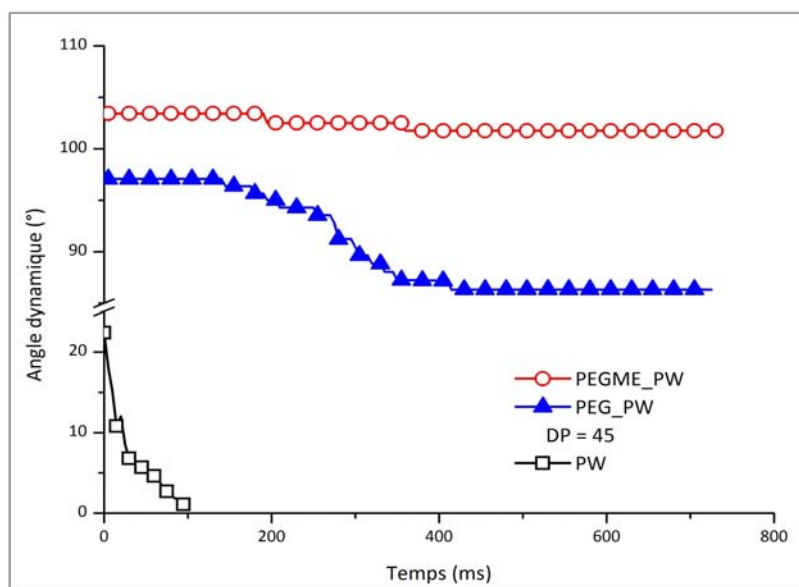


Figure III-31 : Comparaison des angles de contact (eau) pour différents PEG

Il a été constaté que plus la molécule est polaire, plus l'angle de contact formé avec la goutte d'eau est faible (Figure III-31). Ceci peut s'expliquer en utilisant l'équation de Young-Dupré (III-6) où le travail d'adhésion s'exprime sous forme de deux composantes polaire et dispersive. Quand l'angle de contact diminue, le travail d'adhésion  $W_{sl}$  augmente. Cette augmentation de l'énergie est directement liée et uniquement à la composante polaire. En effet la composante dispersive ne change quasiment pas avec les modifications comme le montre le Tableau III-6 sauf pour PEGME\_PW.

Tableau III-6 : Résultats des mesures angle de contact (Energie mN/m ;  $\theta$  = angle en degré à  $t=0$  s)

	DP	$\theta_{\text{eau}}$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma_s$
PW	-	22	25,9	34,9	60,8
PEG_PW	45	97	28,0	0,4	28,4
PEGME_PW	45	103	38,6	0,1	38,7
PPG_PW	34	95	31,9	3,9	35,8
PPGBE_PW	42	98	29,9	0,3	30,2
PPG_PW	51	105	26,1	0,2	26,3
PPG_PW	69	113	32,4	0,3	32,7

La comparaison entre polymères de famille différente (PEG et PPG) a aussi été réalisée sur des supports papier Whatman N°41.

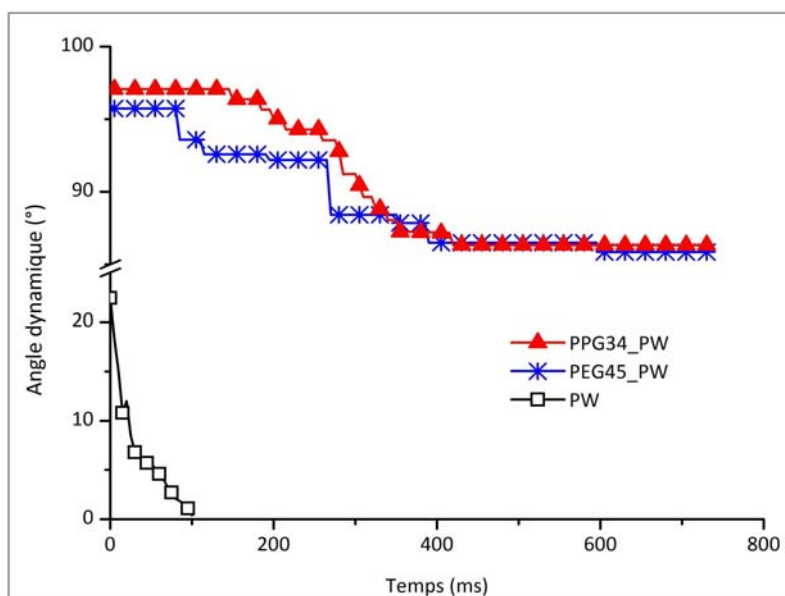


Figure III-32 : Comparaison PPG/PEG par angle de contact (eau)

Nous remarquons que le PPG avec un D.P plus faible que celui du PEG aboutit à des résultats comparables (Figure III-32). Ceci montre que la taille de la chaîne du greffon n'est pas le seul facteur influençant la nature finale de la surface des fibres.

#### II.2.3.2.2. Influence de la nature de la fibre

Les deux types de fibres utilisés dans cette partie permettent de mettre en évidence l'influence de leur nature sur les propriétés finales de surface des matériaux. Pour les mesures effectuées avec de l'eau, une augmentation de l'angle de contact est constatée par rapport à la fibre de référence (Figure III-33). La goutte d'eau reste stable à la surface des composés. Ceci prouve tout d'abord que le matériau est hydrophobe, ce qui devrait entraîner une diminution de la composante polaire de l'énergie de surface.

Les gouttes d'eau restent plus longtemps sur les composés à base de papier et de manière très stable. Dans ces composés, les surfaces sont très planes et le réseau fibreux est bien établi. Les modifications chimiques contribuent à densifier ce réseau. Les polymères obstruent les pores du papier par couverture de la surface. Ils peuvent aussi diffuser à l'intérieur de la fibre. Ce dernier cas peut être minimisé par rapport au premier car la modification s'effectue dans un milieu non gonflant et les molécules greffées sont de plus en plus de forte taille.

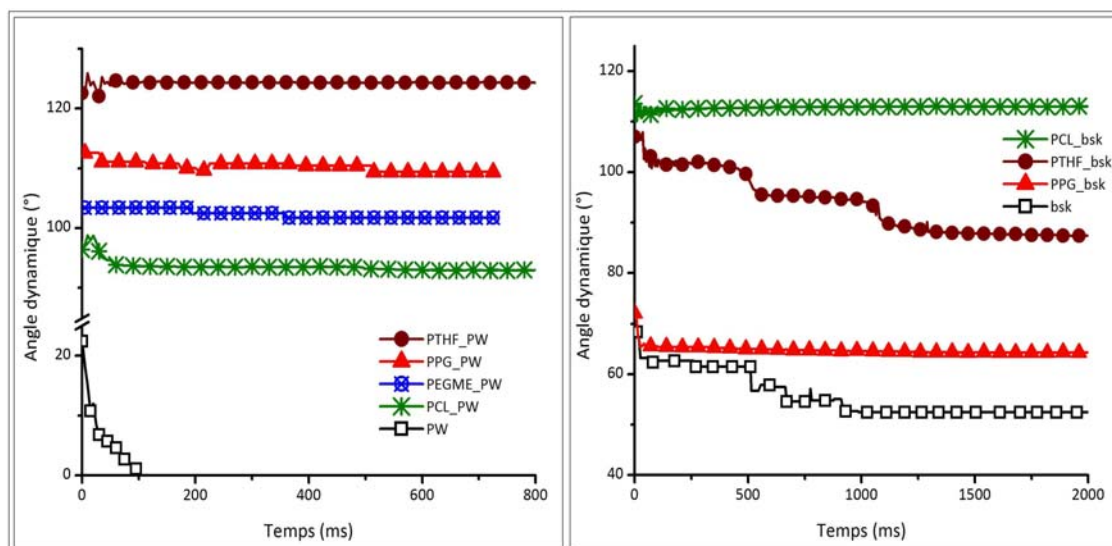


Figure III-33 : Mesure de l'angle de contact avec l'eau en fonction du temps des fibres

Les fibres bsk sont des fibres naturelles, dont l'obtention est décrite dans le paragraphe (I.1.2). Cette méthode permet l'obtention d'une surface plane et fermée bien différente de celle du papier Whatman.

Les résultats montrent une forte diminution de la composante polaire de l'énergie de surface avec les différents traitements effectués (Tableau III-7).

Tableau III-7 : Résultats des angles de contact ( $^{\circ}$ ) et des énergies de surface (mN/m)

	$\theta$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma_s$
PW	22	25,9	34,9	60,8
PEGMB_PW	103	38,6	0,1	38,7
PPG_PW	113	32,4	0,3	32,7
PCL_PW	98	35,9	1,1	37,0
PTHF_PW	125	33,2	2,8	36,0
bsk	68	34,9	10,0	44,9
PPG_bsk	72	15,1	16,2	31,3
PCL_bsk	113	20,6	0,7	21,3
PTHF_bsk	107	30,6	0,1	30,7

Les mêmes agents de greffage ont été utilisés sur la fibre bsk (car plus réactive que l'Avicell). Les résultats sont aussi nets qu'avec le papier Whatman. Une diminution globale de l'énergie superficielle est remarquée dès lors qu'un traitement est effectué et ceci à cause de la baisse de la composante polaire (à l'exception du PPG\_bsk). La polarité des composés à base des

fibres bsk diminue fortement voir même s'annule avec les modifications. Cette tendance est contraire à celle obtenue avec les autres modifications dans la partie co-polymérisation (Tableau III-4). Cela est dû :

- au caractère hydrophobe des greffons utilisés ;
- à la taille des agents de greffage beaucoup plus importante dans ce dernier cas.

Ces agents recouvrent mieux la surface et empêchent par conséquent la formation de ponts hydrogènes avec l'eau entraînant des valeurs d'angle de contact plus élevées.

Les mesures d'angle de contact doivent être considérées comme des indications complémentaires pour mettre en évidence les modifications chimiques effectuées (diminution de la composante polaire). D'une manière générale, nos mesures montrent que la mouillabilité des surfaces des fibres a été drastiquement baissée ( $\theta > 90^\circ$ ). La surface des fibres devient assez hydrophobe.

La taille de l'agent de couplage n'est pas le seul facteur affectant la polarité de la surface. La nature du polymère ainsi que celle de la fibre de départ doivent aussi être prises en compte. Il existe plusieurs autres facteurs pouvant influencer les mesures des angles de contact comme par exemple la température de la pièce de mesure et la pureté des liquides utilisées, ainsi que la rugosité et l'état de surface des matériaux analysés.

#### II.2.3.3. Microscopie électronique à balayage

Les états de surface des différents substrats ont changé. L'apparition de nouveaux éléments à leur surface le confirme. Certaines parties de la surface du papier modifié par le polypropylène glycol (Figure III-34b) présentent des grains individualisés de quelques dixième de  $\mu\text{m}$ . La disposition de ces grains n'est pas uniforme et ne couvre pas l'essentiel de la surface de la fibre. Ceci laissant supposer que toute la surface n'est pas modifiée. Cependant grâce aux mesures d'angle de contact, il peut être considéré que la surface est bien recouverte et que ces grains ne constituent qu'un surplus. Il est évident que la modification de la surface par quelques couches moléculaires de l'agent de greffage ne peut pas être détectée par le MEB.

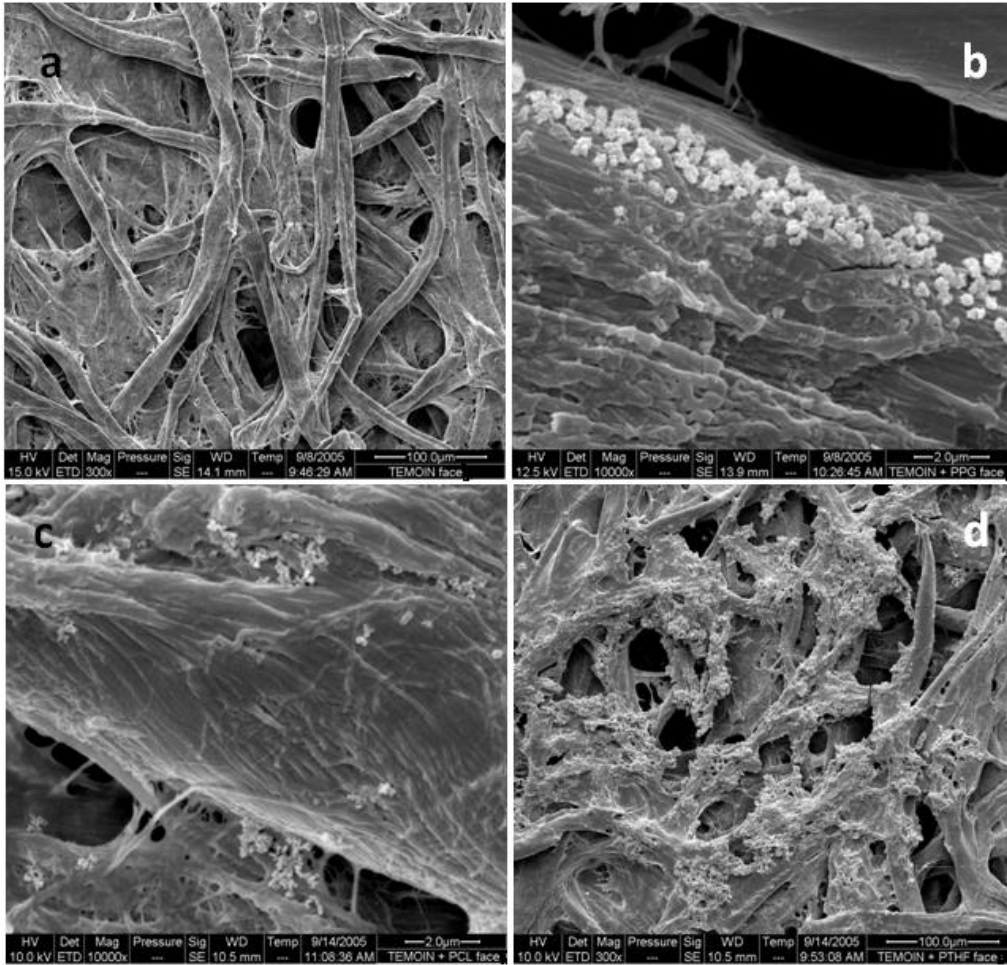


Figure III-34 : Images MEB (vue de face) - a) PW ; b) PPG\_PW ; c) PCL\_PW ; d) PTHF\_PW

La vue de face de la surface du PCL\_PW (Figure III-34c) ne met pas en évidence un réel traitement contrairement à celle de la coupe transversale (Figure III-35) qui semble montrer un revêtement filmogène de la structure fibreuse.

En ce qui concerne le polytétrahydrofuran (Figure III-34d), des agrégats de polymère sont présents à la surface. Là aussi comme avec le polypropylène, les résultats d'angle de contact révèlent que la surface a été fortement modifiée et que par conséquent ces amas de polymères ne constituent qu'un excédant de greffons.

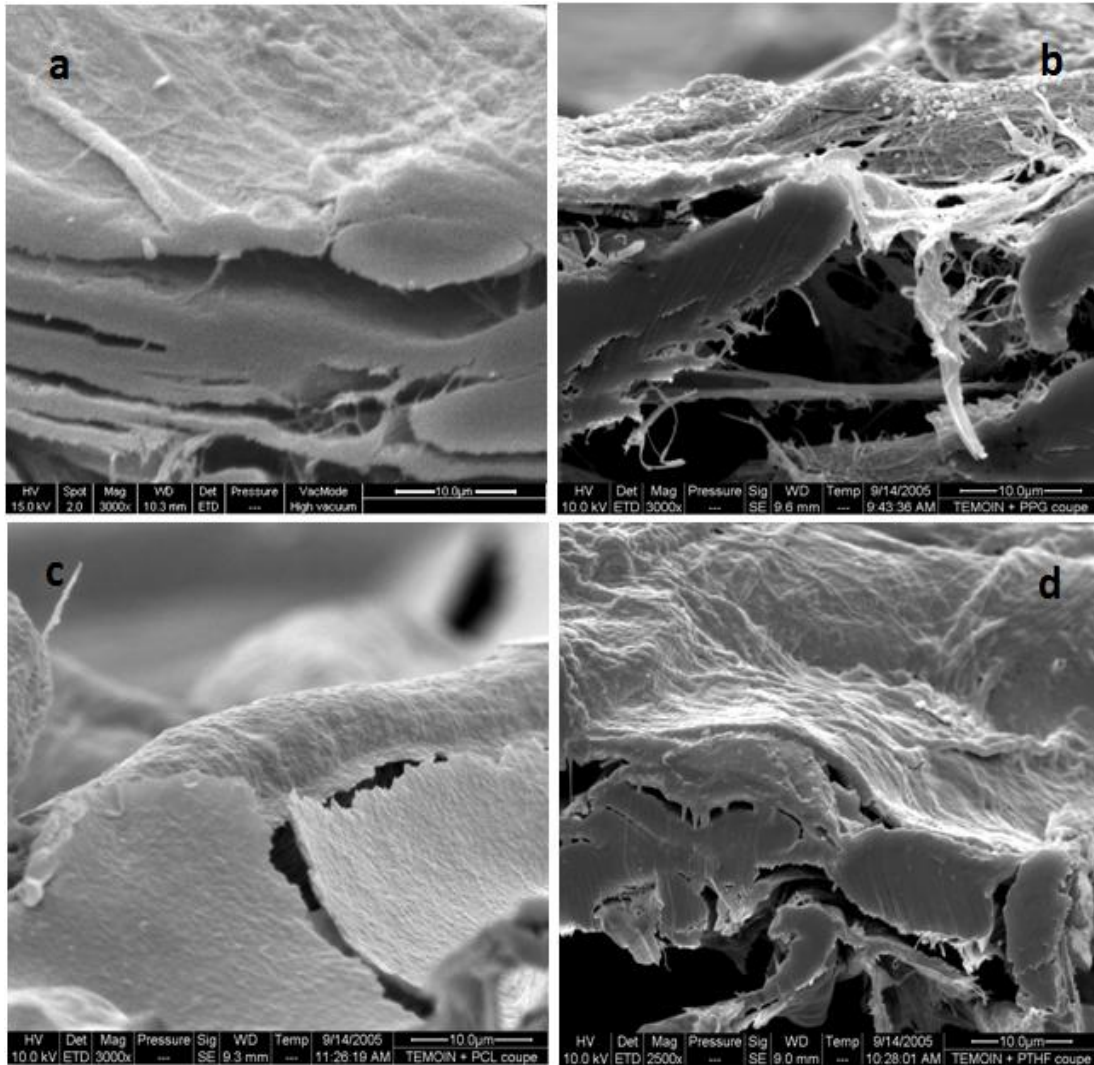


Figure III-35 : Images MEB en coupe - a) PW ; b) PPG\_PW ; c) PCL\_PW ; d) PTHF\_PW

Comme cela a été énoncé un peu avant, les vues en coupe transversale (Figure III-35) montrent bien la couche qui s'est formée au niveau de la surface. Ces images confirment les résultats des mesures d'angle de contact et apportent un aspect qualitatif à ce travail.

#### II.2.3.4. Biodégradabilité des composés

Des tests de biodégradabilité ont été effectués sur les composés polyoléfin/bsk. La Figure III-36 représente le pourcentage de biodégradation en fonction du temps des fibres de type bsk modifiées avec les polymères (PPG, PTHF et PCL). Le constat est assez net, les différents échantillons se dégradent moins rapidement que la fibre référence.



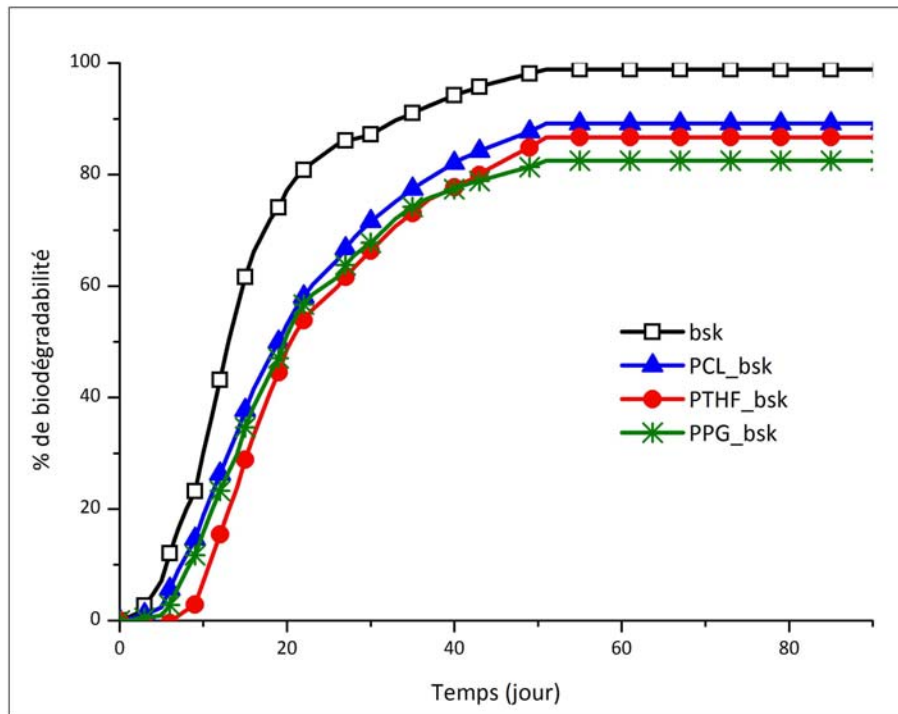


Figure III-36: Biodégradabilité de la fibre bsk avant et après modification

Les vitesses de dégradation des fibres modifiées sont quasiment identiques et sont réduites de la moitié par rapport à celle de la fibre bsk. Au cours des 20 premiers jours, presque 60% des composés modifiés se sont dégradés contre 80 % pour la fibre vierge. Au-delà de cette durée, la vitesse de décomposition des fibres diminue fortement. Le maximum de désintégration est obtenu au bout de 50 jours pour les toutes les fibres. Les fibres modifiées sont biodégradables à plus de 80 %, alors que la référence se dégrade complètement. Le PPG\_bsk reste le moins biodégradable car à la base c'est un produit issu de ressources fossiles, de plus il est le plus hydrophobe de tous.

## Conclusion

Dans ce chapitre concernant les modifications chimiques, un ensemble de méthodes et techniques ont été développés.

La première approche (la copolymérisation) ressemble à ce qui se fait habituellement dans le traitement des fibres de cellulose. Ce sont surtout des réactions d'estérification et d'absorption via les hydroxyles superficiels de la fibre (uniques sites permettant la compatibilisation et la protection de la fibre). Trois familles de molécules ont été utilisées : les isocyanates, les anhydrides et les silanes. Les anhydrides et les isocyanates sont destinés à faire des composites avec des matrices riches en hydroxyles comme les celluloses ester, ou des polyesters. Les silanes sont plus utilisés pour des résines thermoplastiques vinyliques ou possédant une chaîne aliphatique compatible.

En ce qui concerne la seconde approche (co-continue), elle consiste à greffer directement des polymères de taille assez importante afin d'en faire la matrice du matériau composite. Cette méthode est complètement différente de la première car le matériau composite est obtenu juste après le greffage et permet donc de s'affranchir d'une seconde étape comme par exemple l'extrusion. En effet, une opération aussi simple qu'un pressage à chaud (thermoformage) pourrait suffire pour fabriquer des matériaux composites. Cette méthode en phase de développement, a néanmoins permis d'obtenir des résultats tout à fait satisfaisants.

Dans chacune des deux approches, deux types de fibres ont été utilisés afin de démontrer l'applicabilité de ces méthodes à différents substrats cellulosiques.

Les techniques utilisées pour la caractérisation des fibres sont complémentaires et nous ont permis de suivre le déroulement des réactions, de prouver l'existence du greffage des molécules sur la fibre, d'apporter des résultats quantitatifs et qualitatifs. L'XPS, complété par les mesures d'angle de contact et d'infrarouge ont permis dans la majorité des cas de confirmer l'effectivité du greffage. La réactivité de la fibre bsk semble la plus marquée, à cause de leur cristallinité plus faible et leur teneur plus forte en hémicelluloses. Les isocyanates ont été les meilleurs agents de greffage et ceci est valable aussi bien pour

l'Avicell que pour le bsk. Pour les anhydrides, le greffage BPDA semble plus effectif que celui du PMDA (Figure III-15 & Figure III-16). Les silanes quant à eux, sont bien adsorbés à la surface des fibres.

