



HAL
open science

Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres

Adil Sbiai

► **To cite this version:**

Adil Sbiai. Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0043 . tel-00738814

HAL Id: tel-00738814

<https://theses.hal.science/tel-00738814>

Submitted on 5 Oct 2012

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.

THÈSE

MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE EPOXYDE CHARGEE PAR DES FIBRES DE PALMIER DATTIER : EFFET DE L'OXYDATION AU TEMPO SUR LES FIBRES

Présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir le grade de :

Docteur

Matériaux Polymères
Ecole doctorale Matériaux de Lyon

Par

Adil SBIAI

Soutenue le **03 Juin 2011** devant la commission d'examen :

M. LAHCINI	PES	FSTG de Marrakech	Président
Y. GROHENS	PES	Université Bretagne-Sud de Lorient	Rapporteur
A. ELIDRISSI	PES	Université Mohamed 1 ^{er} d'Oujda	Rapporteur
S. BOUFI	PES	Faculté des sciences de Sfax	Rapporteur
H. KADDAMI	PES	FSTG de Marrakech	Directeur de thèse
E. FLEURY	PES	LMM/INSA de Lyon	Directeur de thèse
A. MAAZOUZ	PES	LMM/INSA de Lyon	Directeur de thèse
H. SAUTEREAU	PES	LMM/INSA de Lyon	Invité
F. ERCHIQUI	PES	Université du Québec en Abitibi Témiscaminque (Canada)	Invité

REMERCIEMENTS

La thèse de doctorat est une expérience très spéciale. C'est un long chemin qu'on commence avec une multitude de questions et avec des périodes de "up & down", et quand les travaux sont achevés, on se rend compte que sur ces années de travail, on a réalisé beaucoup de progrès surtout au niveau du savoir et du savoir faire. La thèse reste, à mon avis, une belle aventure humaine et scientifique dans laquelle la curiosité, l'envie d'acquérir le savoir, nous incitent à avancer toujours plus loin.

Si cette expérience a été menée à bien c'est grâce à de nombreuses personnes que j'ai rencontrées durant ces années de thèse et que je souhaite remercier.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre de la collaboration entre le Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (LMM) de l'Institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon en France et le Laboratoire de Chimie Bio-organique et Macromoléculaire (LCBM) de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech au Maroc.

Je tiens à remercier tout d'abord pour l'aide financière :

- Le Centre National de recherche scientifique CNRS pour le programme PICS (# 824)
- Le ministère français des affaires étrangères pour le programme CORUS II (# 6046)
- Et l'académie Hassan II des Sciences et Techniques.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr Jean François Gérard Ex-directeur du LMM de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et par la même occasion je remercie Mr Moha Taourirt le directeur du LCBM pour sa gentillesse et son accueil.

Je remercie le Professeur Mohamed Lahcini d'avoir accepté la présidence de ce jury. J'adresse également toute ma reconnaissance : au Professeur Yves Grohens, au Professeur Abderrahman Elidrissi et au Professeur Sami Boufi pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Mr Erchiqui Fouad, Professeur à l'Université du Québec en Abitibi Témiscaminque au Canada. Un Grand Merci au Professeur Henry Sautereau pour tous ses conseils et ses remarques pertinentes. Merci Monsieur pour les discussions et les conseils surtout en ce qui concerne la partie mécanique.

J'adresse tout particulièrement mes remerciements et ma reconnaissance à mes trois directeurs de thèse : Mr Etienne Fleury, Mr Abderrahim Maazouz et Mr Hamid Kaddami qui ont su me faire profiter de leurs nombreuses qualités et compétences. Grand Merci à vous Messieurs pour votre sympathie, vos conseils, votre confiance que vous m'avez accordée pour mener à bien ce projet, et pour votre disponibilité malgré vos emplois du temps surchargés. Ce travail n'est que le fruit de vos contributions chacun dans son domaine.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à tout le personnel du laboratoire LMM à Lyon pour leur sympathie et leur gentillesse. J'ai passé vraiment un séjour inoubliable au sein de votre laboratoire. Que tous les professeurs du département de chimie à la faculté des Sciences et Techniques de Marrakech trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour leur soutien et leur sympathie à mon égard.

Vu le grand nombre d'amis que j'ai, et par envie de citer vraiment tout le monde, et aussi par crainte d'oublier certains, j'ai préféré ne pas citer de noms. Je tiens à remercier tous mes amis et collègues au LMM et au LCBM et ailleurs pour leur sympathie. J'adresse par la même occasion mes remerciements à tous ceux qui

ont contribué de proche ou de loin à la réussite de ce travail. Merci à vous tous mes amis.

Enfin, je tiens à remercier vivement ma chère mère, mes chers frères et sœurs, ma chère femme, et toute ma famille ainsi que ma belle famille. Merci à eux pour leur confiance, leur soutien, leurs encouragements. Je ne pourrais jamais les remercier suffisamment pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Cette thèse de doctorat n'est pas ma thèse à moi seul mais elle vous appartient tous. Grand merci à vous tous.

La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information.

Albert Einstein

Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier.

Pierre Gilles De Gennes

TABLE DE MATIERE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
↳ Chapitre I - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.....	2
I. INTRODUCTION	9
II. GENERALITES SUR LE PALMIER DATTIER	10
II. 1 Historique.....	10
II. 2 Description et zone de culture	11
II. 3 Le secteur phoenicicole au Maroc	14
II. 3. 1 Importance socio-économique.....	14
II. 3. 2 Situation géographique.....	14
III. FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES	15
III. 1 Généralités	15
III. 2 Structure et morphologie des fibres lignocellulosiques	17
III. 3 Composition chimique des fibres lignocellulosiques	19
III. 3. 1 La cellulose.....	20
III. 3. 1 .1 <i>Structure</i>	20
III. 3. 1. 2 <i>Organisation</i> supramoléculaire	21
III. 3. 1. 3 Cristallinité de la cellulose	23
III. 3. 2 Les hémicelluloses	26
III. 3. 3 La lignine	28
IV. MODIFICATION CHIMIQUE DES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES	30
IV. 1 Introduction	30
IV.2 Traitements des fibres lignocellulosiques par des méthodes physiques	30
IV. 2. 1 Traitement autoclave	30

IV. 2. 2 Traitement plasma froid	31
IV. 3 Principales modifications chimiques de surface des fibres lignocellulosiques.....	31
IV. 3. 1 Greffage de molécules ne portant pas de fonctions permettant une post-réaction	32
IV. 3. 2 Greffage de molécules portant des fonctions permettant une post-réaction	34
IV. 4 Oxydation des hydroxyles de cellulose	39
IV. 4. 1 Méthodes d'oxydation.....	40
IV. 4. 1. 1 Oxydation des fonctions hydroxyle secondaire.....	40
IV. 4. 1. 2 Oxydation des fonctions hydroxyle primaire.....	41
VI. 4. 2 Les radicaux nitroxydes	42
IV. 4. 3 Oxydation par le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO)	42
VI. 4. 3. 1 Le sel 1-oxo-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO).....	43
IV. 4. 3. 2 Principe d'oxydation TEMPO	44
IV. 4. 3. 3 Mécanisme réactionnel	45
IV. 4. 3. 4 Paramètres influençant l'oxydation TEMPO.....	46
V. COMPOSITES A BASE D'EPOXY ET DE FIBRES NATURELLES LIGNOCELLULOSIQUES.....	48
V. 1 Généralités.....	48
V. 2 Le réseau époxy-amine	49
V. 2. 1 Mécanisme réactionnel époxy/amine.....	51
V. 2. 2 Transformation structurales : Diagramme TTT	53
V. 3 Cinétique et modélisation.....	54
V. 3. 1 Approche Mécanistique.....	54
V. 3. 2 Approche phénoménologique.....	55
V. 4 le composite matrice polymère / fibre naturelle.....	55
VI. CONCLUSION.....	58
REFERENCES	59

↳ Chapitre II- MATERIAUX ET METHODES.....	65
I. Matériaux	74
I.1. Les fibres de palmier dattier	74
I. 2. Le prépolymère diépoxyde et le durcisseur diamine.....	75
II. APPAREILLAGES ET METHODES EXPERIMENTALES	76
II. 1. Appareillages.....	76
II. 1.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	76
II. 1. 1. 1 En phase liquide (haute résolution).....	76
II. 1. 1 2 En phase solide (CPMAS)	77
II. 1.2 Diffraction des rayons X.....	77
II. 1.3 Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	78
II.1. 4 Spectrométrie des photoélectrons X (XPS).....	78
II. 1. 5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	79
II. 1. 6 Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)	80
II.1.7 Propriétés thermiques	81
II. 1.7.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	81
II. 1.7.2 L'analyse thermogravimétrique (ATG)	81
II.1.8 Propriétés mécanique et dynamique et étude rhéocinétique	82
II.1.8.1 Analyse Mécanique et Dynamique (DMA)	82
II. 1.8.2 Etude Rhéocinétique	86
II.1.8.3 Traction Instron	86
II.1.8.4 Flexion trois points.....	87
II.1.8.5 Choc Charpy	87
II. 1.9 Titreur automatique (Réaction d'oxydation).....	90
II.2 Méthodes expérimentales.....	92

II.2.1 Composition Chimique	92
II. 2. 1.1 La siccité.....	92
II. 2. 1.2 Taux de cendres	92
II. 2.1.3 Taux de lignine (méthode de Klason)	92
II. 2.1.4 Graisses et cires	93
II. 2.1.5 Extraction à l'eau	93
II. 2.1.6 Extraction à la soude.....	93
II. 2.1.7 Blanchiment : extraction de l'holocellulose	93
II. 2.1.8 Extraction de la cellulose	94
II. 2.1.9 Extraction des hémicelluloses.....	94
II. 2.2 Dosage de la solution commerciale d'hypochlorite de sodium.....	95
II. 2.3 Protocole expérimentale de la réaction d'oxydation	96
II. 2.4 Dosage conductimétrique.....	97
II. 2.5 Préparation de plaques composites :	97
II. 2.6 Procédé RTM.....	98
↳ Chapitre III- MODIFICATION DES FIBRES DE PALMIER DATTIER PAR OXYDATION AU TEMPO	103
I- INTRODUCTION	105
II- PREPARATION DE FIBRES DE PALMIER DATTIER.....	106
II. 1 Collecte des fibres.....	106
II. 2 Prétraitement des fibres de palmier dattier.....	106
II. 3 Composition chimique des fibres de palmier.....	107
II. 3. 1 Teneur en eau	108
II. 3. 2 Taux d'extractibles	109
II. 3. 3 Taux de Lignine	110

II. 3. 4 Composition chimique	111
II. 4 Microstructure des fibres des folioles de palmier dattier	112
III. MODIFICATION PAR OXYDATION TEMPO	114
III. 1 Oxydation des fibres et de ses constituants : mode opératoire:.....	114
III. 2 Caractérisation de l'oxydation par IRTF et RMN ¹³ C	116
III. 2. 1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	116
III. 2. 2 Résonance Magnétiques Nucléaire du Carbone (RMN ¹³ C).....	119
III. 3 Effet de l'oxydation TEMPO sur la composition chimique.....	123
III. 3. 1 Détermination du taux de lignine	123
III. 3. 2 Séparation de l'holocellulose.....	124
III. 3. 3 Résumé et discussions	126
III. 4 Quantification de l'oxydation : Mesure du Degré d'oxydation.....	128
III. 5 Effet de l'oxydation sur le taux de cristallinité	132
III. 5. 1 Méthode de Segal	133
III. 5. 2 Discussion	134
III. 6 Morphologie par MEB et topologie de l'oxydation par XPS et EDX.....	136
III. 6. 1 Morphologie de la surface par MEB	137
III. 6. 2 Topologie de l'oxydation par XPS	139
III. 6. 3 Analyse de la surface des fibres oxydées par EDX	143
III. 7 Cinétique d'oxydation et modélisation.....	144
III. 7. 1 Cinétique chimique en milieu homogène.....	148
III. 7. 2 Cinétique chimique en milieu hétérogène	150
IV CONCLUSION.....	154
RÉFÉRENCES.....	156

↳ Chapitre IV- RHEOCINETIQUE DES SYSTEMES REACTIFS A BASE D'EPOXYDE/AMINE/ FIBRES DE PALMIER DATTIER	161
I. INTRODUCTION	163
II. CARACTERISATION THERMIQUE DES SYSTEMES EPOXYDE CHARGES PAR DES FIBRES DE PALMIER DATTIER	164
II. 1 Présentation du système réactif	164
II. 2 Mélanges non réactifs.....	164
II. 3 Caractérisation des mélanges réactifs initiaux.....	166
II. 4 Caractérisation des réseaux finaux.....	168
II. 5 Influence du renfort fibreux oxydé par TEMPO.....	169
III- ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE POLYMERISATION DES SYSTEMES EPOXYDE/AMINE CHARGES PAR DES FIBRES DE PALMIER DATTIER.....	171
III.1 Analyse DSC.....	171
III. 2 Thermogrammes DSC des systèmes DGEBA/IPD/fibres.....	171
III-3 Etude des Conversions.....	175
III-4 Corrélation entre la Tg et le taux de conversion X.....	179
IV RHEOCINETIQUE DU SYSTEME EPOXYDE/AMINE A BASE DES FIBRES DE PALMIER	183
IV.1 Effet de la température sur la viscosité : temps de gel.....	183
IV.2 Loi d'Arrhenius, temps de gel et effet des fibres	185
IV.3 Effet de l'oxydation TEMPO sur les temps de gel	186
V CONCLUSIONS	187
RÉFÉRENCES	189

↳ Chapitre V- PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES COMPOSITES EPOXYDE/FIBRES DE PALMIER DATTIER – EFFET DE L’OXYDATION AU TEMPO.....	192
I. INTRODUCTION	194
II. COMPOSITES EPOXY/FIBRES DE PALMIER DATTIER	196
II. 1 Elaboration des plaques composites.....	196
II. 2 Proprietes thermiques des plaques elaborées.....	198
II. 3 Analyse morphologique des faciès de rupture.....	199
III. PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES EPOXY/FIBRE DE PALMIER DATTIER.....	203
III. 1 Propriétés viscoelastiques par DMA	204
III. 1. 1 Effet du pourcentage de fibres.....	204
III. 1. 2 Effet de l’oxydation TEMPO.....	208
III. 2 Caractérisation par traction uniaxiale à 22°C.....	211
III. 3 Propriétés mécaniques aux grandes deformations : test de flexion trois points à 22°C	213
III. 3. 1 Effet du pourcentage de fibres.....	214
III. 3. 2 Effet de l’oxydation TEMPO.....	217
III. 4 Etude de la résilience au Choc Charpy à 22°C	220
IV. APPLICATION AU PROCEDE RTM.....	223
IV. 1 Préparation des mats de fibres de palmier	224
IV. 2 Effet de l’oxydation des fibres sur l’injection de la résine en RTM.....	224
V. CONCLUSION.....	227

REFERENCES	229
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	253

GLOSSAIRE

AGU	: Anhydroglucose
CP/MAS	: Polarisation Croisée/ Rotation à l'Angle Magique
DGEBA	: Diglycidylether du bisphénol A
DMA	: Dynamic & Mechanical Analysis
DPSS	: Tige de régime de dates du palmier dattier (Date Palm Spadix Stem)
DRX	: Diffraction de rayon X
EDX	: Microscopie électronique à balayage couplé aux rayons X à énergie dispersive
eq.	: Nombre d'équivalent anhydroglucose
FM	: Fibres modifiées
FTIR	: Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier
FV	: Fibres vierges
HCl	: Acide chlorhydrique
IPD	: Isophorone diamine
MEB	: Microscopie électronique à balayage
NaBr	: Bromure de sodium
NaOCl	: Hypochlorite de sodium
NaOH	: hydroxyde de sodium
NR	: Caoutchouc naturel
PLD	: Fibres issues de folioles du palmier dattier Phoenix L. Dactylifera
RMN ¹³ C	: Résonance magnétique nucléaire du carbone 13
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
RTM	: Moulage par Transfert de Résine (Resin Transfer Molding)
TEMPO	: 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle
TPPI	: Time-Proportional receiver Phase Incrementation
X% w/v	: X grammes par 100 millilitre
XPS	: Spectroscopie de photoélectrons X

INTRODUCTION GENERALE

Depuis l'apparition des premières pièces en résine renforcée de fibres de verre (vers 1940), les composites se sont énormément développés et impliqués dans de nombreux secteurs : aéronautique, automobiles, bâtiment... Toutefois face à des contraintes économiques et environnementales toujours plus exigeantes, l'utilisation de renforts cellulosiques et lignocellulosiques (fibres végétales) dans les composites à matrice organique apparaît aujourd'hui comme une alternative de choix. L'intérêt pour ces fibres réside notamment dans leurs bonnes propriétés spécifiques : biodégradabilité, abondance, caractère renouvelable et faible coût. La recherche sur le sujet s'est ainsi fortement dynamisée au cours de ces dernières années et un certain nombre de produits commencent à apparaître sur le marché (balustrades, bardage, palettes, fenêtres...). De nouvelles applications et des composites plus performants sont déjà anticipés, mais les connaissances restent insuffisantes et des études doivent être menées afin de mieux comprendre certains mécanismes.

Plusieurs fibres naturelles ont été proposées comme substituant aux fibres classiques parmi lesquelles le chanvre, le lin, le jute (en Europe) ou encore le palmier dattier, l'alfa et le palmier nain (en Afrique). Nous nous intéresserons dans cette thèse aux fibres de palmier dattier (*Phoenix L. dactylifera*) qui constitue l'une des richesses végétales les plus abondantes au Maroc et qui de nos jours, restent peu exploitées. En effet, les travaux annuels d'entretien des palmiers génèrent des quantités importantes de déchets composés essentiellement de palmes qui peuvent être utilisés comme renfort fibreux dans les composites. Nous tenterons à travers cette thèse de valoriser ces déchets agricoles et leur utilisation comme renfort dans les biomatériaux composites à base de polyépoxy.

Les phénomènes à l'interface fibre/matrice sont particulièrement importants : par exemple, il existe un problème récurrent de compatibilité, a priori, entre les fibres végétales hydrophiles et la plupart des matrices qui sont généralement hydrophobes. Les propriétés rhéologiques et mécaniques des composites étant fortement liées aux propriétés à l'interface, une mauvaise interface aura des conséquences néfastes sur les performances du matériau. Pour modifier et contrôler cette interface, il est

possible d'agir soit sur la matrice polymère, soit sur les fibres, au moyen de méthodes physiques ou chimiques. Parmi les méthodes chimiques récentes pour la modification de la cellulose, la modification par oxydation au moyen du système [2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO), NaOCl et NaBr] peut être employée. Cette méthode est particulièrement attractive car elle est sélective des fonctions hydroxyles primaire et peut être réalisée dans l'eau. C'est pourquoi, cette méthode de modification a été appliquée aux fibres lignocellulosiques du palmier dattier.

Le manuscrit de thèse est articulé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur le palmier dattier et ses composantes, à savoir la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Nous exposerons également les connaissances actuelles concernant les fibres lignocellulosiques et les différentes voies de modification chimique y compris la modification par oxydation par le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO). Dans ce chapitre également sera présenté un bref rappel sur la cinétique des systèmes époxy/amine, DGEBA – IPD, la chimie des réactions de réticulation et les différents modèles cinétiques proposés dans la littérature. Les matériaux réactifs, les protocoles expérimentaux et techniques utilisées seront ensuite détaillés dans le deuxième chapitre.
- Le chapitre trois a pour but la modification chimique de fibres lignocellulosiques issues des folioles de palmier dattier par oxydation par le radical TEMPO. Une étude comparative des cinétiques de réaction avec chacun des constituants des fibres a été adoptée afin de comparer leur aptitude à l'oxydation et faciliter ainsi la caractérisation de cette modification sur les fibres. Ainsi, plusieurs méthodes et techniques qualitatives et quantitatives (FTIR, RMN, XPS, conductimétrie, MEB, EDX) ont été utilisées pour caractériser les fibres obtenues après oxydation et déterminer ainsi le degré d'oxydation et la topologie de la réaction. Enfin, notre investigation a finalement permis de proposer un modèle cinétique original rendant compte du caractère hétérogène de cette modification chimique.

- Le chapitre quatre traitera l'étude cinétique et rhéocinétique de la polymérisation du système DGEBA/IPD seul et en présence de fibres de palmier dattier (PLD). Parallèlement, l'étude thermique de la polymérisation du réseau final a été également réalisée ainsi que la comparaison des temps de gel et des cinétiques de polymérisation sur des séries d'échantillons époxyde/amine avec des fibres modifiées ou non par oxydation TEMPO.
- La dernière partie du manuscrit, chapitre cinq, est consacrée à décrire et étudier le comportement mécanique aux petites et grandes déformations des composites à base du système DGEBA/IPD et de fibres de palmier dattier, en les comparant avec les composites à base des fibre oxydées par TEMPO. Une application industrielle de ce type de fibres est mise en évidence pour la formation de pièces composites époxyde/fibres PLD par RTM (Resin Transfert Molding).

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	9
II. Généralités sur le palmier dattier	10
II. 1 Historique	10
II. 2 Description et zone de culture	11
II. 3 Le secteur phoenicicole au Maroc.....	14
II. 3. 1 Importance socio-économique.....	14
II. 3. 2 Situation géographique	14
III. Fibres lignocellulosiques.....	15
III. 1 Généralités	15
III. 2 Structure et morphologie des fibres lignocellulosiques.....	17
III. 3 Composition chimique des fibres lignocellulosiques	19
III. 3. 1 La cellulose	20
III. 3. 1 .1 <i>Structure</i>	20
III. 3. 1 .2 <i>Organisation</i> supramoléculaire	21
III. 3. 1 .3 Cristallinité de la cellulose	23
III. 3. 2 Les hémicelluloses	26
III. 3. 3 La lignine.....	28
IV. Modification chimique des fibres lignocellulosiques	30
IV. 1 Introduction	30
IV.2 Traitements des fibres lignocellulosiques par des méthodes physiques.....	30
IV. 2. 1 Traitement autoclave	30
IV. 2. 2 Traitement plasma froid.....	31
IV. 3 Principales modifications chimiques de surface des fibres lignocellulosiques	31
IV. 3. 1 Greffage de molécules ne portant pas de fonctions permettant une post-réaction.....	32
IV. 3. 2 Greffage de molécules portant des fonctions permettant une post-réaction.....	34
IV. 4 Oxydation des hydroxyles de cellulose	39
IV. 4. 1 Méthodes d'oxydation	40

IV. 4. 1. 1 Oxydation des fonctions hydroxyle secondaire	40
IV. 4. 1. 2 Oxydation des fonctions hydroxyle primaire	41
VI. 4. 2 Les radicaux nitroxydes	42
IV. 4. 3 Oxydation par le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO).....	42
VI. 4. 3. 1 Le sel 1-oxo-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO)	43
IV. 4. 3. 2 Principe d'oxydation TEMPO.....	44
IV. 4. 3. 3 Mécanisme réactionnel.....	45
IV. 4. 3. 4 Paramètres influençant l'oxydation TEMPO	46
V. Composites à base d'époxy et de fibres naturelles lignocellulosiques.....	48
V. 1 Généralités	48
V. 2 Le réseau époxy-amine	49
V. 2. 1 Mécanisme réactionnel époxy/amine.....	51
V. 2. 2 Transformation structurales : Diagramme TTT	53
V. 3 Cinétique et modélisation	54
V. 3. 1 Approche Mécanistique	54
V. 3. 2 Approche phénoménologique	55
V. 4 le composite matrice polymère / fibre naturelle	55
VI. Conclusion	58
Références.....	59

I. INTRODUCTION

Le développement durable sera l'un des grands enjeux du 21^{ème} siècle. Nous aurons à faire face simultanément à une raréfaction des ressources fossiles et aux risques écologiques, notamment l'effet de serre. L'usage de la biomasse pour la chimie, l'énergie et les matériaux est une des réponses. L'usage des fibres naturelles pour le renforcement des polymères se développe car il permet de diminuer les impacts environnementaux. Les travaux de recherche dans ce domaine concernent principalement des fibres végétales (lin, chanvre, jute, sisal, ramie ...) et permettent la réalisation de biocomposites [BAL04] [DAV06]. Le but de notre thèse est orienté vers l'introduction des fibres du palmier dattier (PLD) (Phoenix L. Dactylifera) comme charge ou renfort fibreux dans des composites à base d'une résine thermodurcissable notamment les résines époxy. Le choix de ces fibres n'est pas un hasard, en effet les régions du sud marocain disposent de ressources végétales abondantes, mais peu exploitées et présentant de bonnes caractéristiques physiques et mécaniques et de plus les déchets cellulosiques du palmier dattier sont produits abondamment lors des travaux d'entretien annuels [HAD90] [EL H98].

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons une étude bibliographique sur le palmier dattier. Nous exposerons également les connaissances actuelles concernant les fibres lignocellulosiques et leurs composantes à savoir la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. On présentera des rappels sur l'organisation des fibres cellulosiques au sein de la fibre et leur échelle de grandeur.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la modification chimique des fibres lignocellulosiques. En effet, pour des raisons de compatibilité fibre naturelle/matrice polymère nous aborderons une étude des différentes voies de modification chimique. On étendra cette étude à la modification par le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) qui est une voie récente de modification des polysaccharides.

La troisième et dernière partie rappellera l'étude des matériaux composites à base de matrice polymère et de fibres naturelles végétales. Nous avons travaillé sur une résine thermodurcissable précisément l'époxy/amine DGEBA - IPD. Cette

matrice a été largement étudiée dans la littérature [ELO96a] [ELO96b] [HAL96] [PIC99] [PAS02] mais rarement utilisée avec des fibres naturelles. C'est dans cette optique que nous optons dans cette partie de donner un résumé sur les cinétiques de réactions époxy/amine, leurs mécanismes réactionnels et les équations des approches qui en découlent pour comprendre ensuite la chimie de réticulation en présence de fibres lignocellulosiques. On conclura par les procédés de mise en forme les plus répandus sur le marché des composites "verts".

II. GENERALITES SUR LE PALMIER DATTIER

Le palmier dattier (*Phoenix L. Dactylifera*) connu depuis l'antiquité, était considéré par les égyptiens comme un symbole de fertilité, représenté par les carthaginois sur les pièces de monnaies et les monuments, et utilisé par les grecs et les latins comme ornement lors des célébrations triomphales. Dans la tradition chrétienne, les feuilles représentent un symbole de paix et rappellent l'entrée de Jésus dans Jérusalem. Le terme générique est un nom antique déjà cité par Théophraste, utilisé par les grecs pour dénommer les plantes de ce genre. Celui-ci dérive de *phœnix* = phénicien, car ce serait justement les phéniciens qui auraient diffusé cette plante. Le terme spécifique est composé de *dactylus* = dattes (du grec *dactylos*) et *fero* = je porte, soit "porteur de dattes".

II. 1 Historique

Jusqu'à la fin du 19^{ème} siècle, le Maroc occupait le 3^{ème} rang parmi les grands pays producteurs et une place de choix au niveau du commerce extérieur des dattes grâce, notamment, à la qualité de celles-ci.

Les dattes du Sud Marocain ont eu une renommée particulière pendant au moins mille ans. La plupart des dattes vendues en Europe venaient du *Tafilalet*. De même, *Chérif Al Idrissi* et *Ibn Battouta*, grands voyageurs du 17^{ème} siècle et bons connaisseurs de dattes, ont classé certains clones de *Sijilmassa* au premier rang mondial. Il s'agit des clones *Albirni* et *Idrar*. Parlant de la brillante réputation des dattes marocaines avant le début du 20^{ème} siècle, *Pereau Leroy* a rappelé que jusqu'au siècle précédent, le marché de la datte de Londres était principalement approvisionné avec le *Mejhoul* du *Tafilalet* [EL H98].

Après cette longue période de prospérité des palmeraies marocaines à partir du début du 20^{ème} siècle, la situation malheureusement, s'est totalement renversée et ne cesse de se dégrader. Ainsi, et partant des 15 millions de pieds qui peuplaient les oasis au Sud de l'Atlas et dont la majorité était représentée par des variétés de bonne qualité, il ne reste actuellement que 4,25 millions de pieds, dont une grande partie est constituée de sujets francs très diversifiés et de qualité variable.

Cette régression est due essentiellement :

- A la maladie de la fusariose connue sous le nom du *Bayoud* qui est à l'origine de la destruction de plus des deux tiers du patrimoine phoenicicole.
- A l'effet de sécheresses prolongées qui ont entraîné le dessèchement partiel de plus de 500 000 palmiers. Durant les années 80, près de 350 000 palmiers ont été détruits dans les seules palmeraies d'*Ouarzazate* et d'*Errachidia*.
- Au problème de l'ensablement des palmeraies.
- Enfin, au désintérêt des populations et à leur reconversion vers des secteurs plus rémunérateurs, laissant le palmier à son propre sort sans soins particuliers à l'exception des irrigations, des pollinisations et de la récolte [EL H98].

II. 2 Description et zone de culture

Le palmier dattier est typiquement cultivé dans les oasis sahariennes. Celui originaire d'Afrique du Nord, est amplement cultivé de l'Arabie jusqu'au Golfe Persique, où il forme la végétation caractéristique des oasis. Il est cultivé en outre aux Canaries, dans la Méditerranée septentrionale et dans la partie méridionale des Etats-Unis. C'est une plante sensible au froid, qui pousse sur des terrains de n'importe quelle nature, pourvu qu'ils soient fertiles et bien drainés. Dans les régions à climat doux, il est cultivé en plein air, en position ensoleillée, utilisé surtout comme plante ornementale pour son allure élancée et son feuillage.

Il existe plus de 2600 espèces de palmiers. On pourrait croire que c'est un arbre qui possède un tronc alors que c'est un monocotylédone qui ne contient pas

de bois ni de tronc mais possède un stipe. De plus, c'est une plante dioïque contenant donc des palmiers mâles et des palmiers femelles. Le palmier a un tronc très élancé, haut jusqu'à 30 m, couvert de manière visible par les gaines des feuilles tombées. Les feuilles, réunies en un nombre de 20 à 30 maximum, forment une couronne apicale clairsemée (cf. fig.1). Elles sont pennées, longues jusqu'à 6m; les feuilles supérieures sont ascendantes, les basales recourbées vers le bas, avec des segments coriaces, linéaires, rigides et piquants, de couleur verte.

Le palmier dattier se constitue principalement de 10 parties à savoir (cf. fig.1) :

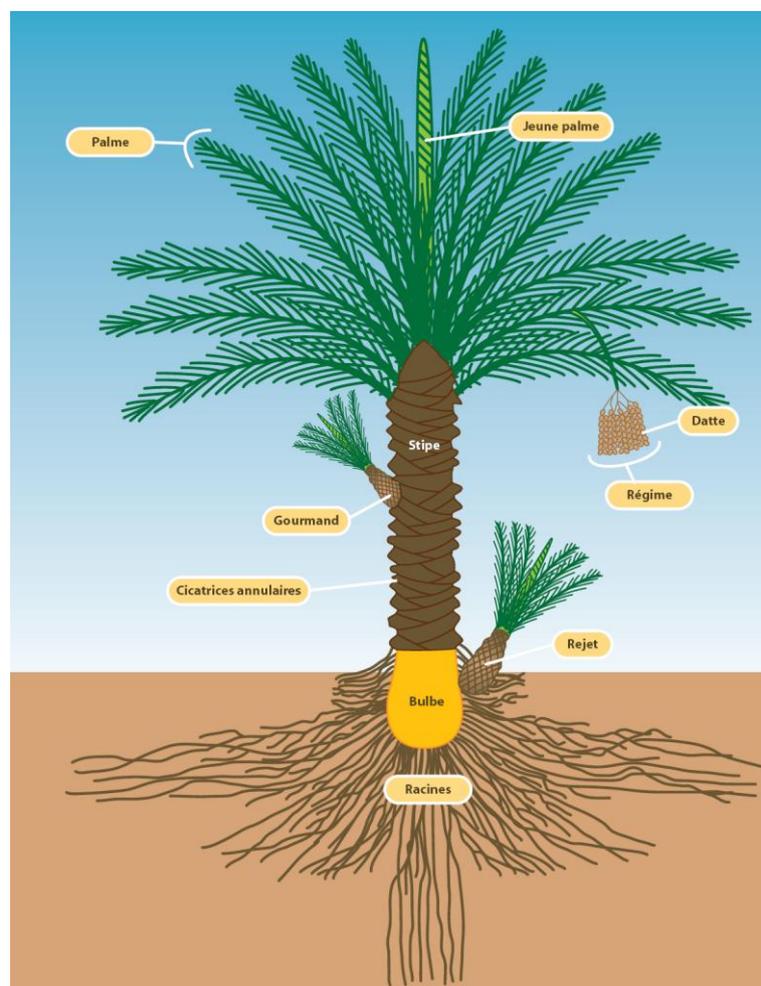


Fig.1 : Présentation schématique d'un palmier dattier

- *Palmes* : Les palmes sont les feuilles du palmier constitués de rachis le long duquel sont déposés des folioles. Elles sont longues de 4 à 7 mètres. Les feuilles âgées peuvent rester contre le stipe quelques mois voire plusieurs années avant de

tomber. L'ensemble des feuilles au sommet du stipe est appelé couronne ; elle peut faire de 6 à 10 mètres d'envergure.

- *Jeune palme* : La jeune palme est enroulée pendant toute sa croissance comme les brins d'herbe ou les feuilles de bambous.
- *Régime de dattes* : Un régime de dattes (ou spécule) est la partie qui supporte les fruits du palmier. On parle aussi de régime pour les bananes. Il est accroché au palmier par la hampe, qui est d'ailleurs tellement résistante qu'elle doit être sciée pour être décrochée. Il peut contenir plus de 1000 fruits, Le palmier devra être âgé d'au minimum 7 ans avant de produire des dattes.
- *Dattes* : Ces fruits sont des baies de forme ovale de 3 cm de long. La chair très sucrée entoure la graine. Récoltées en automne, leur couleur varie du rouge lumineux au jaune lumineux selon les variétés; elles seront ensuite séchées au soleil. Un palmier dattier peut produire de 10 jusqu'à 100 kg par an.
- *Gourmand* : Un gourmand est une branche secondaire qui se développe sur la branche principale d'une plante. Il faut généralement les supprimer car comme leur nom l'indique, ils sont gourmands et épuisent inutilement la plante. On retrouvera ce cas notamment sur les tomates, ou il est indispensable de les retirer pour avoir de bons fruits.
- *Stipe* : Le stipe rappelle le tronc des arbres mais est en fait composé de fibres végétales des anciennes feuilles. Son diamètre peut varier légèrement selon les conditions climatiques.
- *Cicatrices annulaires* : On a l'impression que le palmier a un «tronc recouvert d'écailles». Ces cicatrices annulaires correspondent au point d'attache de la feuille ancienne une fois le pétiole (support de la feuille) tombé. Elles permettent au grimpeur de s'y accrocher pour atteindre les dattes.
- *Rejet* : Le rejet est une jeune pousse du végétal, qu'il est possible de planter pour obtenir un nouveau palmier. Celui-ci sera choisi par l'homme parmi une sélection des meilleurs palmiers.
- *Bulbe* : Se situant à la base du stipe, le bulbe constitue la réserve du palmier. De là part le système racinaire d'où émergent les racines primaires courtes de moins d'un mètre, et longues de plus de 20 mètres.

- *Racines* : Elles sont nombreuses et profondes jusqu'à 20 mètres ; elles sont capables d'aspirer des centaines de litres d'eau par jour.

II. 3 Le secteur phoenicicole au Maroc

II. 3. 1 Importance socio-économique

Le Palmier Dattier constitue le pivot de l'écosystème oasien des régions sahariennes et présahariennes du Maroc. IL contribue, à hauteur de 40 à 60%, à la formation des revenus agricoles pour 1 million d'habitants [EL H98]. Il fournit divers matériaux destinés à l'artisanat, à la construction ou à la production d'énergie. De plus, il joue un rôle d'écran en protégeant les oasis contre les influences désertiques et crée un microclimat favorisant le développement des cultures sous-jacentes.

Sur le plan de la valeur produite, les dattes occupent une place importante parmi les productions arboricoles au niveau national avec une valeur moyenne de l'ordre de 500 millions de Dirham [GOA93]. Enfin, les dattes constituent le support d'une activité commerciale importante entre le Sud et le Nord du pays et contribuent à la création d'emplois et à la stabilisation des populations dans les zones à écologie fragile [HAD90]. Les sous produits du palmier dattier sont nombreux et peuvent être utilisés par les cultivateurs dans diverses applications comme l'artisanat, la construction ou la production d'énergie [EL M96] [EL M97].

II. 3. 2 Situation géographique

La zone d'agriculture saharienne s'étend sur de vastes territoires totalisant une superficie de 471 000 km², soit les deux tiers du pays, comprenant 11 provinces : *Errachidia, Ouarzazate, Tata, Tiznit, Guelmim, Tantan, Figuig, Laayoun, Smara, Boujdour* et *Oued Eddahab* [HAD90]. L'importance du Palmier Dattier par province est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 1. Importance du Palmier Dattier [HAD90]

Régions	Nombre de pieds	%
Ouarzazate	1 800 000	42,4
Errachidia	1 200 000	28,3
Tata	850 000	20,0
Tiznit	141 600	3,3
Gulemim	135 500	3,2
Figuig	120 000	2,8

La culture des dattes est en relation directe avec l'humidité de l'air de chaque zone géographique. Dans les zones désertiques, du fait de la faible humidité, les dattes tendent à se dessécher sur la paume jusqu'à ce qu'elles soient dures avec un contenu d'humidité d'environ 10 % [BAR93]. En effet, la conservation des dattes est influencée par le taux d'humidité contenu dans les dattes. Dans les régions côtières, où l'humidité est élevée, l'évaporation de l'eau contenue dans le fruit est très lente. Les dattes ne doivent pas être récoltées à cette étape périssable mais peuvent être destinées à la consommation rapide (en quelques jours) après la récolte ou bien préservées par des moyens artificiels. Par exemple, la majeure partie de la récolte de dattes dans le *delta* du Nil en Egypte est consommée à l'étape dite "fraîche" [BAR93].

III. FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES

III. 1 Généralités

Une très grande variété de fibres L.C existe dans la nature, parmi lesquelles les fibres lignocellulosiques du bois qui sont les plus utilisées au niveau mondial, spécialement à cause de leur utilisation dans la fabrication des pâtes à papiers et pâtes à dissoudre, dans les industries du mobilier et la construction, et aussi comme combustible [REY90].

Dans les régions déficientes en forêts, la production d'autres types de fibres a été développée comme par exemple les fibres de lin, de jute, de sisal... (cf. tableau 2). Ces fibres naturelles proviennent de pays en voie de développement comme l'Inde ou la Chine, mais sont de plus en plus cultivées dans les pays d'Europe et aux Etats-Unis [COL05]. La production de ces fibres est difficile à estimer à cause de la diversité des sources et des espèces. Une estimation est faite à partir de différentes sources bibliographiques et indiquée dans le tableau 1 [REY90][ROW97]. La production en fibres de palmier dattier au Maroc peut être estimée à plus de 120 mille tonnes par an [HAD90].

Tableau 2 : Inventaire des principales fibres disponibles au plan mondial [REY90] [ROW97] [GAN02]

Source de fibres	Milliers de tonnes fibres sèches par an
Bois	1 750 000
Pailles (blé, riz, orge, avoine, seigle, lin)	1 454 000
Tiges (maïs, sorgho, coton)	970 000
Bagasse de cannes à sucre	75 000
Roseaux	30 000
Bambou	30 000
Fibres de coton	15 000
Tiges (jute, kénaf, chanvre)	8 000
Papyrus	5 000
Périlibériennes (jute, kénaf, chanvres)	2 900
Linters de coton	1 000
Alfa, sparte	500
Feuilles (sisal, abaca, henequen)	480
Sabai (herbe à éléphant)	200

III. 2 Structure et morphologie des fibres lignocellulosiques

Une fibre présente les parties suivantes (cf. une vue en coupe figure 2) :

- la lamelle mitoyenne M d'épaisseur de 0.5 à 2 μm en périphérie qui est commune aux cellules voisines. Elle est composée principalement de lignine (70%) associée à d'autres composés organiques tels les hémicelluloses, la pectine, la cellulose. La lamelle mitoyenne soude les fibres les unes aux autres et leur confère une grande rigidité grâce à la présence de la lignine.

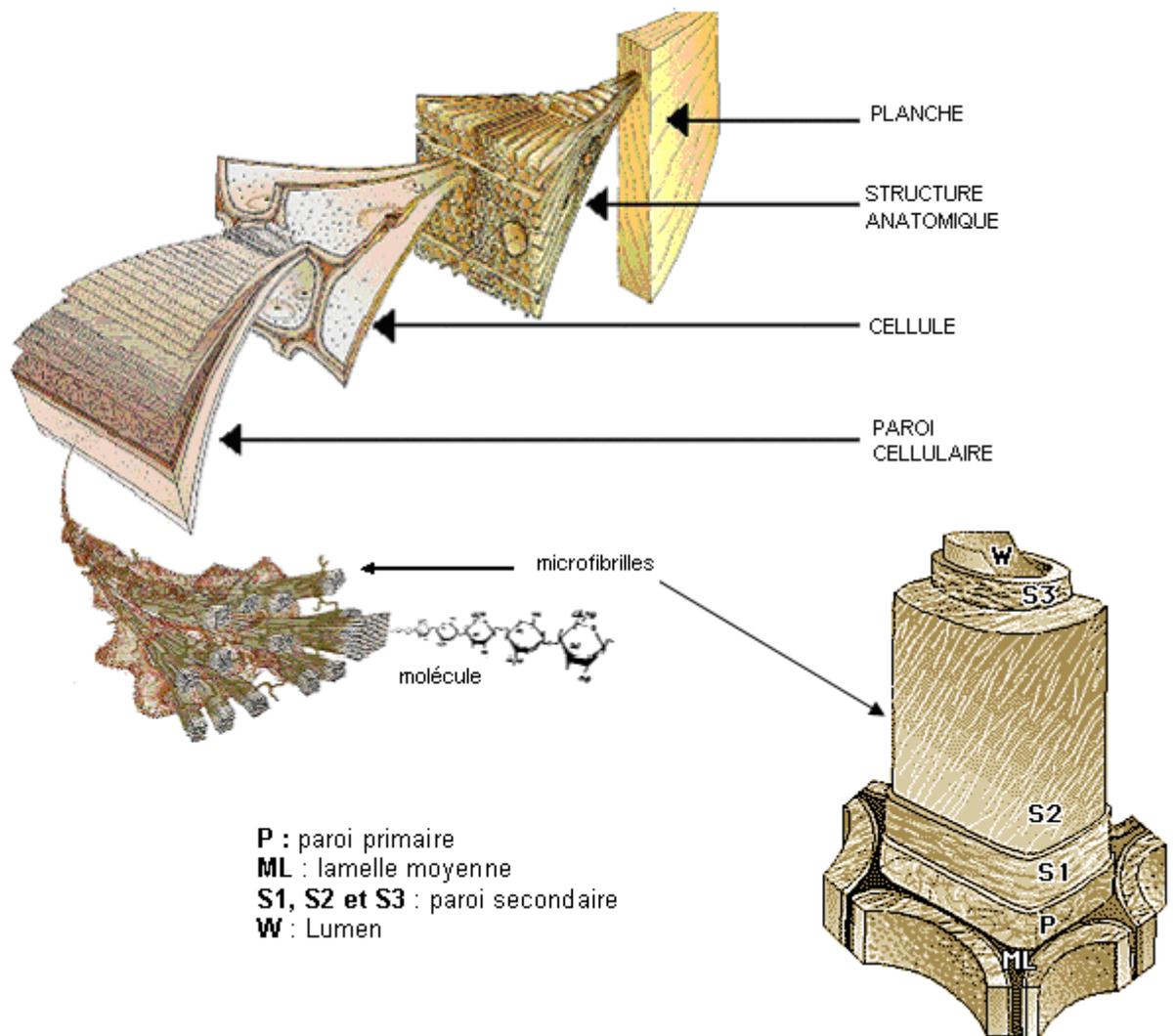


Fig.2 : Structure des fibres de bois (observations multi échelles: d'après Harrington, 1998) [HAR98]

- La paroi primaire P, très mince (0.03 à 0.1 μm) est souvent confondue avec la lamelle mitoyenne. Elle est constituée d'une structure fibrillaire enrobée dans un mélange de lignine, de pectines et d'hémicelluloses (fig.3).

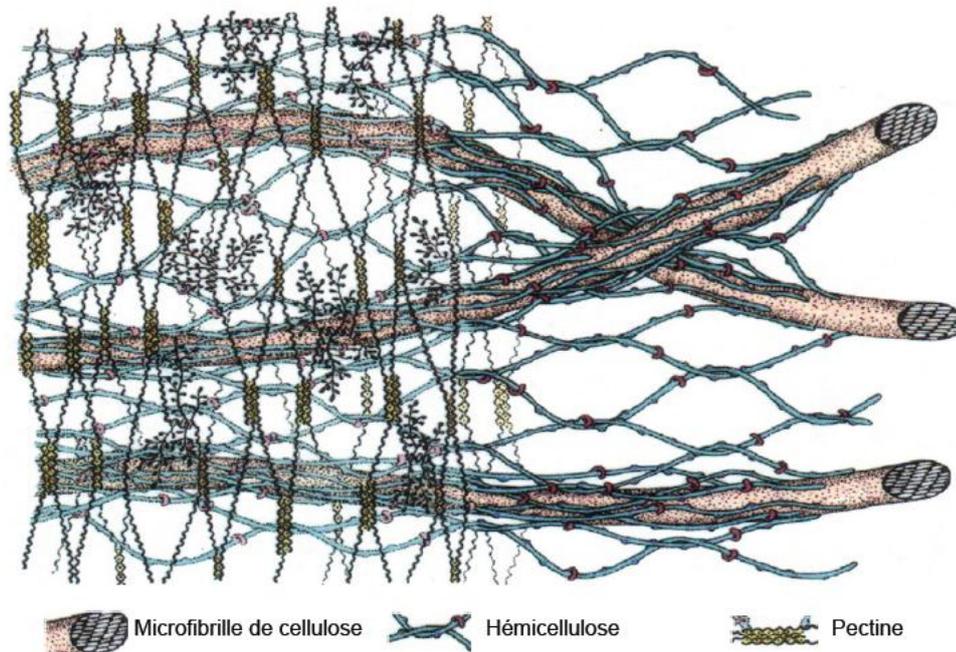


Fig3 Structure tridimensionnelle de la paroi primaire

- La paroi secondaire, principale partie de la fibre qui comprend trois parties distinctes :

- La paroi externe S1 mince (0.1 à 0.2 μm) dans laquelle les fibrilles sont enroulées en hélices parallèles, de sens opposés (une couche dans un sens, l'autre couche croisée).
- La paroi centrale S2, de beaucoup la plus épaisse (0.5 à 8 μm). Les fibrilles sont disposées en hélices parallèles, la rigidité de la fibre dépend de l'épaisseur de cette paroi.
- La paroi interne S3 (appelée paroi tertiaire) ; mince (0.04 à 0.1 μm), voisine du lumen W. Entre les fibres, il existe des espaces qui sont partiellement composés de lignine et d'hémicelluloses.

Dans les plantes, la fibre contribue à des fonctions essentielles pour son développement : soutien et conduction. Elle est donc poreuse et certains liquides et gaz peuvent y pénétrer. Sa morphologie peut être influencée par plusieurs facteurs comme les saisons et les contraintes auxquelles sont soumis les arbres. Des différences de morphologie fibreuse ont également été observées suivant l'âge de la fibre : le bois formé pendant les premières années est différent du bois adulte. Le bois dit Juvénile présente des fibres plus courtes, à épaisseur de parois plus faible que celle du bois adulte [REY90] [COL06].

III. 3 Composition chimique des fibres lignocellulosiques

Les constituants majoritaires des fibres lignocellulosiques déshydratées sont : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. D'autres produits comme les protéines, les pectines, l'amidon et des sels inorganiques sont présents en quantités plus faibles [ROW95]. La composition chimique des fibres dépend de leur origine mais d'une façon générale la cellulose est toujours majoritaire avec des pourcentages en poids pouvant aller de 22% pour les fibres provenant du sabai, jusqu'à 85% pour les linters de coton (cf. tableau 3). Les concentrations en lignine varient de 7 à 24% en poids et celles des hémicelluloses de 12 à 27% en poids. Ces composés sont des hétéropolymères qui présentent une grande variabilité en composition chimiques selon leur origine. Les composés inorganiques, caractérisés par leur teneur en cendres, varient aussi en fonction de la nature de la fibre. Ainsi, cette teneur est de 1% en poids pour les fibres lignocellulosiques de bois et de l'ordre de 14% pour les fibres issues du riz.

Tableau 3 : Composition chimique de quelques fibres naturelles [REY90][GAN02]

Type de fibres	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Autres (%)
Fibres de pailles				
Riz	28 – 36	-	12 – 16	-
Blé	29 – 35	27	16 - 21	11-23
Fibres de cannes à				
Sucre	32 – 44	22	19 – 24	26-8
Bambou	26 – 43	15	21 - 31	9-35
Fibres d'herbes				
Alfa (Esparto)	33 – 38	-	17 – 19	-
Sabai	22	-	23,9	-
Fibres péribériennes				
Lin	43 – 47	16	21 – 23	13-20
Kénaf	31 – 39	19	15 – 19	23-35
Jute	45 – 53	15	21 – 26	5-11
Fibres de feuilles				
Abaca (Manila)	60,8	20	8,8	10
Sisal (agave)	43 – 56	12	7 - 9	23-38
Fibres de graines				
Linters de coton	80 – 85	-	-	-

III. 3. 1 La cellulose

III. 3. 1 .1 Structure

La cellulose est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. Elle se situe dans la paroi des fibres et constitue la substance organique la plus abondante dans la nature puisqu'on estime sa production

mondiale à environ $1,3 \cdot 10^{10}$ tonnes par an [NEE65] [PIG70] [BIK71]. A l'échelle d'un arbre cela correspond à la formation de 10 g de cellulose par jour.

La cellulose est un homopolysaccharide composé d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique β (1-4) (cf. fig.4).

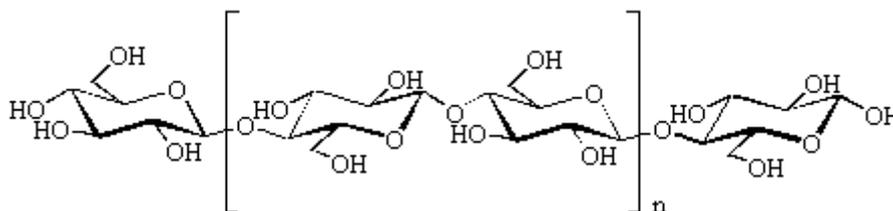


Fig.4 : Structure de cellulose

III. 3. 1. 2 Organisation supramoléculaire

La conformation des cycles est 4C_1 , ce qui signifie que les groupes $-CH_2OH$ et $-OH$ ainsi que la liaison glycosidique sont tous en position équatoriale par rapport au plan moyen du cycle. La chaîne macromoléculaire de cellulose est linéaire et établie des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires qui favorisent la formation de microfibrilles (fig.5). Ces microfibrilles sont formées dès l'origine lors de la biosynthèse de la cellulose lorsque les complexes enzymatiques qui produisent la cellulose littéralement extrudent les chaînes qui cristallisent quasi immédiatement sous la forme de microfibrilles de diamètre nanométrique. Ce procédé naturel forme des structures ne présentant que très peu de défauts. Les zones contenant des défauts ainsi que les chaînes de surface représentent la zones amorphe de la cellulose, la microfibrille étant par ailleurs hautement cristalline. La conséquence est que la cellulose est insoluble à la fois dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. Pour solubiliser la cellulose il est nécessaire d'utiliser des mélanges de type métal/solvants (hydroxyde de cupriéthylènediamine (CED), hydroxyde de cuprammonium, ou de cadmium éthylène diamine (Cadoxen)).

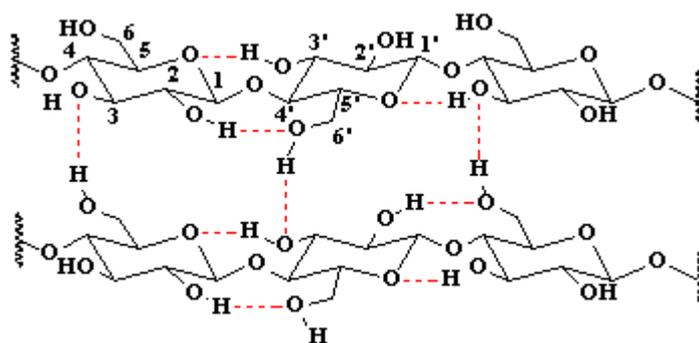


Fig.5 : Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose

Dans ce cas, il y a formation d'un complexe entre le cation métallique, le solvant et les fonctions hydroxyle de la cellulose. Il est également possible d'utiliser des solvants faisant intervenir des sels métalliques tels que le lithium [BIK71]. Plus récemment, l'utilisation de liquides ioniques a été décrite et on trouve maintenant des échantillons commerciaux de solution à 5% vendus par Aldrich sous le nom Cellionic® [SWA02].

La cellulose fait partie d'un édifice architectural complexe qui varie en fonction de l'organisme considéré. Cette hiérarchie à laquelle participe la molécule de cellulose est illustrée dans la figure 6. Les chaînes individuelles de cellulose sont associées par des liaisons hydrogène en microfibrilles, elles-mêmes associées entre elles pour former des fibres ou des parois cellulaires. Ces parois sont incluses dans une matrice amorphe constituée d'hémicelluloses, de pectines, de lignine et parfois de protéines.

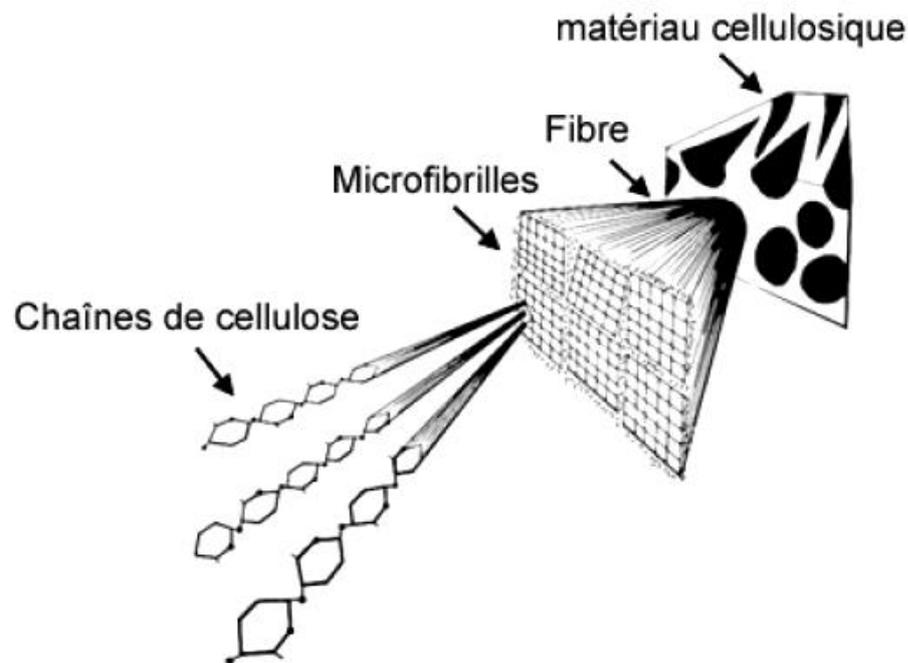


Fig.6 : Représentation schématique de la hiérarchie structurale dans une fibre cellulosique

Les études faites au moyen de microscopie électronique en transmission ont permis d'établir que la cellulose native est constituée d'un élément de base appelé microfibrille [KUG88]. La cellulose présente des défauts de structures offrant la possibilité d'obtenir des monocristaux appelés whiskers, par l'hydrolyse des microfibrilles. En effet les whiskers gardent le même diamètre des microfibrilles de départ avec une longueur moindre.

III. 3. 1. 3 Cristallinité de la cellulose

A l'état natif, l'arrangement cristallin des chaînes individuelles au niveau de la microfibrille détermine la cristallinité de la cellulose, et comme précisé précédemment, il existe des zones ordonnées dites zones cristallines et des zones non ordonnées (dislocation, torsions et contraintes ...) dites zones amorphes le long de la microfibrille (fig.7). En fonction des traitements que va subir cette cellulose native, d'autres arrangements cristallins sont possibles [KEL98].

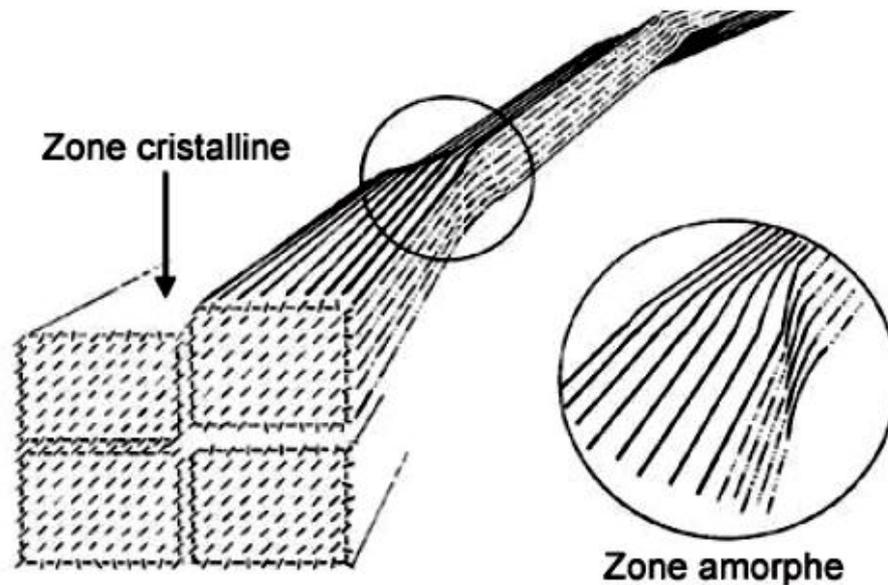


Fig.7 : Représentation schématique des zones cristalline et amorphe d'une microfibrille

Des études de spectroscopie en diffraction des rayons X ont révélé l'existence de quatre états polymorphiques de la cellulose (fig.8) :

- Allomorphe I : intitulé aussi cellulose native se caractérise par un arrangement parallèle des chaînes et une forme thermodynamiquement métastable. Cet allomorphe se compose de deux allomorphe I_{α} et I_{β} [ATA84] [VAN84]. Il a été démontré que les deux phases I_{α} et I_{β} peuvent coexister en proportion variables. Généralement I_{α} est une phase cristalline majoritairement présente dans les organismes primitifs comme les bactéries et les algues alors que I_{β} constitue la phase majoritaire des plantes supérieures comme le bois et le coton et de certains animaux marins comme le tunicier. I_{α} cristallise dans un système triclinique avec une chaîne par maille tandis que I_{β} cristallise dans un système monoclinique avec deux chaînes par maille [SUG91]. Les paramètres cristallographiques de chaque phase sont résumés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques cristallographiques des deux allomorphes I_α et I_β (Obtenues par diffraction RX)

Polymorphe	Maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Angles (°)	Référence
I_α	Triclinique	6,74	5,93	10,36	$\alpha = 117, \beta = 113, \gamma = 97,3$	[SUG91]
I_β	Monoclinique	8,01	8,17	10,36	$\gamma = 97,3$	[SUG91]

- Allomorphe II : il est obtenu par traitement de la cellulose I dans un milieu alcalin. Une solution de soude est généralement utilisée pour obtenir la cellulose II. Ce procédé est appelé mercèrisation du nom de son inventeur Mercer en 1844. La structure cristalline de la cellulose II, déterminée par [KOL76] [KOL78] et [STI76] a été étudiée par diffraction des neutrons pour confirmer que contrairement à la cellulose I, l'arrangement des chaînes est antiparallèle [LAN99] ce qui permet l'établissement d'un plus grand nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires que pour la forme native. Le passage de la cellulose I à la cellulose II est donc irréversible ce qui permet de considérer que la cellulose II est du point de vue thermodynamique plus stable que la cellulose I.
- Allomorphe III : C'est l'allomorphe le plus stable thermodynamiquement. Il se forme lors du traitement de la cellulose I ou II par NH_3 liquide ou par des amines tertiaires. La cellulose III_I ou la très mystérieuse cellulose III_{II} portée à haute température (260°C) dans le glycérol se transforme en cellulose IV_I ou IV_{II} [HES41].
- Allomorphe IV : il est obtenu en portant la cellulose III à haute température dans le glycérol comme illustré dans la figure 9. Des études de diffraction aux électrons ont montré que la cellulose IV_I pouvait être assimilée à une forme désordonnée de la cellulose I [CHA78]. Elle se rencontre aussi à l'état natif par exemple dans les parois primaires de coton et de certains champignons [CHA79]. Ces résultats ont été confirmés récemment par des études basées sur des expériences de diffraction des rayons X et de RMN du solide ^{13}C CP-MAS [WAD04].

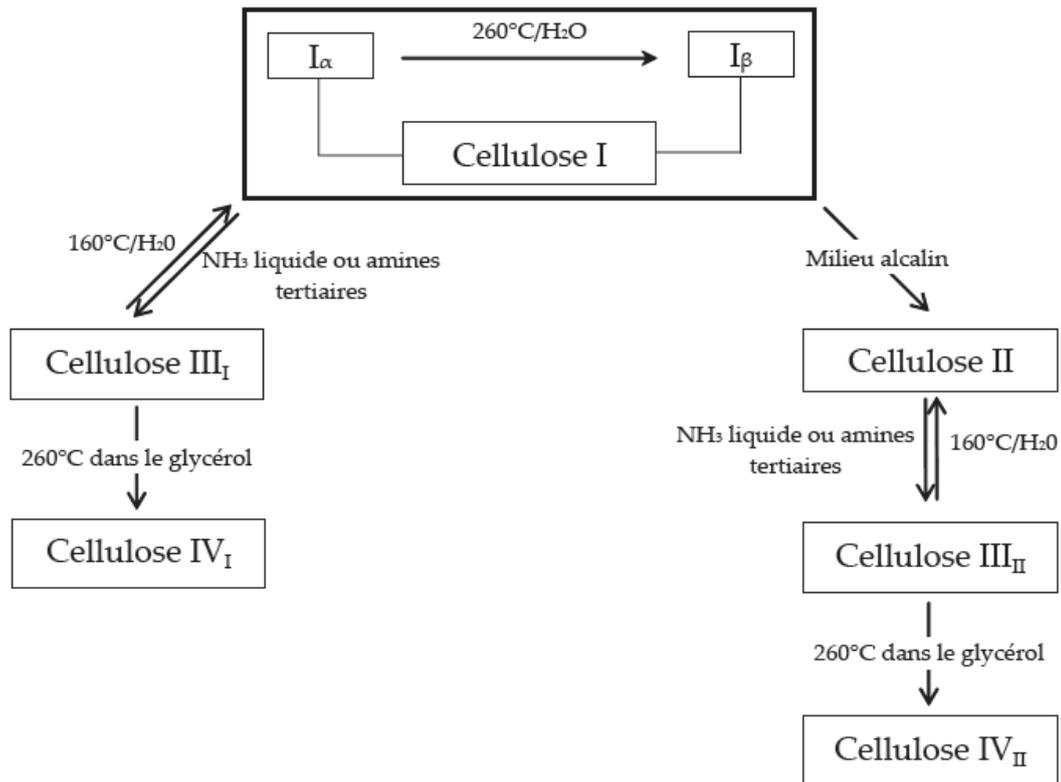


Fig.8 : Allomorphes de cellulose

III. 3. 2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides, qui se trouvent dans tous les végétaux caractérisés par des masses molaires beaucoup plus faibles que celle de la cellulose et par des structures moins régulières à la fois par la présence de différentes unités dans leurs chaînes et/ou de ramifications. Si l'on considère que le bois est un matériau composite dans lequel la cellulose est la fibre de renfort et la lignine est la matrice, les hémicelluloses jouent le rôle de compatibilisant à l'interface entre ces deux éléments [GAN02].