Pour la partie co-continue, les mesures d'angle de contact et les images au MEB suffisent à confirmer l'existence du greffage.

Les tests de biodégradabilité concluant cette partie des modifications chimiques, montrent que la biodégradabilité des fibres n'ait pas trop altérée. Toutes les fibres se dégradent naturellement à presque 85 % au bout de 60 jours. Un léger décalage en termes de cinétique de décomposition apparaît cependant entre les fibres modifiées et la référence, les modifications chimiques réduisant la vitesse de biodégradation des fibres.

Les modifications chimiques proposées dans ce travail, ont été effectuées avec succès dans la plupart des cas. L'analyse de l'effet des traitements de surface sur les caractéristiques des matériaux sera abordée au cours du chapitre suivant en prenant uniquement en compte l'approche copolymérisation.

LEGENDESFigures

Figure III-1 : Spectre IR de la cellulose microcristalline.....	100
Figure III-2 : Les dianhydrides.....	102
Figure III-3 : Les isocyanates.....	103
Figure III-4 : Silanes organiques .....	104
Figure III-5 : Spectre IR de PMDA dans le THF.....	105
Figure III-6 : Spectre IR du MDI .....	106
Figure III-7 : Spectre IR du $\gamma$ -MPS .....	107
Figure III-8 : Spectre de transmission IR de l'Avicell modifiée par BPDA .....	108
Figure III-9 : Spectre de transmission IR de l'Avicell modifiée avec PPDI .....	109
Figure III-10 : Spectre IR de $\gamma$ -MPS_Av .....	110
Figure III-11 : Spectre IR du PEMPS_Av.....	110
Figure III-12 : Spectres XPS des fibres avant et après modification avec les dianhydrides...	113
Figure III-13 : Spectres XPS des fibres naturelles et modifiées avec les isocyanates .....	114
Figure III-14 : Spectres XPS des fibres pures et modifiées avec les silanes .....	115
Figure III-15 : C <sub>1s</sub> de l'Avicell avant et après modification avec les anhydrides.....	117
Figure III-16 : C <sub>1s</sub> du bsk avant et après modification avec les anhydrides.....	118
Figure III-17 : Pic C1s des fibres avant et après traitement avec les isocyanates.....	119
Figure III-18 : C1s de bsk avant et après traitement aux silanes.....	120
Figure III-19 : C1s de l'Avicell brut et modifié par les silanes.....	121
Figure III-20 : Schéma d'une goutte de liquide en équilibre avec sa vapeur sur une surface	124
Figure III-21 : Comportement d'une goutte d'eau à la surface des fibres.....	125
Figure III-22 : Images MEB des composés - a) Av ; b) PMDA_Av ; c) BPDA_Av ; d) PPDI_Av.	128
Figure III-23 : Biodégradabilité des fibres à base d'Avicell .....	129
Figure III-24 : Formulations chimiques des polyoléfines .....	130
Figure III-25 : Composé attendu en fin de greffage (cas du PPG) .....	131
Figure III-26 : Spectre IR du PPG pur .....	132

Figure III-27 : Spectres IR de PPG modifié de la réaction de blocage - a) 1h après ajout de PhNCO ; b) fin PhNCO.....	134
Figure III-28 : Fonctionnalisation du PPG (réaction avec le TDI) - a) ajout de TDI ; b) ~ 17 de réaction .....	135
Figure III-29 : Spectre IR correspondant à la fin de réaction avec le TDI.....	136
Figure III-30 : Comparaison des angles de contact (eau) pour différents PPG .....	137
Figure III-31 : Comparaison des angles de contact (eau) pour différents PEG .....	138
Figure III-32 : Comparaison PPG/PEG par angle de contact (eau) .....	139
Figure III-33 : Mesure de l'angle de contact avec l'eau en fonction du temps des fibres.....	140
Figure III-34 : Images MEB (vue de face) - a) PW ; b) PPG_PW ; c) PCL_PW ; d) PTHF_PW ..	142
Figure III-35 : Images MEB en coupe - a) PW ; b) PPG_PW ; c) PCL_PW ; d) PTHF_PW .....	143
Figure III-36: Biodégradabilité de la fibre bsk avant et après modification.....	144

### Tableau

Tableau III-1 : Caractéristiques des papiers Whatman .....	76
Tableau III-2: Analyse élémentaire (valeurs expérimentales - Théoriques) .....	111
Tableau III-3 : Valeurs des grandeurs utilisées pour les équations (III-1), (III-2) et (III-3).....	122
Tableau III-4 : Résultats XPS .....	123
Tableau III-5 : Caractéristiques de surface des fibres avant et après modifications en mN/m .....	126
Tableau III-6 : Fréquences d'absorption des alcools.....	133
Tableau III-7 : Résultats des mesures angle de contact (Energie mN/m ; $\theta$ = angle en degré à t=0 s).....	138
Tableau III-8 : Résultats des angles de contact ( $^{\circ}$ ) et des énergies de surface (mN/m) .....	140

### Equation

Équation III-1 : Mécanisme de consommation des isocyanates par l'eau.....	103
---	-----

## **IV. Chapitre IV - Matériaux composites**

## Introduction

L'objectif général de cette étude est d'élaborer de nouveaux matériaux composites à base de ressources renouvelables et thermoformables. Dans un souci d'exploitation de la biomasse végétale nous nous sommes orientés vers des biopolymères. Ces matériaux présentent un potentiel immense tant sur le plan de la biodégradabilité que sur leur disponibilité en grande quantité comme nous l'avons souligné dans l'étude bibliographique.

Ce chapitre est donc consacré essentiellement à l'élaboration et à la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux : association de deux biopolymères (fibres de cellulose et polymères thermoplastiques biodégradables ou élastomère). Après cette phase d'élaboration, les propriétés thermomécaniques des systèmes obtenus seront étudiées.

Une attention particulière sera portée à l'effet des modifications chimiques des fibres sur les propriétés physico-chimiques des matériaux.

Tout d'abord, nous donnerons une présentation des polymères biodégradables qui ont été utilisés comme matrice dans l'étude. Celle-ci sera suivie de la description de la mise en œuvre des matériaux et de leur caractérisation. Le vieillissement de ces matériaux dans des conditions tropicales sera également abordé. Enfin, une modélisation sommaire du comportement viscoélastique des matériaux composites avec des modèles phénoménologiques sera présentée.

### I. Caractérisation des matériaux

La caractérisation des matériaux est la seconde phase de ce travail. Les matériaux ont été testés par des techniques d'analyse thermomécanique, des mesures d'absorption d'eau seront également présentées.

#### I.1. L'analyse thermique

L'analyse thermique regroupe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux basées sur l'étude des variations des propriétés physiques en fonction de la température. Elle consiste en des approches macroscopiques du comportement des matériaux. L'analyse de la réponse permet de mettre en évidence ces phénomènes

(transition vitreuse, cristallisation, fusion, etc.), et d'en apporter une interprétation microscopique.

### 1.1.1. La transition vitreuse

La transition vitreuse est définie comme le passage d'un état vitreux à un état de liquide surfondu, ou caoutchoutique, lors du chauffage d'un matériau. Elle n'est pas à proprement parlé une transition thermodynamique en raison de son caractère cinétique. Dans les matériaux polymères, ce paramètre est particulièrement important car tout polymère possédant forcément des zones amorphes en quantité plus ou moins importante sera affecté par le phénomène de transition vitreuse. Toutes les propriétés du matériau changent considérablement lors du passage de la transition vitreuse. De nombreux paramètres affectent la température de transition vitreuse, comme la flexibilité de la chaîne principale, l'encombrement stérique et la polarité des groupements latéraux, le taux de cristallinité, la tacticité ou la masse moléculaire [64, 65].

La transition vitreuse conditionne le domaine d'utilisation d'un matériau, mais également ses conditions de mise en œuvre. Elle est d'autant plus apparente que le matériau est amorphe. En effet, dans un polymère semi cristallin seule la partie amorphe est concernée par le phénomène.

Le phénomène de transition vitreuse présente différentes manifestations physiques :

- Aspect mécanique : la transition vitreuse correspond au passage d'une zone de faible agitation moléculaire à une agitation moléculaire d'amplitude importante impliquant l'ensemble de la chaîne macromoléculaire (transition  $\alpha$ ). On parle de mobilité délocalisée. Le module du matériau chute brutalement lors du passage de la transition vitreuse. Il chute typiquement de trois ordres de grandeurs dans le cas d'un polymère totalement amorphe.
- Aspect volumique : la variation du volume spécifique en fonction de la température n'est pas monotone. En effet, le volume spécifique varie linéairement dans le domaine vitreux et dans le domaine caoutchoutique, mais on observe une discontinuité lors du passage de la transition vitreuse accompagnée d'une augmentation de la pente. Ces pentes permettent de déterminer les deux



coefficients d'expansion ( $\alpha_l$  et  $\alpha_g$ ) du matériau dans les domaines vitreux et caoutchoutique. Cette discontinuité est associée à une augmentation de la fraction de volume libre dans le matériau. L'enthalpie du système varie de manière identique.

- Aspect entropique : l'entropie est constant, mais non nulle (entropie résiduelle) à l'état vitreux et augmente au passage de la transition vitreuse.

Cette transition s'accompagne donc d'une variation brusque des dérivés premiers des grandeurs thermodynamiques fondamentales (volume spécifique, enthalpie, etc.). Elle présente donc toutes les caractéristiques d'une transition du second ordre.

Les techniques généralement utilisées pour mettre en évidence la transition vitreuse sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse mécanique dynamique (DMA). La DSC reste la meilleure méthode d'analyse pour déterminer la température de transition vitreuse. Ainsi, en DSC la transition vitreuse s'observe par une brusque variation de la capacité calorifique du matériau sur une gamme de température de l'ordre d'une dizaine de degré. En DMA, la transition vitreuse se manifeste par un phénomène de relaxation, appelée relaxation principale, au cours duquel le module de conservation chute brutalement, typiquement d'une valeur de l'ordre du GPa au MPa. Quelque soit la technique de mesure utilisée, la température de transition vitreuse dépend fortement de la cinétique de la mesure.

### 1.1.2. La cristallisation et la fusion

La cristallisation et la fusion des polymères sont des phénomènes liés à l'existence de domaines ordonnés, stables thermodynamiquement à basse température. Ils se produisent systématiquement à des températures supérieures à la température de transition vitreuse. Le point de fusion représente la température pour laquelle les phases solide et liquide coexistent en équilibre. Le point de fusion est une constante physique caractéristique de chaque corps pur. La fusion est une transition thermodynamique du premier ordre (température constante lors du changement d'état). Lors de la fusion, les cristaux absorbent de l'énergie (phénomène endothermique) et cette énergie correspond à la chaleur latente de fusion, plus connue sous le nom d'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ).

Comme la transition vitreuse, la capacité d'un matériau polymère à cristalliser dépend de nombreux paramètres comme par exemple [64, 65]:

- la tacticité (seuls les polymères iso ou syndiotactiques peuvent cristalliser);
- la structure;
- la masse molaire : quand celle-ci augmente, la fraction cristallisée tend à diminuer;
- la présence de plastifiants tend à diminuer la capacité à cristalliser;
- l'histoire thermique du matériau : une augmentation de la vitesse de refroidissement lors de la mise en œuvre du matériau diminue sa cristallinité;
- l'histoire mécanique : par exemple l'étirage du matériau augmente sa cristallinité.

Le taux de cristallinité des polymères peut donc être déterminé à partir de leur enthalpie de fusion ou de cristallisation. L'expression permettant de l'évaluer est la suivante:

$$\chi_c(\%) = 100 \times \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (\text{IV-1})$$

$$\chi_{c,i}(\%) = 100 \times \frac{\Delta H_{f,i}}{X_i \times \Delta H_{f,i}^0}$$

$\Delta H_f^0$  = enthalpie de fusion du matériau 100 % cristallin

$X_i$  = fraction massique de l'élément i

En connaissant l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) du matériau mesurée lors de la montée en température, la valeur initiale de cristallinité peut être estimée par la relation (IV-2).

$$\chi_c^0(\%) = 100 \times \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \quad (\text{IV-2})$$

Les techniques expérimentales effectuées dans cette partie de l'étude sont essentiellement la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse mécanique dynamique (DMA). L'analyse mécanique consiste à étudier la réponse d'un matériau soumis à l'application d'une contrainte mécanique.

Tous les matériaux élaborés ont un rapport fibres/matrice de 3/7 en masse, à l'exception des matériaux à matrice caoutchouc naturel où plusieurs proportions ont été testées.

## I.2. Résultats et discussions

### I.2.1. Matériaux à base de poly (L-Lactique acide)

La figure IV-2 montre les thermogrammes obtenus en DSC pour le PLLA et les matériaux composites à matrice PLLA renforcée par 30% d'Avicell. Le premier constat est que le PLLA est un polymère semicristallin. Ceci signifie qu'il possède localement une structure ordonnée qui donne lieu à un phénomène de fusion. L'analyse des composites à matrice PLLA révèle trois phénomènes sur les thermogrammes, dont deux seulement sont observables sur celui de la matrice non chargée. Cette dernière présente seulement un phénomène de transition vitreuse et une endotherme de fusion, tandis que les composites montrent un pic exothermique caractéristique d'un phénomène de cristallisation.

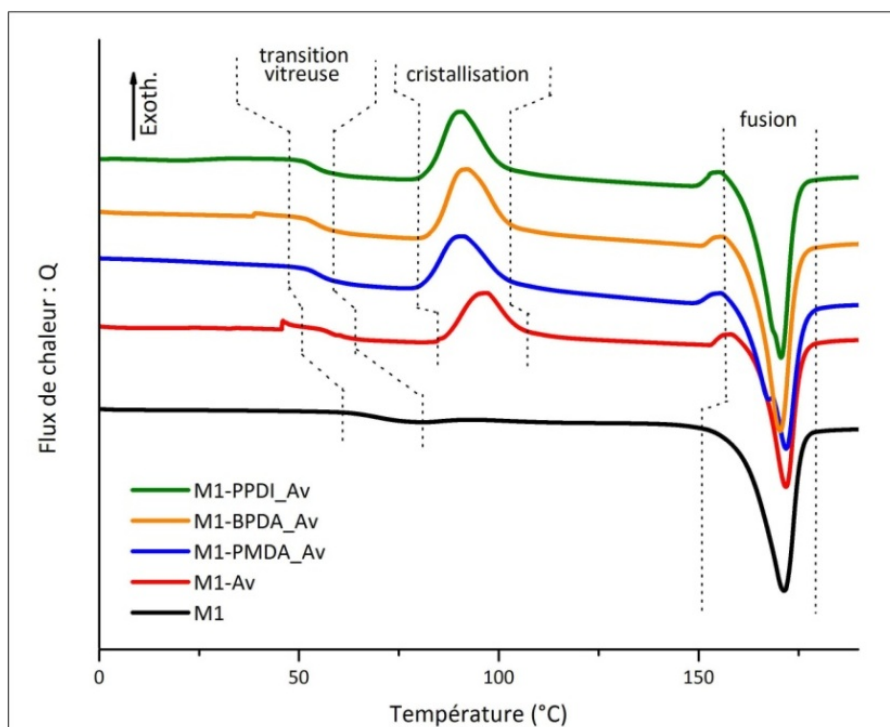


Figure IV-1 : Thermogrammes DSC du PLLA et composites dérivés

Les résultats des mesures de DSC sont présentés dans le Tableau IV-1. L'enthalpie de fusion du PLLA 100% cristallin est de 93,7 J/g [80, 81]. Pour de plus amples informations sur sa

détermination, on peut se référer aux travaux de Wunderlich [82, 83] et à la base de donnée ATHAS [84].

**Tableau IV-1 : Caractéristiques thermiques du PLLA (M1) et de ses composites**

	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c^0$ (%)	$\chi_c$ (%)
M1	68,9	-	171,3	-	43,6	-	46,5
M1-Av	58,2	96,7	171,8	16,7	43,6	14,7	46,5
M1-PMDA_Av	54,2	91,1	171,8	16,5	47,9	18,1	51,1
M1-BPDA_Av	54,4	91,1	170,3	18,6	49,6	17,2	52,9
M1-PPDI_Av	55,1	89,9	170,6	18,4	51,9	19,1	55,3

Il est probable que la présence des fibres cellulosiques empêche partiellement les chaînes de PLLA de cristalliser lors du refroidissement consécutif à la mise en œuvre du matériau. La vitesse de formation des cristaux est ainsi réduite et après refroidissement en dessous de  $T_g$ , une fraction plus importante des chaînes de PLLA sont figées dans l'état amorphe. C'est vraisemblablement cette réduction du taux de cristallinité du matériau qui entraîne la réduction de l'ordre de 10°C observée pour la température de transition vitreuse du composite (Figure IV-1). Une diminution de la température de transition vitreuse correspond d'habitude à une mobilité plus importante des zones amorphes. Une partie des chaînes amorphes de la matrice figées dans l'état vitreux cristallise lors du chauffage au-delà de  $T_g$  comme le montre le pic exothermique observé pour le composite.

La modification chimique de surface de l'Avicell se traduit par un décalage plus important de  $T_g$  vers les basses températures. Cette valeur ne semble pas dépendre du type de greffage. Le pic de cristallisation semble également décalé vers les basses températures.

La fusion du PLLA dans les composites se situe dans la gamme de température de fusion de la matrice. Aucun effet significatif sur le point de fusion n'est apporté par la présence des fibres ou la modification chimique de celles-ci. Le taux de cristallinité  $\chi_c$  déterminé lors de la fusion n'est pas affecté par les fibres vierges mais est augmenté de 10 à 20 % lorsque les fibres sont modifiées. La fraction  $\chi_c^0$  de matériau qui était initialement cristalline à température ambiante avant chauffage est quant à elle également plus importante pour les fibres modifiées.

Une augmentation de la fraction cristalline  $\chi_c$  peut venir de plusieurs phénomènes comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe (I.1.2). Etant donné que les matériaux ont subi les

mêmes traitements, ce phénomène ne peut pas à priori être associé à la diminution de la taille des chaînes de polymères. Dans ce cas, nous l'attribuons à la nature de la surface des fibres qui semblent donc gêner la cristallisation après mise en œuvre. Les greffons semblent limiter cette gêne.

Les résultats de DMA obtenus pour les composites à base de PLLA sont reportés sur la Figure IV-2 qui montre l'évolution du module de conservation en fonction de la température pour ces matériaux. Le comportement de ces matériaux est identique en termes de module vitreux et caoutchoutique quelle que soit leur composition. La chute de module observée vers 60°C est attribuée à la relaxation principale associée au phénomène de transition vitreuse en accord avec les mesures de DSC. L'augmentation de module observée après la relaxation principale correspond vraisemblablement à la cristallisation de la matrice car elle se manifeste dans la zone de température du pic exothermique observé en DSC. Il est étrange de constater que même pour la matrice non chargée, cette augmentation de module est observée alors que la cristallisation était absente du thermogramme DSC.

Malgré tout, cette augmentation de module est décalée vers les hautes températures par rapport aux composites. L'écoulement des matériaux a lieu vers 160° en accord avec les points de fusion rapportés dans les mesures de DSC.

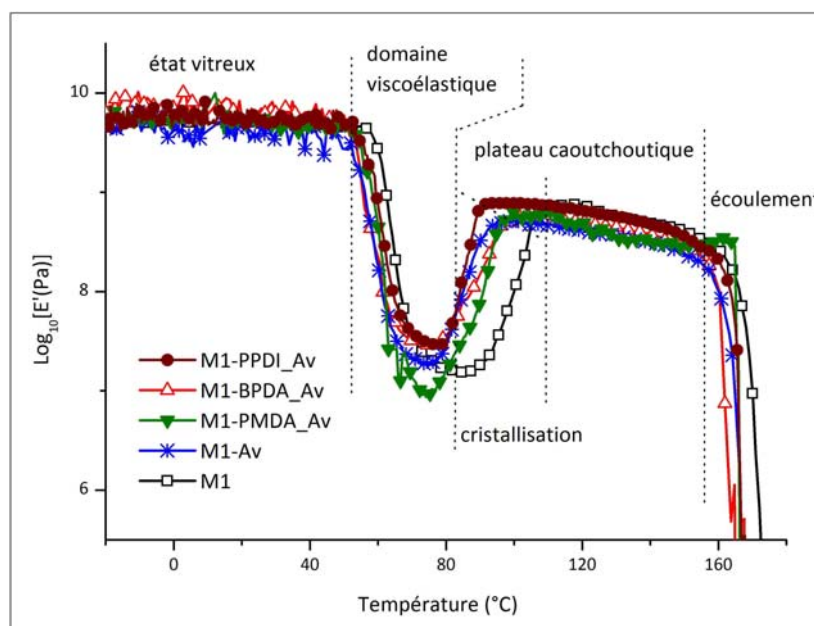
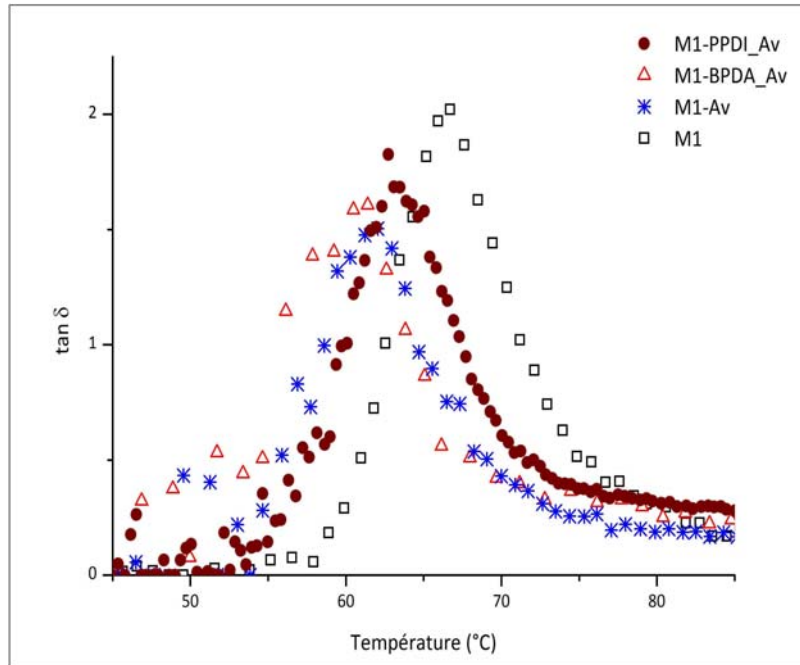


Figure IV-2 : Evolution du module de conservation des composites à matrice PLLA en fonction de la température

La variation de l'angle de perte ( $\tan \delta$ ) en fonction de la température (Figure IV-3) montre un écart entre les températures de relaxation principale de la matrice et des composites. Cette observation est en accord avec les mesures de DSC.



**Figure IV-3 : Evolution de la tangente de l'angle de perte des composites à matrice PLLA en fonction de la température**

La Figure IV-4 montre le faciès de rupture des matériaux observé en microscopie électronique à balayage (MEB). Quel que soit l'état de surface de la fibre cellulosique, celle-ci semble présenter peu d'affinité avec la matrice PLLA. Aucune trace de matrice polymère adhérent à la charge n'est observée et le vide présent entre les deux constituants est révélateur d'une interface faible. L'effet des modifications chimiques n'est pas observable sur ces clichés. Des tests supplémentaires (par exemple des essais de traction) seraient nécessaires pour quantifier l'effet des traitements de surfaces des fibres sur les propriétés interfaciales.