Les hémicelluloses se caractérisent par leur solubilité dans des solutions alcalines diluées. Typiquement, une solution à 10 g de soude est nécessaire pour extraire les hémicelluloses qui reprécipitent lors de la neutralisation du milieu. On distingue deux catégories d'hémicelluloses : A et B. La première catégorie regroupe les hémicelluloses pratiquement linéaires, de masses molaires élevées et avec peu ou pas de groupements carboxyliques. Les hémicelluloses de la catégorie B, caractérisées

par des structures ramifiées, de plus faible masse molaire et avec une teneur plus forte en fonctions carboxyliques, restent en solution lors de la neutralisation. On distingue une grande variété d'hémicelluloses parmi lesquelles on citera les xylanes, les glucomannanes, les galactoglucomannanes, etc. Sur la figure 9 les structures (1) et (2) donnent quelques exemples typiques de fragments de xylanes alors que la structure (3) représente un exemple de galactomannanes.

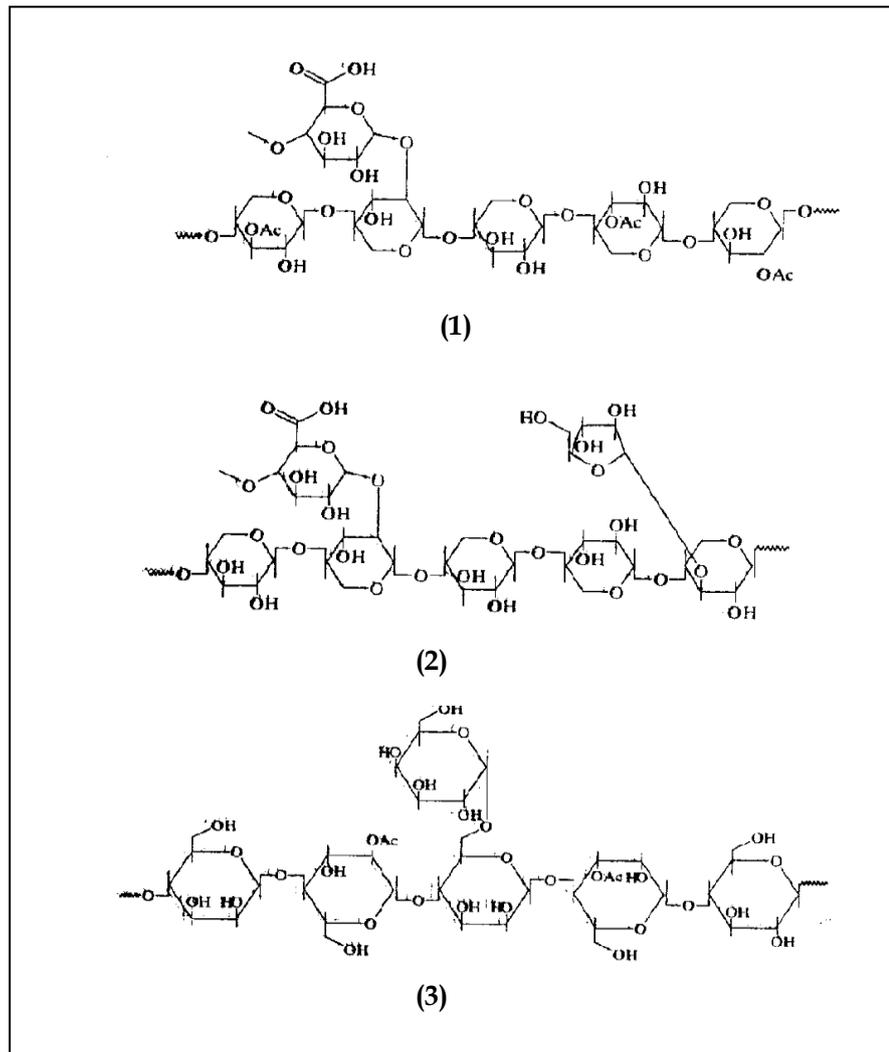


Fig.9 : Structures des hémicelluloses : (1), (2) exemples de fragments xylanes et (3) exemple de galactomannanes

Bendahou et al. [BEN07] ont procédé par extraction des hémicelluloses par voie alcaline, à partir des folioles du palmier dattier (*dactylifera L Phoenix*). L'analyse par RMN prouve que celles-ci appartiennent à la famille des xylanes. Les fractions hydrosolubles extraites des folioles sont des arabinoglucuronoxylanes qui sont monosubstituées avec de l'arabinose tandis que la fraction insoluble dans l'eau est

constituée de 4-O-methyl-glucuronoxylanes [BEN07]. Les chaînes sont constituées par les D-xylopyrannose présentant des substitutions par l'acide 4-o-méthyl- α -glucopyranosyluronique et l' α -L-arabinofuranose (cf. fig.10) :

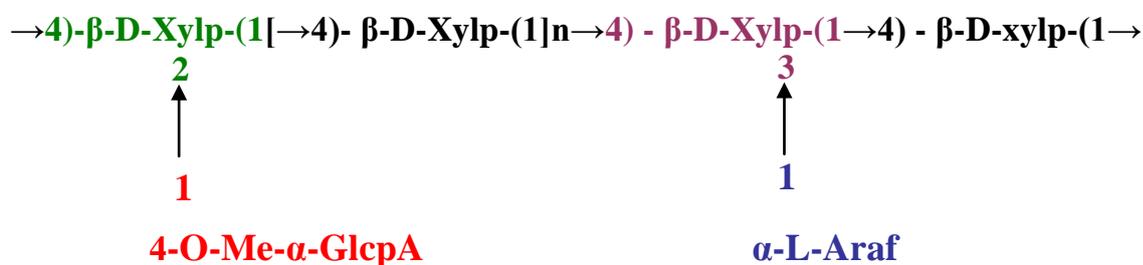


Fig.10 : Structure proposée pour les hémicelluloses extraites des folioles du palmier dattier

III. 3. 3 La lignine

Après la cellulose, la lignine est la deuxième macromolécule présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé *in situ* ayant une structure très complexe qui varie aussi en fonction de l'espèce et de l'âge du végétal, des conditions climatiques environnantes, etc. La structure de base (cf. fig.11) est du phénolpropane, elle possède une partie variable associée à la présence de substituant méthoxy en position 3, 4 et/ou 5 du noyau aromatique. L'autre caractéristique commune à toutes les lignines est la présence de fonctions OH aliphatiques mais là aussi, leur fréquence varie considérablement selon l'origine de polymère.

Il est important de souligner que dans le végétal, la lignine est liée au polysaccharide par des liaisons covalentes qui améliorent le caractère adhésif de l'interface entre cette matrice et les fibres cellulosiques. Cette compatibilisation est assurée par l'hémicellulose [GAN02]. Ces polymères aromatiques apparaissent dans les tissus secondaires des plantes supérieures. Ils forment un réseau tridimensionnel qui confère à la paroi son imperméabilité et sa résistance aux attaques microbiennes. Les lignines possèdent une fonction protectrice vis-à-vis des polysaccharides contre

la dégradation biologique et atmosphérique et en termes de résistance à l'humidité [SAR71].

La structure de la lignine peut être représentée par l'exemple générique présenté dans la figure ci-dessous :

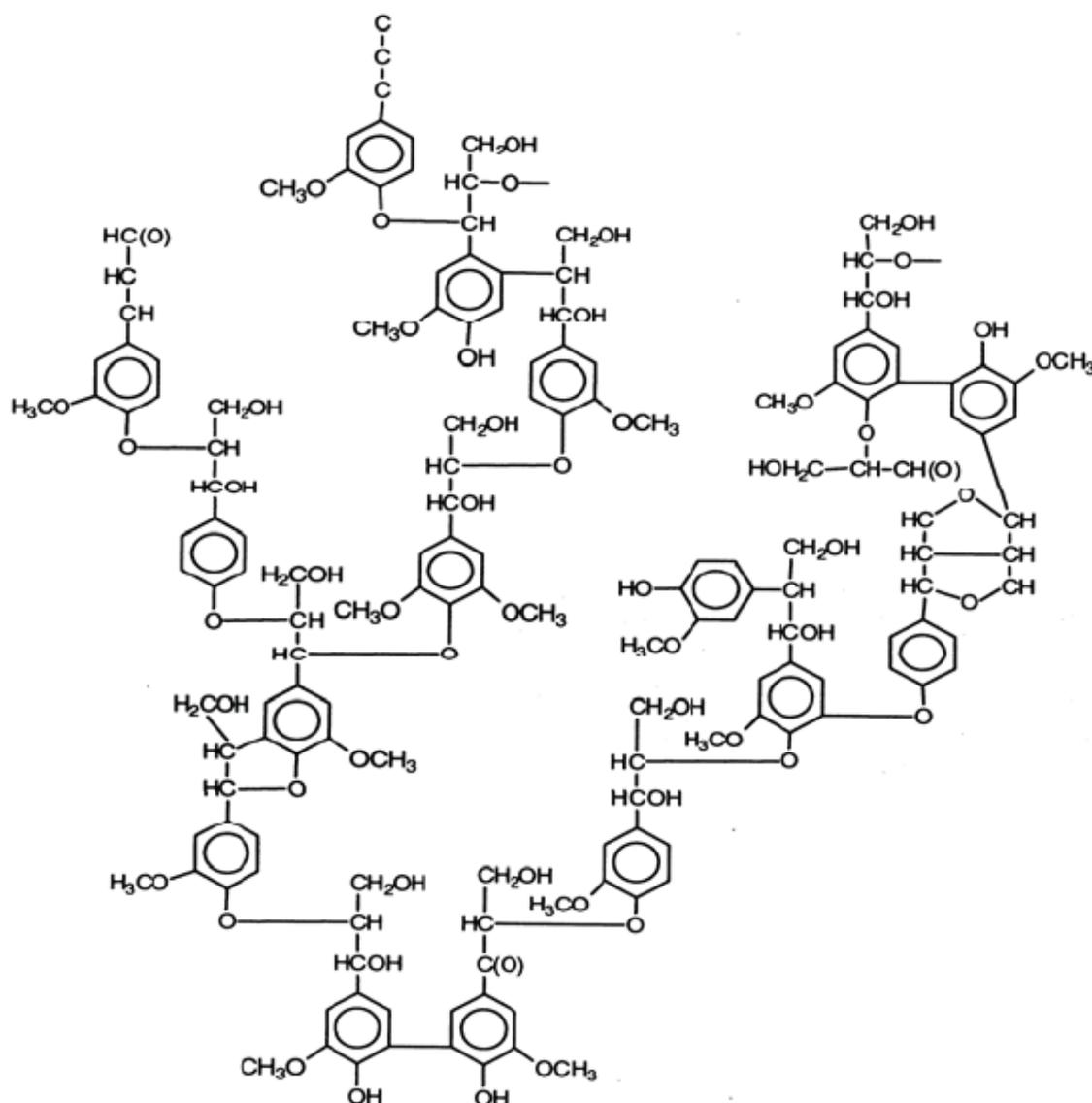


Fig.11 : Exemple générique de la macromolécule lignine

IV. MODIFICATION CHIMIQUE DES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES

IV. 1 Introduction

L'utilisation de fibres lignocellulosiques dans les matériaux polymères tend à se développer car elle permet de répondre à deux préoccupations : l'utilisation de matériaux d'origine renouvelable et biodégradable et la valorisation de ressources agricoles, notamment pour les pays émergents. Les propriétés de ces matériaux composites sont bien évidemment intimement liées aux propriétés de chacun de leurs composants, mais également à l'interface fibre-matrice. En effet, il existe un problème récurrent de compatibilité entre les fibres hydrophiles et la plupart des matrices qui sont en général hydrophobes. Pour modifier et contrôler cette interface, il est possible d'agir soit sur la matrice polymère soit sur les fibres.

Pour ce qui concerne les fibres, des méthodes physiques : traitements thermiques, corona, plasma, et des méthodes chimiques : imprégnation, greffage, couplage ont été décrites [BLE99].

IV.2 Traitements des fibres lignocellulosiques par des méthodes physiques

L'application des fibres végétales comme renfort exige d'une part une forte adhésion entre la fibre et la matrice et, d'autre part, une sorption limitée de l'eau par les fibres. Afin d'y parvenir Gouanvé et al. [GOU06] ont préféré aux traitements chimiques usuels, le traitement autoclave à la vapeur d'eau et le traitement par plasma froid. Le premier a pour objectif de réduire la sensibilité à l'eau des fibres et le second d'améliorer l'adhésion fibre/matrice.

IV. 2. 1 Traitement autoclave

Ce nouveau procédé a été développé sur les fibres de lin par la compagnie CERES B. V (Wageningen, Pays-Bas) [STA01]. C'est un traitement simple, peu coûteux et sans danger pour l'environnement qui à terme pourrait devenir une voie de substitution aux traitements chimiques actuellement appliqués. Le protocole

expérimental est le suivant ; il consiste à mettre les non-tissés de fibres de lin, pendant un certain temps, en présence de vapeur d'eau saturante, à une température légèrement supérieure à 130°C et pour laquelle la tension de vapeur est de 2 bar. Cette première étape est suivie d'une étape de séchage à température ambiante, puis une étape est réalisée à une température d'environ 130°C pendant 2 heures.

IV. 2. 2 Traitement plasma froid

Ce traitement modifie la surface des fibres sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau. De plus, cette technique ne nécessite pas l'usage de solvant et les temps de traitements sont courts. Le gaz plasmagène utilisé est l'hélium He, il permet d'introduire des radicaux libres à la surface sans générer de nouvelles fonctionnalités dues à la nature du gaz (exemple : création de fonctions fluorés dans le cas d'un traitement CF₄). Les paramètres optimaux de la phase plasmagène ont été déterminés et correspondent à une puissance de 50 W et un temps de traitement de 5min [GOU06].

IV. 3 Principales modifications chimiques de surface des fibres lignocellulosiques

La modification chimique des fibres lignocellulosiques revient en réalité à modifier la cellulose qui représente le constituant majoritaire dans ces fibres. La conformation spatiale de la cellulose contrôle ses propriétés physiques et chimiques. En effet, la région amorphe est beaucoup plus accessible à l'attaque des réactifs que la région cristalline [REG98]. Le prétraitement de la cellulose de manière à rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires facilite sa modification chimique car il rend libre les hydroxyles qui deviennent plus réactifs. Différents traitements peuvent être effectués sur les fibres lignocellulosiques : l'une des modifications chimiques les plus récentes connues est la modification catalysée par le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) qui sera détaillée amplement dans ce chapitre. Toutes les recherches faites avec ce type de modification ne concernent que la modification des fibres celluloses, microfibrilles ou whiskers de cellulose. Dans la présente thèse, on appliquera cette modification directement aux fibres de palmier dattier préalablement traitées par des mélanges de solvants organiques.

IV. 3. 1 Greffage de molécules ne portant pas de fonctions permettant une post-réaction

IV. 3. 1. 1 Activation des fibres : prétraitement par les alcalins

La majorité des traitements connus (acétylation, benzylation...) sont précédés par un prétraitement dans une solution alcaline (cf. fig.12). Les fibres sont traitées avec une solution de NaOH (10%) durant une heure. Elles sont ensuite lavées avec de l'eau pour éliminer l'excès de NaOH. Le dernier lavage se fait avec de l'eau distillée contenant un peu d'acide acétique, les fibres sont séchées à l'air. Ce traitement améliore les caractéristiques adhésives de la surface des fibres en éliminant les impuretés naturelles et artificielles [HAM94].



Fig.12 Traitement des fibres par une solution de soude

Taha et al. [TAH07] ont traité les fibres de palmier dattier dans une solution de soude (2% à 5%) à 23°C pendant 2, 4, 6 et 24h pour l'incorporation dans des composites à base de polymères. Cette modification a permis un lavage des impuretés de surface des fibres et d'une partie des hémicelluloses qui influe sur les propriétés d'absorption notamment celle de l'humidité. En effet, la réduction des hémicelluloses dans ces fibres réduit la capacité d'absorption d'eau dans la fibre [TAH07].

Pour optimiser l'interface fibre de lin/résine polyester insaturé dans des composites, Balnois et al. [BAL07] ont traité les fibres de lin par des traitements successifs : à base de soude (10g/l), d'anhydride acétique et d'acide formique. La modification apporte une augmentation des propriétés d'adhésion entre la fibre et la matrice polymère. De plus, le traitement des fibres de lin par ce procédé rend la surface des fibres plus lisse et diminue sa rugosité [BAL07].

Joshy et al. [JOS07] ont traité les fibres d'Isora par 1% d'une solution alcaline à 30°C pendant 4h pour les utiliser comme renfort dans une matrice polyester. Les

propriétés mécaniques des composites formés sont meilleures avec les fibres traitées qu'avec les fibres employées à l'état brut. Le traitement alcalin des fibres d'Isora donne naissance à un matériau composite avec des modules E' et E'' élevés. De plus, le taux en fibres traitées dans le composite peut atteindre 66% en volume pour seulement 45 % dans le cas des fibres non traitées [JOS07].

IV. 3. 1. 2 Traitement des fibres par les silanes

La modification par les silanes est une des techniques beaucoup étudiées dans la bibliographie que ce soit la modification directe des fibres lignocellulosiques ou de leurs fibres celluloses [BRE85] [OWE90] [GOU02] [ABD04].

Grâce à leurs réactivités, les silanes peuvent se coupler chimiquement avec les groupements de la matrice polymère, la modification chimique des fibres par les silanes se fait par réaction des alcoxy-silanes avec les groupes hydroxyle de la cellulose en milieu aqueux acide ou basique. Par exemple Goussé [GOU02] a traité des whiskers de cellulose extraits des fibres de tunicier par une série d'alkyldiméthylchlorosilane en milieu acide (fig.13) [GOU02].

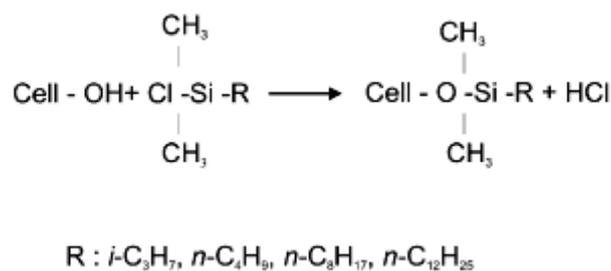


Fig. 13 Modification par des alkyldiméthylchlorosilane [GOU02].

IV. 3. 1. 3 Traitement par le permanganate

En vue d'améliorer l'ancrage des fibres de sisal et de coco dans le caoutchouc naturel (NR), Haseena et al. [HAS07] procèdent par trempage de ces fibres dans une solution de KMnO₄ (1%) dans l'acétone pendant deux minutes suivi par un séchage à l'air ambiant. Le principe de ce traitement est la création de sites radicalaires dans la cellulose des fibres [KAL09] ce qui augmente sa réactivité avec les matrices polymères [HAS07].

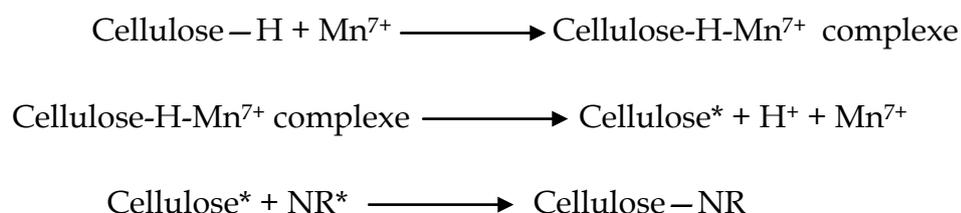


Fig. 14 Activation du greffage Polymère (NR)/cellulose par le permanganate

La haute réactivité des ions permanganates Mn^{7+} facilite le greffage de la matrice polymère sur la cellulose des fibres (cf. fig.14) [HAS07].

IV. 3. 2 Greffage de molécules portant des fonctions permettant une post-réaction

Nombreux sont les traitements de greffages réactifs des fibres. Nous présenterons dans cette partie les plus usuels.

IV. 3. 2. 1 Traitement par acétylation

Le traitement par acétylation a été adopté par Haseena et al. sur les fibres de coco et sisal [HAS07]. La présence du groupement acétyl rend les hydrogènes du carbone C_6 plus réactifs. Par conséquent des liens chimiques peuvent être engendrer avec les sites actifs du caoutchouc naturel (NR) améliorant l'adhésion [HAS07] (cf. fig.15).

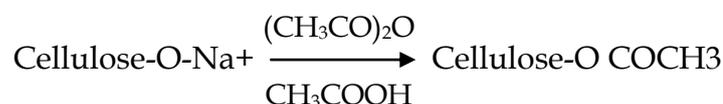


Fig. 15 Acétylation des fibres cellulosiques

IV. 3. 2. 2 Traitement par benzylation

Le traitement par benzylation a été aussi appliqué sur les fibres de coco et de sisal [HAS07]. Ces fibres prétraitées par la soude ont été trempées dans 50 ml de chlorure de benzoyle pendant 15 min sous agitation continue puis sont filtrées, lavées avec de l'eau et séchées. Les fibres sont ensuite trempées dans l'éthanol durant une heure pour éliminer le chlorure de benzoyle n'ayant pas réagi, puis elles sont lavées à l'eau et enfin séchées [HAS07] [KAL09]. Le groupement benzoyle introduit sur le carbone C6 de la cellulose réduit l'hydrophilie de la fibre et améliore sa dispersion dans un composite de matrice polymère [HAS07] [JOS00] (cf. fig. 16).



Fig. 16 Benzylation des fibres cellulosiques

IV. 3. 2. 3 Traitement des fibres par les organosiliciés

Felix et al. ont utilisé le γ -aminopropyl triéthoxy silane (APS) et le dichlorodiméthyl silane (DCDMS) pour la modification des fibres en milieu acide pH = 4 [FEL93a] [FEL93b].

Sèbe et al. ont développé une méthode générique permettant le greffage de diverses silicones, notamment à la surface des fibres [SEB01] (cf. figure 17).

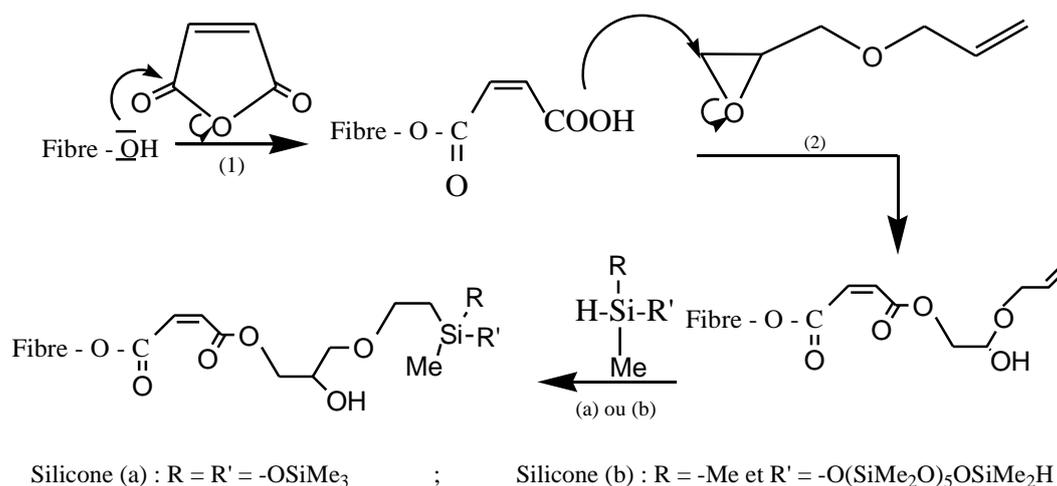


Fig. 17 : Modification chimique des fibres par réactions successives à partir de l'anhydride maléique (1), l'éther d'allyle et de glycidyle (2) et le silicone (a) ou (b) (hydrosilylation)

Le traitement initial du bois par l'anhydride maléique suivi d'une réaction avec l'allyle glycidyle éther a conduit dans un premier temps à la formation de bois porteur de fonctions allyle. L'hydrosilylation de ces groupements, effectuée à partir des silicones (a) ou (b) a permis d'obtenir des surfaces de bois fortement hydrophobes et éventuellement réactives. Cette étape est catalysée par un catalyseur à base de platine de degré d'oxydation zéro appelé « Krastedt's catalyst ».

IV. 3. 2. 4 Traitement des fibres par les isocyanates

Le traitement par les isocyanates offre aux fibres lignocellulosiques une bonne adhésion avec les thermoplastiques. Tingaut et al. ont modifié les fibres de bois par carbamoylation à partir d'un silane-isocyanate (3-isocyanatopropyltriéthoxysilane) [SEB04] [TIN05]. Cette réaction a été réalisée en présence de dilaurate de dibutylétain comme catalyseur. La figure 18 présente le schéma réactionnel :

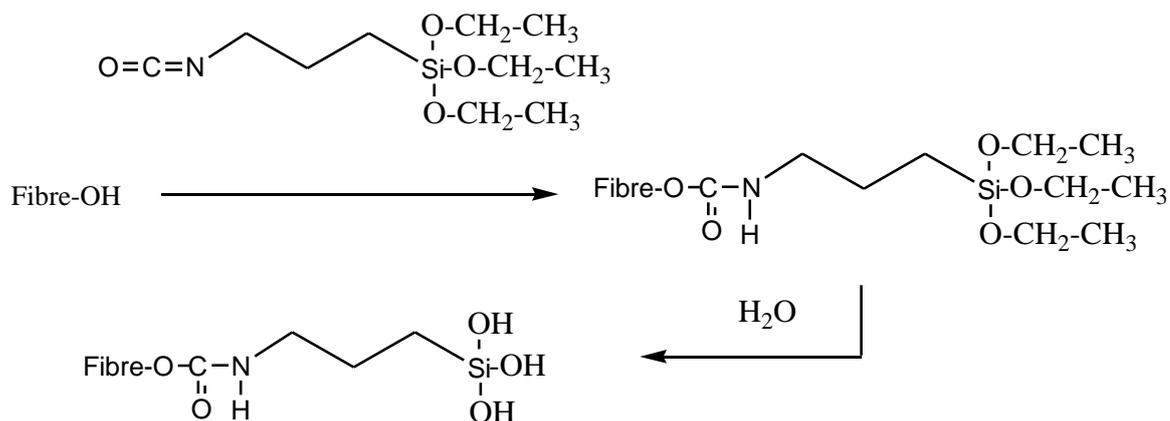


Fig.18 : *Modification des fibres par carbamylation à partir du 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane, puis hydrolyse des fibres modifiées*

La réaction à partir du 3-isocyanatopropyl-triéthoxysilane offre la possibilité d'introduire des fonctions triéthoxysilane réactives à la surface des fibres (fig.18). Ces fonctions peuvent ensuite être hydrolysées en fonctions silanol qui peuvent servir de sites d'ancrage pour la fixation d'autres entités (Co-condensation avec des alcoxysilanes hydrolysés par exemple)

Les auteurs [SEB06] ont confirmé par RMN que la carbamylation suivie de l'hydrolyse donnent les structures présentées dans la figure 19 :

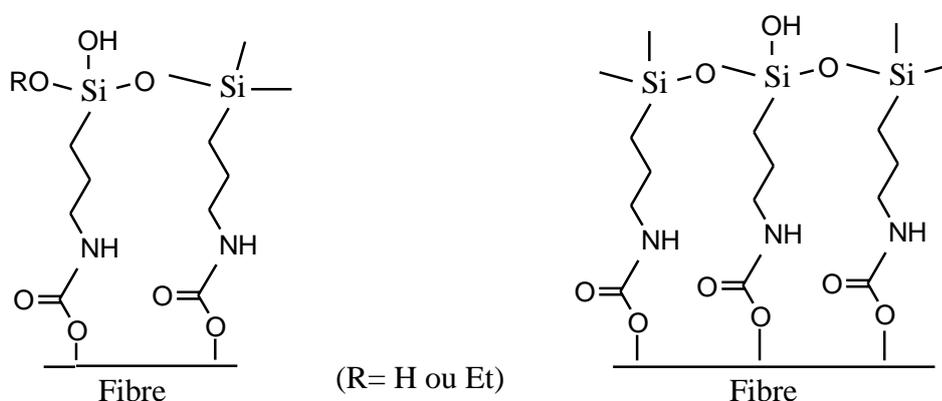


Fig.19 : *Représentation des structures majoritaires détectées dans le bois après carbamylation et hydrolyse [SEB06]*

IV. 3. 2. 5 Traitement des fibres par estérification

Les groupements triméthylsilyl (-SiMe₃), connus pour leur forte hydrophobie, ont été greffés sur les fibres cellulosiques du bois grâce à des réactions d'estérification entre les fonctions hydroxyle des fibres et des anhydrides d'acide : l'anhydride de l'acide 3-triméthylsilylpropanoïque et l'anhydride de l'acide 2-triméthylsilylméthylglutarique (voir figure 20). Ces réactions ont été catalysées par la pyridine [SEB00].

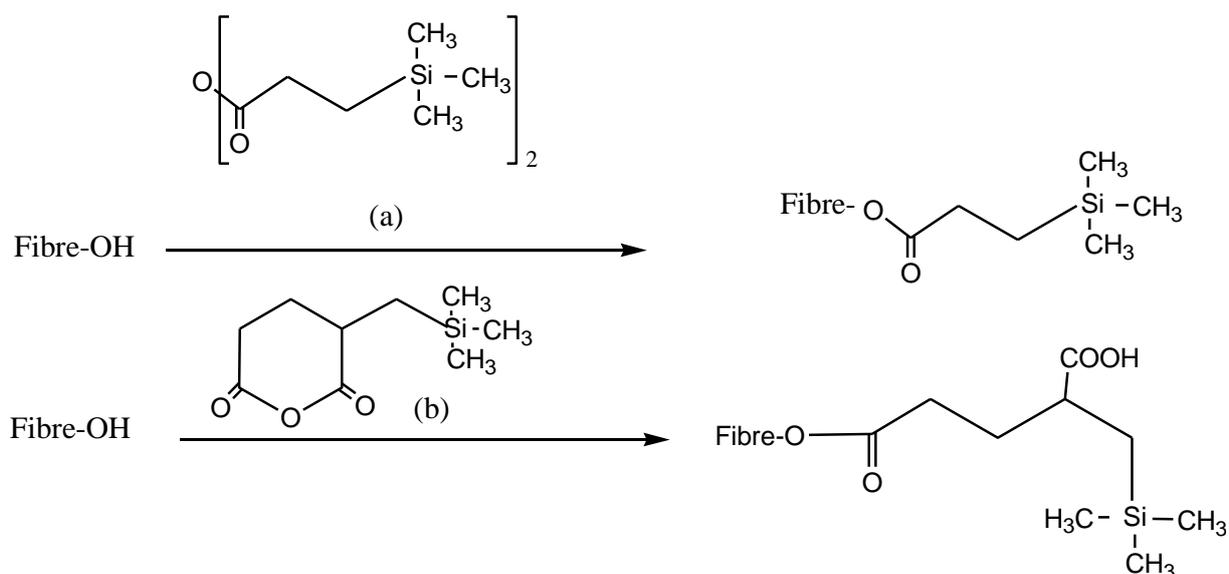


Fig.20 : Estérification des fibres à partir d'anhydrides d'acides siliciés : anhydride de l'acide 3-triméthylsilylpropanoïque (a), anhydride de l'acide 2-triméthylsilylméthylglutarique (b)

Le traitement par l'anhydride maléique [MEC07] est aussi connu pour rendre les fibres plus hydrophobes. L'anhydride maléique réagit avec les fibres par une estérification. Celui-ci est ajouté pour des pourcentages en poids de fibres allant de 3 à 12%. Lorsque ces fibres sont utilisées avec le polypropylène (PP) [LA M07], l'amélioration des propriétés mécaniques est remarquable, de même l'anhydride maléique peut se greffer sur le copolymère styrène-butylène-éthylène-styrène (SBES) [JOL96].