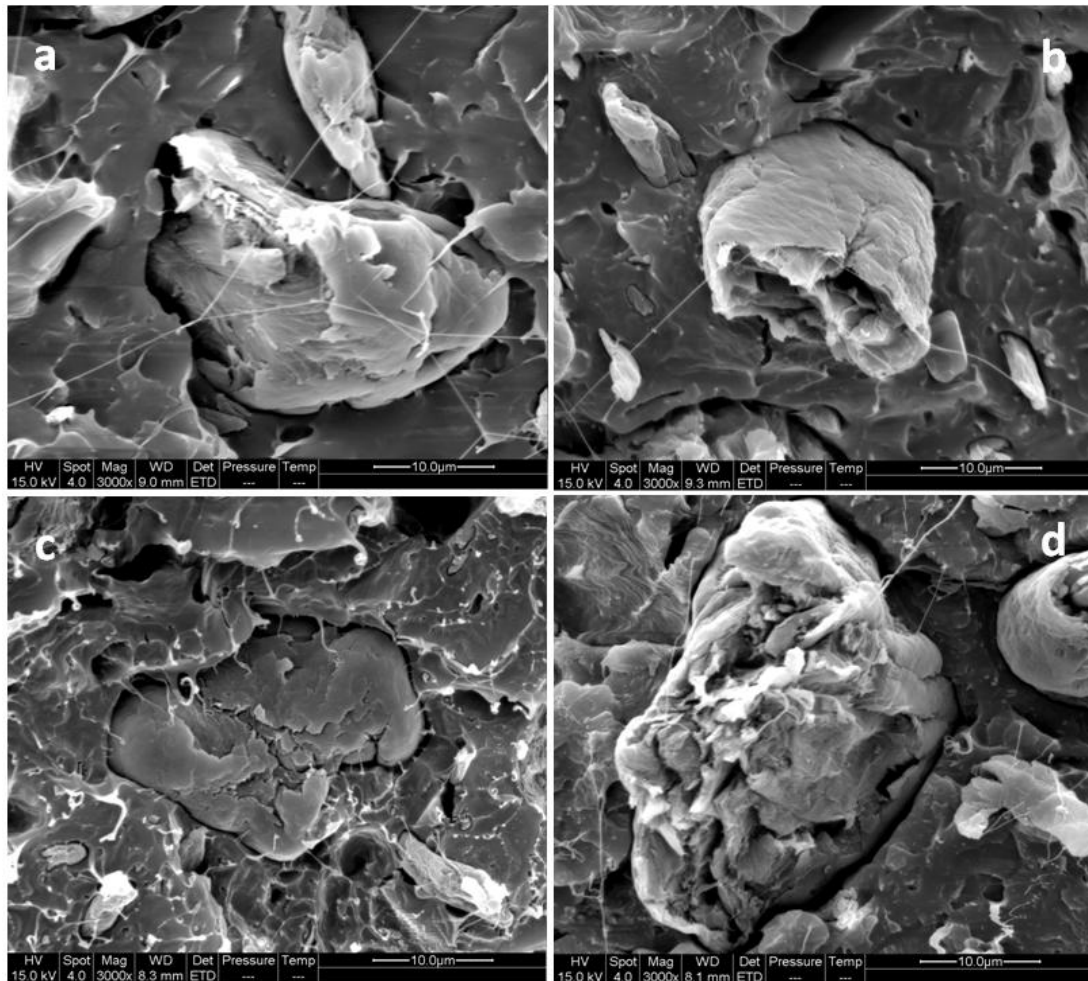


Figure IV-4 : Micrographies MEB des faciès de rupture des composites à matrice PLLA - a) Av ; b) PMDA\_Av ; c) BPDA\_Av ; d) PPDI\_Av

### 1.2.2. Matériaux à base de polyester MaterBi

Les thermogrammes DSC correspondant aux matériaux composites à matrice PEM et renfort Avicell sont reportés sur la Figure IV-5. Les caractéristiques thermiques de ces matériaux sont données dans le Tableau IV-2. La transition vitreuse qui devrait se situer vers  $-40^{\circ}\text{C}$  n'est pratiquement pas observable. Seul un endotherme de fusion vers  $50^{\circ}\text{C}$  est clairement identifié. Ces matériaux sont donc semicristallins. Pour déterminer la fraction cristalline des composés, nous avons considéré que la cristallinité du matériau est attribuée au polycaprolactone (PCL). En effet le PEM utilisé comme matrice est constitué d'amidon et de PCL. La composition n'est pas donnée par le fournisseur. L'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f^0$ ) de la phase 100% cristalline du PCL est de  $142 \text{ J/g}$  [80, 84].

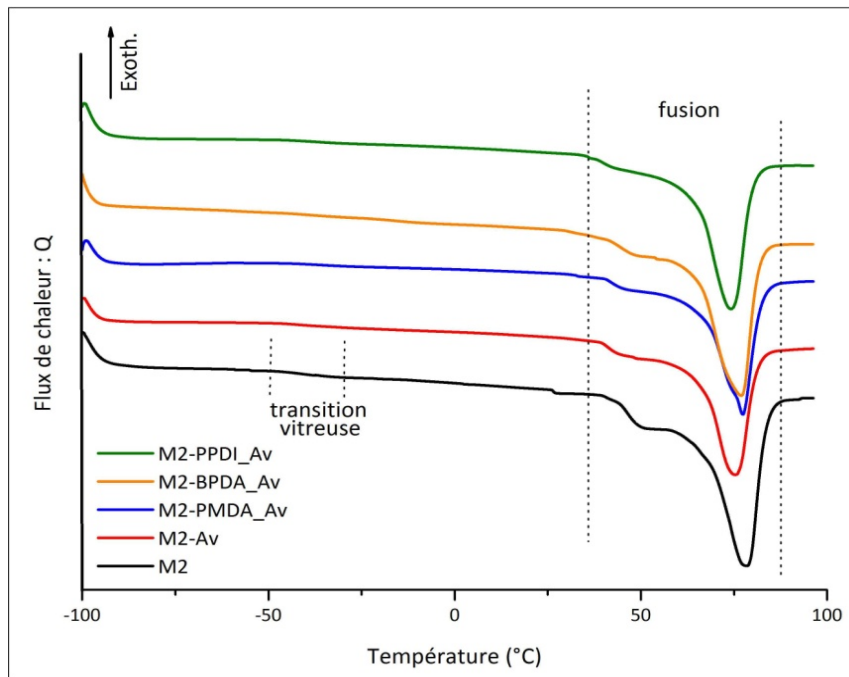


Figure IV-5 : Thermogrammes DSC du PEM et composites dérivés

Le Tableau IV-2 montre une légère augmentation du taux de cristallinité de la matrice dans les matériaux composites avec l'ajout des fibres. Malgré tout les valeurs restent du même ordre de grandeur et ces légères variations ne sont pas forcément significatives. De même, le point de fusion n'est pas affecté de manière significative par la présence des fibres ou leur traitement de surface.

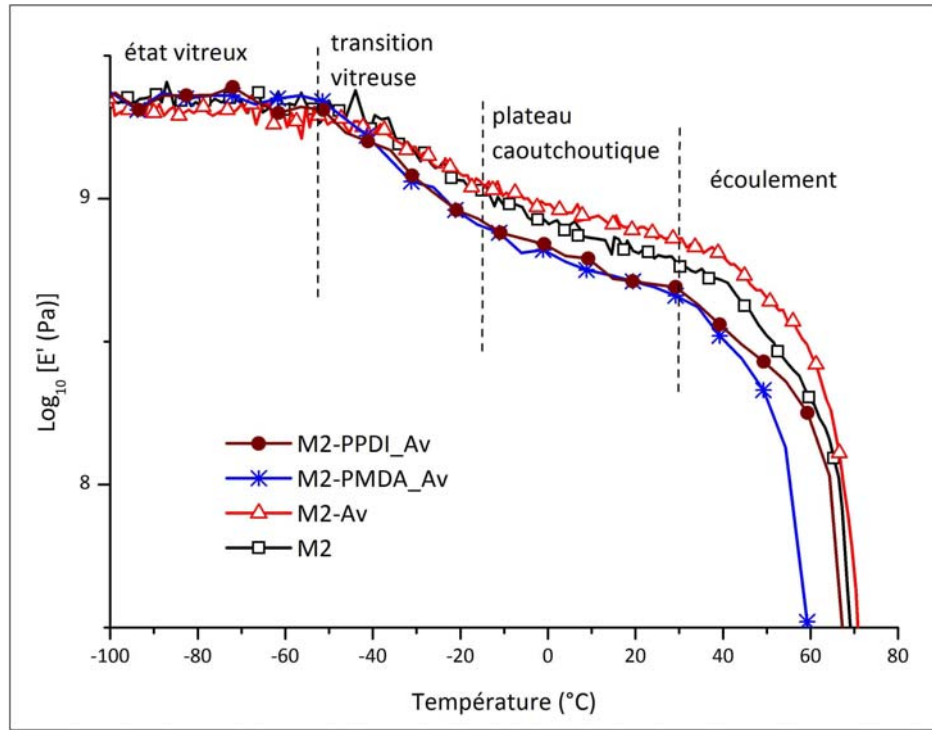
Tableau IV-2 : Caractéristiques thermiques du PEM et de ses composites

	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
M2	77,1	72,9	47,3
M2-Av	75,6	73,1	51,5
M2-PMDA_Av	77,4	74,6	52,5
M2-BPDA_Av	77,2	75,7	53,3
M3-PPDI_Av	74,3	73,1	51,5

La Figure IV-6 montre l'évolution du module de conservation de ces matériaux en fonction de la température. Une faible chute de module est clairement observée autour de -40°C. Elle correspond à la relaxation principale de la matrice polymère. L'écoulement observé au-delà de 60°C est associé à la fusion des domaines cristallins. Globalement le comportement viscoélastique des composites n'est pas fortement altéré par les fibres. La présence des



fibres cellulosiques vierges se traduit par une légère augmentation du module caoutchoutique tandis que la modification chimique de celles-ci entraîne une diminution du module relaxé à une valeur inférieure à celle de la matrice non chargée.



**Figure IV-6 : Evolution du module de conservation des composites à matrice PEM en fonction de la température**

Les observations MEB des faciès de rupture de ces matériaux reportées sur la Figure IV-7 permettent de caractériser l'interface matrice-fibre. On constate que la matrice ne mouille pas les fibres de la même façon. Aucune adhérence n'est constatée entre le PEM et la fibre Avicell non traitée (Figure IV-7a). La compatibilisation des fibres avec les anhydrides semble améliorer l'interface PEM-fibres (Figure IV-7b et Figure IV-7c). Par contre, aucune adhérence n'est observée avec les fibres traitées avec les isocyanates.

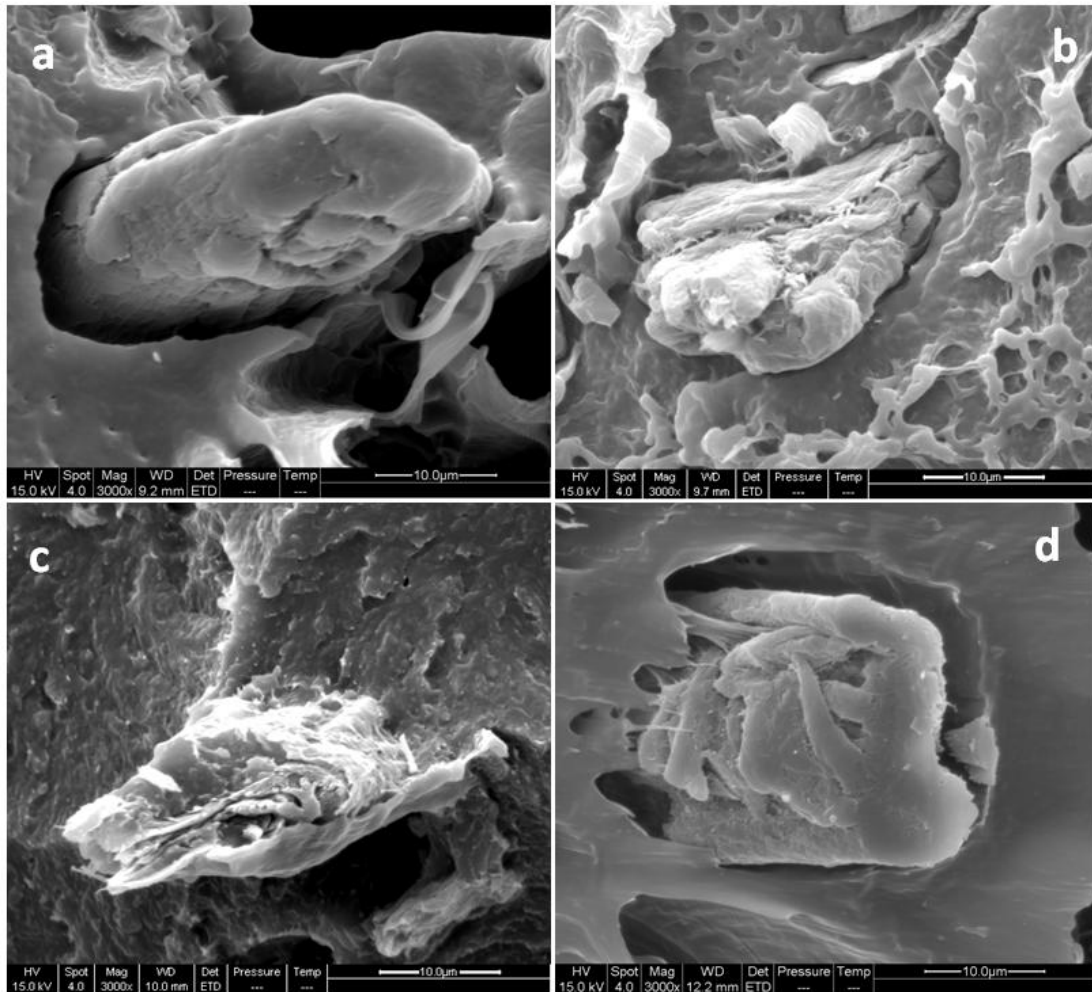


Figure IV-7 : micrographies MEB des faciès de rupture des composites à matrice PEM - a) Av ; b) PMDA\_Av ; c) BPDA\_Av ; d) PPDI\_Av

Pour l'utilisation du polyester MaterBi comme matrice dans les composites à base de fibres cellulosiques, les anhydrides semblent donc mieux adaptés que les isocyanates comme agent de couplage bien que les résultats mécaniques ne montrent pas de résultats satisfaisants.

### 1.2.3. Matériaux à base d'acétate butyrate de cellulose

L'acétate butyrate de cellulose a été utilisé comme matrice à cause de la présence de groupements hydroxyles (30%) et de son caractère biodégradable. La Figure IV-8 montre l'évolution du module de conservation de ces matériaux en fonction de la température. Nous constatons que ces matériaux présentent un comportement différent des précédents. Sous l'action de la température, ils passent directement de l'état solide à l'état fluide. Ces

matériaux présentent un comportement typique de polymères thermoplastiques amorphes de faible masse moléculaire, pour lesquels le plateau caoutchoutique est très court, voire pratiquement absent. Du fait des faibles masses moléculaires, le désenchevêtrement entre les chaînes est plus aisé quand la température augmente. Ceci a pour conséquence un plateau caoutchoutique très peu visible.

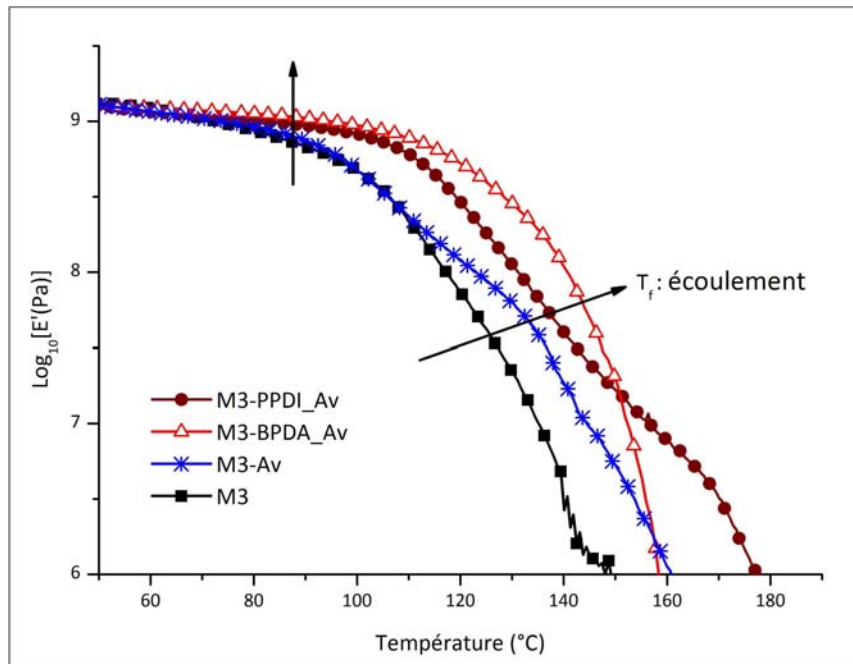
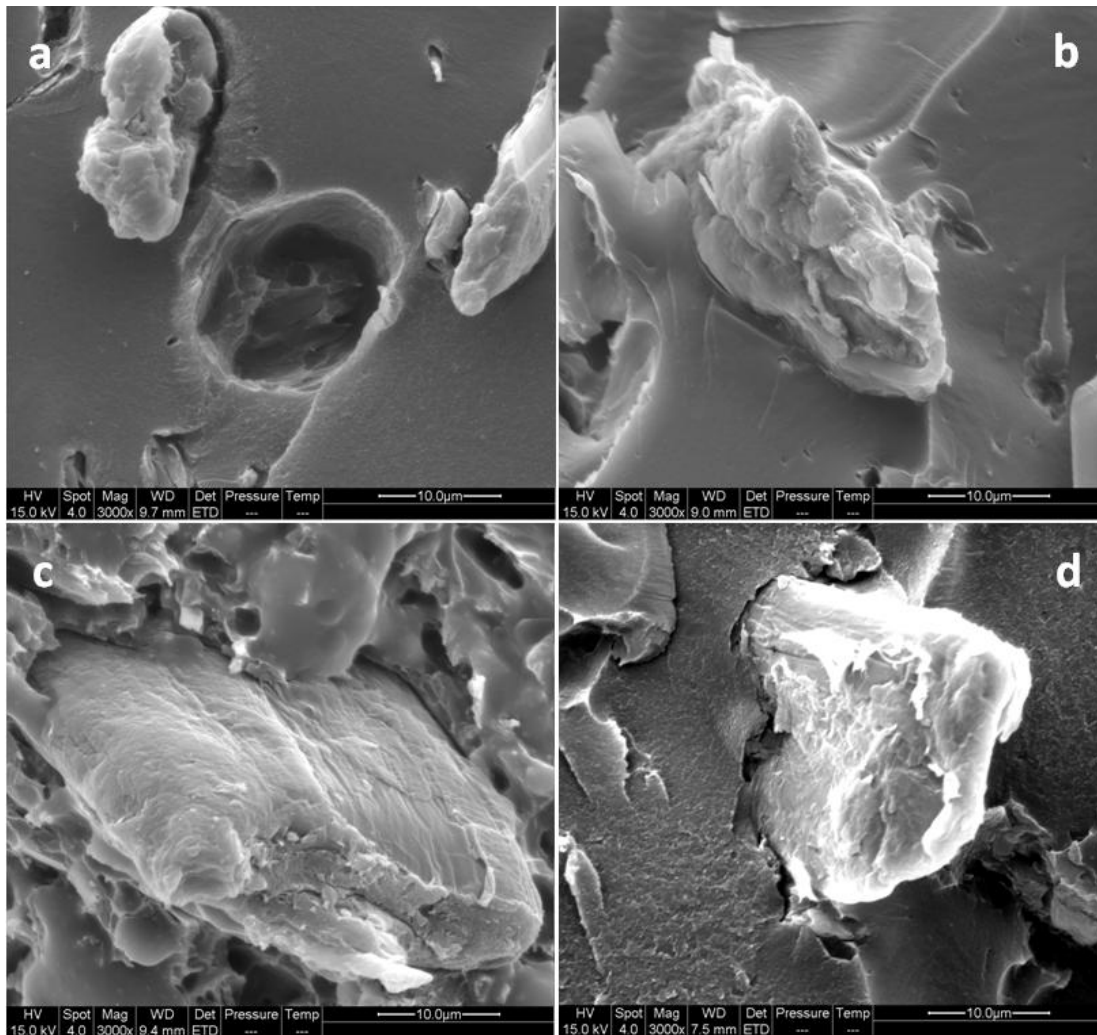


Figure IV-8 : Evolution du module de conservation des composites à matrice CAB en fonction de la température

L'effet de la modification chimique des fibres est visible lors de l'écoulement du matériau (Figure IV-8). Une stabilisation du module vitreux est observée et l'écoulement a lieu à plus haute température. Ce retard dans l'écoulement du matériau peut être attribué à l'établissement de liaisons entre les fibres et la matrice. Comme pour beaucoup de composés cellulosiques, les thermogrammes DSC du CAB et de ses composites ne sont pas exploitables.



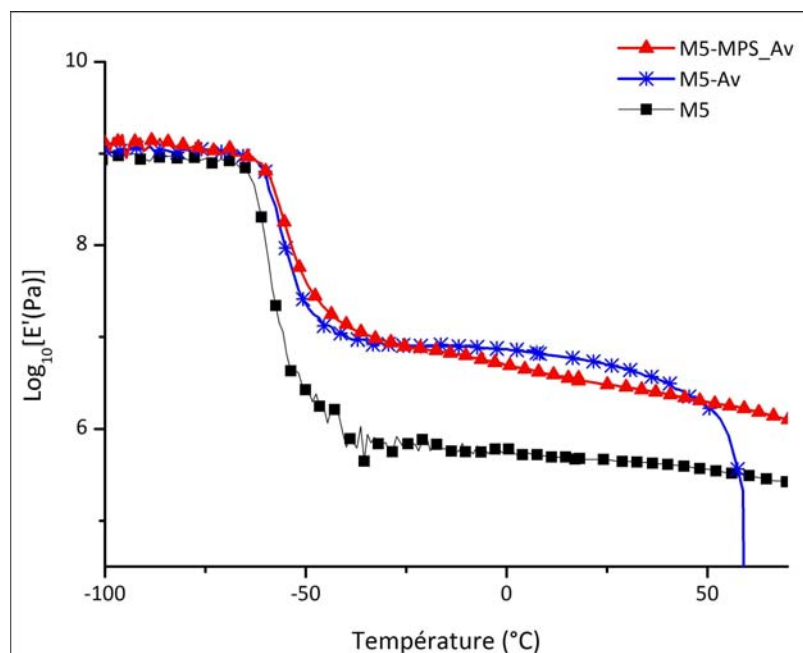
**Figure IV-9 : Micrographies MEB des faciès de rupture des composites à matrice CAB – a) Av ; b) PMDA\_Av ; c) BPDA\_Av ; d) PPDI\_Av**

Les modifications chimiques de l'Avicell semblent apporter un meilleur contact entre la fibre et la matrice comme le montrent les micrographies MEB (b), (c) et (d) de la Figure IV-9. Un contact intime semble s'établir entre les fibres et la matrice, surtout lorsque les fibres sont modifiées avec l'anhydride pyroméllitique (PMDA) (Figure IV-9b). Le traitement des fibres par ces agents de couplage semble donc particulièrement approprié pour cette matrice. L'amélioration de l'interface fibre-matrice est vraisemblablement la cause des propriétés mécaniques améliorées de ces composites observées en DMA.

### I.2.4. Matériaux à base de caoutchouc naturel

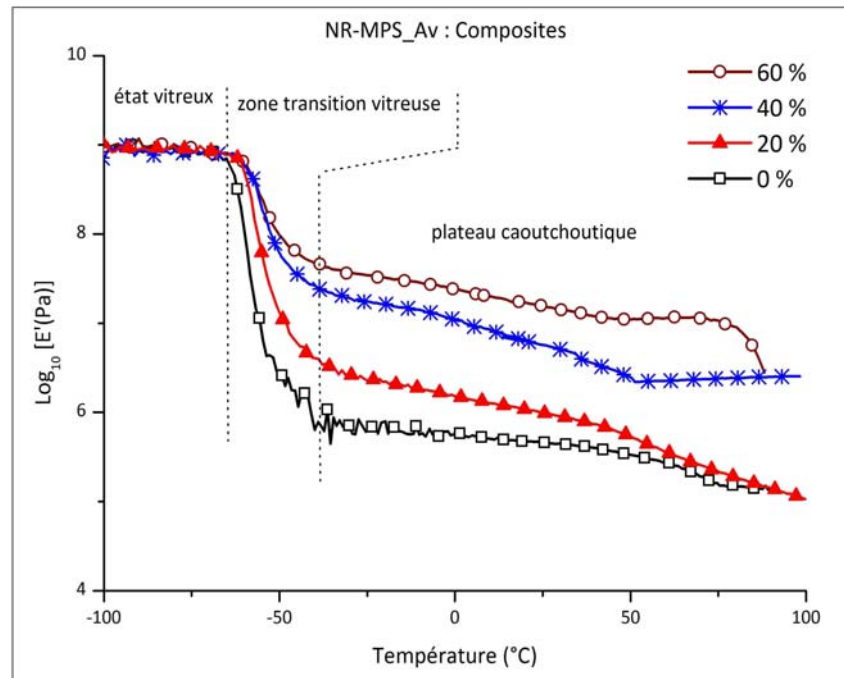
Ces matériaux ont été préparés par coulée-évaporation à partir de toluène et non pas par extrusion comme les autres composites. Des matériaux composites à des taux de fibres très élevés ont donc pu être élaborés car nous n'étions pas limités par l'augmentation de la viscosité du polymère à l'état fondu liée à l'introduction de fractions importantes de fibres.

La Figure IV-10 présente l'effet de l'ajout de fibres cellulosiques et de la modification chimique de celles-ci sur les propriétés thermomécaniques des matériaux composites. Le comportement de la matrice non chargée est typique d'un polymère amorphe. L'introduction de fibres vierges se traduit par une augmentation significative du module au plateau caoutchoutique ( $\sim 10^6$  à  $10^7$  Pa). La modification chimique de surface des fibres avec le méthacrylopropyl silane ( $\gamma$ -MPS) n'entraîne pas d'amélioration des propriétés.



**Figure IV-10 : Evolution du module de conservation de la matrice NR et des composites à matrice NR renforcée par 30% d'Avicel en fonction de la température : effet de la modification chimique de la fibre avec le MPS**

La Figure IV-11 montre l'effet du taux de renfort sur le module de conservation du matériau. Le module caoutchoutique est augmenté de manière significative suite à l'introduction de fibres cellulosiques ( $\sim 10^6$  à  $10^8$  Pa selon le pourcentage de fibres).



**Figure IV-11 : Evolution du module de conservation des composites à matrice NR et fibres modifiées avec le  $\gamma$ -MPS en fonction de la température : effet du taux de renfort**

La Figure IV-12 montre l'évolution de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température pour les composites à matrice caoutchouc naturel. Bien qu'elle ne soit pas une mesure de  $T_g$ , la température de la relaxation principale autour de  $-55^\circ\text{C}$  en donne une bonne image. On constate que l'introduction de fibres se traduit par une diminution de l'amplitude de la relaxation. Ce phénomène est attribué à une diminution du nombre d'entités participant au mécanisme de relaxation et de leur participation à la complaisance du système. Nous constatons également que l'ajout de fibres se traduit par un décalage du pic vers les températures élevées. Cette évolution va à l'encontre du phénomène de couplage mécanique et traduit à l'évidence une augmentation de  $T_g$ . Cette évolution est vraisemblablement attribuée à des interactions favorables entre les deux composants du matériau.

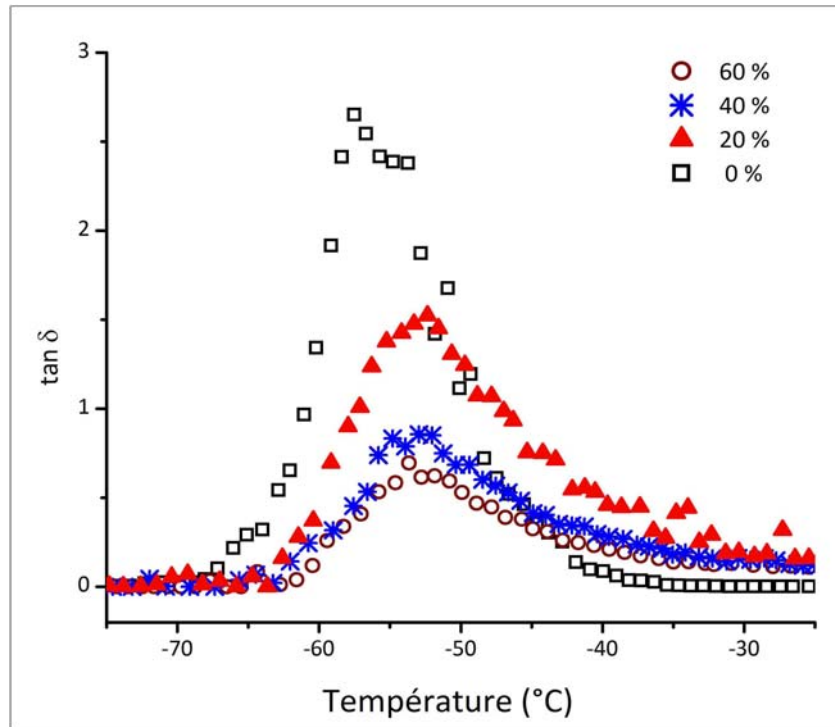


Figure IV-12 : Evolution de la tangente de l'angle de perte des composites à matrice NR en fonction de la température : effet du taux de renfort

L'observation du front de rupture des composites au MEB (Figure IV-13) montre en effet une bonne adhésion de la matrice sur la fibre vierge. Cette adhésion semble renforcée après modification de la fibre avec le  $\gamma$ -MPS.

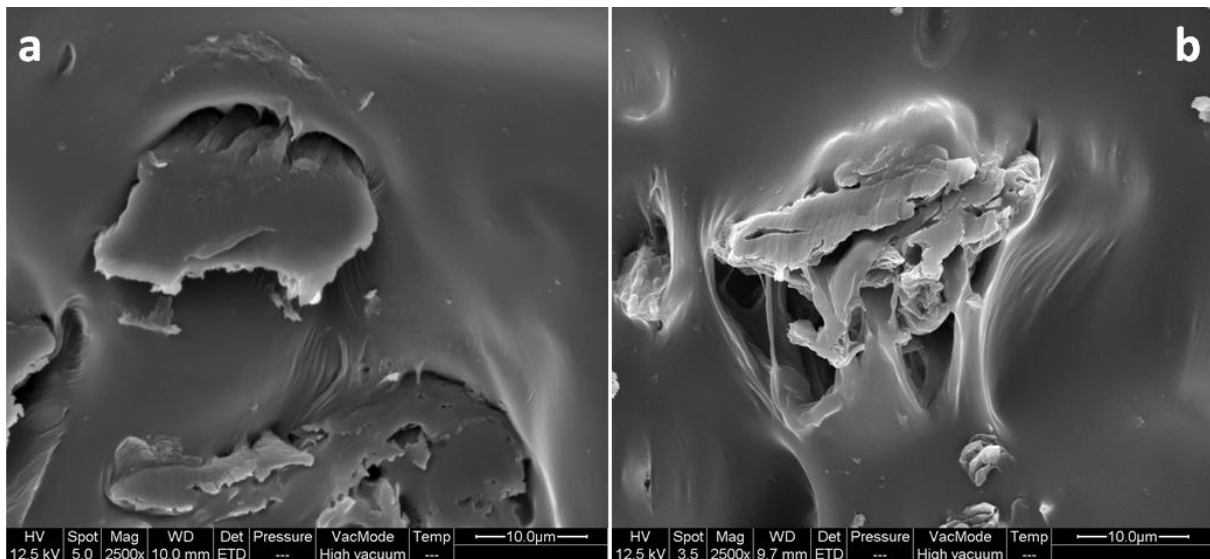


Figure IV-13 : Micrographies MEB des faciès de rupture des composites à matrice NR - a) Av ; b) MPS\_Av

I.2.5. Mélange de matrices (PLA/PEM)

Des mélanges à base de PLLA et de PEM ont été utilisés comme matrice des composites à renfort cellulosique afin de tirer avantage des propriétés de chacun des polymères. Les thermogrammes DSC des matériaux élaborés à partir du mélange de ces deux polymères sont reportés sur la Figure IV-14. Les caractéristiques thermiques tirées de ces thermogrammes sont reportées dans le Tableau IV-3.

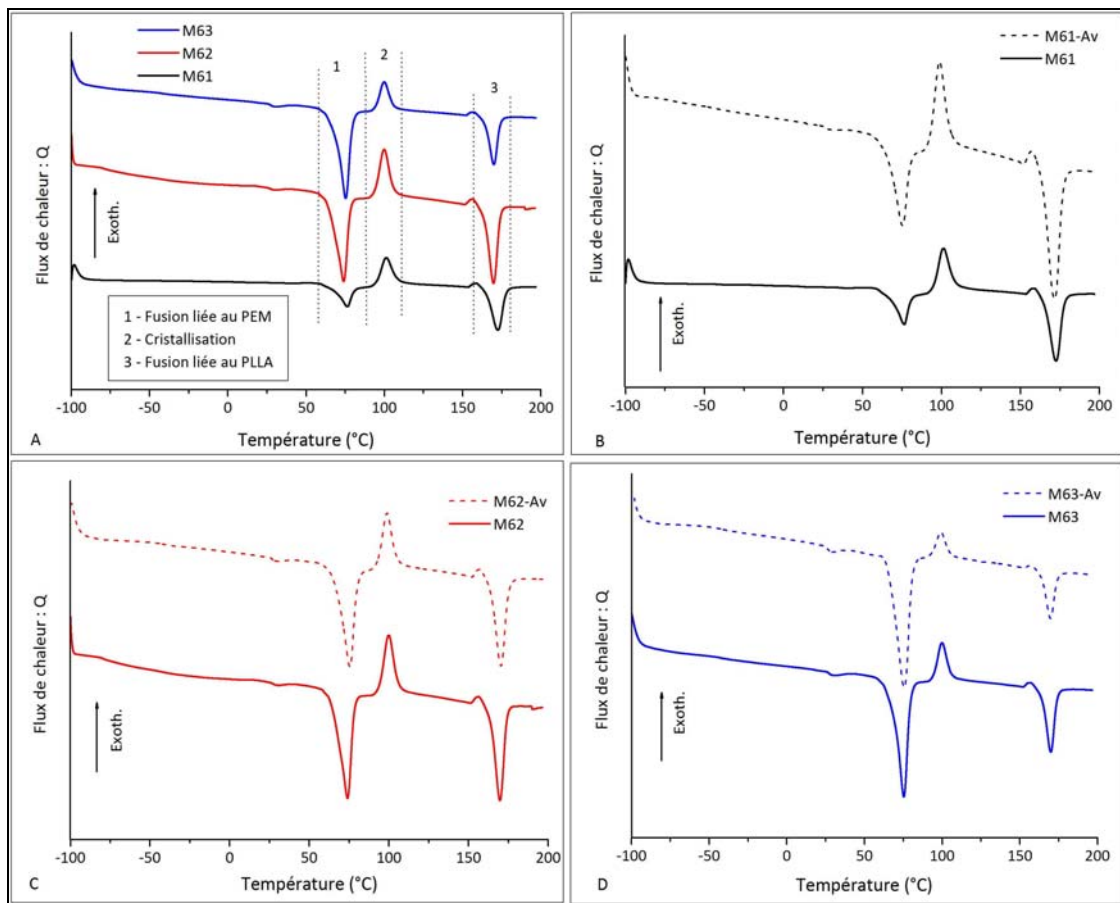


Figure IV-14 : Thermogrammes DSC des matrices PEM/PLLA (A) et composites dérivés (B, C, D)

La Figure IV-14a correspond aux matrices non chargées de différentes compositions, notées M61 à M63 avec des taux croissants de PEM. Deux endothermes de fusion sont observés. L'un vers 75°C et l'autre vers 170°C. Bien que les masses de chaque échantillon ne soient pas forcément identiques, l'amplitude du premier croît avec le taux de PEM et le dernier avec le taux de PLLA. Ils correspondent à la fusion de chacun de ces polymères et la température de fusion est pratiquement indépendante de la composition. L'enthalpie de fusion pour chaque pic évolue avec la composition du mélange. Un pic exothermique apparaît également vers



100°C. Il correspond à la cristallisation du PLLA. Cette cristallisation, absente des thermogrammes du PPLA pur, avait été observée pour les composites à matrice PLLA. Cette cristallisation résulte vraisemblablement de la gêne des chaînes de PLLA à cristalliser en présence de PEM, tout comme cela avait été le cas en présence des fibres cellulosiques.

**Tableau IV-3 : Caractéristiques thermiques des matrices et composites à base de PEM/PLLA**

	$T_{f1}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_{f2}$ (°C)	$\Delta H_{f1}$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_{f2}$ (J/g)
PLLA	-	-	171,3	-	-	43,6
PEM	77,1	-	-	47,3	-	-
M61	76,1	100,9	172,3	38,5	14,4	27,9
M61-Av	75,0	98,7	171,2	59,0	16,6	34,1
M62	73,9	99,6	169,6	41,8	19,1	35,1
M62-Av	75,4	98,8	170,3	38,3	14,7	29,6
M63	75,3	99,7	169,7	31,8	25,5	49,0
M63-Av	75,5	99,3	169,6	39,4	14,3	34,6

L'ajout d'Avicell ne change pas la position en température de chacun des pics. Par contre, en présence de fibres, l'enthalpie de fusion du PEM ( $\Delta H_{f1}$ ) dans le mélange riche en PLLA (M61) est considérablement augmentée tandis que l'enthalpie de fusion du PLLA ( $\Delta H_{f2}$ ) dans le mélange riche en PEM (M63) est considérablement réduite.

Nous avons déduit de ces valeurs les caractéristiques globales des différents systèmes, à savoir l'enthalpie totale ( $\Delta H_{f,tot}$ ) et le taux de cristallinité. Plusieurs auteurs [80, 85] suggèrent de déterminer ces nouvelles caractéristiques thermiques des mélanges de polymères. Ces grandeurs sont répertoriées dans le Tableau IV-4. Les expressions permettant de calculer ces grandeurs sont :

- Enthalpie de fusion totale : somme de toutes les enthalpies mises en jeu lors des différentes phases de transformation ou de transition du matériau

$$\Delta H_{f,tot} = \Delta H_{f,PLLA} + \Delta H_{f,PEM} + \Delta H_{g,PLLA} \times X_{PLLA} \quad (\text{IV-3})$$

$\Delta H_{f,PEM} = \Delta H_{f1}$  : énergie liée à la fusion du PEM

$\Delta H_{f,PLLA} = \Delta H_{f2}$  : énergie liée à la fusion du PLLA

$\Delta H_{g,PLLA}$  = enthalpie liée à la transition vitreuse du PLLA (3 J/g [80])

$X_{PLLA}$  = fraction massique du PLLA

- Taux de cristallinité

$$\chi_{c,tot} (\%) = \sum_i \chi_{c,i} \times X_i \quad (IV-4)$$

$i$  : PLLA, PEM

Le taux de cristallinité du PEM ne peut être calculé directement avec l'équation (IV-18). D'après les travaux de Tsuji [80, 86], il peut être déterminé après avoir calculé l'enthalpie globale du système :

$$\chi_{c,PEM} (\%) = 100 \times \frac{[\Delta H_{f,tot} - \Delta H_{g,PLLA} \times X_{PLLA}]}{X_{PEM} \times \Delta H_{f,PEM}^0} \quad (IV-5)$$

Cette expression fait intervenir l'enthalpie de fusion du PEM et du PLLA dans le mélange. Elle fait appel à la loi des mélanges. Toutes les transitions sont impliquées, à l'exception de la transition vitreuse du PLLA. En utilisant les expressions (IV-3), (IV-4) et (IV-5), les caractéristiques des mélanges peuvent être déterminées (Tableau IV-4).

**Tableau IV-4 : Caractéristiques des mélanges PEM/PLLA et de leurs composites**

	$X_{PLLA} (\%)$	$\Delta H_{f,tot} (J/g)$	$\chi_{c,PLLA} (\%)$	$\chi_{c,PEM} (\%)$	$\chi_{c,tot} (\%)$
M61	75	68,7	45,4	46,8	45,8
M61-Av	52,5	94,7	81,3	65,1	54,1
M62	50	78,3	65,5	53,6	59,5
M62-Av	35	68,9	56,9	47,0	36,4
M63	25	81,5	61,6	55,8	57,2
M63-Av	17,5	74,6	57,8	50,9	36,9

A l'exception des composés pour lesquels le PLLA est majoritaire (M61 & M61-Av), l'enthalpie de fusion totale des matériaux composites est plus faible que celle de la matrice. Cette diminution est donc liée à la fraction massique de PLLA dans le composé. Lorsque la teneur en PLLA diminue, l'enthalpie de fusion et par conséquent le taux de cristallinité totale,  $\chi_{c,tot}$ , diminuent. La présence de fibres réduit fortement la fraction cristallisée dans les matériaux les plus riches en PEM comme le montre le graphe de la Figure IV-15A. La

Figure IV-15B montre les mêmes données dans un ordre différent. On constate alors qu'en ajoutant du PEM dans le matériau, le taux de cristallinité de la matrice augmente.

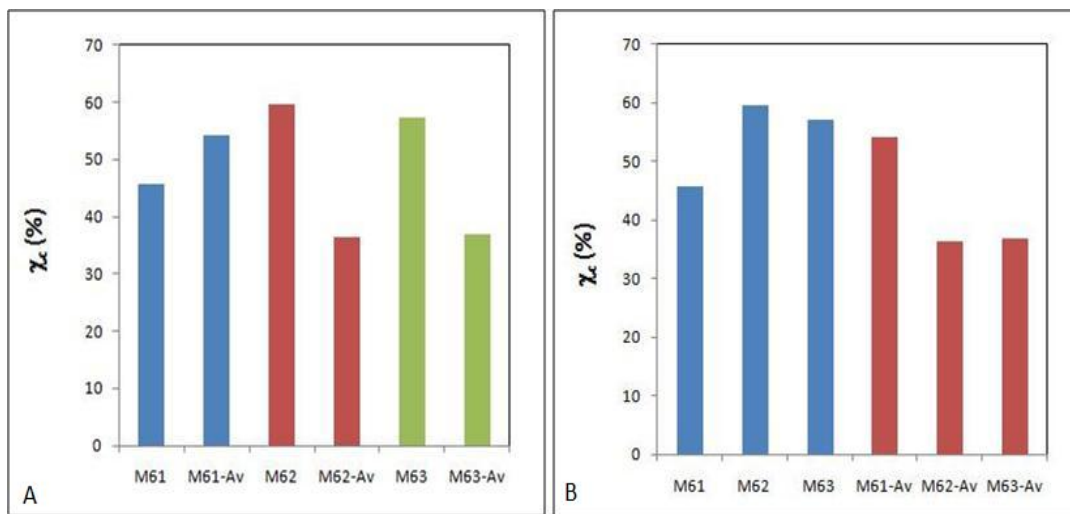


Figure IV-15: Variation du taux de cristallinité total dans les matrices PEM/PLLA et composites dérivés

Ces matériaux ont été préparés dans le but de bénéficier des propriétés mécaniques du PLLA et de la résistance au choc qu'offre le PEM. L'intérêt de tels mélanges pourrait permettre d'avoir des matériaux à multiples usages. Suivant l'application souhaitée, les propriétés d'un des constituants primeront sur celles de l'autre. Toutefois, les caractéristiques de l'autre constituant peuvent être sollicitées.

Une baisse du taux de cristallinité des matériaux se traduit bien entendu par un matériau globalement plus amorphe, donc présentant une structure plus désordonnée. L'introduction de fibres cellulosiques semble désorganiser l'arrangement cristallin des chaînes des différents polymères mis en présence dans le mélange. Au vu de ces résultats de DSC, on peut s'attendre à des caractéristiques mécaniques pour les composites à matrice mélange PEM/PLLA plus basses que celles des matériaux à partir des matrices pures.

L'évolution du module de conservation des matrices et matériaux composites obtenus à partir des mélanges de polymères est présentée sur la Figure IV-16. On retrouve les différentes zones de comportement des matrices pures (Figure IV-2 et Figure IV-6). A l'exception de M63 et M63-Av (Figure IV-16d), on distingue sur la (figure IV-17a) 7 zones repérées correspondant à :

- (1) PLLA et PEM à l'état vitreux en présence de cristaux de chaque polymère;
- (2) relaxation associée à la transition vitreuse du PEM;
- (3) coexistence de chaînes de PEM à l'état caoutchoutique et de PLLA à l'état vitreux en présence de cristaux de chaque polymère;
- (4) fusion du PEM et relaxation simultanée associée à la transition vitreuse du PLLA. Seuls subsistent les cristaux de PLLA;
- (5) cristallisation du PLLA;
- (6) PLLA à l'état caoutchoutique ;
- (7) fusion du PLLA.

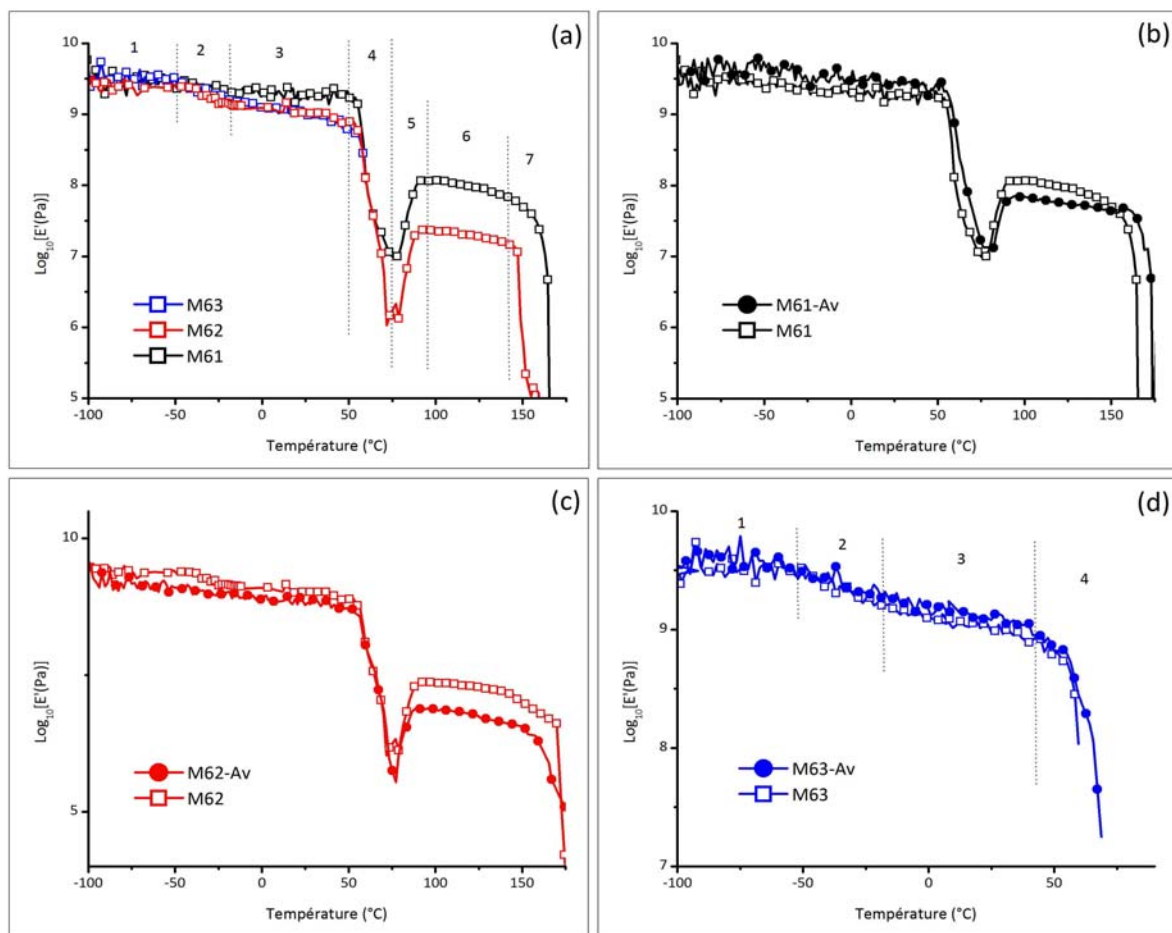


Figure IV-16 : Evolution du module de conservation des mélanges de polymères et composites dérivés : (a) matrices PLLA/PEM ; (b) 75/25 ; (c) 50/50 ; (d) 25/75

On constate que les propriétés thermomécaniques des matériaux baissent globalement avec la diminution de la fraction massique du PLLA, mais aussi avec l'introduction des fibres. L'influence des fibres est particulièrement visible sur les composites à base de matrice M62

(Figure IV-16c). La diminution de ces propriétés ne s'observe qu'après la relaxation principale des chaînes polymères du PLLA.