Verbois et Bouonor-Legare ont récemment montré qu'il était possible de réticuler des thermoplastiques de type polyéthylène-co-vinyl acétate (PEVA) grâce à

une réaction de transestérification entre les fonctions ester du thermoplastique et le tétraméthoxysilane [BOU02] [VER04]. Cette réaction a été envisagée pour la préparation des composites bois/PEVA ayant une bonne adhésion à l'interface fibre/matrice : après acétylation des fibres, un couplage chimique fort entre les fonctions ester du bois et du PEVA est prévu, via une transestérification avec le tétraméthoxysilane (fig.21) [ÇET05].

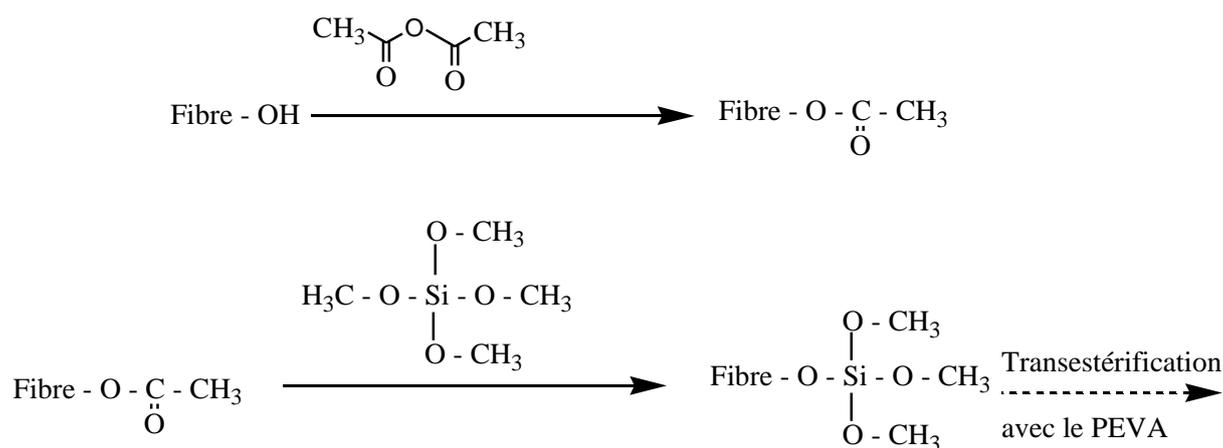


Fig.21 : Acétylation des fibres à partir de l'anhydride acétique puis transestérification à partir du tétraméthoxysilane

IV. 4 Oxydation des hydroxyles de cellulose

Diverses réactions chimiques avec les fonctions hydroxyle primaire des polysaccharides sont possibles : oxydation, estérification et éthérification. Nous nous sommes intéressés aux réactions d'oxydation et plus particulièrement aux réactions d'oxydation des fonctions hydroxyle primaire CH_2OH en position C6 de l'anhydroglucose.

L'oxydation sélective des fonctions hydroxyle primaire des polysaccharides [BRA04] donne naissance à des fonctions carboxylique chargées ($\text{COO}^- \text{Na}^+$) qui permettent de les disperser dans l'eau [REV92]. Par exemple, la présence de groupes

carboxylique à la surface des microfibrilles de cellulose conduit à une bonne redispersion de celles-ci dans l'eau et à des niveaux de viscosité élevés.

IV. 4. 1 Méthodes d'oxydation

A cause de l'existence de plusieurs groupes réactifs sur la cellulose (une fonction hydroxyle primaire et deux fonctions hydroxyle secondaire) et de la fragilité des liaisons C-C, l'oxydation à haute sélectivité est difficile à atteindre. D'autres difficultés au cours de ce type de réactions interviennent comme l'insolubilité de la cellulose dans l'eau et dans la majorité des solvants organiques. Si la bonne méthode est adoptée pour avoir des polysaccharides oxydés, ils peuvent être employés comme agents de complexation des ions métalliques, comme super absorbants [ISO05], comme agents de gélification [BES95] et peuvent rentrer dans la préparation de produits cosmétiques et pharmaceutiques [SON04] [SAI06].

Le besoin et l'intérêt porté à l'étude des réactions d'oxydation ont permis de développer des procédés d'oxydations dans des conditions douces :

- Oxydation des alcools primaires en aldéhydes qui sont très facilement oxydables en acides carboxyliques.
- Oxydation des alcools secondaires en aldéhydes puis en acide carboxyliques avec ouverture du cycle.

Deux voies d'oxydation seront abordées dans les deux paragraphes suivants :

IV. 4. 1. 1 Oxydation des fonctions hydroxyle secondaire

L'oxydation se fait avec le periodate de Sodium NaIO_4 ou de potassium KIO_4 qui conduit au dialdéhyde en C₂ et C₃ de la cellulose. La réaction se fait par scission de la liaison C₂-C₃ de la cellulose avec formation d'une fonction aldéhyde ou d'un hémiacétal hydraté. L'ajout du chlorite de sodium a permis d'atteindre le 2,3-dicarboxycellulose (fig.22) [BES98]. L'oxydation des hydroxyle secondaire est très lente et dure plusieurs jours à température ambiante en absence de lumière [ISO01]. Cette méthode d'oxydation atteint aussi les hydroxyles primaires et de nombreuses

réactions de dépolymérisation sont observées [PAI77]. Le périodate est peu utilisé du fait de la cristallinité de la cellulose qui présente un obstacle pour cette méthode d'oxydation [KIM00].

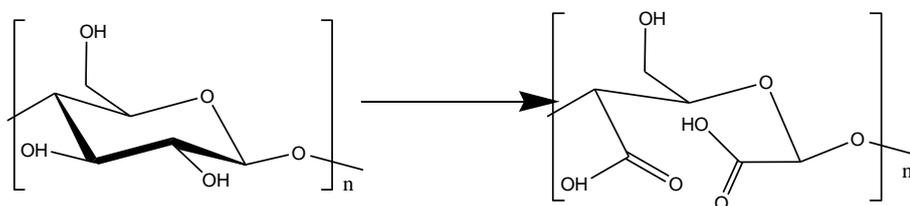


Fig.22 : Oxydation des hydroxyles secondaires

IV. 4. 1. 2 Oxydation des fonctions hydroxyle primaire

La réaction schématique d'oxydation de l'hydroxyle primaire est donnée par la figure ci-dessous :

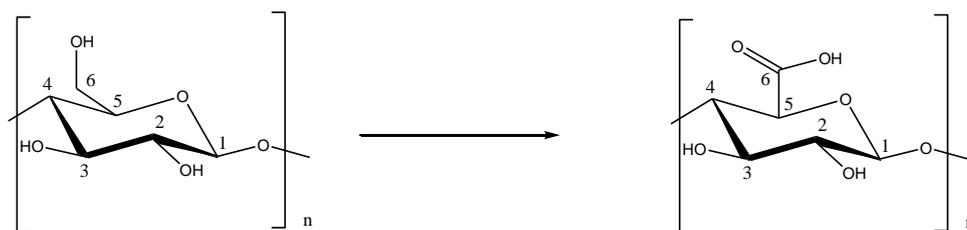


Fig. 23 : Oxydation des alcools primaires en C6

Cette réaction peut avoir lieu en utilisant H_2SO_4 ou H_3PO_4 concentré avec un mélange nitrite et nitrate de sodium. Dans ces conditions, l'oxydation de l'hydroxyle en position C6 peut atteindre un rendement de 80%, par contre, elle présente l'inconvénient de ne pas être totalement spécifique à cause de l'oxydations qui a lieu sur les hydroxyle secondaires des carbones vicinaux C_2 et C_3 [AND90] [BES98]. Le catalyseur Pt/O_2 peut être aussi employé pour oxyder les sucres monomères, mais la réaction est lente avec de faibles rendements [VIN92]. Les radicaux nitroxydes sont aussi employés pour oxyder les alcools primaires des polysaccharides [PAI77] mais dans la majorité des cas peuvent être accompagnés d'une oxydation des alcools en position 2 et 3 de l'anhydroglucose [VII99].

VI. 4. 2 Les radicaux nitroxydes

Les radicaux nitroxydes sont des radicaux organiques libres stables utilisés dans des processus de polymérisation radicalaire où ils sont introduits comme des pièges pour les radicaux. Actuellement ils sont de plus en plus employés dans les réactions d'oxydation des alcools. Leur structure chimique de base est représentée en figure 24 où l'atome d'azote du radical peut être substitué par des groupements alkyles (primaires, secondaires ou tertiaires), des fonctions éthers, thioéthers, amines, des dérivés du phosphore ou du silicium.

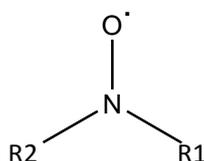


Fig.24 : Structure d'un radical nitroxyde

La stabilité de ces radicaux peut s'expliquer par la distribution de trois électrons π sur deux centres atomiques selon les formules de résonances mésomères de la molécule. Elle est gouvernée par la nature des substituants R_1 et R_2 qui peuvent aussi moduler la réactivité de ces radicaux. Les groupements électro-donneurs rendent le radical pratiquement inerte chimiquement, alors que les groupements électro-attracteurs vont lui conférer une forte réactivité chimique qui conduit à un ion oxoammonium [HAB04] [BRA04].

IV. 4. 3 Oxydation par le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO)

Cette oxydation est catalysée par le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO). Les travaux de Semmelhack et al. [SEM83] montrent qu'il est possible d'oxyder sélectivement les alcools primaires en présence des hydroxydes secondaires en utilisant un radical nitroxyde stable : C'est le 2,2,6,6-

tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) en présence d'hypochlorite de sodium NaOCl.

Pour les polysaccharides, l'oxydation des alcools primaires avec le TEMPO en présence de l'hypochlorite de sodium NaOCl et du bromure de sodium (NaBr) à pH basique (pH = 10-11) offre l'avantage d'une grande réactivité avec un bon rendement de réaction et une dégradation négligeable [BRA04].

Dans d'autres procédés d'oxydation impliquant le TEMPO, des enzymes de type peroxydase sont employés au lieu du bromure de sodium. Ces enzymes sont utilisées comme régénérateur d'oxydant [FAB01]. L'accepteur final d'électron devient alors l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène et non plus l'hypochlorite de sodium, ce qui minimise les réactions secondaires [VII99].

VI. 4. 3. 1 Le sel 1-oxo-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO)

Ce sel appelé TEMPO est formé in situ, il oxyde les alcools primaires et secondaires dans des conditions douces, catalytiques. Il est chimio et régiosélectif. Il a l'avantage d'oxyder dans certaines conditions sélectivement un alcool primaire en présence d'un alcool secondaire et permet d'obtenir l'aldéhyde sans sur-oxydation en acide carboxylique, ou d'obtenir directement l'acide à partir des alcools primaires. Cependant, cette dernière oxydation met en jeu deux électrons et nécessite donc l'emploi d'un oxydant auxiliaire capable de régénérer l'ion oxoammonium introduit en quantité catalytique, bien qu'une oxydation de l'hydroxylamine soit possible.

Parmi les divers oxydants secondaires utilisés, le système hypochlorite de sodium/bromure de sodium avec le radical TEMPO (1) reste le plus intéressant actuellement [DA S03] [SAI04] [MON05] [SAI05] [SAI06] [SAI06] [FUK09] [ISO09] [OKI09] [OKI10]. L'ion hypobromite est beaucoup plus réactif que l'ion hypochlorite et permet ainsi la régénération rapide de l'ion oxoammonium (2), d'où l'introduction du bromure de sodium (cf. fig.25).

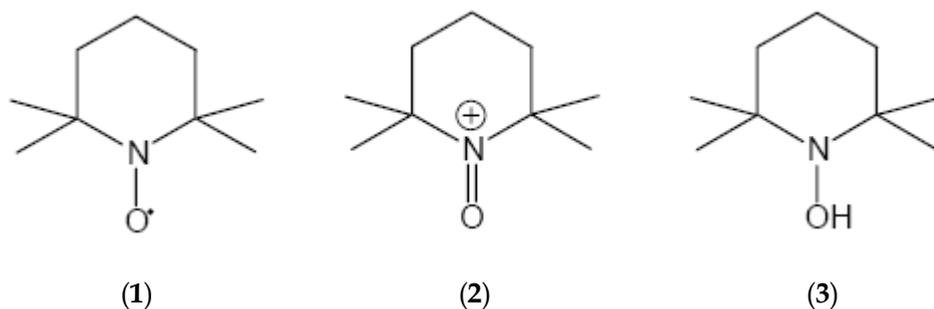


Fig.25 : Oxydo-réduction du radical nitroxyde TEMPO

IV. 4. 3. 2 Principe d'oxydation TEMPO

Plusieurs travaux de recherche décrivent le développement de cette méthode d'oxydation pour les polysaccharides insolubles dans l'eau tels que la cellulose et la chitine [CHA96] [ISO98] [ZHA99] [TAH00] [SAI06] [ISO09] [OKI09] [OKI10]. Elle a été aussi adoptée par des polysaccharides solubles dans l'eau [DE N94] [GOM04]. Le principe consiste à employer le système TEMPO/NaOCl/NaBr qui oxyde sélectivement les fonctions alcools en position C₆ de l'anhydroglucose. Le bromure de sodium joue le rôle d'auxiliaire pour régénérer l'oxydant qui est l'ion oxoammonium, lui-même régénéré par l'hypochlorite de sodium [BRA00] [BRA04].

Le pH optimum pour réaliser cette réaction est pH = 10 [TAH00] [SAI05],[SBI11] [HAB04] [DA S03] [SBI11]. Si le pH est inférieur à 9, des réactions secondaires apparaissent telles que l'oxydation des alcools secondaires [DE N94] [BRA00]. La réaction d'oxydation des alcools primaires correspond à une β -élimination qui est favorisée par la présence de l'ion hypobromite de sodium dans le milieu réactionnel [DE N96]. Cependant, si le milieu est fortement alcalin (pH supérieur ou égal à 11), la dépolymérisation du polysaccharide devient inévitable [SHI03].

IV. 4. 3. 3 Mécanisme réactionnel

Dans ce type d'oxydation, le véritable oxydant est en fait l'ion oxoammonium **(2)** qui est obtenu à partir du radical TEMPO **(1)**. Le mécanisme de l'étape d'oxydation de l'alcool par l'ion oxoammonium est encore mal élucidé. Certains auteurs suggèrent la formation d'un intermédiaire de type carbocation, alors que la plupart retiennent plutôt la formation d'un état de transition cyclique. Le cycle réactionnel adopté pour l'oxydation des alcools primaires est schématisé sur la figure 26.

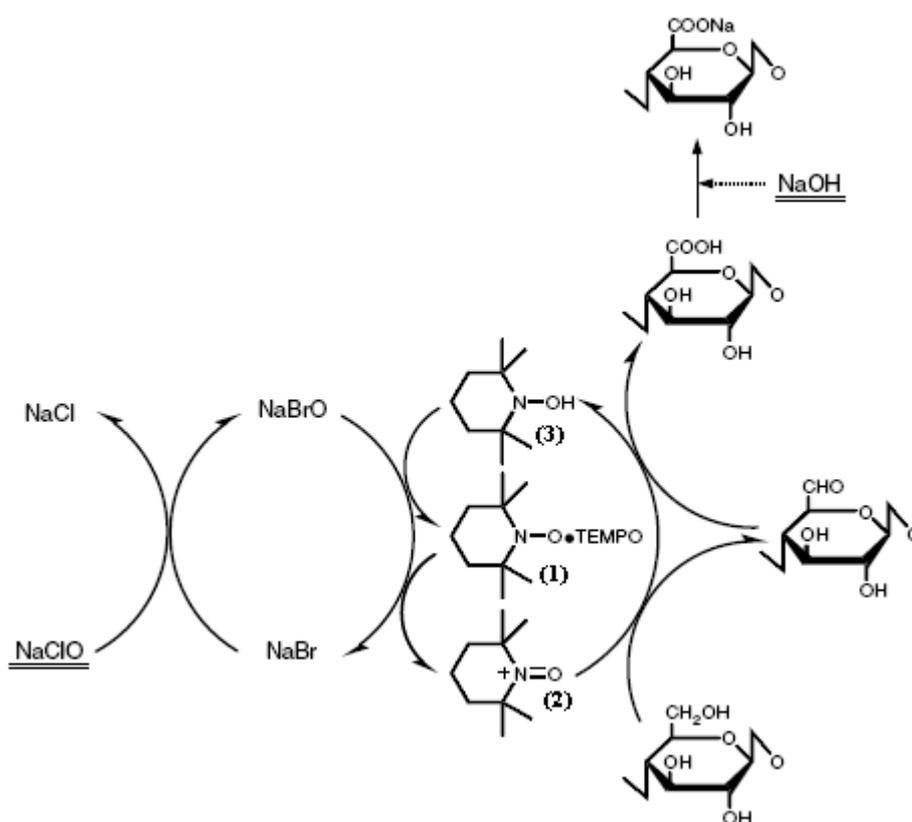


Fig.26 : Schéma générique d'oxydation par TEMPO de la cellulose [ISO05]

L'hypochlorite de sodium NaOCl oxyde le bromure de sodium pour donner l'hypobromite de sodium NaOBr qui oxyde par la suite le radical TEMPO **(1)** en son ion oxoammonium **(2)**. Ce dernier oxyde à son tour l'hydroxyle primaire en aldéhyde en libérant une molécule d'hydroxylamine **(3)** qui est immédiatement transformée en

radical **(1)** (cf. fig.25 ; 26) [SCH99] [BRA00]. Les mêmes étapes se répètent pour oxyder les aldéhydes formés en acides carboxyliques. Ainsi deux équivalents d'hypochlorite de sodium sont nécessaires pour former une fonction acide carboxylique.

IV. 4. 3. 4 Paramètres influençant l'oxydation TEMPO

L'oxydation TEMPO est influencée par plusieurs paramètres : la température, le pH, la durée de réaction, la nature du substrat et les concentrations de réactifs NaOCl, NaBr et TEMPO.

Dans le cas de l'oxydation de la cellulose, des recherches ont été faites pour décrire l'effet de chacun de ces paramètres.

- *Effet de la température*

Les réactions d'oxydation à l'aide du système TEMPO/NaOCl/NaBr se font en général à température ambiante [DA S03] [SAI04] [SAI05] mais peuvent se réaliser sur un domaine de température allant de -5 à 40°C. Les auteurs rapportent qu'en particulier cette réaction est optimale entre 0 et 5°C [ISO98] [BRA00] [TAH00]. En effet en travaillant à basse température, le risque de dépolymérisation et des réactions secondaires est minimisé pour l'oxydation des polysaccharides en solution [GOM04] [ISO09]. Ainsi des travaux antérieurs montrent que les rendements de la réaction sont plus importants à température ambiante mais au détriment des masses molaires. En effet, les degrés de polymérisation [ISO09] des produits obtenus à température ambiante sont inférieurs à ceux obtenus à basse température même à des durées de réactions réduites [ISO98] [HAB04]. Sun et al. ont étudié l'effet de la température sur la cinétique de la réaction et ils ont montré que la constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation calculée est 66,2 kJ/mol [SUN05].

- *Effet du pH*

Tous les auteurs rapportent que le pH idéal doit être basique mais de préférence entre 10 et 10,5 [VIE02] [MON05] [SHI06] [FEN07] [FOL08] [ISO09] [JOH09]. A pH supérieur à 10,5 des réactions de dégradation apparaissent (β -

élimination) [SHI03]. Un pH inférieur à 9,5 minimise la sélectivité de la réaction et favorise donc l'oxydation de tous les hydroxyles (primaires et secondaire) [BES94a] [BES94b].

- *Effet de la durée de la réaction*

Pour la cellulose III, il a été remarqué que la durée optimale de réaction d'oxydation pour avoir un bon rendement est de 60 minutes. Isogai et al. ont montré que la prolongation de la réaction à 27°C cause une forte dépolymérisation des échantillons de linters de cellulose et de la pulpe blanchie du bois dur [ISO98]. A basse température, entre 0 et 4°C, la prolongation de l'oxydation améliore peu les rendements et n'a pas d'effet sur les masses molaires. De plus après consommation de NaOCl, la dépolymérisation par β -élimination intervient d'autant plus que la température est proche de 20°C [SHI03] [GOM04] [ISO09].

- *Effet du substrat*

La cellulose native (I) est moins réactive que la cellulose III. Ceci est dû à la structure du cristal de la cellulose I qui est très compact. Dans l'allomorphe III, la configuration trans-gauche adoptée par le CH₂-OH engendre une augmentation des distances interplanaires. La cristallinité dans ce cas est perturbée et la zone désordonnée est plus importante d'où un bon rendement d'oxydation. Montanari et al. rapportent que l'oxydation d'un monocristal de cellulose I se fait uniquement en surface et en zones amorphes [MON05]. ce résultat a été confirmé par d'autres auteurs [SAI06].

- *Effet de concentration du TEMPO, NaOCl et NaBr*

Au cours de l'oxydation de la cellulose III, et en vue de la préparation de l'acide glucuronique, il a été démontré que le radical TEMPO qui joue le rôle de médiateur de l'oxydation devrait être ajouté en quantité catalytique. En effet la concentration ne devrait pas dépasser 0,05 mol par équivalent anhydroglucose, sinon les masses molaires diminuent fortement [ISO98]. Une concentration de 0,01-0,02 mole par équivalent est optimale pour procéder sans dépolymérisation [HAB06]. D'après le mécanisme réactionnel, la quantité de NaBr ne devrait en aucun cas influencer sur les

rendements de la réaction. Or les valeurs des rendements obtenus durant la réaction montrent que l'influence de la concentration en NaBr est non négligeable [ISO98]. Isogai et al. ont montré que la quantité de NaBr influence les valeurs de degré de polymérisation DPw. A 4°C, 20 mg de TEMPO, 12 ml de NaOCl et 2h de temps de réaction, les valeurs de NaBr 0,24 g et 0,48 g correspondent respectivement à 190 et 290 en DPw [ISO98]. Néanmoins à partir d'une quantité limite l'effet est paradoxal et les masses molaires diminuent fortement. A 0,96 g de NaBr par exemple, le DPw ne vaut que 100 [ISO98].

Bragd et al. [BRA00] ont montré que si l'on travaille en absence de NaBr, la réaction garde sa sélectivité et la dépolymérisation est négligeable en travaillant dans un $\text{pH} < 9$ et une température $T \leq 20^\circ\text{C}$. A 20°C et $\text{pH} = 8,5$ le rendement de la réaction sans NaBr est comparable à celui obtenu à 2°C en présence de NaBr. La concentration en hypochlorite de sodium NaOCl peut être prise en fonction du degré d'oxydation voulu. Pour une réaction optimale sa concentration doit être comprise entre 2,2 et 3,5 équivalent anhydroglucose [MON05] [SBI11] [SHI03].

V. COMPOSITES A BASE D'EPOXY ET DE FIBRES NATURELLES LIGNOCELLULOSIQUES

V. 1 Généralités

Les matériaux composites à base de fibres lignocellulosiques sont très largement utilisés et font l'objet d'un développement constant depuis de nombreuses années. Dans cette catégorie de matériaux composites fibres lignocellulosiques/polymère, on distingue deux sortes de produits : les composites utilisant les fibres comme charges afin de réduire leur coût et leur poids et les composites à base de renforts celluloses qui permettent l'amélioration des propriétés mécaniques [REY90] [BIW10] [CHA05].

Historiquement, les fibres de renfort ont commencé à être utilisées industriellement dans les matrices thermodurcissables qui sont des polymères à structure tridimensionnelle obtenus par réaction chimique entre au moins deux

composants plus au moins liquide. Ces matériaux, de par leur structure, acquièrent lors de la réticulation une forme qui ne peut être changée ultérieurement par élévation de température. Les produits obtenus renforcés par des fibres sont classés de manière générale sous le vocable "composite", les applications les plus développées concernent les pièces automobiles (élément de carrosserie : capot, hayon, ...), les loisirs (coques de bateaux), l'électrotechnique (boîtier) etc....

L'Europe produit environ 1 million de tonnes de composites thermodurcissable, l'Allemagne est le principal producteur, les marchés de l'automobile [CHA10] et de l'électricité sont les plus gros consommateurs sauf en Grande Bretagne où l'industrie du bâtiment est fortement consommatrice. La situation aux Etats Unis est sensiblement la même qu'en Europe. *FORD* est le plus avancé dans l'utilisation des composites qui constituent la quasi-totalité des capots, calandres et plaques de protection des réservoirs de ses véhicules [QUE05]. Ce constructeur a été le premier à introduire des pièces composites renforcées fibres naturelles. Les fibres fréquemment utilisées en Europe sont celles de chanvre, lin, sisal, bois, kenaf, coton et jute. Les fournisseurs connus sont *Technilin*, *AFT plasturgie*, *Epiplast* [QUE05].

Les réseaux époxyde sont parmi les polymères thermodurcissables connus les plus usuels. Nous décrirons dans le paragraphe suivant les époxy de type DGEBA (Diglycidyl Ether de Bisphénol A)/amine, le mécanisme réactionnel et les équations cinétiques de modélisation qui en découlent.

V. 2 Le réseau époxy-amine

Un réseau époxy est en général formé par polycondensation ou polyaddition d'un mélange monomère époxy et d'un durcisseur dans lequel un au moins des composants a une fonctionnalité supérieure à 2 afin d'obtenir un réseau après réaction [PAS02]. Leur chimie a été largement étudiée [CHA80] [ROS85] [SAD87] [PIC99]

De nombreux autres systèmes réticulants peuvent être utilisés comme les anhydrides d'acide, les polyamines aromatiques ou aliphatiques, les alcools et les acides... Les durcisseurs les plus utilisées sont de type amine. Les amines

aliphatiques sont plus réactives que les amines aromatiques grâce à leur plus grande basicité.

Le 3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylamine généralement connus sous le nom d'IsophoroneDiamine (IPD) est largement utilisé dans l'industrie. Deux fonctions amines coexistent sur la molécule : une fonction amine primaire aliphatique et une fonction amine primaire cycloaliphatique impliquant une différence de réactivité avec le prépolymère époxyde (Voir figure 27).

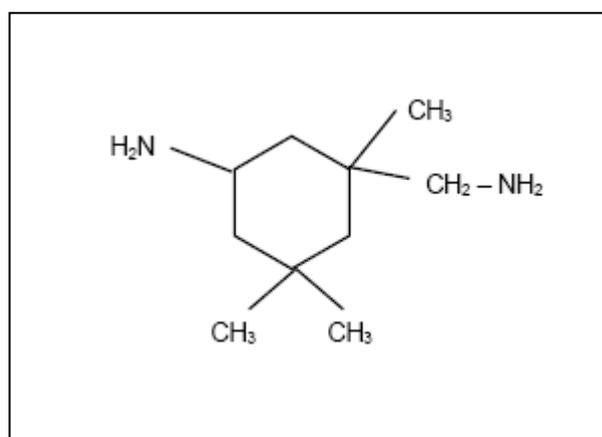


Fig.27 : Structure de l'Isophorone diamine (IPD)

En particulier, les résines époxy réticulées avec les durcisseurs amines peuvent présenter une température de transition vitreuse très élevée (100 °C ; 250 °C), elles ont aussi une excellente stabilité thermique et une bonne résistance aux produits chimiques. La variation de la viscosité au cours de leur réticulation est étroitement liée au mécanisme réactionnel entre les groupes époxy et les groupes amines primaires et secondaires.

V. 2. 1 Mécanisme réactionnel époxy/amine

Le mécanisme et la cinétique de réaction de réticulation des systèmes époxy/amine ont été étudiés et analysés par plusieurs auteurs [CHA80] [RIC84] [ROZ85] [SEU86] [SAB87] [GIR95] [PAS02]. Les trois principales réactions sont schématisées ci-dessous (fig.28) :

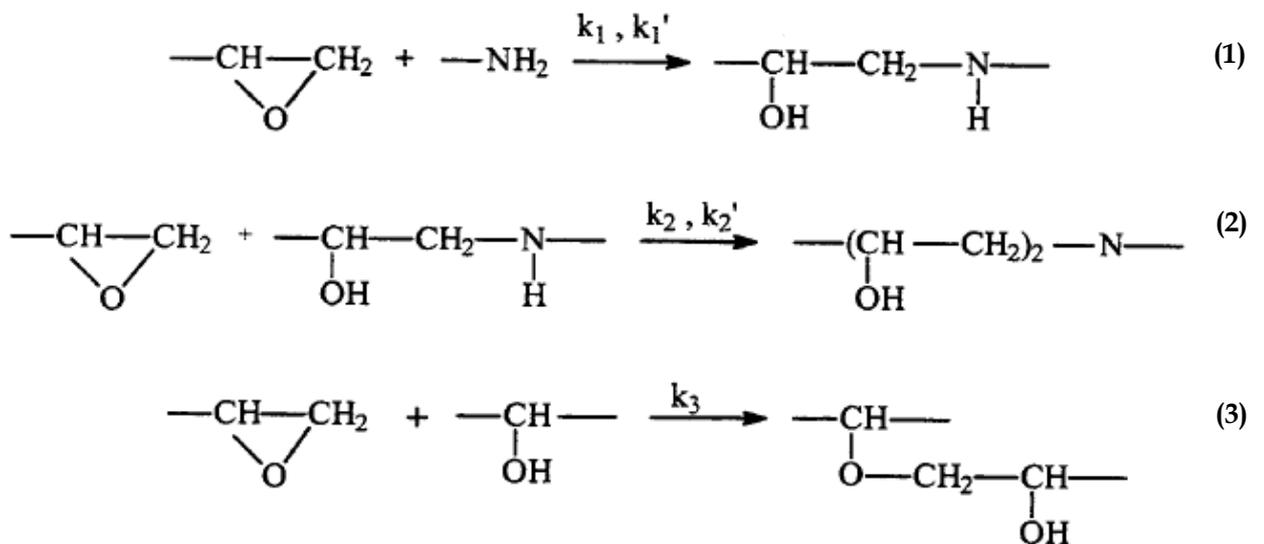


Fig.28 : Mécanisme réactionnel époxy amine

La première réaction (1) correspond à la réaction d'addition d'un hydrogène de l'amine primaire sur le groupe époxy. L'amine secondaire formée lors de la première réaction réagit avec un autre groupement époxyde pour donner une amine tertiaire (équation (2)). Ces deux réactions se produisent suivant deux mécanismes :

- Mécanisme auto-catalytique : les hydroxyle présents initialement dans le milieu et créés au cours des deux premières réactions (1) et (2) autocatalysent les réactions époxy amine, leurs constantes cinétiques sont alors k_1 et k_2 [HOR70] [RIC84].