En ce qui concerne les composés M63 et M63-Av (Figure IV-16d), la présence minoritaire de PLLA (~ 25% en masse) n'empêche pas l'écoulement du matériau à la fusion du PEM. Leur comportement thermomécanique est typiquement semblable à celui du PEM. Les courbes DMA des matériaux M61 et M61-Av (Figure IV-16b) et M62 et M62-Av (Figure IV-16c) ne montrent aucun phénomène de relaxation associé à la transition vitreuse (à environ -40 °C) des chaînes de PEM. Les propriétés de ces composés s'apparentent à celui du PLLA. Cette relaxation est plus visible dans le cas des composés à matrice M63.

Il est relativement logique d'observer que les matériaux à base des mélanges M61 et M63 se comportent comme le PLLA (Figure IV-2) et le PEM (Figure IV-6), respectivement, du fait de leur composition.

Il est à noter aussi que tous ces systèmes peuvent être considérés comme des matériaux composites car ils sont formés d'au moins deux constituants. Il est donc logique que leurs propriétés dépendent de celles de leurs constituants. La micrographie MEB reportée sur la Figure IV-17 montre le manque miscibilité entre les deux polymères. Dans la matrice M61 et M62, le PEM se comporte comme de longues fibres dans une matrice PLLA.

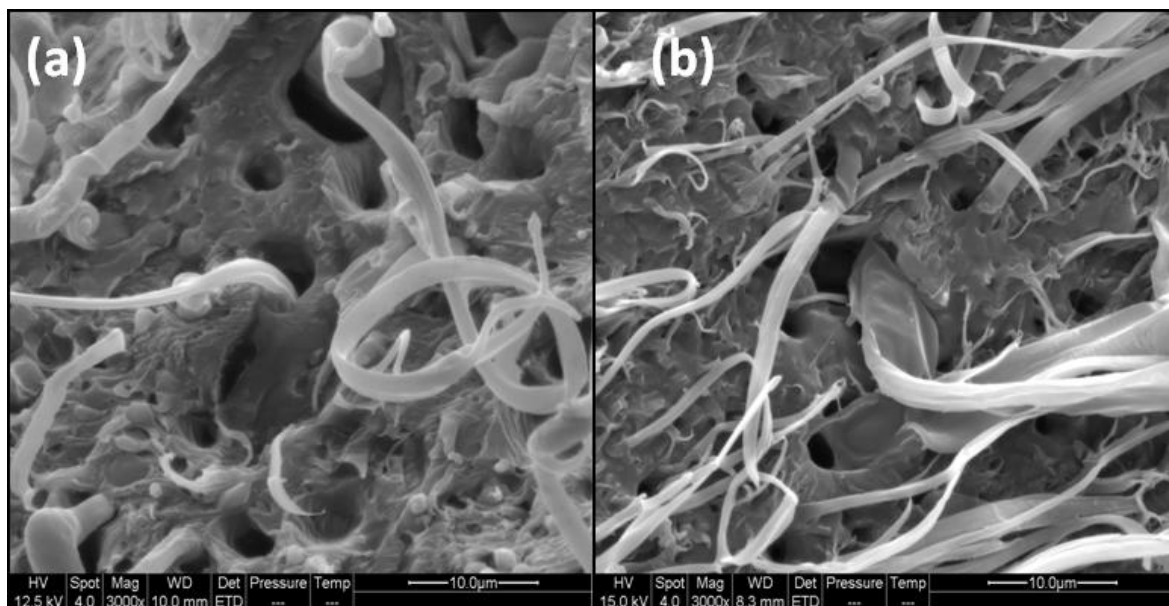


Figure IV-17 : Micrographies MEB du faciès de rupture de la matrice M61 (a) et M62 (b)

On peut constater sur cette micrographie que l'affinité entre les deux polymères est faible car on observe des espaces à l'interface entre les deux polymères. Les matériaux composites résultant de l'association de cette nouvelle matrice avec des fibres cellulosiques présenteront donc différentes interfaces fibre-matrice. Ceci peut jouer fortement sur les propriétés mécaniques du matériau.

## II. Vieillessement des matériaux

L'étude du comportement des matériaux à long terme a été effectuée par vieillissement accéléré dans une enceinte climatique. Les conditions adoptées pour ces essais sont de 35°C et 80% d'humidité relative (RH) pour simuler le climat des zones tropicales. Les essais ont duré 1000 heures en continu. Les échantillons soumis à ces conditions tropicales sont testés ensuite par DMA et DSC. Les composés utilisés pour cette étude sont le polyester MaterBi (PEM), les mélanges de matrices (PEM/PLLA) et leurs matériaux composites respectifs.

La Figure IV-18 montre le comportement thermique, obtenu par DSC, des matériaux à base de PEM après vieillissement. L'allure des courbes est identique à celles obtenues avant vieillissement (Figure IV-5). On observe un point de fusion vers 75°C, dont la position n'est pas affectée par le vieillissement.

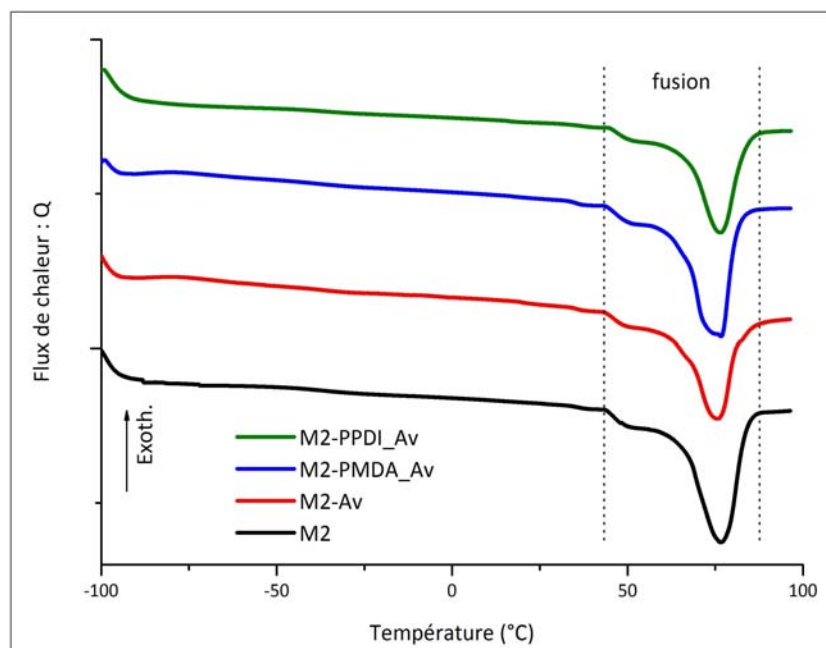


Figure IV-18 : Thermogrammes DSC du PEM et composites dérivés après vieillissement

Les caractéristiques de ces thermogrammes sont reportées dans le Tableau IV-5. Comme on l'avait indiqué précédemment pour la matrice non vieillie (Tableau IV-2), où l'introduction de fibres au PEM se traduit par une augmentation du taux de cristallinité (~ 47 à 52%). On constate également que le vieillissement des matériaux se traduit systématiquement par une diminution notable du taux de cristallinité quelle que soit la composition et le traitement de surface des fibres (variations comprises entre 9 et 33%). Les matériaux vieillis sont donc plus amorphes. L'absorption d'eau de ces matériaux liée à leur séjour dans l'enceinte climatique semble donc désorganiser l'arrangement des chaînes moléculaires. Si l'on compare les matériaux après vieillissement, on peut encore observer une augmentation du taux de cristallinité à l'exception de celui correspondant à l'introduction de la fibre vierge.

**Tableau IV-5 : Comparaison des caractéristiques thermiques des composites à matrice PEM avant et après vieillissement**

	$T_f$ (°C)	$\Delta H_{fc}$ (J/g)		$\chi_c$ (%)	
		avant	après	avant	après
M2	76,7	67,1	52,2	47,3	36,8
M2-Av	76,4	73,1	49,1	51,5	34,6
M2-PMDA_Av	76,7	74,6	67,7	52,5	47,6
M2-PPDI_Av	76,4	73,1	56,7	51,5	39,9

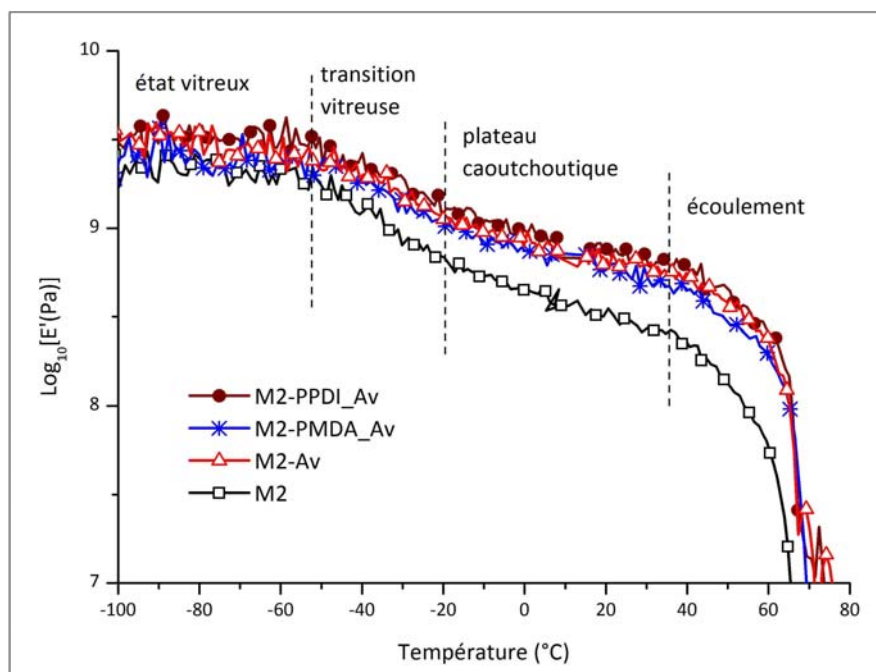
Dans les composites, une partie de l'eau est absorbée par les fibres ou se localise à l'interface fibre-matrice. On constate en effet que le composite renforcé avec les fibres non modifiées subit l'évolution la plus importante lors du vieillissement. Le taux de cristallinité du composite M2-PMDA\_Av est par contre celui qui varie le moins au cours du vieillissement. De plus, les résultats des taux d'absorption d'eau à l'équilibre (~ 400 heures) sont respectivement de 4,3 et 2,0% pour M2-Av et M2-PMDA\_Av.

Ces observations sont en bon accord avec les observations microscopiques de la Figure IV-7. L'interface fibres-matrice était nettement améliorée pour les composites M2-PMDA\_Av.

Par contre, l'observation MEB montrait que les interfaces fibres-matrice étaient qualitativement similaires dans les composites M2-Av (Figure IV-7a) et M2-PPDI\_Av (Figure IV-7c), tandis que l'évolution du taux de cristallinité lors du vieillissement est différente (Tableau IV-5). Cette différence peut provenir du caractère hydrophobe plus marqué des

fibres PPDI\_Av (voir Chapitre III : mesure angle de contact) qui absorbent donc une quantité d'eau plus faible.

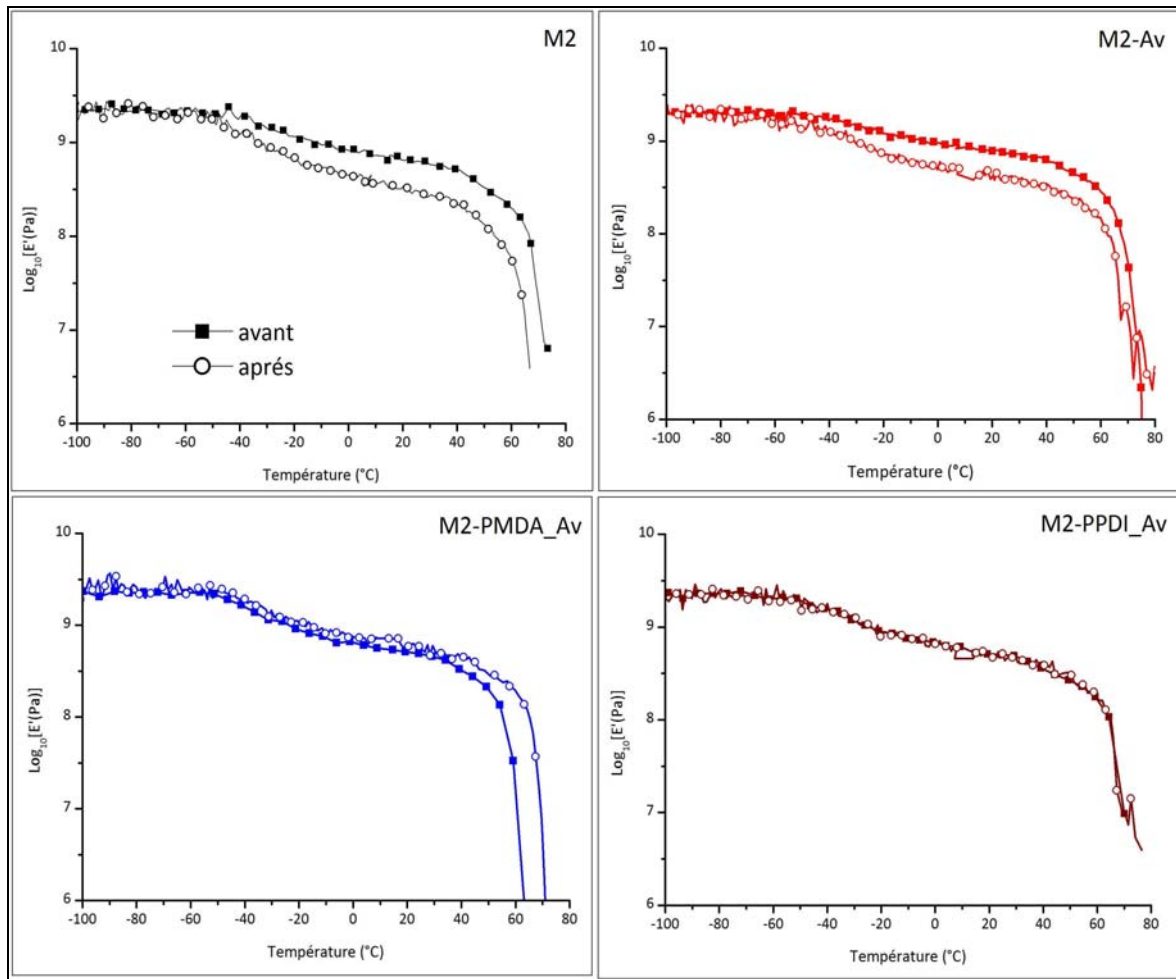
Les caractéristiques mécaniques des matériaux composites après vieillissement ont été évaluées. Avant vieillissement, le module de conservation au plateau caoutchoutique des composites renforcés par des fibres modifiées était inférieur à celui de la matrice (Figure IV-6). Après vieillissement pendant 1000 heures (~ 42 jours) dans des conditions tropicales, le module des composites est supérieur à celui de la matrice (Figure IV-19) en raison d'une évolution moins marquée des propriétés.



**Figure IV-19 : Evolution du module de conservation des composites à matrice PEM en fonction de la température après vieillissement**

La Figure IV-20 montre l'évolution du module de conservation en fonction de la température pour les différents matériaux à matrice PEM, avant et après vieillissement. Nous constatons que les matériaux M2 et M2-Av sont plus affectés que les autres matériaux. Là où les propriétés des matériaux renforcés avec des fibres modifiées n'évoluent pas, on assiste à une diminution sensible de celle de la matrice et du composite renforcé avec des fibres vierges. Cela semble montrer que la modification chimique de surface des fibres s'avère être un retardateur ou un frein au vieillissement.





**Figure IV-20 : Evolution du module de conservation des composites à matrice PEM en fonction de la température avant et après vieillissement**

Les thermogrammes DSC correspondant aux matériaux élaborés à partir de mélanges PEM/PLLA et après vieillissement sont présentés sur la Figure IV-21. Les thermogrammes obtenus avant vieillissement sont présentés sur la Figure IV-14. L'allure globale de ces thermogrammes avant et après vieillissement est similaire. Après séjour dans l'enceinte climatique, on observe en effet toujours deux pics de fusion et un de cristallisation pour tous les matériaux.

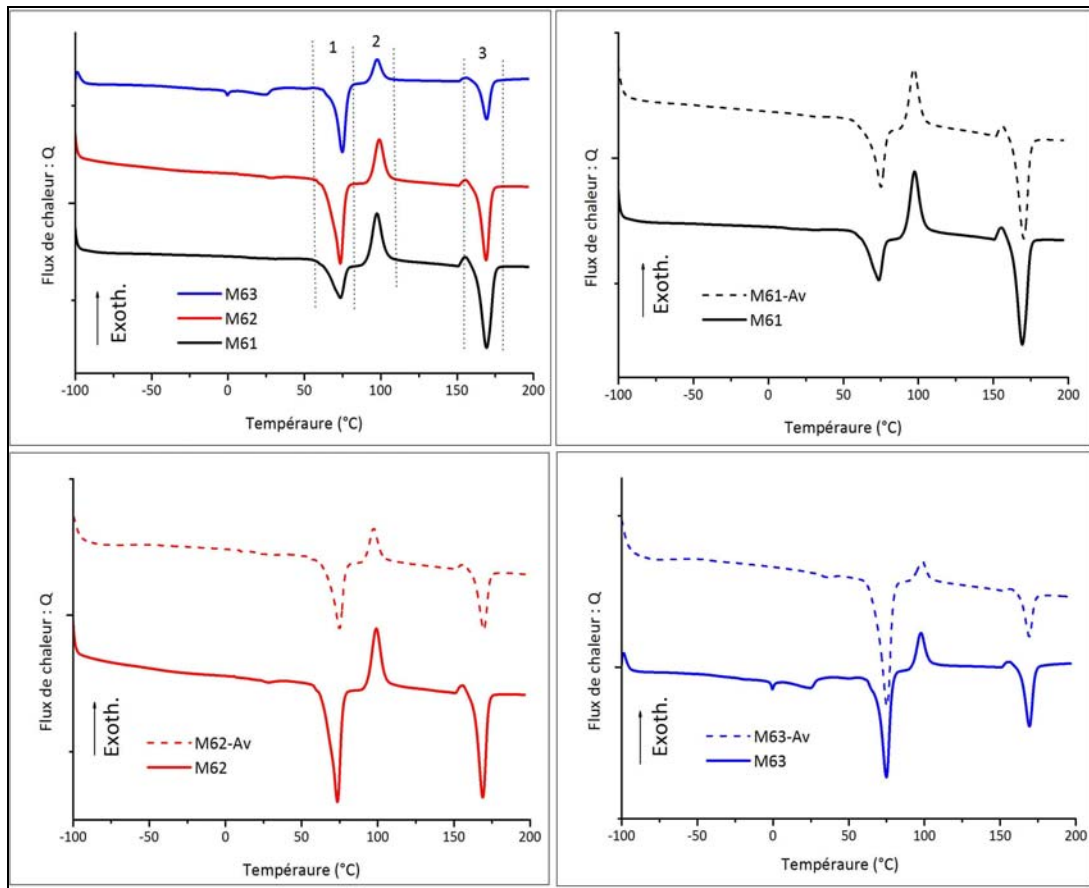


Figure IV-21 : Thermogrammes DSC des matrices PEM/PLLA (A) et composites dérivés (B, C, D) après vieillissement

L'analyse de ces thermogrammes a permis de déterminer les grandeurs (enthalpies et températures) liées aux transitions thermodynamiques (fusion et cristallisation) observées. Celles-ci sont reportées dans le Tableau IV-6).

Tableau IV-6 : Caractéristiques thermiques du PEM et de ses composites après vieillissement

	$T_{f1}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_{f2}$ (°C)	$\Delta H_{f1}$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_{f2}$ (J/g)
M61	73,4	97,4	169,1	52,4	18,3	40,9
M61-Av	75,0	96,9	170,2	59,0	16,2	33,2
M62	73,5	98,9	168,9	48,5	20,6	40,7
M62-Av	74,9	97,2	169,4	41,2	15,7	33,5
M63	74,9	97,4	169,3	28,2	23,5	45,5
M63-Av	75,2	98,9	169,1	41,6	12,6	34,2

A partir de ces données déduites des thermogrammes de la Figure IV-21, il est possible, comme dans le cas des matériaux avant vieillissement, de déterminer les caractéristiques totales des mélanges. Ces différentes caractéristiques sont reportées dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Caractéristiques des mélanges PEM/PLLA et de leurs composites après vieillissement

	$X_{\text{PLLA}}$ (%)	$\Delta H_{f,\text{tot}}$ (J/g)	$\chi_{c,\text{PLLA}}$ (%)	$\chi_{c,\text{PEM}}$ (%)	$\chi_{c,\text{tot}}$ (%)
M61	75	95,6	83,1	65,7	78,7
M61-Av	52,5	76,3	65,2	52,6	43,4
M62	50	93,7	83,3	64,9	74,1
M62-Av	35	74,8	55,1	51,9	37,5
M63	25	90,0	74,6	62,9	65,8
M63-Av	17,5	76,3	68,5	53,3	40,0

On constate que les matériaux composites ont un taux de cristallinité total plus faible que les leurs matrices respectives. Ceci avait déjà été remarqué avant vieillissement à l'exception des matériaux pour lesquels la fraction massique de PLLA dépassait 50%. Il est également intéressant d'observer que ce taux de cristallinité diminue en même temps que la fraction massique de PLLA dans le matériau. En comparant les matériaux avant et après vieillissement (Figure IV-22), on observe que le taux de cristallinité total suit la même évolution sauf le M61-Av. Cette évolution s'atténue avec l'augmentation de la fraction de PEM présent dans le matériau.

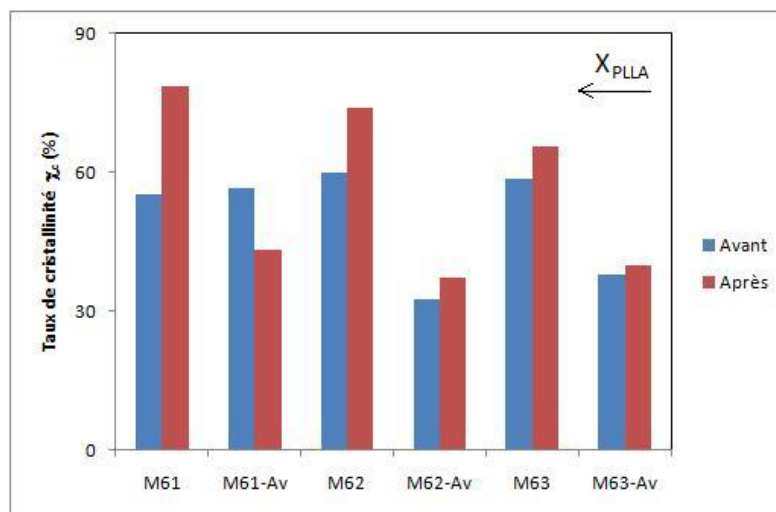


Figure IV-22 : variation du taux de cristallinité total dans les matrices PEM/PLLA et composites dérivés avant et après vieillissement

La caractérisation mécanique dynamique de ces matériaux après vieillissement a également été réalisée. Les résultats sont reportés sur les figures IV-23, IV-24 et IV-25 pour les matrices M61, M62 et M63, respectivement, et comparés au comportement des matériaux non vieillis. Une différence de comportement de plus en plus marquée engendrée par le

vieillessement est observée avec la diminution de la fraction cristalline du PLLA. Les résultats montrent que les propriétés thermomécaniques des matrices restent insensibles aux conditions de vieillissement quelle que soit leur composition.