- Mécanisme non catalytique : les constantes cinétiques sont k_1' et k_2'

En effet, la réactivité d'une amine augmente avec son caractère nucléophile avec l'ordre de réactivité suivant : aliphatique > cycloaliphatique > aromatique. Initialement les deux amines ont la même réactivité mais dès que la première a réagi, la seconde peut présenter une réactivité différente. De plus les groupements hydroxyle présents dans le milieu (eau, alcool, phénol, acide,...) catalysent la réaction en formant un complexe trimoléculaire par liaison hydrogène qui favorisent l'attaque nucléophile du groupement amine.

La réaction d'éthérification (3) qui a lieu entre groupements époxyde et hydroxyle est souvent négligée car elle intervient essentiellement pour des fortes températures de polymérisation ($T > 120^\circ\text{C}$) et lorsque la concentration en amine est faible donc en fin de réaction [LUN75] [RIC86] [VAZ90]. On définit le rapport stœchiométrique r d'un mélange diépoxy/diamine comme le rapport entre le nombre d' amino-hydrogène (N-H) du monomère diamine et le nombre de groupe oxirane du monomère époxy. C'est un paramètre très important à contrôler durant la réaction. La figure ci-dessous montre l'influence de ce rapport r sur la T_g finale du réseau où on peut penser que les bouts de chaînes non réagis jouent le rôle de plastifiant (cf. fig. 29).

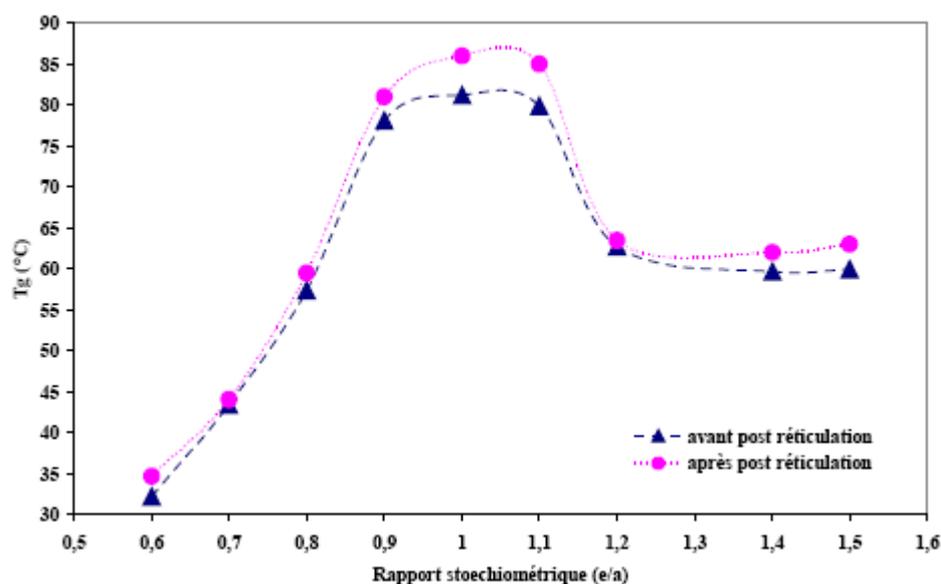


Fig.29 : T_g en fonction du rapport stœchiométrique ($r = e/a$) pour un système DGEBA/Jeffamine T403 [GAR02].

V. 2. 2 Transformation structurales : Diagramme TTT

La réaction d'un thermodurcissable fait intervenir deux transformations structurales majeures : la *gélification* et la *vittrification*. Le terme de gélification marque le passage de l'état initial liquide ou visqueux selon les formulations, à l'état caoutchoutique. Ce phénomène est lié à la brutale augmentation des masses molaires moyennes du réseau en formation. A ce moment, le volume réactionnel est occupé par une molécule tridimensionnelle. La vittrification traduit le passage de l'état liquide ou caoutchoutique à un état vitreux. C'est le moment où la température de transition vitreuse du système est du même ordre de grandeur que la température de réaction et donc la réaction est contrôlée par la diffusion. Cette transformation peut intervenir avant ou après la gélification suivant la température de réaction.

Le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) résume tous ces phénomènes (cf. fig.30) [ENN83].

On peut y distinguer trois températures caractéristiques :

T_{g0} : la température de transition vitreuse du mélange initial ; en dessous de cette température, le système ne réagit pas et peut être conservé pour une longue durée.

$T_g(\text{gel})$: la température qui correspond à l'intersection des deux courbes : la courbe de gélification et celle de la vittrification.

$T_{g\infty}$: la température de transition vitreuse maximale du système.

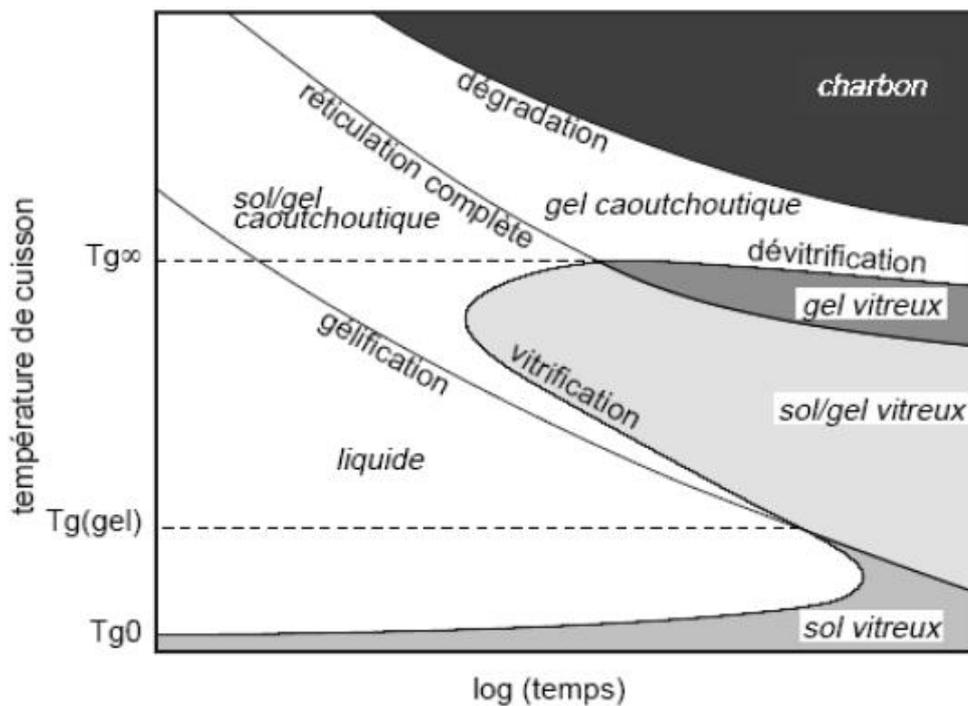


Fig. 30 : Diagramme Théorique TTT (Temps-Température-Transformation) [BAR97]

V. 3 Cinétique et modélisation

Deux sortes de modèles peuvent être proposées pour étudier les cinétiques de réaction entre amine et époxy : l'approche mécanistique qui dérive des mécanismes réactionnels et l'approche phénoménologique qui correspond à un modèle empirique qui n'a pas de sens physique mais qui correspond mieux aux points expérimentaux.

V. 3. 1 Approche Mécanistique

Cette approche s'appuie sur les trois réactions d'époxy amine (1), (2) et (3). Le modèle de Horie découle des équations cinétiques résultantes. Ce modèle prend en compte le caractère autocatalytique des réactions époxy/amine. Il fait intervenir la concentration en hydroxyle au cours de la réaction. Ce modèle a été utilisé par plusieurs auteurs pour étudier les réactions DGEBA/diamines aliphatiques [HOR97] [RIC84].

$$\frac{dx}{dt} = (K_0 + K_1 x)(1 - x)^2$$

Où x est la conversion en époxy,

K_0 est la constante de vitesse à l'instant initial,

K_1 est la constante de vitesse du processus autocatalysé.

K_0 et K_1 suivent la loi d'Arrhenius.

V. 3. 2 Approche phénoménologique

Le modèle établi par Kamal et Sourour reste le plus utilisé par les chercheurs [KAM73]. Il présente une approche phénoménologique qui consiste à établir un modèle mathématique général qui lie la conversion avec le temps. Il est décrit par cette équation :

$$\frac{dx}{dt} = (K + K' x^m)(1 - x)^n$$

Où x est le taux de conversion, dx/dt la vitesse de réaction et K , K' , n et m sont des constantes arbitraires qui peuvent être déterminées à partir de mesures de microcalorimétrie différentielles DSC en isothermes à différentes températures. Les constantes K et K' dépendent de la température selon la loi d'Arrhenius. Ce modèle s'accorde bien aux résultats expérimentaux mais comme il n'a pas de signification physique, il ne permet pas de prévoir les modifications dues aux changements de formulations. En posant $m = 1$ et $n = 2$ on retombe sur le modèle de Horie.

Le présent modèle inclut les effets catalytiques (K , loi d'Arrhenius) et autocatalytiques (K' , loi d'Arrhenius).

V. 4 le composite matrice polymère / fibre naturelle

Les biomatériaux renforcés en fibres constituent un nouveau débouché pour les fibres du palmier dattier. Ils se déclinent aujourd'hui sous des objets aussi variés que des hélices de refroidissement, des tableaux de bord de scooter ou des matériaux d'emballage [SAP05]. Plus généralement, un véhicule peut contenir plusieurs kilos de ces matériaux à base de fibres végétales comme les feuilles de palmier, le chanvre, le lin ou le sisal : accoudoirs, tablettes arrières, médaillon de porte, dossier de siège [QUE05].

L'élaboration de matériaux composites chargés fibres naturelles se fait en général par plusieurs techniques, les plus utilisées sont :

- *Le moulage par compression* : qui domine largement, des investissements importants sont notés en moulage par compression, utilisant des fibres naturelles, en Chine, Inde et Iran [BIS10] [CHA05]. La compression fait généralement appel à des feuilles de non-tissé, ou mat, composées de fibres végétales seules, ou en mélange avec des fibres synthétiques. Le procédé est aujourd'hui bien connu, et l'on sait qu'il ne convient pas aux pièces de grande taille, au design complexe, et qu'il génère beaucoup de déchets [D'AN97].
- *Le moulage par injection* : qui est avantageux par rapport au moulage par compression. C'est la technique qui progresse le plus pour les fibres végétales, en les associant à des thermoplastiques comme le PP, PEHD ou ABS [HAS07] [BEN08] [BEN10]. Elle convient bien aux pièces de structures et aux pièces techniques.
- *Le moulage par transfert de résine RTM* : technique utilisée généralement pour les résines thermodurcissables. Elle consiste en l'injection à basse pression en amont et/ou assistance du vide à l'aval, de résine liquide réactive (exemple : époxy/amine) dans un moule fermé contenant des assemblages de fibres. La pièce est ensuite polymérisée dans le moule, suivi éventuellement d'une post-cuisson. Toutes les formes classiques de renforts (unidirectionnels, mats à fibres longues ou courtes ...) peuvent être utilisées en RTM [NGU04] [BRE06] [SBI10].

Après avoir utilisé les fibres naturelles dans des thermoplastiques, plusieurs recherches ont été faites ces dernières années avec les thermodurcissables [KAD06] [SBI08] [HAR09]. *Compositec*, le centre technique basé au Bourget-du-Lac (Savoie), s'est chargé des études avec des résines thermodurcissables [BIS10] [SBI10]. Les essais menés ne sont pas concluants : les pièces, réalisées par imprégnation (injection RTM et BMC) de résines époxy ou polyester dans un feutre non tissé de fibres végétales (chanvre, lin, jute, sisal/coco), ont des propriétés mécaniques très inférieures à celles des thermodurcissables renforcés de fibres de verre. [USI10]

[QUE05] la résistance au choc est réduite de plus de 50 % [QUE05] [SBI10]. La principale cause reste toujours l'incompatibilité fibre matrice polymère et les recherches récentes visent de surmonter cette difficulté par les modifications envisagées pour les fibres. Une étude a été faite par Biswas et al. [BIS10] sur l'utilisation des fibres du bambou dans un système époxy et sa comparaison avec le composite époxy/fibres de verre. Les propriétés mécaniques sont inférieures à celles du composite à base de fibres de verre tandis qu'une forte amélioration de la résistance à l'usure a été remarquée quand les fibres de verres sont remplacées par des fibres de bambou.

Les résultats sont optimisées pour les composites à base de thermodurcissables chargés de fibres naturelles après les modifications apportées aux fibres. Les travaux de Towo et al. montrent que les propriétés mécaniques des composites Sisal/polyester insaturé sont améliorées après traitement des fibres de sisal par traitement alcalin dans la soude [TOW08].

VI. CONCLUSION

Le présent chapitre met l'accent sur la ressource lignocellulosique employée comme charge ou renfort dans un matériau composite à base de matrice polymère. Cette ressource végétale constitue une ressource renouvelable, naturellement biodégradable, et dispose de nombreuses qualités techniques élevées. Les plus utilisées sont les fibres libériennes, comme le kénaf, le jute, le lin mais ces fibres peuvent être remplacées par des fibres de folioles de palmier dattier qui se produisent en quantité importante et qui ne sont que des déchets agricoles. Leurs propriétés mécaniques importantes et leur faible densité les rendent candidates à être testées pour remplacer les fibres de verres. Le gain en économie d'énergie obtenu en substituant les fibres de verres par les fibres naturelles est estimé à 10 fois plus dans le domaine d'automobile par exemple [QUE05]. La constitution et l'organisation supramoléculaire des fibres naturelles ont été largement détaillées dans ce manuscrit pour mieux appréhender la chimie d'association de la fibre cellulosique et de la matrice polymère thermodurcissables. Différents traitements de cellulose et de fibres sont proposés afin de faciliter cette union au sein du composite fibre/matrice. La plus importante modification pour notre thèse est l'oxydation par TEMPO qui consiste à oxyder sélectivement l'hydroxyle primaire en position 6 du motif anhydroglucose.

Un bref rappel bibliographique a été aussi présenté sur la cinétique des systèmes époxy/amine, la chimie des réactions de réticulation et les différentes modèles cinétiques proposés dans la littérature.

REFERENCES

- [ABD04] **Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M., N., Dufresne, A., Gandini, A., .** Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: Effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose-thermoset composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, v.98 n.3, p.974 - 984.
- [AND90] **Andersson, R., Hoffman, J., Nahar, N., Scholander, E.** An N.M.R study of the products of oxidation of cellulose and (1→4)-β-D-xylan with sodium nitrite in orthophosphoric acid. *Carbohydrate Research*, 1990, v.206, n.2 p.340-346.
- [ATA84] **Atalla, R. H., Vanderhart, D. L.** Native cellulose: A composite of two distinct crystalline forms. *Science*, 1984, v.223, p.283-285.
- [BAL04] **Baley, C., Grohens, Y., Pillin, I.** Etat de l'art sur les matériaux composites biodégradables. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 2004, v.14, p.135-166.
- [BAL07] **Balnois, E., Busnel, F., Baley, C., Grohens, Y.** An AFM study of the effect of chemical treatments on the surface microstructure and adhesion properties of flax fibres. *Composite Interfaces*, 2007, v.14, n.7-9, p.715-731.
- [BAR93] **Barreveld, W. H.** *Date palm products: FAO Agricultural Services*, 1993 *Bulletin No. 101*: <http://www.fao.org/docrep/t0681e/t0681e00.htm#con..>
- [BAR97] **Barrière, C., Dalmaso, F.** Résines époxy réticulées par des polyamines : Structure et propriétés. *Revue de l'institut français de pétrole*, 1997, v.52, n.3.
- [BEN07] **Bendahou, A., Dufresne, A., Kaddami, H. Habibi Y.** Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of Phoenix dactylifera L. *Carbohydrate Polymers* 2007, v.68, p.601-608.
- [BEN10] **Bendahou, A., Kaddami, H., Dufresne, A.** Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *European Polymer Journal* 2010,v.46, p.609-620.
- [BEN08] **Bendahou, A., Kaddami, H., Sautereau H., Raihane M., Erchiqui F. Dufresne, A.** Short Palm Tree Fibers Polyolefin Composites : Effect of Filler Content and Coupling Agent on Physical Properties. 2008, *Macromolecular Materials & Engineering*, v.293, p.140-148.

[BES95] Besemer, A. C., De Nooy, A. E. J. Selective Oxidation of Primary Alcohols Mediated by Nitroxyl Radical In Aqueous Solution. Kinetics and Mechanism *Tetrahedron*, Patent publication WO 95/07303, 1995 Vol.51, n.29, p. 8023-8032.

[BES98] Besemer, A. C., De Nooy, A. E. J., Van Bekkum, H., . Methods for the selective oxidation of cellulose : preparation of 2,3-dicarboxycellulose and 6-carboxycellulose, in Cellulose derivatives, Modification, Characterization and Nanostructures, Heinze, T., & Glasser, W., Editors. *The American Chemical Society*, 1998, p.73-82.

[BES94a] Besemer, A. C., Van Bekkum, H. The catalytic effect of bromide in the hypochlorite oxidation of linear dextrans and inulin. *Starch-Staerke*, 1994, v.46, p.101-106.

[BES94b] Besemer, A. C., Van Bekkum, H. Dicarboxy-starch by sodium hypochlorite/bromide oxidation and its calcium binding properties. *Starch-Staerke*, 1994, v.46, p.95-101.

[BIK71] Bikales, N. M., Segal, L. . Cellulose and Cellulose Derivatives. *Wiley Interscience*, 1971, Part V, Vol. 5, 2nd ed. New York:

[BIS10] Biswas, S., Satapathy, A. A comparative study on erosion characteristics of red mud filled bamboo-epoxy and glass-epoxy composites. *Materials and Design*, 2010, v.31, p.1752-1767.

[BLE99] Bledzki, A. K., Gassan, J., . Composites reinforced with cellulose based fibers. *Prog. Polym. Sci.* 1999, v.24, p.221-274.

[BOU02] Bounor-Legare, V.,erreira, I., Verbois, A., Cassagnau, P., Michel, A. . New transesterification between ester and alkoxy silane groups : application to ethylene-co-vinyl acetate copolymer crosslinking *Polymer*, 2002, v.43, p.6085-6092.

[BRA00] Bragd, P. L., Besemer, A.C., Van Bekkum H. Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl α -D-glucopyranoside. *Carbohydrate Research* 2000, v.328, p.355-363.

[BRA04] Bragd , P. L., Van Bekkum, H., Besemer, A.C. TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides : survey of methods and applications *Topics in Catalysis*, 2004, v.27, p.49-66.

[BRE06] Bréard, J., Bizet, L., Montrelay, N., Baley, C. Comparaison des propriétés de composites mats verre/polyester et lin/ polyester pour faisabilité par procédé RTM. *Revue des composites et des matériaux avancés, Renforcement des polymères par des fibres végétales* 2006, v.16, n.1, p.101-113.

- [BRE85] Brebner, K. I., Schneider, M. H., . Wood-polymer combinations: the chemical modification of wood by alkoxysilane coupling agents. *Wood Sci. Technol.*, 1985, v.19, p.67-73.
- [CET05] Çetin, N. S., Özmen, N., Tingaut, P., Sèbe, G. New transesterification reaction between acetylated wood and tetramethoxysilane : a feasibility study. *European Polymer Journal*, 2005, v.41, p.2704-2710.
- [CHA05] Chand, N., Jain, D. Effect of sisal fibre orientation on electrical properties of sisal fibre reinforced epoxy composites. *Composites: Part A*, 2005, v. 36, p.594-602.
- [CHA10] disponible sur: www.champagne-ardenne.cci.fr.consulté le 30/10/2010
- [CHA96] Chang, P. S., Robyt, J.F. Oxidation of primary alcohol groups of naturally occurring polysaccharides with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion. *Carbohydrate Chemistry*, 1996, v.15, p.819-830.
- [CHA79] Chanzy, H., Imada, K., Mollard, A., Vuong, R., Barnoud, F. Crystallographic aspects of sub-elementary cellulose fibrils occurring in the wall of rose cells cultured in vitro. *Protoplasma*, 1979, v.100, p.317-322.
- [CHA78] Chanzy, H., Imada, K., Vuong, R. Electron diffraction from the primary wall of cotton fibers. *Protoplasma*, 1978, v.94, n.3-4, p.299-306.
- [CHA80] Charlesworth, J. M. An analysis of the substitution effects involved in diepoxide diamine copolymerization reactions, *Journal Polymer Science*, 1980, v.18, p.621-628
- [COL05] Colonna, P., Ed. *La chimie Verte*. Paris, 2005, p.532
- [D'AN97] D'anselme, T. *Matériaux composites renforcés par des fibres végétales en particulier par des fibres de lin*. Thèse, Université de Rennes 1, Rennes, 1997. 59 p.
- [DA S03] Da Silva Perez, D., Montanari, S., Vignon M.R. TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. *Biomacromolecules*, 2003, v.4, p.1417-1425.
- [DAV06] Davies, P., Morvan, C., Sire, O., Baley, C. Propriétés de fibres extraites de phanérogames marines (*Zostera marina*). *Revue des composites et des matériaux avancés*, 2006, v.16, p.41- 48.
- [DE N94] De Nooy, A. E. J., Besemer, A. C., Van Bekkum, H. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1994, v.113, p.165-166.
- [DE N96] De Nooy, A. E. J., Besemer, A. C., Van Bekkum, H., Van Dijk, J. A. P. P., Smit, J. A. M. *Macromolecules*, 1996, v.29, p.6541-6547.

[EL M96] El-Mously, H. I. *Challenges of Sustainable Dev.* Achievements-to-Date and Future Prospects of Research on Use of Date Palm Leaves' Midribs as a Substitute for Sawn Wood. Amsterdam: Organized by INES. 1996 p, August 22-25,.

[EL M97] El-Mously, H. I. The rediscovery of local raw materials: new opportunities for developing countries. *Industry and Env.*, 1997, v.20, p.1-2.

[EL H98] El Hadrami, I., El Bellaj, M., El Idrissi, A., J'aiti, F., El Jaafari, S., Daayf, F. Biotechnologies végétales et amélioration du Palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.). Pivotal de l'agriculture oasienne marocaine. *Cah. Agric*, 1998, v.7, p.463-468.

[ELO96a] Eloundou, J. P., Fève, M., Gerard, J.F., Harran, D., Pascault, J.P. Temperature dependence of the behavior of an epoxy-amine system near the gel point through viscoelastic study. 1. Low-Tg epoxy-amine system. *Macromol.*, 1996, Vol. 29, n.21, p.6907-6917.

[ELO96b] Eloundou, J. P., Gerard, J.F., Harran, D., Pascault, J.P. Temperature dependence of the behavior of a reactive epoxy-amine system by means of rheology. 2. High-Tg epoxy-amine system. *Macromol.*, 1996, Vol. 29, n.21, p.6917-6927.

[ENN 83] Enns, J. B., Gillham, J. K. . Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram : Modeling the cure behavior of thermosets. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, v.28, p.2567-2591.

[FAB01] Fabbrini, M., Galli, C., Gentili, P., Macchitella, D. . An oxidation of alcohols by oxygen with the enzyme laccase and mediation by TEMPO. *Tetrahedron Letters*, 2001, v.42, p.7551-7553.

[FEL93a] Felix, J. M., Gatenholm, P. Controlled Interactions in Cellulose Polymer Composites I Effect on Mechanical Properties. *Polymer composites*, 1993, v.14 N°6.

[FEL93b] Felix, J. M., Gatenholm, P.. Formation of Entanglements at Brushlike Interfaces in Cellulose . *Journal of Applied Polymer Science*, 1993. v.50, p.699-708.

[FEN07] Feng, X., Pouw, K., Leung, V., Pelton, R. Adhesion of Colloidal Polyelectrolyte Complexes to Wet Cellulose. *Biomacromolecules*, 2007, v.8, p.2161-2166.

[FOL08] Follain, N., Montanari, S., Jeacomine, I., Gambarelli, S., Vignon, M.R. Coupling of amines with polyglucuronic acid: Evidence for amide bond formation. *Carbohydrate Polymers*, 2008, v.74, p.333-343..

[FUK09] Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules* 2009, v.10, p.162-165.

[GAN02] Gandini, A., Belgacem, M. N., . La chimie des substances renouvelables. *L'actualité chimique*. November-December 2002, Pages 6-14..

- [GAR02] Garcia-Loera, A. Mélanges réactifs thermodurcissable/ Additifs extractibles : Phénomènes de séparation de phase et morphologies. Application aux matériaux poreux. 2002, *Thèse INSA de Lyon*, 161 p.
- [GIR95] Girard-Reydet, E., Riccardi, C. C., Sautereau, H., Pascault, J. P. Epoxy-Aromatic Diamines Kinetics. 1. Modeling and Influence of the Diamine Structure. *Macromolecules*, 1995, v.28, p.7599-7607.
- [GOA93] Goaman, V., Dunkley, J., King, C. , Ed. *Flowering plants of the world*. London B T Bastford Ltded. 1993.
- [GOM04] Gomez- Bujedo, S., Fleury, E., Vignon, M. R. Preparation of Cellouronic Acids and Partially Acetylated Cellouronic Acids by TEMPO/NaClO Oxidation of Water-Soluble Cellulose Acetate. *Biomacromolecules*, 2004, v.5, p.565-571.
- [GOU06] Gouanvé, F., Marais, S., Métayer, M., Morvan, C., Poncin-Epaillard, F. Composites polyester insaturés renforcés par des fibres de lin : Effets de traitements plasma froid et autoclave sur les propriétés perméamétriques. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 2006, v.16, n.1, p.115-128.
- [GOU02] Goussé, C., Chanzy, H., Excoffier, G., Soubeyrand, L., Fleury, E. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. *Polymer* 2002, v.43, p.2645-2651.
- [HAB04] Habibi, Y. Contribution à l'étude morphologique, Ultrastructurale et chimique de la figue de barbarie. *Thèse Grenoble*, 2004, p.236
- [HAB06] Habibi, Y., Chanzy, H., Vignon, M.R. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose*, 2006, v.13, p.679 -687.
- [HAD90] Haddouch, M. *Direction de la Production Végétale*, MAMVA. 1990.
- [HAL96] Halley, P. J., Mackay, M.E. Thermorheology of thermosetting-An overview. *Polym. Eng. Sci.*, 1996, Vol. 36, n.5, p.593-609.
- [HAM94] Hamada, H., Ikuta, N., Nishida, N., Maekawa, Z. Effect of interfacial silane network structure on interfacial strength in glass fibre composites, *Composites*, 1994, v.25, p.512.
- [HAR09] Harish, S., Michael D.P., Bensely, A., Mohan Lal, D., Rajadurai, A. Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. *M aterials Characterization*, 2009, v.60, p.44-49.
- [HAR98] Harrington, J. J. MicroFibril Angle in Wood. Ed B.G Butterfield , *IAWA/IUFRO*. 1998.

[HAS07] Haseena, A. P., Unnikrishnan, G., Kalaprasad, G. Dielectric properties of short sisal/coir hybrid fibre reinforced natural rubber composites. *Composite Interfaces*, 2007, v.14, n.7-9, p.763-786.

[HES41] Hess, K., Kissig, H. . Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation der Cellulose (Cellulose IV). *Zeitschrift Physikalische Chemie*, 1941, v. B 49, p.235-239.

[HOR70] Horie, K., Hiura, H., Sawada, M., Mita, I., Kambe, H. Calorimetric investigation of polymerization reaction. III. Curing reaction of epoxides with amines. *Journal of polymer Science*, 1970, v.8, p.1357-1372.

[ISO01] Isogai, A. *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2001, p.599-625.

[ISO98] Isogai, A., Kato, Y. Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*. 1998,v.5, p.153-164.

[ISO05] Isogai, A., Saito, T. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*, 2005, v. 61, n.2, p.183-190.

[ISO09] Isogai, T., Yanagisawa, M., Isogai, A. Degrees of polymerization (DP) and DP distribution of cellouronic acids prepared from alkali-treated celluloses and ball-milled native celluloses by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*, 2009, v.16, p.117-127.

[JOH09] Johnson, R. K., Zink-Sharp, A., Renneckar, S. H., Glasser, W. G. . A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose matrix. *Cellulose*, 2009, v.16, p.227-238.

[JOL96] Jol, C., Gauthier, R., Chabert, B. *Composites Science and Technology*, 1996, v.56, p.761.

[JOS07] Joshy, M. K., Mathew, L., Joseph, R. Studies on interfacial adhesion in unidirectional isora fibre reinforced polyester composites. *Composite Interfaces*, 2007, v.14, n.7-9, p.631-646.

[JOS00] K. Joseph, L. H. C. M., R.D. Toledo, S. Thomas, L.H. De Carvalho, L. Pothen, S. Kala, and B. James, "Natural Fiber Reinforced Thermoplastic Composites," In *Natural Polymers and Agrofibers Composites*. E. Frollini, A.L. Leao, and L.H.C. Mattoso, Eds., San Carlos, Brazil, Embrapa, Usp-Iqsc. Unesp Unesp Universidade Estadual Paulista. 2000, 159,

[KAD06] Kaddami, H., Dufresne, A., Khelifi, B., Bendahou, A., Taourirte, M., Raihane, M., Issartel, N., Sautereau, H., Gérard, J.-F., Sami, N. Short palm tree fibers - Thermoset matrices composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*. 2006,v.37 p.1413 - 1422.

- [KAL09] Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, I. . Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composite - A review. *Polymer Engineering and Science*, 2009, v.49, n.7, p.1253-1272.
- [KAM73] Kamal, M. R., Sourour, S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering and Science*, 1973, v.14, p.59-64.
- [KIM00] Kim, U. J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T., Kondo, T. *Biomacromolecules*, 2000, v.1, p.488-492.
- [KLE98] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. *Comprehensive Cellulose Chemistry Fundamentals and Analytical Methods*, 1998, v.1
- [KOL76] Kolpak, F. J., Blackwell, J. Determination of the structure of cellulose II. *Macromolecules*, 1976, v.9, p.273-278.
- [KOL78] Kolpak, F. J., Weih, M., Blackwell, J. Mercerization of cellulose: 1. Determination of the structure of mercerized cotton. *Polymer*, 1978, v.19, p.123±131.
- [KUG88] Kuga, S., Brown, R. M. *Carbohydrate Research*, 1988, v.180, p.345-350.
- [LA M07] La Mantia, F. P., Morreale, M. Improving the properties of polypropylene-wood flour composites by utilization of maleated adhesion promoters. *Composite Interfaces*, 2007, v.14, n.7-9, p.685-698.
- [LAH06] Lahlali, D. Elaboration et caractérisation de morphologies poreuses dans des polymères thermodurcissables époxy. *Thèse LMM, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne*, 2006. 8 p.
- [LAN99] Langan, P., Nishiyama, Y., Chanzy, H. A revised structure and hydrogen bonding system in Cellulose II from a Neutron fiber diffraction analysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, v.121, p.9940-9946.
- [LUN75] Lunak, S., Dusek, K. Curing of epoxy resins. II. Curing of bisphenol A diglycidylether with diamines. *Journal of Polymer Science Symp.*, 1975, v.53, p.45-55.
- [MEC07] Mechraoui, A., Riedl, B., Rodrigue, D. The effect of fiber and coupling agent content on the mechanical properties of hemp/polypropylene composites. *Composite Interfaces*, 2007, v.14, n.7-9, p.837-848.
- [MON05] Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M.R. Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation. *Macromolecules*, 2005, v.38, p.1665-1671.
- [NEE65] Neel, J., Ed. Exposés de chimie macromoléculaire : Structure chimique des polyosides. Gauthier-Villars. Paris, Gauthier-Villars. 1965.