Pour les composites à matrice M61 ou M62 (M61-Av et M62-Av), le module caoutchoutique est diminué par l'ajout de fibres. Cette évolution avait déjà été observée pour les composites non vieillis et est accentuée par le vieillissement. Ceci est probablement dû à la présence des fibres car celles-ci peuvent absorber de l'eau.

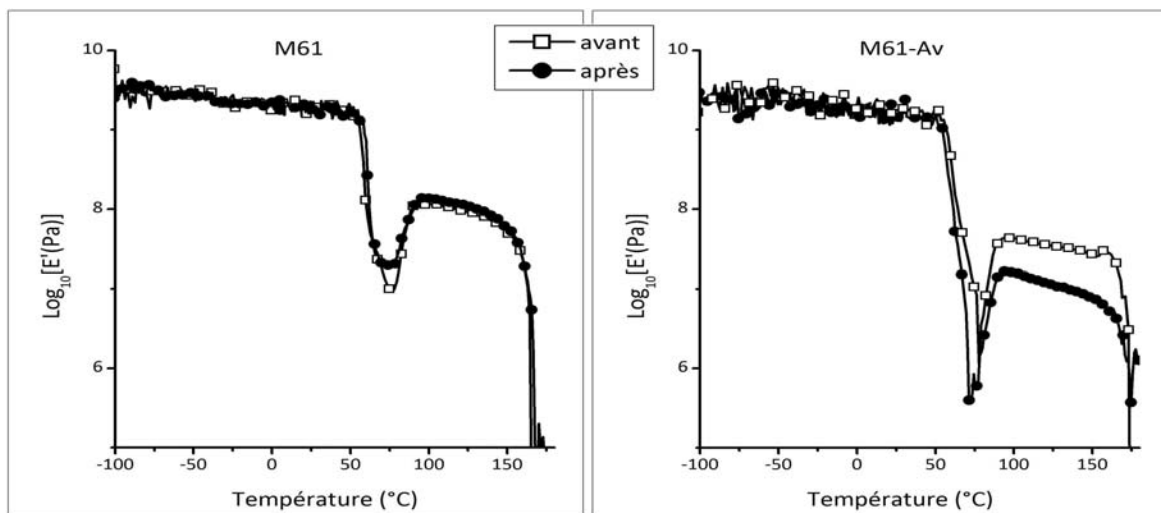


Figure IV-23 : Evolution du module de conservation de la matrice M61 et du composite renforcé par des fibres vierges (M61-Av) en fonction de la température avant et après vieillissement

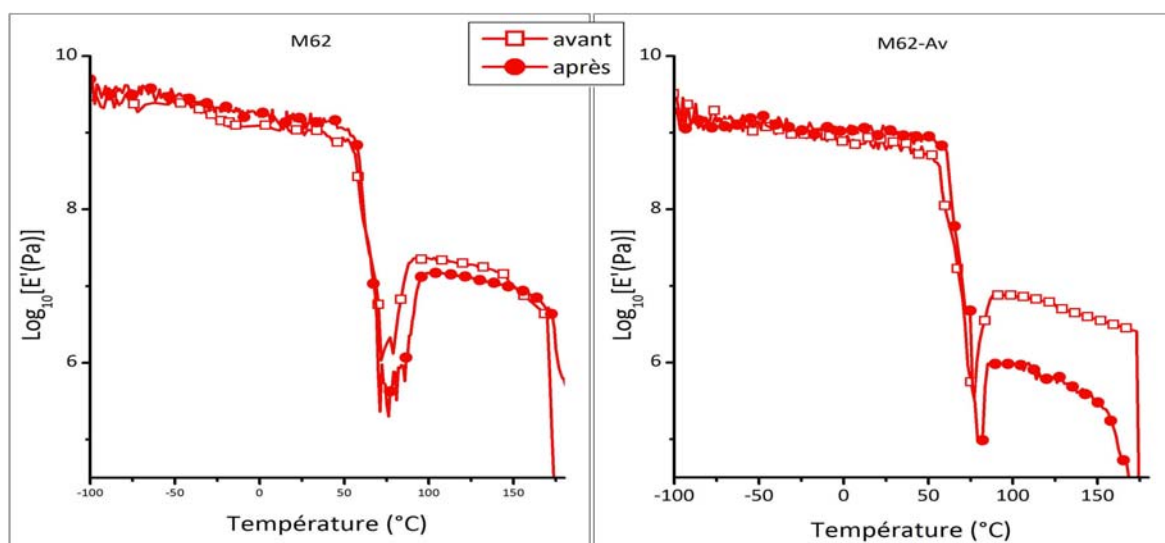
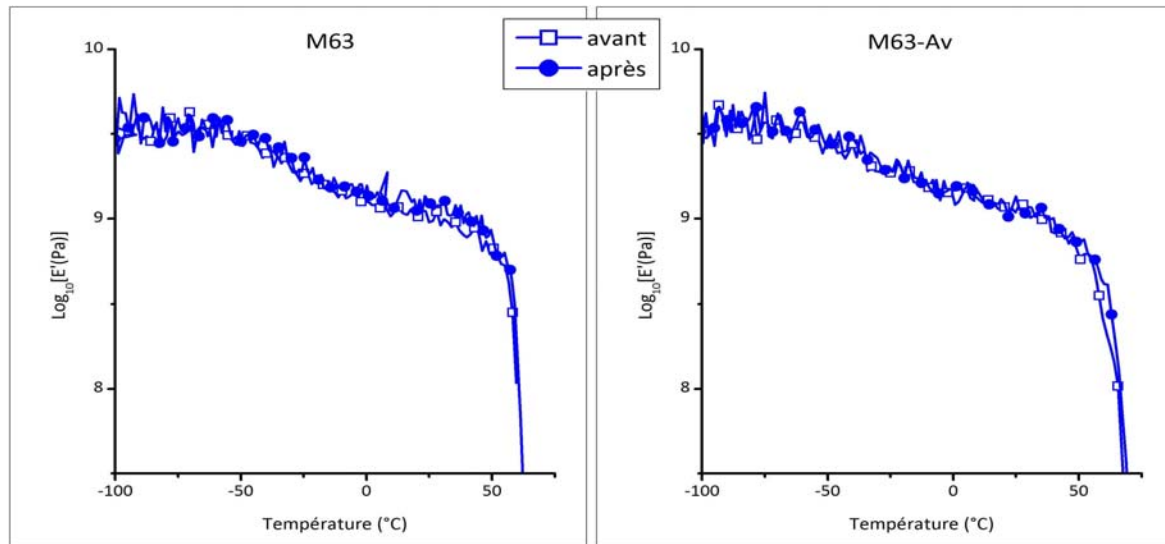


Figure IV-24 : Evolution du module de conservation de la matrice M62 et du composite renforcé par des fibres vierges (M62-Av) en fonction de la température avant et après vieillissement

Pour les matériaux à base de mélange riche en PEM (M63), on constate que le vieillissement n'altère pas le comportement thermomécanique (Figure IV-25). Ceci est sans doute lié à la présence de PLLA, car dans les mêmes conditions de vieillissement, une dégradation du comportement mécanique de la matrice PEM (M2) et du composite à matrice PEM et renfort fibres vierges (M2-Av) avait été observée (Figure IV-19).



**Figure IV-25 : Evolution du module de conservation de la matrice M63 et du composite renforcé par des fibres vierges (M63-Av) en fonction de la température avant et après vieillissement**

### Conclusions sur le vieillissement

L'étude du vieillissement des matériaux par une méthode accélérée, montre que les modifications chimiques semblent retarder le vieillissement. Le polyester MaterBi (PEM) est sensible à une exposition prolongée en milieu humide. Ses propriétés thermomécaniques diminuent. A partir des résultats obtenus pour les matériaux à base de mélanges PEM/PLLA, on peut conclure que le PLLA est moins sensible à l'humidité que le PEM. La conservation des propriétés des matériaux M63 et M63-Av est probablement due à sa présence. Nous constatons également qu'avant la relaxation associée à la transition vitreuse du PLLA, c'est-à-dire avant 50°C, les propriétés mécaniques ne sont pas affectées par le vieillissement.

### III. Modélisation du comportement mécanique des matériaux

#### I.1. Théorie

La modélisation mécanique d'un matériau hétérogène consiste à déterminer les propriétés mécaniques de celui-ci en fonction de celles de ses constituants. Dans la plupart des études du comportement mécanique des matériaux composites, les calculs se limitent à la prédiction du module de Young (E).

Dans ce paragraphe, une modélisation des caractéristiques des matériaux composites est abordée à partir des modèles phénoménologiques les plus simples et les plus utilisés [87].

Un matériau composite est un système hétérogène ou polyphasé. Ses caractéristiques mécaniques dépendent bien évidemment des propriétés respectives de chacun de ses constituants et de la composition du matériau hétérogène. Ainsi, plusieurs modèles ont été proposés afin de prédire les propriétés mécaniques du matériau composite. Cependant, la morphologie, au sens de l'arrangement des phases entre elles, joue un rôle prépondérant. Dans tous les cas, l'adhésion entre les phases est supposée parfaite.

Dans le modèle de Voigt (1889) [65, 87], les différents constituants sont placés en parallèle. Le module de Young ( $E_c$ ) correspondant à cet assemblage s'écrit pour une phase dispersée A de fraction volumique  $\Phi_A$  dans une phase continue B :

$$E_c = \Phi_A \cdot E_A + (1 - \Phi_A) \cdot E_B \quad (\text{IV-6})$$

$E_A$  et  $E_B$  : module de Young des phases A et B

Ce modèle est équivalent à celui du module longitudinal de la loi des mélanges.

Dans le modèle de Reuss (1929) [65, 87], les constituants du matériau composite sont considérés comme assemblés en série. Le module est équivalent à celui du module transversal de la loi des mélanges. Cela donne pour un système équivalent au précédent, un module donné par la formule :

$$E_c = \left( \frac{\Phi_A}{E_A} + \frac{1 - \Phi_A}{E_B} \right)^{-1} \quad (\text{IV-7})$$

On a donc une loi d'additivité sur l'inverse des modules. Dans ces deux modèles, aucune hypothèse n'est faite sur la morphologie du matériau. Il est simplement admis que :

- Dans le modèle de Reuss, la contrainte est homogène dans les deux phases
- Dans le modèle de Voigt, la déformation est constante dans tout le matériau

En réalité, ni la contrainte, ni la déformation ne restent constantes au cours de l'effort. Ces deux modèles ne donnent pas exactement le module réel du matériau. C'est ainsi que d'autres modèles [65], basés sur une combinaison des deux précédents modèles, ont été proposés. C'est le cas des modèles de Takayanagi, Kerner, Halpin-Tsai, Halpin-Kardos, etc. Le modèle le plus utilisé est le modèle phénoménologique de Takayanagi (Figure IV-26) qui est un compromis entre les deux bornes de Reuss et de Voigt. Dans ce modèle,  $\lambda$  correspond à un paramètre ajustable qui satisfait à l'équation :

$$\lambda \cdot (1 - \Psi) = \Phi_m \quad (\text{IV-8})$$

où  $\Phi_m$  correspond à la fraction volumique de phase dispersée.

Ouali et al. [88] ont adapté le concept de percolation au modèle de Takayanagi. Dans le cas d'un matériau composite à renfort fibreux, la phase dispersée correspond à la fibre (phase rigide) et la phase continue correspond à la matrice (phase souple).

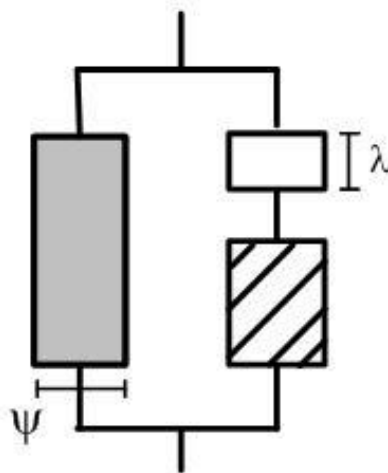


Figure IV-26 : Modèle phénoménologique de Takayanagi [87, 89, 90]

$\Psi$  correspond alors à la fraction volumique percolante de la phase dispersée qui est donnée par :

$$\Psi = 0 \quad \text{pour } \Phi_f < \Phi_{fc}$$

$$\Psi = \Phi_f \cdot \left( \frac{\Phi_f - \Phi_{fc}}{1 - \Phi_{fc}} \right)^b \quad \text{pour } \Phi_f \geq \Phi_{fc} \quad \text{(IV-9)}$$

$\Phi_{fc}$  correspond à fraction volumique critique de la phase rigide au seuil de percolation). Celle-ci dépend de la géométrie de la phase et de sa distribution. Elle est obtenue par la relation connue sous le nom de l'Equation de Nan (1993) [59, 91, 92] :

$$\Phi_{fc} = \frac{0,7}{(L/d)} \quad \text{(IV-10)}$$

$L$  et  $d$  sont les dimensions de la fibre (respectivement longueur et diamètre).

$b$  correspond à l'exposant critique de percolation. Sa valeur est d'environ 0,4 pour un système tridimensionnel [89, 90, 92, 93].

L'équation caractéristique du modèle de Takayanagi s'écrit :

$$E_C = \Psi \cdot E_m + \frac{(1 - \Psi)^2 \cdot E_f \cdot E_m}{(1 - \Phi_f) \cdot E_m + (\Phi_f - \Psi) \cdot E_f} \quad \text{(IV-11)}$$

## 1.2. Résultats et discussion

Les matériaux composites sont composés de 30% en masse de fibres soit une fraction volumique d'environ 22% en considérant des densités de 1 et 1,5 respectivement pour la matrice et la fibre cellulosique. Les dimensions de la fibre utilisée (Avicell) ont été déterminées par MORFI et sont en moyenne de 160  $\mu\text{m}$  de longueur et de 43  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le module de Young de la cellulose microcristalline est de 25 GPa [94]. On considère dans les expressions que cette valeur reste invariable au cours des tests. Les



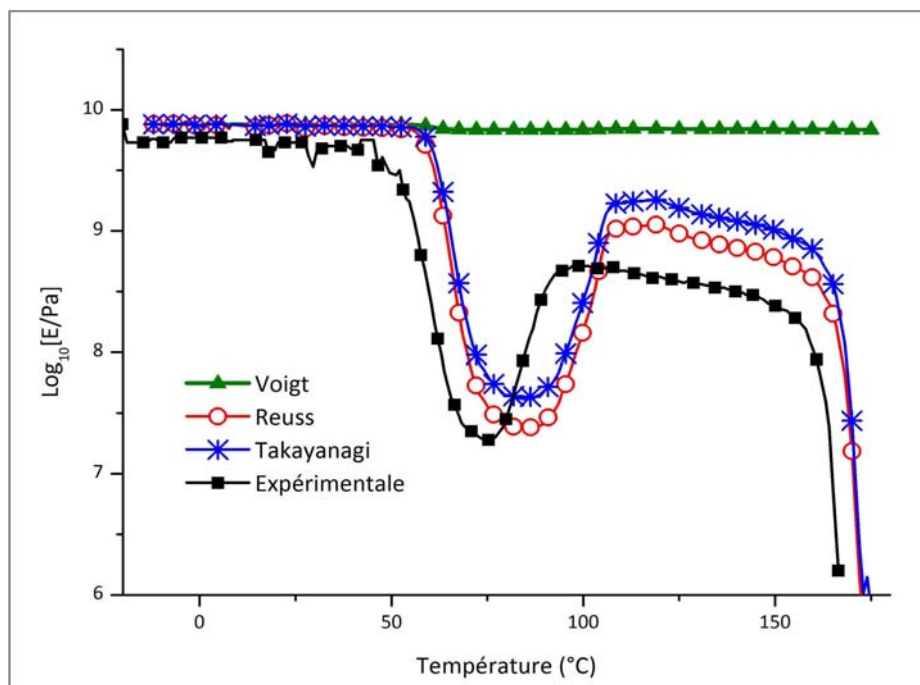
données nécessaires pour la détermination des caractéristiques mécaniques suivant le modèle de Takayanagi sont répertoriées dans le Tableau IV-8.

**Tableau IV-8 : Données caractéristiques pour le modèle de Takayanagi**

$X_f$	$\Phi_f$	$\Phi_{fc}$	$\Psi$
0,30	0,22	0,19	0,06

La modélisation permet de prédire le comportement thermomécanique des matériaux. Par contre, les différents changements qui peuvent s'opérer lors de l'association des constituants ne peuvent être observés avec les modèles. Sur chacun des graphes (Figure IV-27, Figure IV-28, Figure IV-29), l'évolution expérimentale du module de Young assimilé au module de conservation du matériau en fonction de la température est comparée à la prédiction par les différents modèles (Voigt, Reuss et Takayanagi).

Sur la Figure IV-27, correspondant au composite à matrice M1 (PLLA), les modèles de Reuss et de Takayanagi donnent une assez bonne approximation du comportement du matériau composite considéré.



**Figure IV-27 : Modélisation mécanique dynamique de M1-Av**

A  $T < T_g$ , tous les modèles sont équivalents. Au cours et après la relaxation principale ( $T \geq T_g$ ) un écart assez considérable est observé entre le modèle de Voigt et les autres modèles. En effet, ce modèle prévoit un module décrit par une somme algébrique. Quand le module de la matrice chute, sa contribution devient alors négligeable devant celui de la fibre qui ne varie pas. Ainsi le module global du matériau est équivalent à celui de la fibre. Tout se passe comme si la fibre supportait toute la contrainte appliquée.

Les modèles de Reuss et de Takayanagi donnent un aspect général du comportement mais ne permettent pas de rendre compte de la diminution de  $T_g$  observée dans ce matériau. Contrairement au modèle de Voigt, le module de Young équivalent tient compte de la relaxation de la matrice. Dans ces deux modèles, le comportement du matériau est gouverné par la matrice.

En ce qui concerne la modélisation du matériau composite à base de PEM (Figure IV-28), les modèles de Reus et de Takayanagi donnent encore un comportement similaire à celui du matériau. Les propriétés du matériau composite sont intermédiaires entre celles des deux modèles. Par contre, le modèle de Voigt ne permet pas non plus de décrire le comportement du matériau.

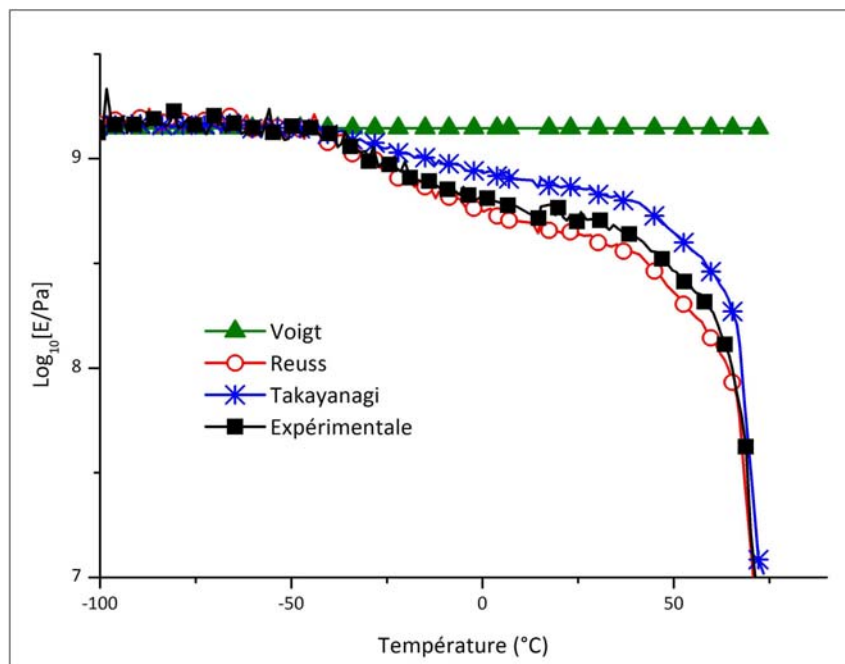


Figure IV-28 : Modélisation mécanique dynamique de M2-Av

Dans le cas du matériau à base de caoutchouc (Figure IV-29), les différents modèles ne semblent pas adaptés. Toutefois, le comportement le plus proche est celui décrit par le modèle de Takayanagi. Les interactions favorables entre la matrice et le renfort sont vraisemblablement à l'origine de cet écart. La présence probable d'une couche de matériau matricielle immobilisée située à l'interface, dont l'existence a été suspectée à partir de l'évolution de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température (Figure IV-12), contribue certainement à une sous estimation de la fraction volumique réelle de renfort. Cependant, une évolution similaire à celles prédites par le modèle de Takayanagi et de Reuss, est observée, bien que ces derniers prévoient une relaxation plus importante et par conséquent des valeurs de module caoutchoutique plus basses.

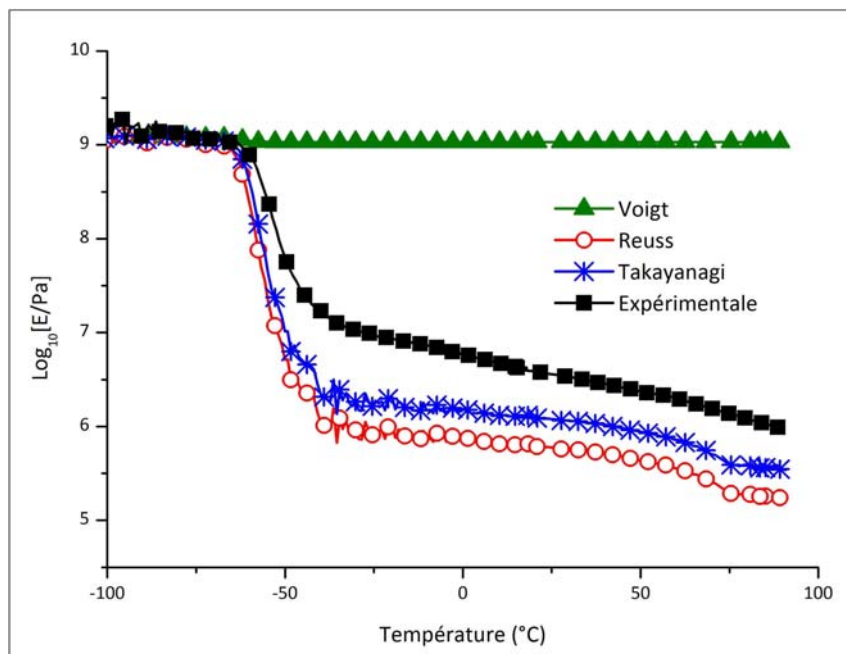


Figure IV-29 : Modélisation mécanique dynamique de M5-MPS\_Av

Ces modélisations phénoménologiques appliquées aux matériaux composites constituent un moyen simple permettant de prédire leur comportement thermomécanique. Ils permettent également d'apporter des informations sur la disposition des fibres, à savoir l'arrangement entre renfort et matrice.

Dans ce travail, les modèles utilisés pour modéliser le comportement thermomécanique ont donné différents résultats.

- Le modèle de Voigt n'a pas permis de décrire le comportement des différents matériaux car ces derniers relaxent en fonction de la température et ce modèle ne tient pas compte de cela.
- Les modèles de Reuss et de Takayanagi donnent un aperçu du comportement mécanique dynamique des matériaux. L'évolution du module de Young est globalement la même que celle donnée par ces deux modèles.
- Tout changement intrinsèque lié de la mise en œuvre du matériau ou aux interactions renfort-matrice n'est pas pris en compte dans ces modèles.

## Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés des matériaux composites issus de l'association des fibres préparées dans le chapitre III et de matrices thermoplastiques et biodégradables. L'étude a essentiellement porté sur la mise en œuvre et la caractérisation thermomécanique de ces matériaux. Nous nous sommes également appuyés sur des observations en microscopie électronique à balayage. L'évolution des propriétés thermomécaniques des matériaux après un vieillissement dans des conditions climatiques tropicales (35°C et 80% HR) a aussi été abordée.

Deux techniques de mise œuvre ont été utilisées pour élaborer les matériaux composites, à savoir l'extrusion et le moulage par coulée-évaporation, selon la nature de la matrice. Cinq types de matériaux, à base de PLLA, de PEM, de CAB, et de caoutchouc naturel, ont été préparés. A l'exception des matériaux à base de caoutchouc, tous les autres matériaux ont été obtenus par extrusion.