- [NGU04] Nguyen-Thuc, B. H., & Maazouz, A. Elastomer-modified epoxy/amine systems in a resin transfer moulding process. *Polymer International*, 2004, v.53, p.591-602.
- [OKI10] Okita, Y., Saito, T., Isogai, A. Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*, 2010, v.11, p.1696-1700.
- [OKI09] Okita, Y., Saito, T., Isogai, A. . TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp. *Holzforschung*, 2009, v.63, p.529-535.
- [OWE90] Owen, M. J. Siloxanes surface reactivity. *Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensives Ressources*. Washington D. C., 1990. 705-740 p.
- [PAI77] Painter, T. J. Preparation and periodate oxidation of C-6-oxycellulose: conformational interpretation of hemiacetal stability. *Carbohydrate Research*, 1977, v.55, p.95-103.
- [PAS02] Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R. J. J. Thermosetting polymers. *New York & Basel, Edited by Marcel DEKKER*. 2002.
- [PIC99] Pichaud., S., Duteurtre, X., Fit, A., Stephan, F., Maazouz, A., Pascault, J. P. .Chemorheological and dielectric study of epoxy-amine for processing control. *Polymer International*, 1999, v.48, p.1205-1218.
- [PIG70] Pigman, W., Horton, D., Et Al. *The Carbohydrates*. 1970 New York, Academic Press.
- [QUE05] Quelenis, N. Les matériaux composites à base de fibres végétales. *fiche technique Agro-industrie*, 2005, v.fiche n°12.
- [REG98] Regiani, A. M., Frollini, E., Marson G. A., El Seoud, O. A. *Second International Symposium on Natural Polymers and composites*, 1998, 235-239 p.
- [REV92] Revol, J. F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H., Gray, D. G. *International Journal of Biological Macromolecules* 1992,v.14, p.170-172.
- [REY90] Reyne, M. Technologie Des Composites, Traité des nouvelles technologies. *Série Matériaux ; Hermès*, 1990, v.13.
- [RIC84] Riccardi, C. C., Adabbo, H. E., Williams, R. J. J. Curing reaction of epoxy resins with diamines. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, v.29, n.8, p.2481-2492.
- [RIC86] Riccardi, C. C., Williams, R. J. J. A kinetic scheme for an amine-epoxy reaction with simultaneous etherification. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, v.32, n.2, p.3445- 3456.

- [ROW95] Rowell, R. M., Jacobson R., O'dell, J. L. Proceeding of 3rd . Use of Natural Fibers in Resine Transfer molding. *International Conference on Wood fiber - plastic Composites*. Madison, USA, , 1995. 137-140 p.
- [ROW97] Rowell, R. M., Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., Jacobson, R. E. Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and opportunities. *Lignocellulosic-Plastics-Composites*, 1997, v.23.
- [ROZ85] Rozenberg, B. A. In: K. Dusek (Ed.). Epoxy Resins and Composites-I_Berlin: *Adv. Polym. Sci.*, v.72, 1985, p.113
- [SAB87] Sabra, A., Lam, T. M., Pascault, J. P., Grenier-Loustalot, M. F., Grenier, P. . *Polymer*, 1987, v.28, p.1030.
- [SAI04] Saito, T., Isogai, A. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. *Biomacromolecules*, 2004, v.5, p.1983-1989.
- [SAI06] Saito, T., Isogai, A. Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, v.289, p.219-225.
- [SAI06] Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M., Isogai, A. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*. 2006.
- [SAI06] Saito, T., Okita, Y., Nge, T.T., Sugiyama, J., Isogai, A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydrate Polymers*, 2006, v.65, p.435-440.
- [SAI05] Saito, T., Shibata, I., Isogai, A., Suguri, N., Sumikawa, N. Distrubution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation. *Carbohydrate Polymers*, 2005, v.61, p.414-419
- [SAI05] Saito, T., Yanagisawa, M., Isogai, A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: SEC-MALLS analysis of water-soluble and -insoluble fractions in the oxidized products. *Cellulose* 2005, v.12, p.305-315.
- [SAP05] Sapuan, S. M., Maleque, M.A. Design and fabrication of natural woven fabric reinforced epoxy composite for household telephone stand. *Materials and Design*, 2005, v.26, p.65-71.
- [SAR71] Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H. And Editors, . Lignins : Occurence and Formation, Structure, Chemical and Macromolecluar Properties, and Utilization. *Interscience*, 1971, p.896.
- [SBI08] Sbiai, A., Kaddami, H., Fleury, E., Maazouz, A., Erchiqui, F., Koubaa A., Soucy J., Dufresne, A. Effect of the Fiber Size on the Physicochemical and

Mechanical Properties of Composites of Epoxy and Date Palm Tree Fibers. *Macromolecular Materials & Engineering* 2008, v.293, p.684-691.

[SBI11] Sbiai, A., Kaddami, H., Maazouz, A., Sautereau, H., Fleury, E. TEMPO-mediated oxidation of lignocellulosic fibers from date palm leaves. (artile soumis).

[SBI10] Sbiai, A., Maazouz, A., Fleury, E., Sautereau, H., Kaddami, H., Short Date Palm Tree Fibers / Polyepoxy Composites Prepared using RTM Process: Effect of TEMPO Mediated Oxidation of the Fibers. *BioResources*, 2010, v.5, n.2, p.672-689.

[SCH99] Schnatbaum, K., Schafer, H. J. *Synthesis*, 1999, p.864-872.

[SEB06] Sèbe, G. Fonctionnalisation chimique des fibres pour le contrôle de l'interface fibre/matrice des composites à renfort naturels : Exploration de nouvelles méthodes à base de composés organosiliciés. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 2006, v.16 N° 1, p.91-100.

[SEB01] Sèbe, G., Brook, M. A. Hydrophobization of wood surfaces : covalent grafting of silicone polymers. *Wood Science and Technology*, 2001, v.35 n° 3, p.269-282.

[SEB00] Sèbe, G., De Jéso, B. . The dimensional stabilisation of maritime pine sapwood (*Pinus Pinaster*) by chemical reaction with organosilicon compounds. *holzforschung*, 2000, v.54, p.474-480.

[SEB04] Sèbe, G., Tingaut, P., Safou-Tchiana, R., Pétraud, M., Grelier, S., De Jéso, B.,. Chemical reaction of maritime pine sapwood (*Pinus Pinaster*) with alcoxysilane molecules : A study of chemical pathways. *Holzforschung*, 2004, v.58, p.511-518.

[SEM83] Semmelhack, M. F., Chou, C. S., Cortes, D. A. *Journal of the American Chemical society*, 1983, v.105, p.4492-4494.

[SEU86] Sung, C. S. P., Pyun, E., Sun, H. L. Characterisation of epoxy cure by UV-visible and fluorescence spectroscopy : azochromophoric labelling approach. *Macromolecules*, 1986, v.19, p.2922-2932.

[SHI03] Shibata, I., Isogai, A. Depolymerization of cellouronic acid during TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*, 2003, v.10, p.151-158.

[SHI06] Shibata, I., Yanagisawa, M., Saito T., Isogai A.,. SEC-MALS analysis of cellouronic acid prepared from regenerated cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* 2006, v.13, p.73 -80.

[SON04] Son, W. K., Youk, J. H., Park, W. H. *Biomacromolecules*, 2004, v.5, p.197-201.

[STA01] Stamboulis, A., Baillie, C A. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Compos Part A*, 2001, v.32, p.1105-15.

- [STI76] Stipanovic, A., Sarko, A. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 6. Molecular and Crystal Structure of Regenerated Cellulose II. *Macromolecules*, 1976, v.9, n.5 p.851-857
- [SUG91] Sugiyama, J., Persson, J., Chanzy, H. Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses *Macromolecules*, 1991, v.24, p.2461-2466.
- [SUG91] Sugiyama, J., Vuong, R., Chanzy, H. Electron-Diffraction Study on the 2 Crystalline Phases Occurring in Native Cellulose from an Algal Cell-Wall *Macromolecules*, 1991, v.24, n.14 p.4168-4175.
- [SUN05] Sun, B., Gu, C., Ma, J., Liang, B. Kinetic study on TEMPO-mediated selective oxidation of regenerated cellulose. *Cellulose*, 2005, v.12, p.59-66.
- [SWA02] Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J.D., Rogers, R. D. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, v.124, n.18, p.4974-4975.
- [TAH07] Taha, I., Steuernagel, L., Ziegmann, G. Optimization of the alkali treatment process of date palm fibres for polymeric composites. *Composite Interfaces*, 2007, v.14, n.7-9, p.669-684.
- [TAH00] Tahiri, C., Vignon, M.R. TEMPO-oxidation of cellulose : Synthesis and characterisation of polyglucuronans. *Cellulose*, 2000, v.7, p.177-188.
- [TIN05] Tingaut, P., Weigenand, O., Militiz, H., De Jéso, B., Sèbe G. Functionalization of wood by reaction with 3-isocyanatopropyltriethoxysilane : Grafting and hydrolysis of the triethoxysilane end groups. *Holzforschung*, 2005, v.59 n°4, p.397-404.
- [TOW08] Towo, A. N., Ansell, M.P. Fatigue of sisal fibre reinforced composites: Constant-life diagrams and hysteresis loop capture. *Composites Science and Technology*, 2008, v.68, p.915-924.
- [USI10] disponible sur:
http://www.usinenouvelle.com/article/page_article.cfm?idoc=108795&numpage=3
consulté le 10/11/2010
- [VAN84] Vanderhart, D. L., Atalla, R. H. studies of microstructure in native celluloses using solid-state ¹³C NMR. *Macromolecules*, 1984, v.17, n.8 p.1465-1472.
- [VAZ90] Vazquez, A., Matejka, L., Spacek, P., Dusek, K. Polymerization of epoxides in the presences of tertiary amino alcohols. *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry*, 1990, v.28, n.9, p.2305-2319.
- [VER04] Verbois, A., Cassagnau, P., Michel, A., Guillet, A., Raveyre, C. New thermoplastic vulcanizate, composed of polypropylene and ethylene-vinyl acetate copolymer crosslinked by tetrapropoxysilane : evolution of the blend morphology

with respect to the crosslinking reaction conversion. *Polymer International*, 2004, v.53, p.523-535.

[VIE02] Vieira, M. C., Heinze, Th., Antonio-Cruz, R., Mendoza-Martinez, A.M. Cellulose derivatives from cellulosic material isolated from Agave lechuguilla and fourcroydes. *Cellulose*, 2002, v.9, p.203-212.

[VII99] Viikari, L., Kruus, K., Buchert, J. Methode for Modification of cellulose *Brevet WO 9923117*. 1999.

[VIN92] Vinke, P., De Wit, D., De Goede, A. T. J. W., Van Bekkum, H. Studies in Surface Science and Catalysis 1992, v.72, p.1-20.

[WAD04] Wada, M., Chanzy, H., Nishiyama, Y. Langan, P. Cellulose III_I crystal structure and hydrogen bonding by synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Macromolecules*, 2004, v.37, n.23, p.8548-8555.

[ZHA99] Zhao, M., Li, J., Mano, E., Song, Z., Tschaen, D.M., Grabowski, E. J. J., Reider, P. J. Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids with Sodium Chlorite Catalyzed by TEMPO and Bleach. *Journal of Organic Chemistry*, 1999, v.64, n.7 p.2564-2566.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

SOMMAIRE

I.MATERIAUX	74
I.1. Les fibres de palmier dattier	74
I. 2. Le prépolymère diépoxyde et le durcisseur diamine	75
II.Appareillages et méthodes expérimentales.....	76
II. 1. Appareillages	76
II. 1.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	76
II. 1. 1. 1 En phase liquide (haute résolution).....	76
II. 1. 1 2 En phase solide (CPMAS)	77
II. 1.2 Diffraction des rayons X.....	77
II. 1.3 Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	78
II.1. 4 Spectrométrie des photoélectrons X (XPS).....	78
II. 1. 5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	79
II. 1. 6 Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)	80
II.1.7 Propriétés thermiques.....	81
II. 1.7.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	81
II. 1.7.2 L'analyse thermogravimétrique (ATG)	81
II.1.8 Propriétés mécanique et dynamique et étude rhéocinétique	82
II.1.8.1 Analyse Mécanique et Dynamique (DMA)	82
II. 1.8.2 Etude Rhéocinétique	86
II.1.8.3 Traction Instron	86
II.1.8.4 Flexion trois points.....	87
II.1.8.5 Choc Charpy	87
II. 1.9 Titreur automatique (Réaction d'oxydation).....	90
II.2 Méthodes expérimentales	92

II.2.1 Composition Chimique	92
II. 2. 1.1 La siccité.....	92
II. 2. 1.2 Taux de cendres	92
II. 2.1.3 Taux de lignine (méthode de Klason)	92
II. 2.1.4 Graisses et cires	93
II. 2.1.5 Extraction à l'eau	93
II. 2.1.6 Extraction à la soude.....	93
II. 2.1.7 Blanchiment : extraction de l'holocellulose	93
II. 2.1.8 Extraction de la cellulose	94
II. 2.1.9 Extraction des hémicelluloses.....	94
II. 2.2 Dosage de la solution commerciale d'hypochlorite de sodium.....	95
II. 2.3 Protocole expérimentale de la réaction d'oxydation	96
II. 2.4 Dosage conductimétrique.....	97
II. 2.5 Préparation de plaques composites :	97
II. 2.6 Procédé RTM.....	98

I. MATERIAUX

I. 1. Les fibres de palmier dattier

La matière lignocellulosique se base sur les folioles récupérées des ulves du palmier dattier (*Phoenix L dactylifera*) de la région de Marrakech, située au début du sud marocain. Ces feuilles ont été récoltées à la main en fin de maturité, dans la même saison, et séparées des rachis.

Les folioles ont été découpées en morceaux de 3 cm à 5 cm de longueur et de 1 cm de largeur environ, puis lavées abondamment à l'eau pour éliminer les poussières puis séchées à l'air pendant 4h environ. Les folioles découpées sont déchiquetées en fibres lignocellulosiques par broyage à l'aide d'un broyeur domestique type MOULINEX puis ont été extraites dans un Soxhlet à reflux à l'aide d'un mélange azéotrope acétone/éthanol (75 /25 v/v). Les fibres dépigmentées ont été ensuite séchées à l'air puis à l'étuve à 60 °C pendant 2 heures puis ont subi un tamisage intensif sur une succession de tamis métalliques pour obtenir 4 tailles différentes de fibres :

Taille 0 : $d < 100 \mu\text{m}$ où d est le diamètre des pores du tamis

Taille 1 : $100 \mu\text{m} < d < 800 \mu\text{m}$

Taille 2 : $800 \mu\text{m} < d < 2 \text{ mm}$

Taille 3 : $d > 2 \text{ mm}$

Remarques :

- Les fibres ont une forme de bâtonnets, la taille présentée n'est en effet que la taille des pores des tamis utilisés pendant le tamisage.

La taille 1 est celle sélectionnée pour toutes les études présentées dans ce rapport de thèse.

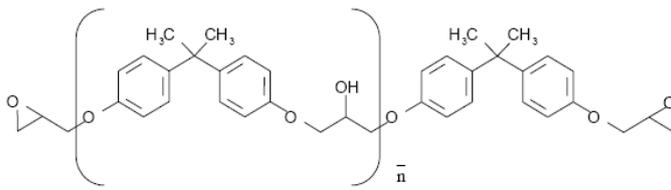
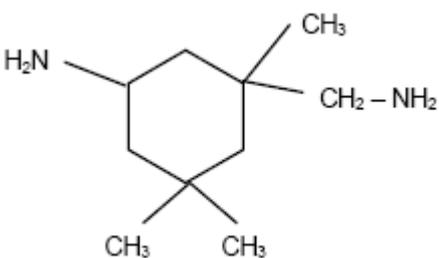
I. 2. Le prépolymère diépoxyde et le durcisseur diamine

Le prépolymère diépoxyde utilisé est un diglycidyl éther de bisphénol A avec un nombre moyen \bar{n} de groupement hydroxyle pour deux groupements époxydes présents sur le prépolymère époxyde de $\bar{n} = 0,15$ (DGEBA ; LY 556 ; commercialisée par Ciba Geigy).

La diamine cycloaliphatique utilisée est l'isophorone diamine (IPD, Fluka-Chemika) qui contient un groupement aliphatique et un autre cycloaliphatique. Ce durcisseur est sous forme de liquide à la température ambiante avec une masse molaire de 170g/mol et une fonctionnalité égale à 4.

Le tableau ci-dessous englobe les structures chimiques et les propriétés physiques de ces réactifs :

Tableau 5 : Caractéristiques des produits utilisés

Réactifs	Structure chimique	Propriétés physiques
Prépolymère DGEBA		Ciba Geigy LY 556 $\bar{n} = 0,15$ $M = 380 \text{ g/mol}$ $d = 1,169$ $f = 2$
L'isophorone diamine		Chemika -Fluka $M = 170 \text{ g/mol}$ $d = 0,92$ $g = 4$

II. Appareillages et méthodes expérimentales

II. 1. Appareillages

II. 1.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique est un phénomène par lequel un noyau absorbe les rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique en présence d'un fort champ magnétique. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode non destructive qui permet d'avoir des renseignements sur l'environnement électronique des noyaux magnétiques des molécules qui possèdent un moment angulaire de spin non nul.

II. 1. 1. 1 En phase liquide (haute résolution)

RMN ^1H

Les échantillons sont mis en solution dans de l'eau lourde (5 mg dans 0,75 ml de solvant, tube de diamètre 5 mm) et les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 équipé d'une sonde QNP à température ambiante ou à 60°C (référence interne : signal méthyle de l'acétone à 2,1 ppm par rapport au signal du tétraméthylsilane à 0 ppm). Les spectres sont enregistrés avec des impulsions de 8,2 μs , et 3300 Hz de fenêtre spectrale (64K points d'acquisition)

RMN ^{13}C

Les spectres ^{13}C ont été enregistrés soit sur un spectromètre Bruker AC 300 équipé d'une sonde duale, soit sur un spectromètre Bruker Avance 400 équipé d'une sonde QNP. Les échantillons sont mis en solution dans de l'eau lourde (30 mg dans 0,5 ml de solvant, tube de diamètre 5 mm) et les spectres enregistrés à température ambiante ou à 60°C (référence interne : signal méthyle de l'acétone à 31 ppm par rapport au signal du tétraméthylsilane à 0 ppm).

Les expériences par analyse RMN ^{13}C quantitative sont réalisées en utilisant la séquence Bruker INVGATE avec des impulsions de 6,5 μs , une fenêtre spectrale de 15000 Hz, un temps d'acquisition de 0,54 s, et un délai de relaxation de 2 s.

II. 1. 1 2 En phase solide (CPMAS)

Les spectres du carbone-13 à l'état solide ont été enregistrés par un spectromètre Bruker DSX 300 avec une sonde de 4 mm CPMAS. Les expériences ont été réalisées pendant une nuit (25 000 scan) en se basant sur la technique CPMAS. Les spectres ont été enregistrés avec un temps de contact de 2 ms et un temps de 2s d'acquisition permettant la relaxation complète des protons. Le découplage de proton a été fait en utilisant la méthode de TPPI, avec un champ de 83 kHz.

II. 1.2 Diffraction des rayons X

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X permet la détermination des phases micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches, monocristaux et chaînes de polymères).

Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée (de longueur d'onde du rayonnement incident λ) selon des angles définis θ dont les valeurs sont directement reliées aux distances d entre les plans réticulaires par la loi de Bragg :

$$\sin \theta = \frac{k\lambda}{2d}$$

où k est l'ordre de diffraction (nombre entier)

Les expériences ont été réalisées sous vide à l'aide d'un générateur de rayons X Philips X'Pert, avec une tension 40 kV et une intensité de 40 mA. Dans le cas de l'analyse d'une poudre, celle-ci est soit introduite dans un moule en acier cylindrique ($\varnothing = 15$ millimètres), soit compactée sous forme d'une pastille à l'aide d'une presse.

L'intensité diffractée du rayonnement de $\text{CuK}\alpha$ (longueur d'onde de 0,1542 nm) a été enregistrée entre $2\theta = 5^\circ$ et 50° .

II. 1.3 Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie Infrarouge permet de connaître la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes. Elle permet d'avoir des informations sur la structure moléculaire d'un composé donné en détectant la présence de groupements fonctionnels dans ce composé. Nous avons obtenus des spectres infrarouge à l'aide d'un spectromètre NICOLET MAGNA 550, en réalisant 32 acquisitions entre 500 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles de KBr (1% en poids du produit).

Les échantillons oxydés (les fibres et la cellulose) ont été traités par l'acide dilué (HCl ; 0,01 N) puis relavé avec de l'eau déminéralisée et ensuite rincés à l'acétone. Cette opération a pour but de transformer le sel $\text{COO}^- \text{Na}^+$ en acide correspondant par l'échange ionique afin de déplacer la bande d'absorption carboxylique vers une longueur d'onde plus élevée et éliminer ainsi l'interférence avec la bande de l'eau absorbée (1640 cm^{-1}).

II.1. 4 Spectrométrie des photoélectrons X (XPS)

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Ultra DLD de Kratos Analytical (XPS) en utilisant une source de rayons X $\text{Al K}\alpha$ monochromatisée ($h\nu = 1486,6\text{ eV}$) à une puissance de 150 W (Tension de l'anode = 15 kV et courant d'émission des électrons = 10 mA). Le vide dans la chambre d'analyse est supérieur à 10^{-9} torr pendant les essais. L'analyse a été réalisée à la normale de la surface de l'échantillon et les électrons ont été analysés à une résolution correspondant à une

énergie de passage de 160eV lors des balayages sur toute la gamme (scans généraux) et de 20 eV sur les régions spectrales spécifiques. Tous les spectres pour chaque échantillon étudié ont été décalés par rapport au composant C-C du pic C1s de l'échantillon, fixé comme référence à une énergie de liaison de 284.6eV, position correspondante au carbone graphitique provenant de la contamination atmosphérique présente sur tout échantillon. La décomposition spectrale des pics de photoélectrons C1s et O1s a été faite en utilisant un fond spectrale de type Shirley et des positions en énergie et des largeurs à mi-hauteur de pic (FWHM) correspondants aux composants connus, et en appliquant un rapport Lorentzian-à-Gaussien de 30% sur la forme de pic.

Les échantillons sont soit sous forme de pastilles (50 mg broyés, pastillés sous 2 tonnes) ou broyés et déposés directement sur feuille d'indium (produits non pastillables).

II. 1. 5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface.

Les images prises ont été prises par un microscope ESEM Quanta 200 (FEI) équipé avec une platine à effet Peltier motorisée (-5°C à + 55°C), une caméra infrarouge, un micro - injecteur et un micro - manipulateur. La résolution des images peut aller jusqu'à 3584 x 3094 pixels (16 bits). L'image obtenue donne une vision topographique de la surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. Une tension d'accélération de 10 kV a été

utilisée de façon à éviter la dégradation de l'échantillon qui aurait lieu si la vitesse d'impact des électrons incidents sur l'objet était trop grande.

Les surfaces de l'échantillon sont obtenues par cryofracture, après immersion de l'échantillon dans l'azote liquide. Dans tous les cas, les échantillons secs et non conducteurs sont recouverts d'une fine couche d' Au-Pd (6 nm) pour prévenir le phénomène de charges induites par le faisceau primaire et donner une conductivité électrique permettant une émission accrue d'électrons secondaires.

II. 1. 6 Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)

Technique de spectroscopie utilisée pour déterminer la nature d'un matériau, qui consiste à mesurer et à analyser l'énergie des rayons X qui sont émis par un échantillon de matière, lorsqu'un faisceau d'électrons, de protons ou de rayons X vient interagir avec ses composants. Dans ce type d'analyse, l'échantillon est bombardé par un faisceau électronique de haute énergie (quelques 10 à 50 KeV). En balayant la surface, le faisceau électronique primaire génère des électrons et un rayonnement X secondaire. Ceci fait passer les éléments du matériau dans un état dit "excité". La désexcitation des différents atomes donne lieu à une émission de rayons X caractéristique pour chaque atome. En d'autres termes, chaque pic observé lors de l'analyse sera attribuée à un élément bien défini qui se trouve dans la zone analysée. Le fait que cette analyse par microsonde X soit couplée à un système d'imagerie nous permet de faire des analyses ponctuelles sur des zones d'intérêt bien définies. Dans notre cas le but est d'étudier la distribution des ions calcium présents sur la surface de la section d'une fibre de palmier dattier oxydée par TEMPO. Les images ont été prises sur MEB HITACHI S350 N à 3,5 nm de résolution max, EDX Vantage THERMO/NORAN à refroidissement thermoélectrique (-150°C) 143e- de résolution.

II. 1.7 Propriétés thermiques

II. 1.7.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) (Differential Scanning Calorimetry) est une technique qui permet d'étudier le comportement des polymères lorsqu'ils sont chauffés. Il s'agit d'enregistrer les effets exo ou endothermiques provoqués par des modifications physiques ou chimiques des matériaux. Cette technique nous a permis de caractériser le mélange époxyde/amine initial et le réseau final formé.

L'analyse calorimétrique est réalisée à l'aide d'un appareil Mettler TA 3000 en régime dynamique dans la gamme de température entre -100°C et $+300^{\circ}\text{C}$. La mesure est réalisée avec une vitesse de montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous un balayage d'azote. Le flux de chaleur est détecté par une mesure différentielle par rapport à une référence.

La masse des échantillons est entre 15 et 50 mg environ et dépend de la taille des capsules DSC utilisées (petite capsule $10\ \mu\text{l}$ et grande capsule $40\ \mu\text{l}$). La température de transition vitreuse T_g est prise au point "ONSET", La chaleur exothermique (ΔH) de la réaction de polymérisation du système époxyde/amine est calculée à partir du pic d'exothermie limitée par la ligne de base.

II. 1.7.2 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui permet la mesure de la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse ou des variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde. Dans notre cas, l'ATG a été utilisée pour évaluer la teneur en eau des substrats cellulosiques (fibres et constituant) ainsi que la détermination du domaine de dégradation de ces derniers. Les valeurs trouvées des taux d'humidité sont 6% et 8% en poids respectivement pour les fibres PLD vierges et celles modifiées par oxydation par TEMPO. L'appareil utilisé est une thermobalance SETARAM TGA-92-12. La prise d'essai varie entre 10 et 15 mg d'échantillon environ, la vitesse de chauffe est de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote.

II. 1.8 Propriétés mécanique et dynamique et étude rhéocinétique

II.1.8.1 Analyse Mécanique et Dynamique (DMA)

Dans cette partie il s'agit de déterminer les grandeurs rhéologiques des matériaux élaborés par réaction entre l'IPD et le prépolymère époxyde. Le principe de l'analyse c'est de solliciter l'éprouvette par une contrainte dynamique imposée de faible amplitude et d'enregistrer la réponse du matériau. Plusieurs types de phénomènes peuvent être analysés :

- 1- les relaxations primaires associées à des mouvements délocalisés donc à la transition vitreuse T_g
- 2- les relaxations secondaires associées à des mouvements localisés.

Cette technique permet d'étudier les propriétés viscoélastiques d'un matériau et de répondre à de nombreuses questions sur la structure du matériau qui influe sur ces propriétés. Lors de notre étude il s'agit d'un essai de torsion rectangulaire qui consiste à appliquer une déformation sinusoïdale $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$ de faible amplitude et de pulsation ω ; Il en résulte une contrainte sinusoïdale déphasée de l'angle δ :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Le module complexe dynamique G^* est le rapport $[\sigma^*(\omega)/\varepsilon^*(\omega)]$ entre la contrainte et la déformation appliquée: $G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta}$

G' est la composante du module en phase avec la déformation, qui correspond à l'énergie accumulée sous forme élastique, et connue sous le nom : module de conservation ou module élastique : $G' = |G^*| \cos \delta$

G'' est la composante du module qui a un déphasage de $\pi/2$ sur la déformation. Elle correspond à l'énergie dissipée dans le polymère, on l'appelle module de perte : $G'' = |G^*| \sin \delta$

Le rapport entre le module de perte et le module de conservation définit la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta = G''/G'$). Cette grandeur représente la proportion d'énergie dissipée par rapport à l'énergie élastique emmagasinée au cours d'un cycle de déformation.

On distingue différentes zones qui permettent de caractériser ou d'identifier les matériaux polymères.

✚ A ($T \ll T_g$) :

Le matériau est à l'état vitreux et la valeur du module est très importante dans cette zone et de l'ordre du GPa. En augmentant la température tout en restant en dessous de la transition vitreuse les relaxations secondaires (transitions β et γ) se manifestent par des mouvements locaux des unités constitutives des chaînes principales du matériau traduites par une légère chute du module G' .

✚ A $T \approx T_g$:

Au voisinage de la température de transition vitreuse, la relaxation principale du matériau se manifeste (Transition α) par une baisse catastrophique du module élastique. En effet, à cette température les liens physiques se rompent entre les chaînes du polymère et conduit à une mobilité des chaînes assez grande.

- ✚ A $T > T_g$, la déformation du matériau est d'origine entropique. C'est l'état caoutchoutique et le module dépend de la température.. Dans cette gamme de température, il est possible de différencier les familles de polymères (thermoplastiques amorphes ou semicristallins et thermodurcissables).

- ✚ A $T \gg T_g$, deux phénomènes peuvent se manifester selon la présence ou non de nœuds de réticulation chimique :
 - sans nœuds de réticulation chimique, le matériau passe à l'état fluide les chaînes se glissent sur les autres (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.

Les matériaux composites élaborés sont étudiés sur un rhéomètre à déformation contrôlée ARES (Advanced Rheological Expansion System, Rheometric Scientific) assisté par un ordinateur équipé du logiciel Orchestrator. L'ARES est un spectromètre mécanique capable de soumettre un échantillon à une déformation dynamique (sinusoïdale) ou stationnaire (linéaire). En fonction de la géométrie utilisée, les propriétés mécaniques du matériau peuvent être déterminées par mesure du couple résultant du taux de cisaillement imposé. Le refroidissement du matériau est assuré par un système alimenté en azote liquide. Les caractéristiques des appareils sont résumées dans le tableau 6

Tableau 6 : Caractéristiques des appareils rhéologiques

	POSSIBILITE	Température	Capteurs	Fréquence	outillage
ARES	G* : Balayage en déformation, fréquence et température. (mode dynamique)	-150 à 600°C	2 capteurs :	1. 10 ⁻⁵ à 100 Hz	Plan-plan :
	Courbe d'écoulement (mode steady)	Possibilité de sonde de température pour plateaux	0,02 g.cm à 200 g.cm (2mN.m à 20000 mN.m)		Diamètre 25mm (jetable et non jetable)
	Produit visqueux, fondu ou solide pour torsion rectangulaire.		2 g.cm à 2000 g.cm (200 mN.m à 200000 mN.m)		Diamètre 40mm (jetable) Cône plan Torsion rectangulaire
Rheomat 115	Mesure de viscosité en fonction du gradient de cisaillement Suivi du temps de gel	Tmax = 100°C	Viscosité de 1 mPa.s à 5. 10 ⁵ Pa.s Contrainte de cisaillement de 2 Pa à 35.10 ³ Pa	Vitesse : N : de 5 à 780 min ⁻¹ N/100 : de 0,05 à 780 min ⁻¹	2 têtes de mesures C et D

L'amplitude de la contrainte appliquée au matériau doit être nettement inférieure à la contrainte correspondant à la limite de la zone élastique, Pour ceci on cherche cette limite élastique en faisant un balayage en fréquences et/ou en déformations.

En torsion rectangulaire, les échantillons sont découpés en éprouvettes de dimension moyenne $40 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ pour les composites époxyde/fibres de palmier Les mesures ont été réalisées à une fréquence de 6,28 rad/s et une déformation de 0,3%.