La caractérisation thermomécanique (DMA & DSC) a permis de déterminer différentes propriétés thermiques (phénomène de fusion, de cristallisation, température de transition vitreuse) ainsi que des propriétés mécaniques (évolution du module d'Young à différentes températures). L'observation au microscope électronique à balayage a permis de visualiser l'interface fibres-matrice.

Les modifications chimiques des fibres n'ont globalement pas apporté d'amélioration notable des propriétés mécaniques. Par contre, ces traitements semblent très bénéfiques sur les interactions pouvant s'établir à l'interface fibres-matrice dans certains cas. Les modifications faisant intervenir des anhydrides semblent être mieux adaptées pour les composites à matrice polyester (PEM) et CAB. En ce qui concerne les dianhydrides, la meilleure adhésion a été constatée sur le matériau avec le CAB. La fibre traitée avec le  $\gamma$ -MPS conduit à des matériaux composites pour lesquels la structure de la matrice est la moins désorganisée.

Un effet de renfort a été constaté sur les différents matériaux à base de caoutchouc. En ce qui concerne les mélanges de polymères (PLLA + PEM), les propriétés sont dégradées dès

l'introduction de la fibre. Il est aussi observé une ségrégation de phase dans ces matériaux même sans ajout de fibres.

L'étude du vieillissement a permis de constater que les matériaux à base de PEM réagissent différemment selon les conditions imposées. En fait, les matériaux sont moins affectés par le vieillissement quand la fibre est préalablement traitée. Les propriétés thermomécaniques des matériaux composites à base de PLLA et de PEM sont moins élevées qu'avant vieillissement. Cela est probablement dû à l'absorption d'eau par les fibres car aucune modification chimique n'a été effectuée sur ces dernières.

De manière générale, le constat est que les modifications chimiques ne permettent pas d'avoir de meilleures propriétés mécaniques. Leurs rôles se situant plus au niveau de la durabilité de l'interface.

Enfin, une modélisation du comportement de ces matériaux avec trois modèles phénoménologiques simples (Voigt, Reuss et Takayanagi) a été effectuée. Seul le modèle de Voigt ne rend pas du tout compte du comportement thermomécanique des composites. Les modèles de Reuss et de Takayanagi ne donnent cependant que l'allure globale de l'évolution du module d'Young. Néanmoins, ils ne permettent pas de déceler toutes les modifications qui peuvent s'opérer lors de l'association des différents constituants. Par exemple, le déplacement de la température de transition vitreuse dans les matériaux composites à base de PLLA n'est pas observé avec ces modèles. Ces derniers donnent une approximation du comportement assez satisfaisante de certains des matériaux (PEM-Av et PLLA-Av).

LEGENDESFigure :

Figure IV-1 : Thermogrammes DSC du PLLA et composites dérivés .....	154
Figure IV-2 : Evolution du module de conservation des composites à matrice PLLA en fonction de la température .....	156
Figure IV-3 : Evolution de la tangente de l'angle de perte des composites à matrice PLLA en fonction de la température .....	157
Figure IV-4 : Micrographies MEB des faciès de rupture des composites à matrice PLLA - a) Av ; b) PMDA_Av ; c) BPDA_Av ; d) PPDI_Av.....	158
Figure IV-5 : Thermogrammes DSC du PEM et composites dérivés .....	159
Figure IV-6 : Evolution du module de conservation des composites à matrice PEM en fonction de la température .....	160
Figure IV-7 : micrographies MEB des faciès de rupture des composites à matrice PEM - a) Av ; b) PMDA_Av ; c) BPDA_Av ; d) PPDI_Av.....	161
Figure IV-8 : Evolution du module de conservation des composites à matrice CAB en fonction de la température .....	162
Figure IV-9 : Micrographies MEB des faciès de rupture des composites à matrice CAB – a) Av ; b) PMDA_Av ; c) BPDA_Av ; d) PPDI_Av.....	163
Figure IV-10 : Evolution du module de conservation de la matrice NR et des composites à matrice NR renforcée par 30% d'Avicel en fonction de la température : effet de la modification chimique de la fibre avec le MPS.....	164
Figure IV-11 : Evolution du module de conservation des composites à matrice NR et fibres modifiées avec le $\gamma$ -MPS en fonction de la température : effet du taux de renfort.....	165
Figure IV-12 : Evolution de la tangente de l'angle de perte des composites à matrice NR en fonction de la température : effet du taux de renfort.....	166
Figure IV-13 : Micrographies MEB des faciès de rupture des composites à matrice NR - a) Av ; b) MPS_Av .....	166
Figure IV-14 : Thermogrammes DSC des matrices PEM/PLLA (A) et composites dérivés (B, C, D) .....	167

Figure IV-15: Variation du taux de cristallinité total dans les matrices PEM/PLLA et composites dérivés.....	170
Figure IV-16 : Evolution du module de conservation des mélanges de polymères et composites dérivés : (a) matrices PLLA/PEM ; (b) 75/25 ; (c) 50/50 ; (d) 25/75 .....	171
Figure IV-17 : Micrographies MEB du faciès de rupture de la matrice M61 (a) et M62 (b) ..	172
Figure IV-18 : Thermogrammes DSC du PEM et composites dérivés après vieillissement ...	173
Figure IV-19 : Evolution du module de conservation des composites à matrice PEM en fonction de la température après vieillissement .....	175
Figure IV-20 : Evolution du module de conservation des composites à matrice PEM en fonction de la température avant et après vieillissement.....	176
Figure IV-21 : Thermogrammes DSC des matrices PEM/PLLA (A) et composites dérivés (B, C, D) après vieillissement .....	177
Figure IV-22 : variation du taux de cristallinité total dans les matrices PEM/PLLA et composites dérivés avant et après vieillissement.....	178
Figure IV-23 : Evolution du module de conservation de la matrice M61 et du composite renforcé par des fibres vierges (M61-Av) en fonction de la température avant et après vieillissement.....	179
Figure IV-24 : Evolution du module de conservation de la matrice M62 et du composite renforcé par des fibres vierges (M62-Av) en fonction de la température avant et après vieillissement.....	179
Figure IV-25 : Evolution du module de conservation de la matrice M63 et du composite renforcé par des fibres vierges (M63-Av) en fonction de la température avant et après vieillissement.....	180
Figure IV-26 : Modèle phénoménologique de Takayanagi [87, 89, 90].....	182
Figure IV-27 : Modélisation mécanique dynamique de M1-Av .....	184
Figure IV-28 : Modélisation mécanique dynamique de M2-Av .....	185
Figure IV-29 : Modélisation mécanique dynamique de M5-MPS_Av .....	186



Tableau :

Tableau IV-1 : Caractéristiques thermiques du PLLA (M1) et de ses composites.....	155
Tableau IV-2 : Caractéristiques thermiques du PEM et de ses composites.....	159
Tableau IV-3 : Caractéristiques thermiques des matrices et composites à base de PEM/PLLA .....	168
Tableau IV-4 : Caractéristiques des mélanges PEM/PLLA et de leurs composites .....	169
Tableau IV-5 : Comparaison des caractéristiques thermiques des composites à matrice PEM avant et après vieillissement.....	174
Tableau IV-6 : Caractéristiques thermiques du PEM et de ses composites après vieillissement .....	177
Tableau IV-7 : Caractéristiques des mélanges PEM/PLLA et de leurs composites après vieillissement.....	178
Tableau IV-8 : Données caractéristiques pour le modèle de Takayanagi .....	184

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude constitue une contribution à la recherche de solution sur la problématique liée à la pollution des emballages plastiques. Elle regroupe un certain nombre d'aspect sur la préparation de matériaux à base de ressources renouvelables. En effet, l'exploitation de la biomasse végétale a permis d'élaborer des matériaux composites biodégradables (fibres et matrices). Cette dernière nécessite dans la plupart des cas une étape de compatibilisation par traitement chimique des constituants. Les voies optées pour la réalisation du projet, ont permis de voir l'influence de ces modifications chimiques sur les propriétés des matériaux, surtout mécaniques.

Dans la première partie de l'étude expérimentale, plusieurs familles de molécules (anhydrides, isocyanates, silanes et des polyoléfines) ont été utilisées pour modifier la surface des fibres de cellulose. Ces dernières ont été caractérisées avant et après modification chimique. Des techniques d'analyse de surface (XPS, Angle de contact), d'Infrarouge combinées avec de la Microscopie Electronique à Balayage ont été utilisées. Elles ont permis de mettre en évidence le greffage de ces différents agents de couplage sur trois types de fibres.

La seconde partie du travail consiste à élaborer les matériaux composites avec les fibres modifiées précédemment. Les matériaux composites sont préparés avec des techniques de mise en œuvre généralement utilisées dans l'industrie plastique (extrusion, moulage). La caractérisation thermomécanique des matériaux montre que les modifications chimiques n'améliorent pas les propriétés mécaniques. Néanmoins, une meilleure adhérence fibres-matrice est observée dans le cas de l'utilisation des fibres Avicell.

Ces modifications chimiques semblent cependant apporter une protection plus efficace des fibres contre l'humidité. Elles retardent par conséquent le vieillissement des matériaux.

Cette étude a permis de sélectionner le type de modifications à appliquer aux substrats cellulosiques en fonction d'une matrice donnée. Ainsi, on a pu voir que les anhydrides semblent mieux appropriés pour des matériaux à matrice polyester. Les matrices de type phénoliques ou riche en hydroxyles semblent plus favorables à l'utilisation des isocyanates et des anhydrides comme agents de couplage.

Lors de ce travail, une prédiction basée sur des modèles simples (Reuss, Voigt, Takayanagi) des propriétés thermomécaniques des matériaux composites a été réalisée. Ceci a permis de montrer que ces modèles phénoménologiques ne sont pas capables de déceler d'éventuelles transformations qui pourraient s'opérer lors de l'assemblage des constituants. Par contre, les modèles de Reuss et Takayanagi donnent une assez bonne approximation de leur comportement.

En termes de perspectives, une étude similaire pourrait être réalisée à partir de fibres utilisées industriellement comme les fibres de résineux blanchies.

Il serait aussi intéressant de faire l'écobilan de ces matériaux afin d'établir leur impact sur l'environnement.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Gay, D., "*Matériaux composites*". Hermes ed. 1997.
2. Rutot D. , D.P., "*Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?*, in *Chimie nouvelle*". 2004.
3. Baley, C., Grohens, Y., and Pillin, I., "*State of the art regarding biodegradable composites*". *Revue des Composites et des Matériaux Avances*, 2004. **14**(2): p. 135-166.
4. Bastioli, C., "*Handbook of Biodegradable Polymers*". 2005. 534 p.
5. Shimada, M. and Takahashi, M., "*Biodégradation of cellulose materials.*" in *Wood and cellulose chemistry*, M.D. Inc., Editor. 2001.
6. Mohanty, A.K., Misra, M., and Hinrichsen, G., "*Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites : An overview.*" *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000. **276/277**: p. 1-24.
7. Bledzki, A.K. and Gassan, J., "*Composite reinforced with cellulose based fibers.*" *Progress in Polymer Science*, 1999. **24**: p. 221-274.
8. Sugiyama, J., Vuong, R., and Chanzy, H., "*Electron-Diffraction Study on the 2 Crystalline Phases Occurring in Native Cellulose from an Algal Cell-Wall*". *Macromolecules*, 1991. **24**(14): p. 4168-4175.
9. Kadla, J.F. and Gilbert, R.D., "*Cellulose structure: A review*". *Cellulose Chemistry and Technology*, 2000. **34**(3-4): p. 197-216.
10. Blackwell, J. and Marchessault, R.H., "*Structure of cellulose and its derivatives. Infrared spectroscopy. Structure studies*". *High Polymers*, 1971. **5**(4): p. 1-37.
11. Kolpak, F.J. and Blackwell, J., "*Determination of the structure of cellulose II*". *Macromolecules*, 1976. **9**(2): p. 273-278.
12. Heinze, T. and Liebert, T., "*Unconventional methods in cellulose functionalization*". *Progress in Polymer Science*, 2001. **26**(9): p. 1689-1762.
13. Hon, D.N.-S., "*Chemical modification of lignocellulosic materials*". Marcel Dekker Inc. ed. 1996, New York. 370 p.
14. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., and Bohn, A., "*Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material*". *Angewandte Chemie-International*, 2005. **44**(22): p. 3358-3393.

15. Atalla, R.H. and Nagel, S.C., "*Cellulose: its regeneration in the native lattice*". Science, 1974. **185**(150).
16. Nishiyama, Y., Chanzy, H., Wada, M., Sugiyama, J., Mazeau, K., Forsyth, T., Riekkel, C., Mueller, M., Rasmussen, B., and Langan, P., "*Synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction studies of cellulose polymorphs*". Advances in X-Ray Analysis, 2002. **45**: p. 385-390.
17. Nishiyama, Y., Chanzy, H., Wada, M., Sugiyama, J., Forsyth, V.T., and Langan, P., "*The crystal structure and hydrogen bonding of cellulose polymorphs*". Abstracts of Papers, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, March 23-27, 2003, 2003: p. CELL-037.
18. Habibi, Y., "*Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la fibre de barbarie. Les polysaccharides pariétaux : caractérisation et modification chimique, in Grenoble*". 2004, Joseph Fourier: Grenoble. p. 236.
19. Edgar, K.J., Buchanan, C.M., Debenham, J.S., Rundquist, P.A., Seiler, B.D., Shelton, M.C., and Tindall, D., "*Advances in cellulose ester performance and application.*" Progress in Polymer Science, 2001. **26**(9): p. 1605-1688.
20. Bhattacharjee, S.S. and Perlin, A.S., "*Enzymic degradation of carboxymethyl cellulose and other cellulose derivatives*". Journal of Polymer Science, Polymer Symposia, 1971. **36**: p. 509-521.
21. Kasulke, U., Dautzenberg, H., Polter, E., and Philipp, B., "*Enzymic degradation of some cellulose derivatives*". Cellulose Chemistry and Technology, 1983. **17**(5): p. 423-432.
22. Komarek, R.J., Gardner, R.M., Buchanan, C.M., and Gedon, S., "*Biodegradation of radiolabeled cellulose acetate and cellulose propionate*". Journal of Applied Polymer Science, 1993. **50**(10): p. 1739-1746.
23. Buchanan, C.M., Gardner, R.M., Komarek, R.J., Gedon, S.C., and White, A.W., "*Biodegradation of cellulose acetates*". Biodegrad. Polym. Packag., 1993: p. 133-140.
24. Glasser, W.G., Ravindran, G., Jain, R.K., Samaranayake, G., and Todd, J., "*Comparative Enzyme Biodegradability of Xylan, Cellulose, and Starch Derivatives*". Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995. **11**(5): p. 552-557.
25. Shogren, R.L., "*Starch: properties and materials applications*", in *Biopolymers from Renewable Resources*, D.L. Kaplan, Editor. 1998. p. 30-46.

26. De Klerk, B., "Lignin as component in adhesives", in *Chemical composition and structure of lignin in wood*. 1996.
27. Donval, C., "<http://perso.orange.fr/christine.donval/liqine.htm>."
28. "Caoutchouc - Encyclopédie Ancarta, in *Encyclopédie Microsoft® Encarta® en ligne 2007*". 2007, Microsoft.
29. Glasser, W.G., Hatakeyama, H., and Editors. "Viscoelasticity of Biomaterials." in *199th National Meeting of the American Chemical Society*. 1992. Boston, Massachusetts.
30. "<http://udppc.asso.fr/auvergne/IMG/pdf/chimiedubois>."
31. Haigler, C.H. and Weimer, P.J., "Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose". 1991, New York. 704 p.
32. Gromet-Elhana, Z. and Hestrin, S., "Synthesis of cellulose by acetobacter xylinum. VI. Growth on citric acid-cycle intermediates". *Journal of Bacteriology*, 1963. **85**(2): p. 284-292.
33. Delmer, D.P. and Amor, Y., "Cellulose biosynthesis". *The Plant Cell*, 1995. **7**: p. 987-1000.
34. Avella M. , E.M.E., Immirzi B. , Malinconico M. , Faleigno L. , Paoliho L., "Preparation of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)/poly(methyl methacrylate) blends by reactive blending and their characterization." *Macromolecules, chemical physics*, 1998(199): p. 1901-1907.
35. Bewa, H., "Matériaux polymères biodégradables et applications. Note de synthèse II, in *ADEME*". 2006.
36. Smith, R. and Editor, "Biodegradable Polymers for Industrial Applications". 2005. 531 p.
37. Nguyen, S. and Marchessault, R.H., "Synthesis and Properties of Graft Copolymers Based on Poly(3-hydroxybutyrate) Macromonomers." *Macromolecular Bioscience*, 2004. **4**: p. 262–268.
38. Dufresne, A., "Etude de l'interface / interfase de composites modèles DGEBA-DDA / billes de verre par fluage thermostimulé, in *Toulouse*". 1991, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse: Toulouse. p. 120.
39. Belgacem, M.N. and Gandini, A., "Surface modification of cellulose fibers: a review". *Proceedings of the Annual Meeting of the Adhesion Society*, 2004. **27th**: p. 483-486.



40. Bathias, C., "*Matériaux composites*". Dunod/ ed. L'Usine Nouvelle, ed. T.e. Ingénierie. 2005, Paris. 432 p.
41. Berthelot, J.-M., "*Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures*." Masson ed. 1996.
42. Trejo-O'Reilly, J.-A., Cavaille, J.-Y., Belgacem, N.M., and Gandini, A., "*Surface energy and wettability of modified cellulosic fibers for use in composite materials*". Journal of Adhesion, 1998. **67**(1-4): p. 359-374.
43. Belgacem, M.N., Czeremuskin, G., Sapiuha, S., and Gandini, A., "*Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography*". Cellulose, 1995. **2**(3): p. 145-157.
44. Belgacem, M.N., Blayo, A., and Gandini, A., "*Surface characterization of polysaccharides, lignins, printing ink pigments, and ink fillers by inverse gas chromatography*". Journal of Colloid and Interface Science, 1996. **182**(2): p. 431-436.
45. Liu, F.P.P., Rials, T.G., and Simonsen, J., "*Relationship of wood surface energy to surface composition*". Langmuir, 1998. **14**(2): p. 536-541.
46. Simonsen, J., Hong, Z., and Rials, T.G., "*The properties of the wood-polystyrene interphase determined by inverse gas chromatography*". Wood and Fiber Science, 1997. **29**(1): p. 75-84.
47. Belgacem, M.N. and Gandini, A., "*The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials*." Composite Interfaces, 2005. **12**(1-2): p. 41-75.
48. Kato, K., Vasilets, V.N., Fursa, M.N., Meguro, M., Ikada, Y., and Nakamae, K., "*Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation*". Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999. **37**(3): p. 357 - 361.
49. Gilbert, R.D. and Kadla, J.F., "*Cellulose modification*", in *Polymer Modification*. 2000. p. 21-+.
50. Gilbert, R.D. and Kadla, J.F., "*Polysaccharides - Cellulose*", in *Biopolymers from Renewable Resources*, D.L. Kaplan, Editor. 1998. p. 47-95.
51. Abdelmouleh, M., Boufi, S., Ben Salah, A., Belgacem, M.N., and Gandini, A., "*Interaction of silane coupling agents with cellulose*." Langmuir, 2002. **18**: p. 3203-3208.

52. Trejo-O'Reilly, J.A., "Synthèse d'agents de couplage, réactions de greffage en surface de fibres cellulosiques et propriétés d'interface fibres-matrices dans des matériaux composites à base de polystyrène, in Grenoble". 1997, Institut Nationale Polytechnique de Grenoble: Grenoble. p. 220.
53. Gandini, A. and Belgacem, N.M., "Recent advances in the elaboration of polymeric materials derived from biomass components". *Polymer International*, 1998. **47**(3): p. 267-276.
54. Gandini, A., Botaro, V., Zeno, E., and Bach, S., "Activation of solid polymer surfaces with bifunctional reagents". *Polymer International*, 2001. **50**(1): p. 7-9.
55. Botaro, V.R., Gandini, A., and Belgacem, M.N., "Heterogeneous chemical modification of cellulose for composite materials". *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2005. **18**(2): p. 107-117.
56. Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M.N., Duarte, A.P., Ben Salah, A., and Gandini, A., "Modification of cellulosic fibers with functionalized silanes: development of surface properties". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2004. **24**(1): p. 43-54.
57. Botaro, V.R. and Gandini, A., "Chemical modification of the surface of cellulosic fibres. 2. Introduction of alkenyl moieties via condensation reactions involving isocyanate functions". *Cellulose*, 1998. **5**(2): p. 65-78.
58. Nair, K.G., Dufresne, A., Gandini, A., and Belgacem, M.N., "Crab shell chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers". *Biomacromolecules*, 2003. **4**(6): p. 1835-1842.
59. Favier, V., "Etude de nouveaux matériaux composites obtenus à partir de Latex filmogènes et de whiskers de cellulose : Effet de percolation mécanique, in Grenoble". 1995, Institut Nationale Polytechnique de Grenoble. p. 294.
60. Hergenrother, P.M., Watson, K.A., Smith, J.J.G., Connell, J.W., and Yokota, R., "Copolyimides from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and pyromellitic dianhydride with 4,4'-oxydianiline." *Polymer*, 2004. **45**: p. 5441-5449.
61. Pasquini, D., Belgacem, M.N., Gandini, A., and Curvelo, A.A.D., "Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements". *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. **295**(1): p. 79-83.

62. Carvalho, A.J.F., Curvelo, A.A.S., and Gandini, A., "Surface chemical modification of thermoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy functions and stearyl chloride". *Industrial Crops and Products*, 2005. **21**(3): p. 331-336.
63. Salon, M.C.B., Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M.N., and Gandini, A., "Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions". *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. **289**(1): p. 249-261.
64. Van Krevelen, D.W., "Properties of polymers". Elsevier Science B. V. ed. 1990, Amsterdam. 875 p.
65. Kausch, H.-H., Heymans, N., Plummer, C.J., and Decroly, P., "Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques. Principes de mise en oeuvre". Presse polytechniques et universitaires romandes ed. *Traité des matériaux*. Vol. 14. 2001, Lausanne. 658.
66. Boudoin, R., "Modifications chimiques de microfibrilles de cellulose en vue de rendre leur surface hydrophobe., in Grenoble". 2000, Joseph Fourier: Grenoble. p. 190.
67. Dufresne, A., "Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006. **6**(2): p. 322-330.
68. Dufresne, A., "Nanocomposites with polysaccharide reinforcement". *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, 2006. **16**(1): p. 63-74.
69. Rowland, S.P., "Selected Aspects of Structure and Accessibility of Cellulose as They Relate to Hydrolysis". *Biotechnology and Bioengineering*, 1975. **5**: p. 183-191.
70. Valadez-Gonzalez A. , C.-U.J.M., Olayo R., Herrera-Franco P. J.,, "Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent". *Composites: Part B*, 1999. **30**: p. 321–331.
71. Park, B.-D., Wi, S.G., Lee, K.H., Singh, A.P., Yoon, T.-H., and Kim, Y.S., "X-ray photoelectron spectroscopy of rice husk surface modified with maleated polypropylene and silane." *Biomass and Bioenergy*, 2004. **27**: p. 353-363.
72. Sun, Y.N., Feldman, A., and Farabaugh, E.N., "X-ray photoelectron spectroscopy of O 1s and Si 2p lines in films of SiOx formed by electron beam evaporation." *Thin Solid Films*, 1998. **157**: p. 351-360.