II. 1.8.2 Etude Rhéocinétique

Le suivi du temps de gel a été étudié par un rhéomètre RHEOMAT 115 avec une vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} et une durée de 30 à 60 minutes. Le principe de l'appareil est de mesurer la viscosité du mélange en fonction du temps. L'échantillon sous forme liquide est mis dans un tube cylindrique et le godet utilisé est celui nommé D. (Voir tableau 6)

II.1.8.3 Traction Instron

- L'essai de traction consiste à étirer l'échantillon (matrice référence et époxyde renforcée fibres palmier) à une vitesse de traverse de 0, 2 mm/min à une température constante de 22°C (domaine vitreux). Le module mesuré par l'extensomètre est pris entre 0.1 % et 0.2 % de déformation. Un traitement par papier abrasif des surfaces des éprouvettes parallélépipédique est préférable afin d'éviter le glissement des pinces de l'extensomètre sur les surfaces lisses de l'échantillon. Les essais de traction ont été réalisés suivant la norme EN 61. (Voir tableau 7)

Les éprouvettes on été découpées à l'aide d'une scie diamant : les dimensions des éprouvettes est de $100 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$.

II.1.8.4 Flexion trois points

Le principe de la flexion 3 points consiste à poser l'éprouvette sur deux appuis et lui appliquer une force à vitesse constante perpendiculairement à sa surface (fig.31). La distance entre appuis est de l'ordre de 43 mm, la température de la salle d'essai est fixée à 22°C.

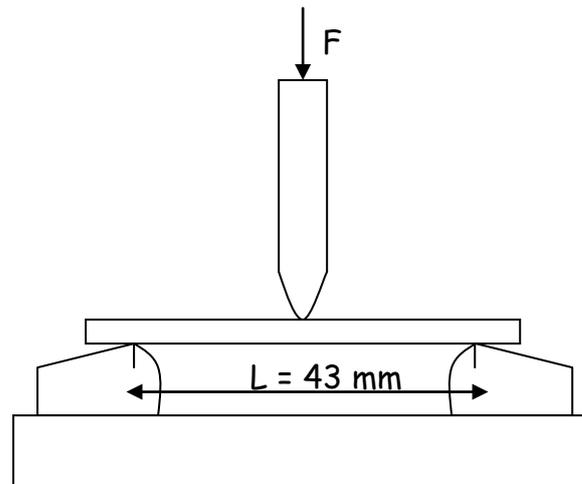


Fig. 31: Principe de l'appareillage de flexion

L'étude se fait suivant la norme EN 63 au moyen d'une machine 2/M (voir tableau 7).

II.1.8.5 Choc Charpy

Cet essai est destiné à mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette à l'aide d'un mouton-pendule (cf. fig.32). Ce test est réalisé suivant la norme NF T 57 -108 et permet de déterminer la résistance au choc au moyen de l'énergie dépensée pour obtenir la rupture d'une éprouvette. Le nombre d'éprouvettes testé est de 10 éprouvettes de dimensions (60x10x4) mm.

L'énergie absorbée est obtenue en comparant la différence d'énergie potentielle entre la position de départ du pendule et celle à la fin de l'essai. La machine est munie

d'index permettant de connaître la hauteur du pendule au départ ainsi que la position la plus haute que le pendule atteindra après la rupture de l'éprouvette.

L'énergie obtenue (en négligeant les frottements) est égale à :

$$K = m \cdot g \cdot h - m \cdot g \cdot h'$$

m : masse du mouton-pendule

g : accélération de la pesanteur (9.81 m.s⁻²)

h : hauteur du mouton-pendule à sa position de départ

h' : hauteur du mouton-pendule à sa position d'arrivée

un cadran gradué permet généralement d'obtenir directement une valeur en joule.

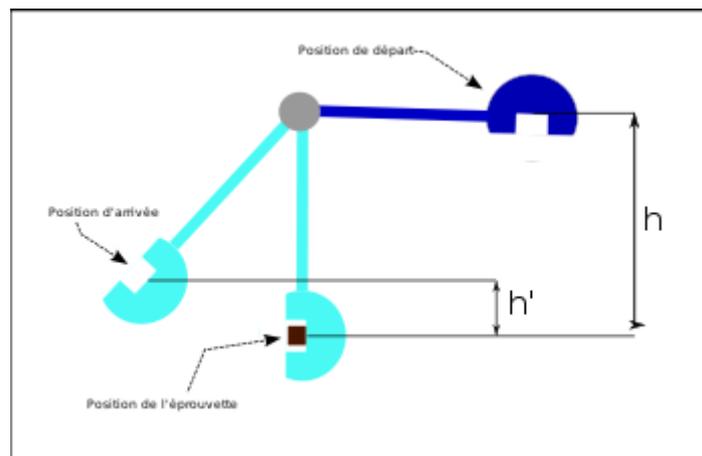


Fig.32 : Principe du Choc Charpy

Tableau 7 : Caractéristiques des appareils de caractérisation mécanique

Type	Possibilité	Vitesse	Température °C	Capteurs force (N)	Ordinateur	Divers
INSTRON	Traction, Flexion, Compression	0,005-> 500 mm/mn	25	30000	Oui pilotage et acquisition + traitement	Extensomètre
2/M	Traction, Flexion, Compression	0,01-> 1000 mm/mn	-75-> +300	10 000 10	Oui pilotage et acquisition + traitement	Flexion instrumentée LVDT, extenso laser grande déformation, Possibilité relaxation, Fluage, Cyclage, ...
Choc Charpy	-	3 m/s	25	0,5, 1, 4 J	Choc Charpy instrumenté pour marteau 4J	-

II. 1.9 Titreur automatique (Réaction d'oxydation)

La réaction d'oxydation des fibres de palmier par le système TEMPO/NaBr/NaOCl est une réaction lente qui demande une grande présence du manipulateur. La réaction fait diminuer le pH et il faut rajouter de la soude au fur et mesure pour stabiliser le pH à 10. Il s'agit donc de faire un dosage acido-basique et de noter les valeurs du volume de soude ajouté. Cette opération se fait par un titreur automatique T50 METTLER TOLEDO qui a été acheté spécialement pour ce genre de réactions. L'appareil comprend :

- Un terminal à écran tactile à contraste élevé
- Un ordinateur qui pilote l'appareil en absence du terminal
- Des unités de dosage (burette automatique à 0,001 ml près)
- Un agitateur mécanique et une base d'agitation magnétique
- Un jeu complet de ports de communication
- Des applications système préconfigurées

Les burettes sont reconnues automatiquement par RFID. D'autres caractéristiques sont détaillées dans le tableau 8 :

Tableau 8 : Titreur T50

Spécifications - T50	
Langues	Anglais, allemand, français, italien, espagnol, chinois
Identification automatique de la burette	oui
One Click™ Titration Raccourcis	max. 12 par pers.
Nombre de moteurs de burette	1 interne + 3 externes (en option, pour le dosage uniquement)
Développement de méthodes personnalisées	Souplesse
Titrage KF	oui
Cartes de capteur	max. 1
Séquences de séries	non
Liste des tâches (nombre de tâches)	no
Hot Plug and Play	oui
Electrodes	oui
Password Protection	user manager / user rights
Option passeur d'échantillons	Rondolino, Rondo
Titrage à point final	oui
Compte rendu conforme aux BPL	oui
pH stat	oui
Titrage à point d'équivalence	oui
User guidance	titrage, aide en ligne
Connection to Barcode Reader	yes (USB)
Connection to Printer	USB printers (PCL)
Titrage redox, voltam., complexom., en milieu non aqueux, photom.	oui

II. 2 Méthodes expérimentales

II. 2.1 Composition Chimique

Cette étude a été faite suivant la norme française T 12 011, nous présenterons dans cette partie les protocoles expérimentaux permettant la détermination de la composition chimique des folioles du palmier dattier.

II. 2. 1.1 La siccité

La siccité est définie comme étant le pourcentage massique de matière sèche contenue dans un échantillon. Elle est déterminée par déshydratation dans une étuve. La déshydratation est effectuée sur des masses connues d'échantillons déposés dans un creuset en céramique dans une étuve à 105°C à pression atmosphérique jusqu'à stabilisation du poids. A la sortie de l'étuve le matériau est laissé dans un dessiccateur jusqu'à retour à la température ambiante avant d'être pesé.

II. 2. 1.2 Taux de cendres

Les échantillons broyés sont séchés à 105°C dans une étuve pendant 4 heures, placés dans des creusets en céramique, puis calcinés à 600°C pendant une nuit. Après cette pyrolyse, le taux de cendres est obtenu par pesée quand l'échantillon revient à la température ambiante dans un dessiccateur.

II. 2.1.3 Taux de lignine (méthode de Klason)

Le taux de lignine est déterminé par la méthode de Klason selon le protocole suivant :

L'échantillon sec de fibres broyées (1g) est mis en suspension dans l'acide sulfurique à 72% (15 ml) pendant 2h à température ambiante. L'hydrolyse est poursuivie après dilution à 3% et on maintient la solution à reflux pendant 6 heures. Après cette hydrolyse, on laisse déposer la solution pendant une nuit avant de filtrer le précipité sur un creuset filtrant n°4 préalablement séché et taré. Le précipité est lavé abondamment à l'eau chaude afin d'éliminer toute trace d'acide puis placé dans

une étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de son poids. Le taux de lignine est alors déterminé par gravimétrie.

II. 2.1.4 Graisses et cires

Le pourcentage de graisses et de cires est déterminé après extractions successives par le dichlorométhane. Les échantillons sont soumis à une extraction en continu pendant 24 h dans un soxhlet, la solution extraite devra être claire et exempte de fibres. La masse de graisses et de cires extraites est déterminée par pesée après évaporation du solvant.

II. 2.1.5 Extraction à l'eau

L'extraction à l'eau est très importante car elle permet d'éliminer la plus grande partie des sels minéraux. La suspension est séchée sous vide sur un Büchner pour essorer au maximum.

II. 2.1.6 Extraction à la soude

L'échantillon préalablement extrait à l'eau est mis dans un ballon de 2L contenant un 1L d'une solution de soude à 2% dans un bain marie chauffé à 80°C et pendant 2h. L'ensemble prend très rapidement une teinte marron foncé. Après deux heures de traitement, les pulpes sont filtrées sur une toile de 100 µm et lavées abondamment à l'eau jusqu'à la neutralité du milieu. Au dernier rinçage la suspension est tirée sous vide pour essorer. Cette opération a été répétée une deuxième fois dans les mêmes conditions. Des réactions de dégradation des composés pectiques se produisent au cours de l'extraction à la soude. Les chaînes d'acide polygalacturonique et les pectines ramifiées ainsi que les arabinanes et les galactanes sont solubilisées.

II. 2.1.7 Blanchiment : extraction de l'holocellulose

La pâte obtenue après extraction à la soude a une couleur marron, d'où la nécessité d'effectuer un blanchiment du résidu. La couleur est due à la présence des groupes chromophores (liaisons insaturées ou conjuguées). Au cours du blanchiment, les protéines et les molécules phénoliques sont oxydées, solubilisées et éliminées par filtration. Les agents de blanchiment utilisés sont les agents chlorés tels

que le chlorite de sodium. Ce traitement a été réalisé en milieu tamponné à 70°C afin d'éviter une dégradation importante de la cellulose.

Nous avons utilisé une solution de chlorite de sodium (NaClO_2) à 1,7 % w/v et une solution de tampon acétique (27 g de NaOH dans 500 mL de H_2O distillée, addition de 75 mL d'acide acétique complété à 1 L avec H_2O distillée). Le mélange utilisé pour l'extraction est NaClO_2 /tampon acétique/ H_2O (1 :1 :3 v/v/v).

Le traitement est réalisé dans un bain marie à 70 °C pendant 2 h. Après deux heures de traitement, la pâte est filtrée sur une toile de 100 μm et lavée abondamment à l'eau jusqu'à la neutralisation du milieu. A la fin, on tire sous vide pour essorer. Cette opération est répétée une deuxième fois dans les mêmes conditions. Une pâte blanche appelée holocellulose est récupérée à la fin du traitement.

II. 2.1.8 Extraction de la cellulose

La méthode utilisée pour la purification de la cellulose est basée sur la différence de solubilité entre les hémicelluloses et la cellulose en milieu alcalin. Ainsi, la cellulose peut être isolée de l'holocellulose après solubilisation des hémicelluloses dans une solution alcaline diluée.

Une prise d'essai de 4 g d'holocellulose est dissoute dans 60 ml de solution de KOH (24% w/v). Après 15 h d'agitation la pâte est filtrée sur un creuset n°1. Le précipité obtenu est lavé avec de l'eau jusqu'à neutralisation, puis avec une solution diluée d'acide acétique, et enfin avec de l'éthanol. La cellulose obtenue est séchée sous air ambiant puis pesée.

II. 2.1.9 Extraction des hémicelluloses

Le filtrat obtenu après séparation de la cellulose est neutralisé par de l'acide acétique (50 % v/v). La suspension est centrifugée pendant 30 minutes à 5000 tr/min.

Le précipité est traité par l'éthanol (95%), on mélange vigoureusement et on filtre sur un creuset n°4, puis on lave le précipité avec de l'éthanol absolu. On obtient ainsi une première fraction d'hémicelluloses.

Le surnageant est évaporé partiellement de la solution pour en conserver 150 ml, puis redilué dans 3 volumes d'éthanol, sous agitation. Après décantation du précipité on procède par filtration sur creuset n°4. On obtient ainsi la deuxième fraction d'hémicelluloses.

II. 2.2 Dosage de la solution commerciale d'hypochlorite de sodium

Afin de contrôler la concentration de la solution commerciale d'hypochlorite de sodium (NaOCl) utilisée dans les réactions d'oxydation, un dosage est effectué par une solution de thiosulfate de sodium. En milieu acide, l'hypochlorite de sodium oxyde l'iodure de potassium en libérant de l'iode (I₂) que l'on peut doser par une solution de thiosulfate de sodium (cf. fig.33). Les équations de réactions sont les suivantes :



Dans un erlenmeyer, 5 ml d'une solution d'hypochlorite de sodium diluée (1/10^{ème}) sont introduits, 25 ml d'eau distillée, 10 ml d'une solution d'iodure de potassium à 10 g/l et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré sont ajoutés. L'iode formé est dosé par une solution de thiosulfate de sodium 0,2 M jusqu'au virage incolore. On note V (ml) le volume nécessaire.

$$[\text{NaOCl}] = 10 \times \frac{(V \times 0,2)}{(2 \times 5)}$$

La concentration de NaOCl est exprimée en mol.l⁻¹ ou en mmol.l⁻¹

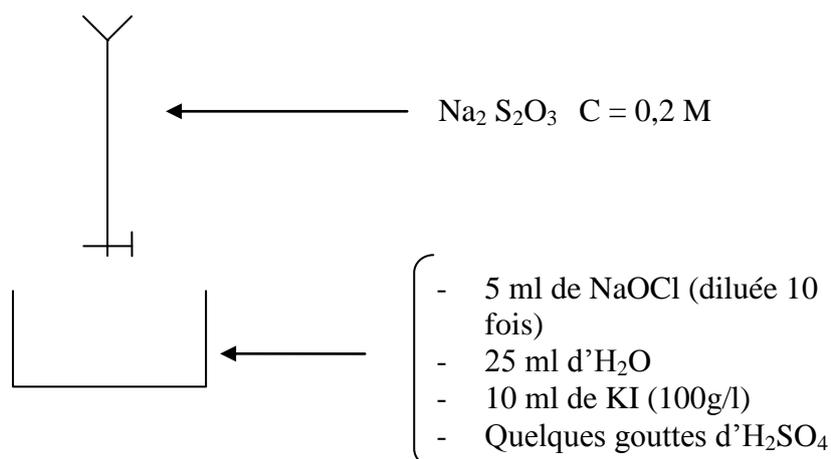


Fig 33 : Mode opératoire du dosage de la solution de NaOCl

II. 2.3 Protocole expérimentale de la réaction d'oxydation

Dans un Pictet ou dans un bain métallique d'eau refroidi par un système Cryo réglé à 4 °C, les fibres de palmier (2g ; 12,35mmol d'unités anhydroglucose) (le poids réel est recalculé en tenant compte de l'humidité des fibres) sont bien dispersées dans de l'eau distillée (200 ml) dans un réacteur d'1L à l'aide d'un agitateur mécanique réglé sous une vitesse de 350 tr/min, le pH est maintenu à 10 automatiquement au moyen du titreur automatique T50 METTLER TOLEDO par ajout d'une solution normale de soude. Le bromure de sodium NaBr (0,636g ; 1,9 mmol) et le radical TEMPO (32mg ; 0,065mmol) sont ajoutés manuellement ensuite après stabilisation de la température du milieu. La solution d'hypochlorite de sodium (10% ; 32,17ml ; 43,21mmol) est ajoutée manuellement goutte à goutte à l'aide d'une burette tout en gardant le pH stable à 10 en compensant cette variation par une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N).

Le début de réaction est considéré lors de la fin d'ajout de la solution d'hypochlorite de sodium, Le pH est fixé à 10 par le T50, par ajout d'une solution normale de soude au milieu réactionnel. Le T50 est équipé d'un logiciel qui nous a permis d'enregistrer les valeurs du volume ajouté de soude en fonction de temps, la

température à chaque instant et le tracé de la courbe Volume ajouté de NaOH en fonction de temps. Après 8h de réaction le pH devient quasiment stable, 5 ml de méthanol est ajouté afin de consommer l'excès d'hypochlorite de sodium qui n'a pas été réagit et le mélange est mis sous agitation mécanique pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel est neutralisé ensuite par une solution de HCl à température ambiante et laissé sous agitation pendant 30 minutes. Les fibres ont été lavées abondamment à l'eau distillée puis filtrées et séchées sous air ambiant afin d'éviter leur agrégation et le filtrat est lyophilisé pour récupérer la partie soluble.

II. 2.4 Dosage conductimétrique

La conductimétrie nous permet de quantifier l'oxydation et de déterminer le degré d'oxydation des échantillons. L'appareil utilisé est un TACUSSEL ELECTRONIQUE menu d'une cellule avec une largeur entre les électrodes en platines de 1 cm. Les mesures ont été réalisées à température ambiante avec un coefficient de 3,18%, une fréquence de 1Hz et une valeur de constante de cellule de 0,62 cm. L'échantillon oxydé doit être sec avant d'être pesé (30 mg à 50 mg) puis mis en suspension dans 15 ml d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,01 M) sous agitation magnétique pendant 30 minutes environ. La suspension est titrée par une solution de soude NaOH (0,01 M).

II. 2.5 Préparation de plaques composites :

Le prépolymère DGEBA ($\bar{n} = 0,15$) est pesé dans un récipient en plastique (PEhd) puis le durcisseur isophorone diamine est rajouté goutte à goutte en quantité stoechiométrique. Le mélange est bien agité manuellement à l'aide d'une spatule en inox avant d'ajouter les fibres lentement et en maintenant l'agitation. Après une dispersion homogène et une bonne imprégnation des fibres par le mélange de prépolymères. Le mélange visqueux est transvasé rapidement dans un réacteur puis subit un dégazage intensif sous vide. Le mélange composite est transvasé dans un moule en acier de dimension (200 x 200 x 4) mm³ puis mis à l'étuve à 80 °C. Le cycle

de cuisson est de 2h sous 80°C puis à 120°C pendant 2h ensuite les plaques ont été mises dans une étuve à vide pour être post-cuites à 160°C pendant 2h. Cette température est assez élevée pour faire réticuler la pièce sans faire brûler le renfort fibreux. Les plaques sont mises enfin dans un dessiccateur pour éviter l'absorption d'humidité.

II. 2.6 Procédé RTM

Le principe du Moulage par Transfert de Résine RTM (en anglais Resin Transfert Molding) consiste à injecter le mélange réactif sous basse pression (1 à 10 bars) entre le moule et le contre-moule. Pour encore améliorer la pénétration du mélange réactif dans le moule et le renfort, le vide peut être créé dans le moule.

La préparation du moule est semblable à celle du moulage au contact : agent démoulant et gel-coat pour l'obtention des surfaces lisses. Les renforts fibreux secs sont placés dans le moule construit en résine ou métal. Les moules résine sont choisis pour des petites séries ; environ 500 pièces réalisables pour les polyesters, le double pour les époxydes. Les moules métalliques aluminium ou acier seront préférés pour de plus grandes séries au-delà de 20 000 pièces. Pour les séries intermédiaires on choisira des moules résines avec peau électro-formée. La résine est injectée sous pression, elle polymérise dans le moule puis la pièce durcie est évacuée lors de l'ouverture du moule.

La machine d'injection est un prototype de laboratoire construit par la société MATRASUR. Elle est constituée d'une pompe qui permet d'injecter le liquide sous pression et vitesse constante dans un moule en acier. Le moule et le contre moule sont équipés d'un système de chauffe en se basant sur une circulation d'huile chaude (cf. fig.34)

L'injection du mélange époxyde/amine a été réalisée dans un moule rectangulaire de dimension (400 x 40 x 3) mm³ chauffé à 80 °C.

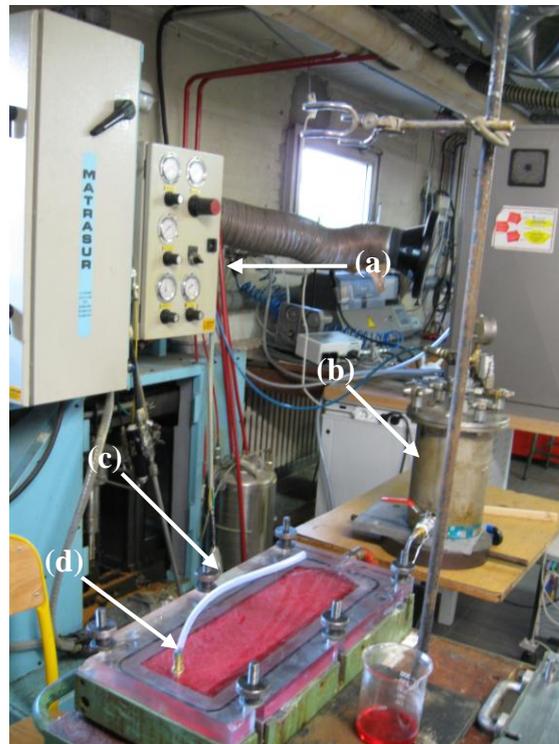


Fig.34 Machine RTM

- (a) Système de contrôle de pression d'air
- (b) Cuve contenant le mélange
- (c) Moule en acier ouvert couvert d'un contre moule en Plexiglas
- (d) Event

Le renfort utilisé est un mat de fibres de palmier préparé sous presse (entre 2 à 6 tonnes de pression) sous une température allant de 50 à 70°C. Les fibres sont mises dans des gabarits en aluminium avec une orientation aléatoire. La masse des fibres telle que le pourcentage final dans le composite soit de 15% en poids. Les fibres PLD forment sous l'effet de la chaleur et de la pression exercée un mat fin. Celui-ci subit un découpage des bords puis mis dans le moule RTM. Les fibres oxydées par TEMPO sont récupérées du milieu réactionnel puis sont lavées à l'eau et mises dans

les gabarits en aluminium sous forme de suspension aqueuse de fibres. Ces gabarits sont introduits dans l'étuve réglée à 60°C sous un flux d'air chaud pendant une nuit. Les mats sont récupérés directement par cette méthode et mis dans le moule de la machine RTM. Une pression supplémentaire avec la presse peut être appliquée sur ses mats préformés. Cette technique de séchage n'est pas applicable dans le cas des fibres PLD vierges parce que les fibres ne forment pas une suspension stable dans l'eau.

CHAPITRE III

MODIFICATION DES FIBRES DE PALMIER DATTIER PAR OXYDATION AU TEMPO

SOMMAIRE

I- INTRODUCTION	105
II- PREPARATION DE FIBRES DE PALMIER DATTIER.....	106
II. 1 Collecte des fibres.....	106
II. 2 Prétraitement des fibres de palmier dattier	106
II. 3 Composition chimique des fibres de palmier	107
II. 3. 1 Teneur en eau	108
II. 3. 2 Taux d'extractibles.....	109
II. 3. 3 Taux de Lignine	110
II. 3. 4 Composition chimique.....	111
II. 4 Microstructure des fibres des folioles de palmier dattier	112
III. MODIFICATION PAR OXYDATION TEMPO	114
III. 1 Oxydation des fibres et de ses constituants : mode opératoire:.....	114
III. 2 Caractérisation de l'oxydation par IRTF et RMN ¹³ C	116
III. 2. 1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	116
III. 2. 2 Résonance Magnétiques Nucléaire du Carbone (RMN ¹³ C)	119
III. 3 Effet de l'oxydation TEMPO sur la composition chimique.....	123
III. 3. 1 Détermination du taux de lignine	123
III. 3. 2 Séparation de l'holocellulose.....	124
III. 3. 3 Résumé et discussions	126
III. 4 Quantification de l'oxydation : Mesure du Degré d'oxydation.....	128
III. 5 Effet de l'oxydation sur le taux de cristallinité.....	132
III. 5. 1 Méthode de Segal.....	133
III. 5. 2 Discussion	134

III. 6 Morphologie par MEB et topologie de l'oxydation par XPS et EDX.....	136
III. 6. 1 Morphologie de la surface par MEB	137
III. 6. 2 Topologie de l'oxydation par XPS	139
III. 6. 3 Analyse de la surface des fibres oxydées par EDX.....	143
III. 7 Cinétique d'oxydation et modélisation.....	144
III. 7. 1 Cinétique chimique en milieu homogène.....	148
III. 7. 2 Cinétique chimique en milieu hétérogène	150
IV CONCLUSION.....	154
RÉFÉRENCES.....	156

I- INTRODUCTION

Dans ce chapitre, notre étude concerne la modification chimique de fibres lignocellulosiques issues des folioles de palmier dattier. Ces fibres se présentent sous différentes tailles et sont prétraitées pour être introduites comme charge ou renfort dans un polymère pour former un matériau composite. Pour des raisons d'incompatibilité entre les fibres naturelles et la matrice polymère, des modifications chimiques de surface sont également envisagées. Parmi les récentes voies utilisées pour la modification de la cellulose, l'oxydation par le radical TEMPO est particulièrement attractive car elle est sélective des fonctions hydroxyle primaire et peut être réalisée dans l'eau. C'est pourquoi, cette méthode de modification a été appliquée aux fibres lignocellulosiques du palmier dattier. Ces fibres étant principalement constituées de cellulose, de lignine, et d'hémicellulose, nous avons également réalisé une étude comparative avec chacun des constituants afin de comparer leur aptitude à l'oxydation et faciliter ainsi la caractérisation de cette modification sur les fibres. Ainsi, plusieurs méthodes et techniques qualitatives et quantitatives (FTIR, RMN, XPS, conductimétrie, MEB) ont été utilisées pour caractériser les fibres obtenues après oxydation et déterminer ainsi le degré d'oxydation et la topologie de la réaction. Enfin, notre investigation a finalement permis de proposer un modèle cinétique original rendant compte du caractère hétérogène de cette modification chimique [BRA00] [SUN05].

II- PREPARATION DE FIBRES DE PALMIER DATTIER

II. 1 Collecte des fibres

Notre étude s'intéresse uniquement aux fibres extraites des folioles des ulves de palmier dattier, les rachis ne sont donc pas concernés. Les folioles étudiées ont été collectées à partir de palmiers dattiers de la région de Marrakech de même source et plus précisément ceux se trouvant au sein de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech. Pour contrôler la reproductibilité de la récolte des folioles, celle-ci s'est faite chaque année en automne-hiver (cf. fig.35).



Fig. 35 : Ulves de Palmier dattier

II. 2 Prétraitement des fibres de palmier dattier

Les fibres présentent environ 30 à 40% du poids total de l'ulve et sont constituées d'environ 50% de matière sèche. D'un point de vue pratique, les folioles sont tout d'abord découpées en petits morceaux de 3 à 5 cm de longueur pour environ 1 cm de largeur puis nettoyées et séchées à l'air ambiant. Ces folioles découpées sont ensuite déchiquetées en paille de fibre puis extraites au soxhlet à reflux à l'aide d'un mélange acétone/éthanol (75 /25 v/v). Les fibres dépigmentées

sont séchées à l'air puis dans une étuve aérée à 60°C pendant 2 heures pour finalement subir un tamisage intensif sur une succession de tamis métalliques pour obtenir 4 tailles différentes de fibres. Cf. fig. 34 :

Taille 0 : $d < 100 \mu\text{m}$ où d est le diamètre des pores du tamis

Taille 1 : $100 \mu\text{m} < d < 800 \mu\text{m}$

Taille 2 : $800 \mu\text{m} < d < 2 \text{ mm}$

Taille 3 : $d > 2 \text{ mm}$

La figure 34 présente les 3 tailles les plus retenues (taille 1, taille 2 et taille 3)



Fig. 34 : Les différentes tailles de fibres

Les fibres se présentent sous la forme de bâtonnets dont la taille dépend des pores des tamis utilisés pendant le tamisage. Les fibres de taille 1 ont été sélectionnées pour toutes les études sur l'oxydation présentées dans ce chapitre.

II. 3 Composition chimique des fibres de palmier

La composition chimique des fibres de palmier dattier a été étudiée en appliquant la norme française T 12 011 (cf. Chapitre II). On s'intéresse dans cette partie, à extraire les trois principaux constituants des fibres : cellulose, lignine et hémicellulose, pour déterminer leurs pourcentages. Le procédé d'extraction adopté est résumé sur la figure 36.

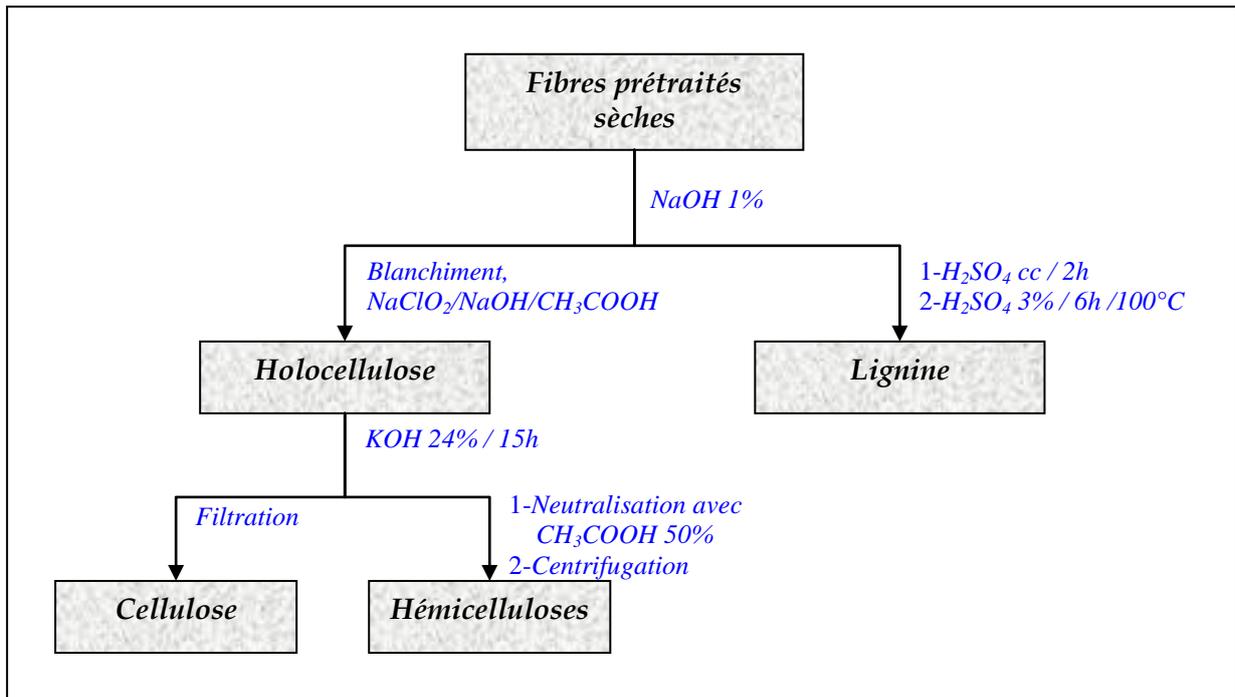


Fig. 36 : Procédé d'extraction de cellulose, d'hémicellulose et de lignine (Norme T12 011)

II. 3. 1 Teneur en eau

La fibre étant une matière poreuse très hydrophile du fait des groupements hydroxyles de la cellulose et des hémicelluloses, elle est propice à l'absorption de l'eau. On peut distinguer l'eau libre retenue entre les interstices des paquets de microfibrilles et l'eau liée située à la surface des microfibrilles. Il est donc nécessaire de quantifier ce paramètre qui est la teneur en eau.