73. Ferjani, E., Mejdoub, M., Roudesli, M.S., Chehime, M.M., Picard, D., and Delamar, M., "*XPS characterization of poly(methylhydrosiloxane)-modified cellulose diacetate membranes.*" *Journal of Membrane Science*, 2000. **165**: p. 125-133.
74. Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Belgacem, M.N., and Dufresne, A., "*Surface chemical modification of waxy maize starch nanocrystals.*" *Langmuir*, 2005. **21**: p. 2425-2433.
75. Zini, E., Baiardo, M., Armelao, L., and Scandola, M., "*Biodegradable polyester reinforced with surface modified vegetable fibers.*" *Macromolecular Bioscience*, 2004. **4**: p. 286-295.
76. Matuana, L.M., Balatinecz, J.J., Sodhi, R.N.S., and Park, C.B., "*Surface characterization of esterified cellulosic fiber by XPS and FTIR spectroscopy.*" *Wood Science and Technology*, 2001. **35**: p. 191-201.
77. Tanuma, S., Powell, C.J., and Penn, D.R., "*Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths for 31 Materials*". *Surface and Interface Analysis*, 1988. **11**(11): p. 577-589.
78. Scofield, J.H., "*Theoretical photoionization cross-sections from 1 to 1500 keV.* 1973, Lawrence Livermore National Laboratory: Livermore, California. p. p. 1.
79. Owens, D.K. and Wendt, R.C., "*Estimation of the surface free energy of polymers*". *Journal of Applied Polymer Science*, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.
80. Tsuji, H., Mizuno, A., and Ikada, Y., "*Blends of aliphatic polyesters. III. Biodegradation of solution-cast blends from Poly(L-lactide) and Poly( $\epsilon$ -caprolactone)*". *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. **70**(11): p. 2259-2268.
81. Huda, M.S., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., and Misra, M., "*The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites*". *Composites: Part B*, 2007. **38**: p. 367–379.
82. Wunderlich, B., "*Macromolecular physics*". *Crystal melting*. Vol. 3. 1980, New York: Academic Press, Inc. 363.
83. Wunderlich, B., Okazaki, I., Ishikiriyama, K., and Boller, A., "*Melting by temperature-modulated calorimetry*". *Thermochimica Acta*, 1998. **324**(1-2): p. 77-85.
84. ATHAS, "*The ATHAS Data Bank*. 2005: Albigowa - Poland.
85. Crescenzi, V., Manzini, G., Calzolari, G., and Borri, C., "*Thermodynamics of fusion of poly-b-propiolactone and poly-e-caprolactone. Comparative analysis of the melting of*

- aliphatic polylactone and polyester chains*". European Polymer Journal, 1972. **8**: p. 449-463.
86. Tsuji, H. and Ikada, Y., "*Blends of Aliphatic Polyesters. I. Physical Properties and Morphologies of Solution-Cast Blends from Poly(Di-lactide) and Poly( $\epsilon$ -caprolactone)*." Journal of Applied Polymer Science, 1996. **60**(13): p. 2367-2375.
87. Nielsen, L.E., "*Mechanical properties of polymers and composites*". Marcel Dekker, Inc ed. Vol. 2. 1974, St Louis, Missouri. 556 p.
88. Ouali, N., Cavaille, J.Y., and Perez, J., "*Elastic, Viscoelastic and Plastic Behavior of Multiphase Polymer Blends*". Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 1991. **16**(1): p. 55-60.
89. Dufresne, A., Cavaille, J.Y., and Helbert, W., "*Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers .2. Effect of processing and modeling*". Polymer Composites, 1997. **18**(2): p. 198-210.
90. Dufresne, A., Cavaille, J.Y., Dupeyre, D., Garcia-Ramirez, M., and Romero, J., "*Morphology, phase continuity and mechanical behaviour of polyamide 6/chitosan blends*". Polymer, 1999. **40**: p. 1657-1666.
91. De Rodriguez, N.L.G., Thielemans, W., and Dufresne, A., "*Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites*". Cellulose, 2006. **13**(3): p. 261-270.
92. Stauffer, D. and Aharony, A., "*Introduction to percolation theory*". 2nd ed. 1985, London: Taylor & Francis. 181 p.
93. Dufresne, A. and Vincendon, M., "*Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-hydroxyoctanoate) blends : Morphology and mechanical behavior*". Macromolecules, 2000. **33**(8): p. 2998-3008.
94. Eichhorn, S.J. and Young, R.J., "*The Young's modulus of a microcrystalline cellulose*". Cellulose (Dordrecht, Netherlands), 2001. **8**(3): p. 197-207.
95. Combette, P. and Ernoult, I., "*Propriétés mécaniques*", in *Physique des polymères*, Hermann, Editor. 2005: Paris. p. 498.
96. Aklonis, J.J. and Macknight, W.J., "*Introduction to polymers viscoelasticity*". 2 ed. 1983, New York: John Wiley and Sons. 295 p.

## **Annexes**

## Annexe 1 : Viscoélasticité linéaire

Tous les matériaux polymères présentent un comportement viscoélastique. Ce comportement peut être mis en évidence dans des essais de traction (fluage) ou par des essais de relaxation de contrainte (dynamique). Dans ce cas il s'agit de la viscoélasticité linéaire c'est-à-dire que les réponses des phénomènes observables dans les domaines de contraintes et de déformations sont proportionnelles aux sollicitations. C'est un domaine très limité et dès que les sollicitations sortent de ce cadre, la viscoélasticité n'est plus linéaire.

Le comportement viscoélastique est très prépondérant lors de la transition vitreuse des polymères. Des modèles analogiques (Maxwell, Kelvin-Voigt, Zener) ont permis d'étudier le comportement viscoélastique linéaire des matériaux. Les différentes équations ont été élaborées, dans ces modèles, en faisant abstraction de tous les phénomènes physiques à l'échelle moléculaire. Ainsi, des ressorts et des amortisseurs ont été associés pour pouvoir décrire ce comportement. Les ressorts traduiront le comportement élastique et les amortisseurs l'aspect visqueux.

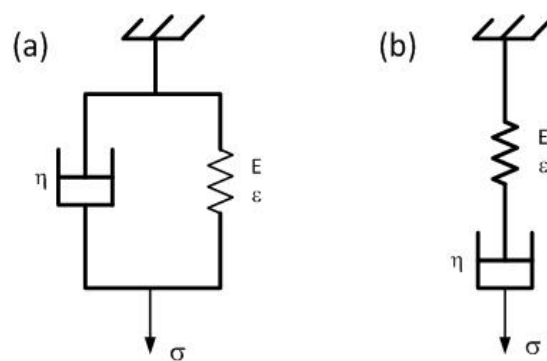


Figure 30 : Modèles analogiques (a) Maxwell ; (b) Voigt-Kelvin

Les modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt ne permettent pas de rendre compte exactement le comportement viscoélastique. L'élément de Maxwell (Figure 30a) décrit correctement une relaxation de contrainte mais pour un essai de fluage, l'amortisseur se déforme à une vitesse constante. Ce qui ne correspond pas à un effet viscoélastique. Le modèle de Kelvin-Voigt (Figure 3b) rend bien compte du fluage (traction ou compression). Mais dans un essai

dynamique, il lui faudrait une contrainte infinie (très grande) pour que le modèle satisfasse au comportement viscoélastique. L'élément de Zener (Figure 4) est le modèle analogique plus simple pouvant se rapprocher réellement du comportement des matériaux. Il est aussi connu sous le nom de modèle de Voigt à 3 paramètres ou modèle du solide standard.

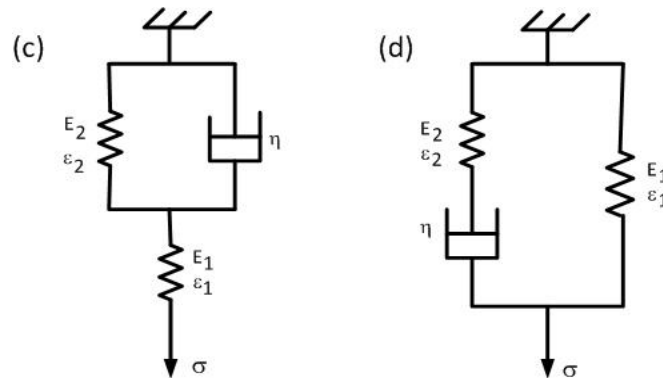


Figure 31 : Modèles de Zener

Ces deux modèles de Zener sont équivalents et permettent d'aboutir à l'équation caractéristique du comportement viscoélastique des matériaux. Par exemple, en utilisant le schéma (c), sous une contrainte  $s$ , la déformation associée  $e$  peut s'écrire :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (1)$$

ce qui permet d'écrire la contrainte :

$$\sigma = \varepsilon_1 \cdot E_1 = \varepsilon_2 \cdot E_2 + \eta \cdot \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad (2)$$

ce qui donne par la suite l'équation du comportement [65, 90, 95, 96]:

$$\frac{E_1 + E_2}{E_1} \cdot \sigma + \frac{\eta}{E_1} \cdot \frac{d\sigma}{dt} = \varepsilon \cdot E_2 + \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (3)$$

En appliquant les conditions aux limites, c'est-à-dire au temps très courts et très long, il est possible de déterminer les modules relaxé et non relaxé des matériaux.

- A  $t = t_\infty$ , l'élasticité décrite par Hooke est obtenue car l'état d'équilibre est atteint. Ainsi les dérivés de la contrainte par rapport au temps et la vitesse de déformation s'annulent et l'équation devient :



$$\sigma = E_{\infty} \cdot \varepsilon \quad (4) \quad \text{avec} \quad E_{\infty} = \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 + E_2} \quad (5)$$

$E_{\infty}$  : module du matériau relaxé

- A  $t \rightarrow 0$ , la déformation  $E_2$  est nulle car l'amortisseur n'a eu pas le temps de s'allonger. D'où la contrainte va être équivalente à :

$$\sigma = E_0 \cdot \varepsilon \quad (6) \quad \text{avec} \quad E_0 = E_1 \quad (7)$$

$E_0$  correspond au module du polymère non relaxé.

Etant donné, les mesures que nous seront amené à réaliser sont des essais de relaxation en contrainte, c'est dire que c'est déformation qui est imposée (essai dynamique). En plus de avec les conditions aux limites, l'équation du comportement viscoélastique des matériaux peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma + \eta \cdot \frac{E_0 - E_{\infty}}{E_0^2} \cdot \frac{d\sigma}{dt} = E_{\infty} \cdot \varepsilon \quad (8)$$

En posant que la déformation s'écrit comme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (9)$$

La réponse de l'équation différentielle du comportement viscoélastique fait que le module de Young peut s'exprimer sous la forme [65] :

$$E^*(t) = E_0 - (E_0 - E_{\infty}) \cdot \frac{1 - i\omega t}{1 + (\omega\tau_R)^2} \quad (10)$$

$$\tau_R = \eta \cdot \frac{E_0 - E_{\infty}}{E_0^2} \quad (11)$$

$\tau_R$  : temps de relaxation

Ainsi les composantes réelle ( $E'$  : module de conservation) et imaginaire ( $E''$  : module de perte) peuvent être obtenues par :

$$E'(t) = E_0 - \frac{(E_0 - E_\infty)}{1 + (\omega\tau_R)^2}$$

(12)

$$E''(t) = \frac{\omega t \cdot (E_0 - E_\infty)}{1 + (\omega\tau_R)^2}$$

D'où la tangente de l'angle de perte s'exprime par :  $\tan \delta = \frac{\omega t \cdot (E_0 - E_\infty)}{(\omega\tau_R)^2 \cdot E_0 + E_\infty}$  (13)

## Annexe 2 : Compléments Infra rouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale, sensible à la nature des liaisons entre les atomes d'une molécule. L'absorption par la surface d'un échantillon du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes. La dégénérescence de ces niveaux en plusieurs niveaux vibrationnels se traduit sur le spectre par l'apparition de différentes bandes d'absorption. Chacune d'elles, associée à un mode de vibration donné d'une molécule, apparaît dans un domaine particulier de nombres d'onde.

En raison de sa facilité à former des interactions intra et intermoléculaires, le carbonyle est très intéressant. Sa position dans un spectre IR peut être soumise à de nombreuses influences. D'après les observations, les règles suivantes s'appliquent afin d'identifier cette bande :

- Plus un élément X dans un système R-CO-X est électro-négatif, plus le nombre d'onde de la bande C=O est élevé.
- Dans les composés  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturés, la fréquence de vibration de la liaison carbonyle est abaissée de 15 à 40  $\text{cm}^{-1}$ , (dans le cas des amides, cette tendance est très faible).
- Dans les composés cycliques, la tension de cycle produit un déplacement relativement grand vers les fréquences élevées. Ce phénomène permet de différencier sans ambiguïté les cétones, les lactones et les lactames comportant des cycles de 4, 5 ou plus d'atomes. Les cétones cycliques à 6 atomes et plus présentent des fréquences de vibration C=O normales comme l'acétone.
- Pour les fréquences de vibration d'élongation, les spectres de tous les composés carbonylés lorsqu'ils sont obtenus à l'état solide, présentent des valeurs légèrement inférieures comparés à celles obtenues avec des solutions diluées.
- Dans la plupart des cas, si plus d'une influence structurelle s'exerce sur le groupement carbonyle, alors l'effet global correspondant est approximativement la somme des contributions individuelles.

En complément pour l'interprétation en infrarouge, les tableaux ci-dessous rassemble les principaux cas susceptibles d'être retrouvés dans ce travail :

Les hydrogènes sont impliqués dans plusieurs vibrations un peu partout dans les domaines des spectres infrarouges. Certains se retrouvent dans la zone fingerprint ( $< 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) et les autres au-delà de  $2800 \text{ cm}^{-1}$  (voir Tableau1).

**Tableau 1 : Vibrations I.R des liaisons impliquant des hydrogènes**

Groupement	Mode de vibration	Bande (cm-1)	Remarques
Hydroxyle —O—H	Elongation	3650 - 3590	bande faible; OH libre
	OH dans les ponts H liés à $\text{sp}^3\text{-O}$ ou N (exp : alcool)	3600 - 3200	Bande souvent large mais peut être faible dans quelques ponts hydrogènes intramoléculaires. Plus la fréquence est faible, plus les ponts sont forts.
Amine N—H	Elongation	3500 - 3300	
	Déformation	1580 - 1490	souvent trop faible à observer
—CH <sub>3</sub>	Elongation	2960 - 2850	2 à 3 bandes
	Déformation	1390 - 1370	bande moyenne de vibrations (C-H) symétriques
CH <sub>2</sub>	Elongation	2960 - 2850	2 à 3 bandes
	Déformation	1470 - 1430	bande moyenne de vibrations (C-H)
	Rotation	$\approx 720$	rotation (CH <sub>2</sub> )

Pour compléter ce tableau, on peut ajouter les vibrations de déformations de (C-H) "out of plane" dans les cycles aromatiques. Le nombre et la position des bandes dépendent du nombre d'atomes H voisins sur le cycle :

- [770-735  $\text{cm}^{-1}$  et 710-685  $\text{cm}^{-1}$ : 5 atomes voisins];
- [760-740  $\text{cm}^{-1}$  : 4 atomes voisins];
- [800-770  $\text{cm}^{-1}$  : 3 atomes voisins];
- [840-800  $\text{cm}^{-1}$  2 atomes voisins]; [900-800  $\text{cm}^{-1}$ : H isolé].

Tableau 2 : Vibrations I.R des carbonyles

Groupement		Bande (cm-1)	Remarques
Isocyanate		2275 - 2250	
Uréthane		1740 - 1690	la bande amide II apparaît lorsqu'au moins un H est lié à N
Anhydrides carboxyliques	toute classe	1300 - 1050	1 ou 2 bandes de forte intensité résultant de la vibration d'élongation de C-O
	saturés	1850 - 1800	2 bandes habituellement séparées par 60 cm-1 environ; la bande la plus intense des deux détermine si l'anhydride est cyclique ou acyclique
		1790 - 1740	
	aryle- et $\alpha$ , $\beta$ -insaturés	1830 - 1780	
1770 - 1710			
Esters & lactones	saturés	1750 - 1735	2 bandes de vibration de déformation symétrique
	C-O	1330 - 1050	
Acides carboxyliques	tout type	3000 - 2500	vibration d'élongation (O-H); un groupement caractéristique de bande étroite en raison des vibrations de combinaison
	saturés	1725 - 1700	
	$\alpha$ , $\beta$ -insaturés	1715 - 1690	
	aryle	1700 - 1680	
Cétones	saturées	1725 - 1705	Toutes les valeurs sont inférieures de 10-20 cm-1 environ lorsque les spectres sont mesurés dans un film liquide ou dans l'état solide; les mesures effectuées en phase gazeuse fournissent des valeurs supérieures de 20 cm-1 environ
	$\alpha$ , $\beta$ -insaturées	1685 - 1665	
	$\alpha$ , $\beta$ ; $\alpha'$ , $\beta'$ -insaturées et diaryles	1670 - 1660	
	aryles	1700 - 1680	

### Annexe 3 : Spectroscopie Photoélectrons X

La spectroscopie XPS est une technique pour étudier les surfaces à l'échelle macroscopique. Elle permet de suivre l'évolution des surfaces tout en laissant la possibilité de les modifier pour les améliorer. C'est est une technique faisant partie d'un appareil appelé ESCA " Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ". L'XPS est particulièrement bien adaptée aux problématiques liées à l'élaboration des nouveaux matériaux, à la valorisation de ceux déjà existants ou tout simplement à leur caractérisation. C'est l'une des techniques de référence pour l'étude des surfaces.

Son principe est basé sur l'interaction entre des photons X avec la matière. L'irradiation de la matière par des rayons X entraîne l'éjection d'électrons. L'énergie de ces électrons permet d'identifier les éléments présents à la surface d'un matériau.

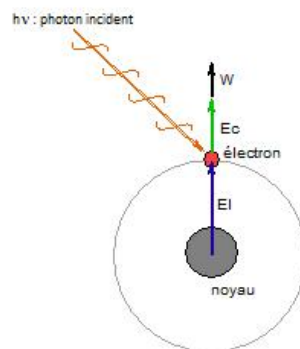


Figure 32 : Schéma de principe

Où :

$h\nu$  : Energie du photon incident

$E_i$  : Energie de liaison de l'électron avec le noyau

$E_c$  : Energie cinétique dans le vide de l'électron éjecté

$W$  : Energie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau/vide (travail de sortie)

Cet apport d'énergie, pour peu qu'il soit suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'obstacle électronique avec une énergie cinétique. Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, les électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et

passent dans le vide. Là, ils sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques et le bilan énergétique est :

$$h\nu = E_l + E_c + W \quad (14)$$

La manipulation nécessite d'avoir des vides très poussés, on parle même d'ultra vide (environ  $10^{-10}$  mbar). L'XPS permet de caractériser des surfaces très petites et la profondeur d'analyse est d'une dizaine de nanomètres. Tous les éléments chimiques du tableau périodique sont détectables à l'exception de l'atome d'hydrogène et même sur les appareils de dernières générations, il est possible de mettre en évidence des éléments avec des concentrations atomiques relatives inférieures à 0.1%.

### Annexe 4 : Mesures des énergies de surface

Cette mesure est simple et donne une idée très rapidement sur l'état de la surface des substrats. C'est une méthode souvent utilisés pour déterminer les énergies de surface des solides ou les tensions superficielles des liquides.

Le principe de la mesure est simple et facile à réaliser. Un liquide est déposé à la surface d'un solide et l'angle que forme la goutte avec la surface de substrat est mesuré à l'aide d'une caméra haute vitesse. Cet angle est appelé angle de contact.

En fonction de la valeur de l'angle, on peut en premier lieu déduire le comportement de mouillabilité de la surface. En effet, ce phénomène intervient lorsque la goutte de liquide est déposée à la surface. Il se produit alors un étalement plus ou moins important de la goutte suivant les caractéristiques de surface du solide et les interactions liquide/solide. On observe qu'un liquide s'étale bien sur une surface de plus grande énergie et s'étale beaucoup moins sur une surface de plus faible énergie :

- Lorsque  $\theta < 90^\circ$ , on dit que la surface est mouillable ;
- Lorsque  $\theta > 90^\circ$ , on dit que la surface est non mouillable.

Un liquide mouillera facilement un solide si ce dernier possède une énergie de surface plus élevée que celle du liquide. Par conséquent, l'adhésion du liquide à la surface du solide sera alors supérieure à la cohésion du liquide.

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cdot \cos\theta - \gamma_{sv} = 0 \quad (15)$$

Cette relation suppose plusieurs hypothèses qui sont rarement vérifiées simultanément, ainsi, il est très difficile de déterminer l'énergie de surface des solides. Les hypothèses permettant à la relation d'être valide sont nombreuses :

- le solide doit être totalement lisse ;
- le solide doit être homogène ;
- le solide doit être indéformable ;
- le solide doit être insoluble dans le liquide ;
- Aucune adsorption du liquide par le solide ;
- Aucune réorientation moléculaire ne doit avoir lieu ;
- Les trois phases doivent être à l'équilibre thermodynamique.



En dépit de son apparente simplicité, il faut préciser que l'équation de Young fait intervenir deux grandeurs impossibles à mesurer indépendamment,  $\gamma_{sl}$  et  $\gamma_{sv}$ , même si des facteurs correctifs permettent de l'adapter à des situations réelles.

La valeur de l'énergie de surface du solide intervenant dans l'équation d'Young correspond à celle mesurée dans une atmosphère saturée en vapeur de liquide ( $\gamma_{sv}$ ), différente de celle mesurée dans le vide ( $\gamma_s$ ). La différence entre ces deux valeurs est appelée la pression d'étalement ( $\pi_e$ ) :

$$\gamma_{sv} = \gamma_s - \pi_e \quad (16)$$

De plus, Dupré a décrit le travail d'adhésion  $W_{sl}$  ( $W_{ad}$ ) comme la somme des énergies de surface (liquide et solide), diminuée de l'énergie interfaciale :

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (17)$$

De cette équation on peut aboutir à celle de Young Dupré :

$$W_{sl} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (18)$$

Pour la détermination des énergies de surfaces, plusieurs approches sont envisageables. On peut en citer les approches de Zisman, selon Fowkes et selon Owens-Wendt, pour les plus utilisés.

#### Approche de Zisman

Cette approche fait intervenir la notion de d'énergie de surface critique  $\gamma_c$  d'un solide définie comme l'énergie en dessous de laquelle tous les liquides s'étalent complètement sur le solide ( $\theta = 0$ ). Concrètement, l'accès à cette valeur se fait en mesurant les angles de contact d'une série de liquides homologues sur le même solide. Ensuite on considère que  $\theta = 0$  quand  $\gamma_l = \gamma_s$ . Donc on extrapole à  $\cos \theta = 1$  et on obtient  $\gamma_c$  du graphe  $\cos \theta = f(\gamma_l)$ .

La valeur de  $\gamma_c$  peut être considérée comme une bonne approximation de l'énergie de surface  $\gamma$  d'un solide dans le cas d'interactions uniquement dispersives entre la série de liquides et le solide. La tension critique  $\gamma_c$  n'est pas toujours une valeur intrinsèque au solide.

### Approche de Fowkes

Cette approche fait appel à l'additivité des forces intermoléculaires mise en jeu à l'interface solide-liquide, et par conséquent sur une écriture du travail d'adhésion décomposée en deux termes respectivement dispersif et non dispersif. Fowkes a établi que la composante dispersive du travail d'adhésion peut être exprimé par la moyenne géométrique des composantes dispersives des énergies de surface du solide et du liquide de la façon suivante :

$$W_{sl}^d = 2 \cdot (\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

Dans le cas où les interactions entre le solide et le liquide sont uniquement de nature dispersive, c'est à dire que l'un des deux, au moins, possède une structure entièrement dispersive, l'équation de Young Dupré permet d'écrire :

$$2(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} = \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad (20)$$

Si c'est le solide qui est totalement dispersif, cette expression permet d'accéder à son énergie de surface par la seule mesure d'un angle de contact d'un liquide de tension superficielle connue.

Dans le cas où les interactions non dispersives interviennent entre le solide et le liquide, Fowkes définit un paramètre d'interaction  $I_{sl}$  pour rendre compte de ce type d'interactions :

$$I_{sl} = W_{sl}^d - 2(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

Pour Fowkes, seule le couple  $(\gamma_s^d, I_{sl})$  peut caractériser une interface solide-liquide. En aucune manière la mesure d'un angle de contact permet d'accéder à l'énergie de surface totale du solide puisque le paramètre  $I_{sl}$  est spécifique à l'interface considérée et ne représente pas une grandeur intrinsèque au solide. C'est sur ce point que les approches sont divergentes.

### Approche d'Owens-Wendt

Cette approche est une généralisation de l'approche de Fowkes concernant les interactions dispersives et non dispersives ou polaires. La composante non dispersive du travail d'adhésion est exprimée par l'intermédiaire de la moyenne géométrique des composantes polaires des énergies de surface des substances en contact. On exprime comme suit le travail d'adhésion :

$$W_{sl} = 2(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_l^p \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

L'équation de Young-Dupré devient :

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_l^p \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$