Ce paramètre est déterminé par méthode gravimétrique. Un échantillon de fibre native de masse connue est placé dans une étuve à 105°C jusqu'à poids constant. L'échantillon est refroidi dans un dessiccateur puis pesé. La différence de masse permet de remonter à la teneur en eau.

$$\% \text{ Eau} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 = 53,6 \%$$

Avec % Eau : pourcentage d'eau dans les fibres PLD

W_i : masse de l'échantillon avant séchage

W_f : masse de l'échantillon après séchage

Ce résultat met en évidence que la fibre de palmier dattier native est constituée de plus de 50% en eau. Pour des utilisations des fibres comme renforts ou charges pour matériaux composites, cette importante quantité d'eau peut avoir des conséquences néfastes sur leurs propriétés. Aussi, pour des utilisations dans le domaine des composites, ces fibres nécessitent des traitements physico-chimiques adéquats pour limiter la reprise en eau des fibres.

II. 3. 2 Taux d'extractibles

Les fibres lignocellulosiques sont aussi constituées de pigments, de cires, de graisses et de lipides... Ces composés sont extractibles par des solvants organiques classiques comme le dichlorométhane ou l'éther. Afin de réduire le nombre de constituants de la fibre et de mieux contrôler les paramètres influençant la chimie de mélange polymère/fibres naturelles, ces composés sont extraits de la fibre native par lixiviation avec CH_2Cl_2 . Le principe consiste à mettre dans un tissu en Nylon de forme cylindrique une quantité connue de fibres broyées qui est ensuite introduite dans un extracteur soxhlet. Le ballon du soxhlet (2L) contient un volume suffisant du CH_2Cl_2 (environ 750 cm^3 pour un soxhlet de 500 cm^3). L'extraction se poursuit jusqu'à disparition de la coloration verte dans le soxhlet. Le taux d'extractibles est donné par la relation suivante :

$$\% \text{ Extr} = \frac{W_i - W_f}{W_f} \times 100$$

Avec % Extra : pourcentage des extractibles au CH_2Cl_2

W_i : masse de l'échantillon avant extraction

W_f : masse de l'échantillon après extraction

Sur une moyenne de 3 essais les extractibles au CH_2Cl_2 constituent 3% en fibres de palmier. Cependant, il est important de noter que les fibres gardent une coloration légèrement verte après extraction, ce qui signifie que le dichlorométhane n'est pas efficace pour dépigmenter les fibres. Une dépigmentation complète nécessite une extraction complémentaire avec un mélange éthanol/acétone.

II. 3. 3 Taux de Lignine

Après la cellulose, la lignine est la deuxième structure macromoléculaire présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé in situ ayant une structure très complexe qui varie en fonction de l'espèce végétale, de l'âge du végétal, des conditions climatiques environnantes, etc [GAN02]. La lignine n'est soluble ni dans l'eau ni dans les acides, c'est en se basant sur cette caractéristique qu'on peut l'extraire. En effet, pour déterminer le taux de lignine, les fibres broyées préalablement purifiées par extraction doivent être traitées par l'acide sulfurique concentré, ce dernier attaque toute la matière organique dans la fibre à l'exception des lignines. La réaction se fait à température ambiante sous agitation pendant 2 heures. Le mélange est dilué ensuite à 3% de concentration en acide puis porté à ébullition pendant 6 heures. La lignine sédimente en fin de réaction dans le ballon et peut être récupérée par une simple filtration. Le taux de lignine s'exprime comme suit :

$$\%Lig = \frac{W_f}{W_i} \times 100$$

Avec %Lig : pourcentage de lignine

W_f : masse de lignine

W_i : masse de l'échantillon initial

II. 3. 4 Composition chimique

Les résultats de la composition chimique des fibres lignocellulosiques issues du palmier dattier sont résumés dans le graphe de la figure 37. Ces résultats représentent des moyennes d'au moins 3 essais pour chaque élément.

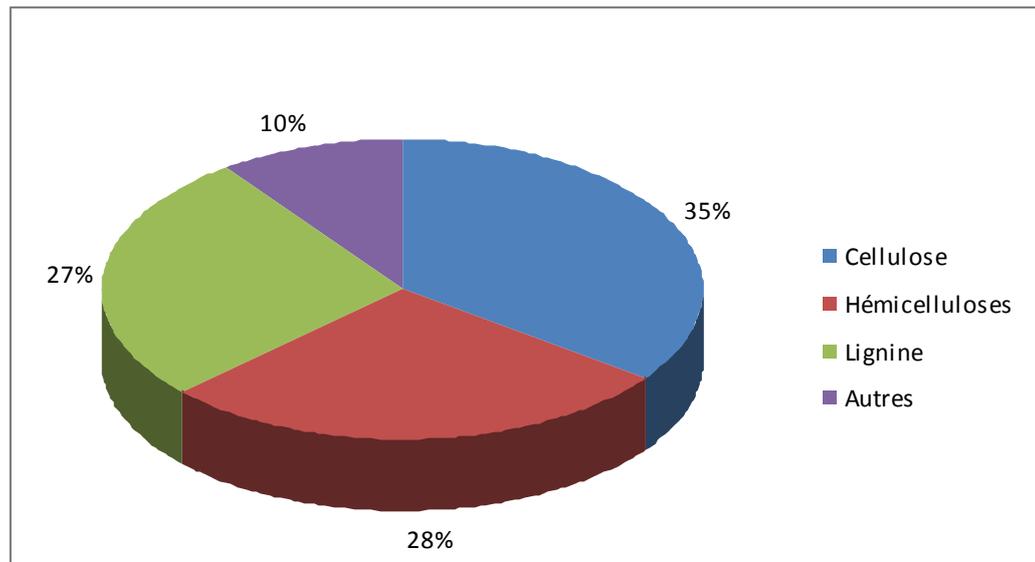


Fig. 37 : Composition chimique des fibres de palmier (% en poids)

Les résultats obtenus confirment que les folioles du palmier dattier sont constituées de trois composants majoritaires : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Le reste de la composition comprend les extractibles, les hydrosolubles et les cendres (matière minérale).

La cellulose est le premier constituant des folioles du palmier dattier, elle représente environ 35% de la matière sèche. Ce pourcentage est comparable à celui des fibres d'alfa et des fibres périlibériennes (lin, kénaf, jute). Par contre, il est plus grand que celui des fibres de sabai [ROW95] [REY90] [GAN02]. Les hémicelluloses représentent le deuxième constituant majoritaire dans les folioles de palmier dattier. Leur taux (28%) est comparable à celui des fibres de pailles de blé et nettement élevé par rapport aux fibres périlibériennes et les fibres de feuilles de sisal.

Les folioles du palmier dattier sont très riches en lignine. Le taux mesuré est de l'ordre de 27%. Ce dernier est voisin à celui déterminé dans le cas de fibres de

cannes à bambou et à sucre. Il est légèrement plus grand que celui de jute et de sabai et 3 fois plus grand que celui dosé dans les fibres de feuilles d'abaca et de sisal où la lignine ne représente qu'en moyenne 8% de la matière sèche (cf. tableau 9).

Tableau 9 : Composition chimique de quelques fibres naturelles, comparaison avec les fibres de palmier (PLD) [REN90] [GAN02]

Type de fibres	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Autres (%)
Fibres de pailles				
Riz	28 – 36	-	12 – 16	-
Blé	29 – 35	27	16 – 21	11 – 23
Fibres de cannes à				
Sucre	32 – 44	22	19 – 24	26 – 8
Bambou	26 – 43	15	21 – 31	9 – 35
Fibres d'herbes				
Alfa (Esparto)	33 – 38	-	17 – 19	-
Sabai	22	-	23,9	-
Fibres périlibériennes				
Lin	43 – 47	16	21 – 23	13 – 20
Kénaf	31 – 39	19	15 – 19	23 – 35
Jute	45 – 53	15	21 – 26	5 – 11
Fibres de feuilles				
Palmier (PLD)	35	28	27	10
Abaca (Manila)	60,8	20	8,8	10
Sisal (agave)	43 – 56	12	7 – 9	23 – 38

II. 4 Microstructure des fibres des folioles de palmier dattier

La morphologie des fibres de palmier dattier a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés MEB ci-dessous illustrent la structure morphologique des fibres étudiées :

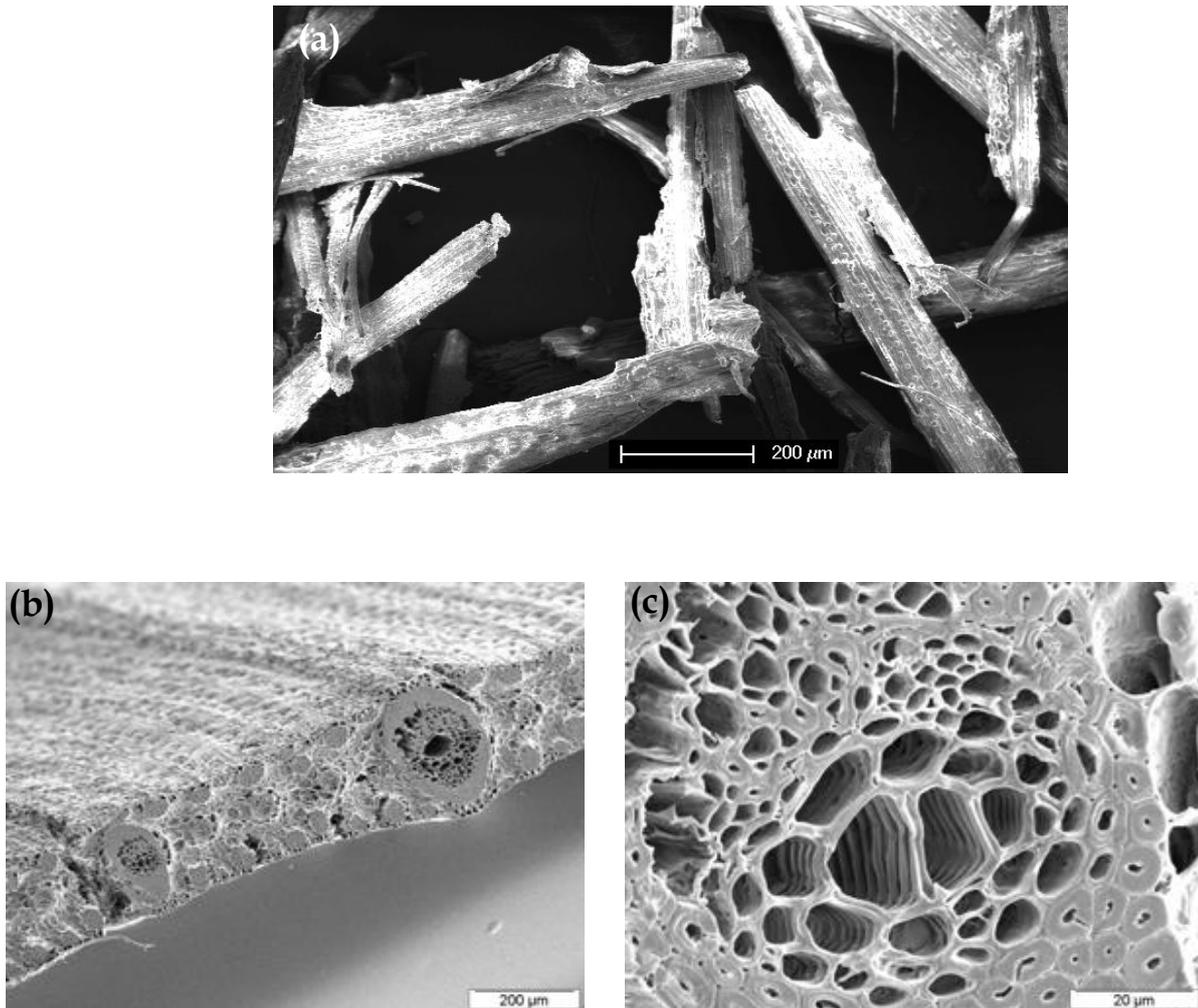


Fig. 38 : Observation sous MEB des fibres de palmier dattier : (a) fibres de taille 1 (b) foliole vue en coupe transversale (c) zoom sur les vaisseaux libéroligneux d'une foliole

La structure des fibres de palmier PLD est poreuse comme le montre la fig.38.a. La coupe transversale d'une foliole montre qu'elle se constitue par des faisceaux de fibres ultimes (fig.38.b) et de rainures composées par des vaisseaux libéro-ligneux conducteurs (fig.38.c). Le diamètre des fibres ultimes est de l'ordre de 10 µm et le lumen présente un diamètre de l'ordre de 1 à 2 µm [BEN09].

III. MODIFICATION PAR OXYDATION TEMPO

L'oxydation des alcools primaires des polysaccharides naturels catalysée par le radical 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) [ISO05] [ISO09] a été récemment proposée comme une méthode permettant d'oxyder avec un bon rendement et sélectivement les fonctions hydroxyle primaire en fonction acide carboxylique (cf. fig.28 chapitre I). Le système TEMPO - NaBr - NaClO a été tout d'abord appliqué aux polysaccharides solubles comme l'amidon des féculs de pommes de terre, l'amyloextrine et le pullulan [DE N95] pour obtenir les acides polyuroniques correspondants [ISO98] [ISO09]. En 1996, Chang et al. [CHA96] ont aussi testé ce mode d'oxydation avec des polysaccharides insolubles tels que la cellulose et la chitine [FAN09]. Dans notre étude, le substrat étudié est beaucoup plus complexe que dans le cas de la cellulose [TAH00] [FUK09] puisque la cellulose, l'hémicellulose et la lignine y coexistent. Nous avons donc appliqué ce mode d'oxydation aux fibres de palmier dattier PDL et à chacun de leurs composants pris séparément afin de mieux décrire la réaction [GOM04] [OKI10] [HAB06].

III. 1 Oxydation des fibres et de ses constituants : mode opératoire:

L'oxydation des fibres de palmier de taille nommée 1 (cf. paragraphe II. 2) a été réalisée avec les conditions opératoires présentées ci-dessous. Ces conditions sont proches de celles optimisées dans le cadre de différents travaux antérieurs [HAB08] [GOM04] [ISO98]. Nous n'avons pas jugé nécessaire de refaire un travail d'optimisation de ces conditions.

Conditions générales :

- le pH de la réaction est fixé à 10 pour tous les essais,
- Le substrat est la taille 1 ($100 \mu\text{m} < d < 800 \mu\text{m}$). Nous avons choisi de ne pas faire varier ce paramètre,
- le solvant utilisé est l'eau distillée (200 ml),

- la masse de la matière première est fixée à 2 g de matière sèche,
- le nombre de mole de réactif a été calculé par rapport au nombre de moles d'unité anhydroglucose. Pour les substrats autres que la cellulose pure, le calcul a été fait en supposant qu'il s'agit de la cellulose pure.

Les conditions opératoires de cette réaction sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Conditions opératoires de la réaction d'oxydation (nombre d'équivalent AGU)

Matière première	pH	Température (°C)	TEMPO (eq.)	NaBr (eq.)	NaOCl (eq.)	Durée de réaction (min)
Fibres de palmier	10	3,6 - 4	0.0166	0,5	3,5	690
Cellulose	10	3,6 - 4	0,0166	0,5	3,5	686
Lignine	10	3,6 - 4	0,0166	0,5	3,5	455
Hémicellulose	10	3,6 - 4	0,0166	0,5	3,5	***

Dans un Pictet ou dans un bain métallique d'eau refroidie à 4°C, les fibres de palmier PLD sont dispersées dans de l'eau distillée dans un réacteur d'1L à l'aide d'un agitateur mécanique à une vitesse de 350 tr/min. Le pH est ajusté à 10 par ajout d'une solution normale de soude et le bromure de sodium NaBr et le radical TEMPO sont ajoutés manuellement après stabilisation de la température du milieu. La solution d'hypochlorite de sodium est alors ajoutée manuellement au goutte à goutte à l'aide d'une burette tout en maintenant le pH stable à 10.

Le début de réaction est fixé à la fin de l'ajout de la solution d'hypochlorite de sodium. Ensuite, pendant tout le long de la réaction, le pH est maintenu à 10 automatiquement à l'aide d'un appareil de titrage automatique qui enregistre simultanément les valeurs du volume ajouté de soude ainsi que la température en fonction de temps. Après 8h de réaction environ, la réaction n'évolue plus et le pH devient quasiment stable. On ajoute alors 5 ml de méthanol afin de consommer l'excès d'hypochlorite de sodium qui n'a pas réagi et le mélange réactionnel est finalement neutralisé par une solution d'HCl à température ambiante et laissé sous agitation pendant 30 minutes. Les fibres sont lavées abondamment à l'eau distillée puis filtrées et séchées sous air ambiant afin d'éviter leur agrégation et le filtrat est lyophilisé pour récupérer la partie soluble. Un mode opératoire similaire a été appliqué pour la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

III. 2 Caractérisation de l'oxydation par IRTF et RMN¹³C

III. 2. 1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) des fibres vierges et modifiées par oxydation TEMPO bien séchées sont donnés dans la figure 39. Le tableau 11 présente les principales bandes IR correspondant aux vibrations des différents groupements [ALA09]. Plusieurs remarques sur les bandes caractéristiques sont à noter. Les principales bandes concernées sont 3417, 1737, 1620 et 1514 cm^{-1} . Le pic à 1060 cm^{-1} correspondant au C-O-C est pris comme pic de référence et les discussions porteront sur les intensités relatives par rapport à ce pic.

Le pic vers 3417 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence des liaisons O-H subit après modification TEMPO une diminution d'intensité ce qui montre une baisse du taux des fonctions OH dans la fibre après oxydation. Comme ce pic correspond à l'ensemble des hydroxyles, primaires et secondaires, la diminution d'intensité qui peut être expliquée par la conversion en acide carboxylique d'une partie des alcools primaires reste néanmoins assez faible.

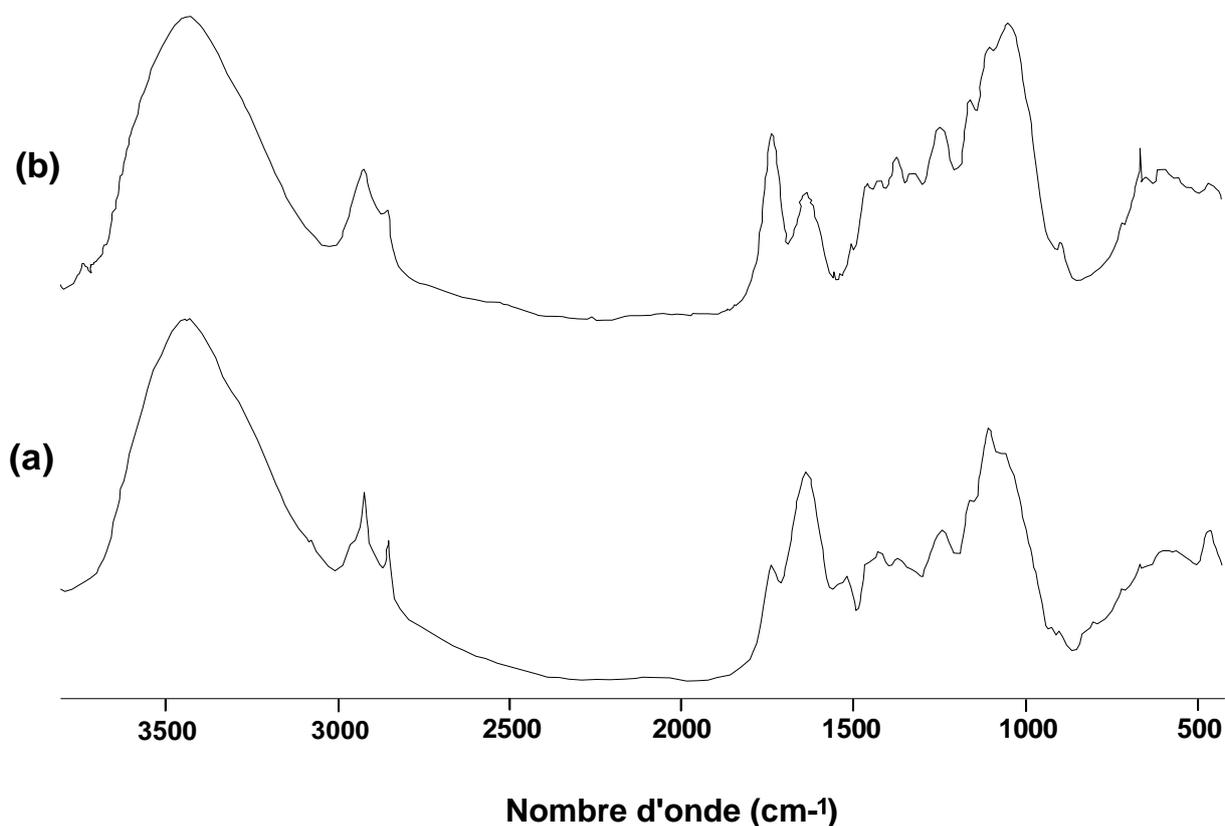


Fig. 39 : Spectre FTIR (a) des fibres vierges (FV) et (b) des fibres modifiées par TEMPO (FM)

Le petit pic vers 1737 cm^{-1} est attribué aux groupements acide carboxylique et ester que contiennent les fibres vierges (FV). Après oxydation TEMPO, ce pic devient plus intense, ce qui suggère que la teneur en acide a augmenté et donc que la réaction d'oxydation a été réalisée avec succès.

Tableau11 : Attributions des principales bandes observées sur le spectre FTIR des fibres PLD avant et après oxydation TEMPO

Fréquence en cm^{-1}		Attributions possibles
PLD Avant oxydation	PLD Après oxydation	
3417	3420	OH (vibrations d'élongation)
2920	2917	C-H (vibrations d'élongation de la cellulose et hémicellulose)
2140	2150	
2850	2850	H ₃ C-O (vibrations d'élongation des méthoxy de la lignine) C=O (vibrations d'élongation des groupements acide carboxylique)
1737	1737	
1620	1625	Eau absorbée dans la cellulose cristalline
1514	-	C=C aromatique (Vibrations d'élongation de la lignine)
1120-900	1120-900	C-O / C-C (vibrations de valence)

On observe que la bande caractéristique à 2850 cm^{-1} du groupement H₃C-O de la lignine diminue après oxydation ce qui suppose une élimination partielle de la lignine lors de la réaction d'oxydation en présence de TEMPO. Ceci est conforté par l'absence dans le spectre des fibres oxydées de la bande à 1514 cm^{-1} qui résulte de la vibration de déformation de C=C de la lignine.

La bande à 1620 cm^{-1} représente l'eau absorbée par la cellulose et peut varier avec la nature des échantillons. Enfin, les pics qui apparaissent entre $1120-900\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations de valence des groupements C-O et C-C et semblent rester inchangés.

Toutes ces modifications au niveau du spectre IR sont certainement dues à la réaction d'oxydation et non pas seulement au traitement alcalin. En effet, il a été démontré par Taha et al. [TAH07] que des fibres extraites de tiges du régime de dattes du palmier dattier DPSS traitées par une solution de soude (5%, 24h) présentent des spectres similaires à ceux que nous avons enregistrés après un lavage partiel de nos échantillons pour éliminer les hémicelluloses.

De même l'étude menée sur des tissus fibreux (mat naturel) entourant les tiges de régime de datte du palmier dattier par Alawar et al. montre que le traitement des fibres par une solution de soude (5%) n'a pas d'influence significative sur les bandes enregistrées en FTIR avant traitement [ALA09].

III. 2. 2 Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone (RMN ^{13}C)

Les spectres ^{13}C RMN CP/MAS de la cellulose et de ses dérivés et des fibres lignocellulosiques ont été décrits par de nombreux auteurs dans la littérature [HEI00] [SAS00] [MAR06]. Pour confirmer nos résultats de l'analyse infrarouge nous avons réalisé la RMN ^{13}C CP/MAS du solide de nos échantillons avant et après oxydation TEMPO. La figure 40 montre l'allure des spectres enregistrés.

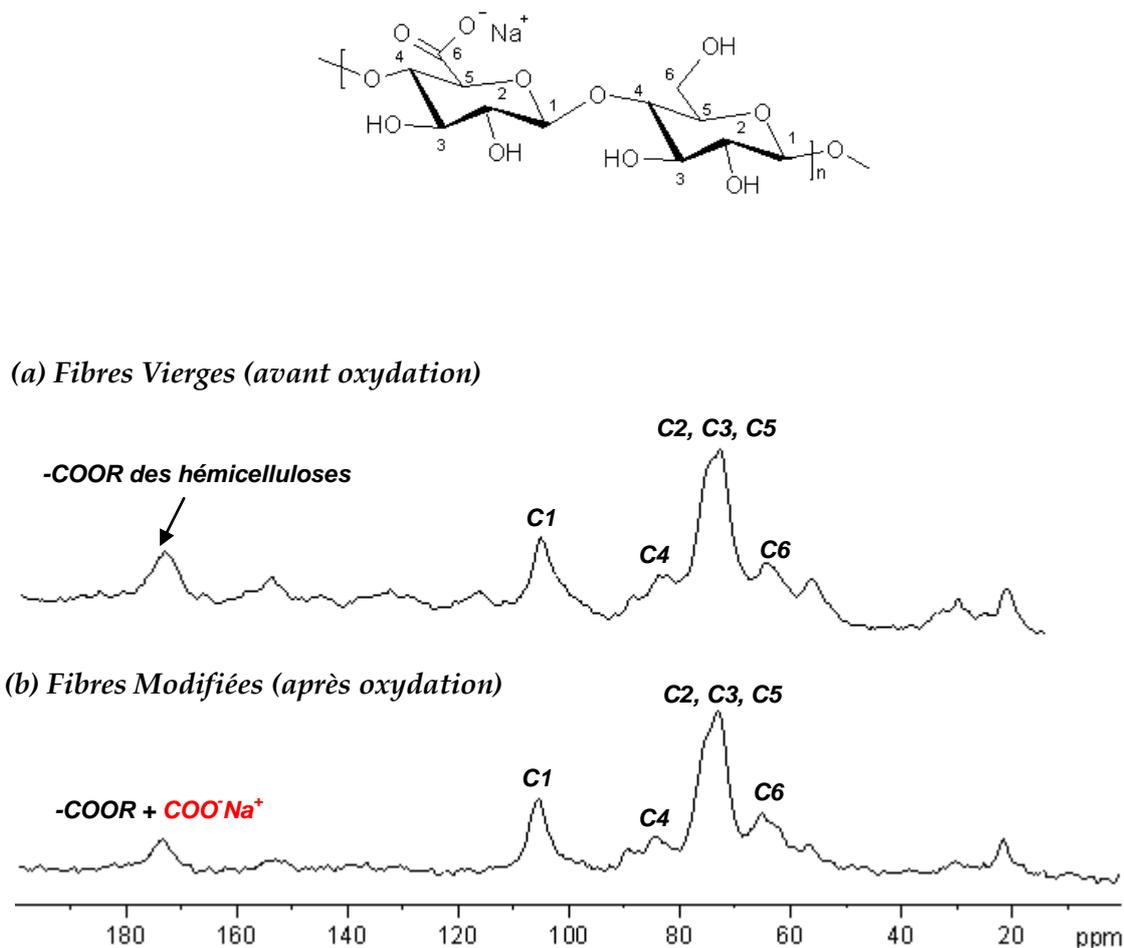


Fig.40 Spectre RMN ^{13}C CP-MAS de fibres PLD (a) avant traitement (fibres vierges FV) (b) après oxydation TEMPO (fibres modifiées FM)

Sur le premier spectre (cf. fig.40.a) on peut clairement déterminer les pics des carbones de la cellulose qui se situent entre 60 et 110 ppm. Le pic du carbone C6 apparaît entre 60 et 70 ppm. Les signaux entre 70 à 80 ppm sont attribués aux carbones C2, C3 et C5, ceux entre 80 et 90 ppm au C4 et ceux entre 98 et 110 ppm au carbone C1 [MAR06]. L'hémicellulose est le second constituant majeur des fibres de palmier. C'est un copolymère constitué de motifs carbohydate variés (hexose, pentose, uronique...). Les signaux du carbone des groupements méthyle et du carbone des fonctions carboxylique des groupements acétyles des hémicelluloses résonnent respectivement vers 21 et 174 ppm. Les autres carbones des groupements des xylanes peuvent être caractérisés par les signaux à 103 ppm (C1), 84 ppm (C4), de 72 à 75 ppm (C2, C3), et 65 ppm (C5). Cependant, ces signaux sont noyés dans les pics intenses et larges de la cellulose [STE87] [WIK04] et ne sont pas exploitables.

Le signal à 89 ppm correspond au C4 de la cellulose cristalline tandis que le signal à 84 ppm peut être attribué au C4 de la cellulose amorphe [WIK04]. Les petites bandes visibles vers 56 ppm, de 130 à 138 ppm et de 156 et 159 ppm sont attribuées aux groupements méthoxy des cycles aromatiques de la lignine. Les signaux des autres éléments structuraux de la lignine comme les CHOH, CH₂OH, et C-O-C sont aussi noyés dans les bandes des carbohydrates de la cellulose [STE87]. Toutes ces observations sont en bon accord avec la littérature [MEL00] [WIK04].

La fig.40.b présente le spectre RMN ¹³C des fibres modifiées par oxydation TEMPO. On constate que les signaux à 22 et 176 ppm du groupement acétyle de l'hémicellulose et ceux de la région 106-159 ppm des groupements aromatiques de la lignine diminuent. Ceci montre que l'hémicellulose et la lignine sont toujours présentes dans les fibres après oxydation. Le signal vers 176 ppm est celui des groupements acide carboxylique en position 6 des motifs anhydroglucoses mais c'est aussi celui correspondant aux acétyles des hémicelluloses [WIK04] [MAR06]. Dans le cas de notre substrat, Bendahou et al. [BEN07] ont caractérisé les hémicelluloses des folioles de l'ulve du palmier dattier extraites successivement avec des solutions alcalines de concentrations de soude croissantes (2% et 4%). Les spectres RMN ¹³C réalisées sur les fractions d'hémicellulose extraites aussi bien avec les deux solutions

ont confirmé la présence de pics vers 176 ppm correspondant aux groupements acétyle de l'hémicellulose. Cette étude a permis également de montrer que les hémicelluloses du palmier sont de deux types ; les pures xylanes (ne portant pas de groupements carbonyles) et les arabinoglucuronoxylanes. Ces derniers sont plus solubles en milieu basique. Cette étude a également montré que l'extraction avec une solution de NaOH à 2% (pH=14) ne permet pas d'extraire tous les arabinoglycuronoxylanes. Une seconde extraction avec la solution basique à 4% de soude est en effet nécessaire pour extraire tous les arabinoglycuronoxylanes. Martin et al. [MAR06] ont étudié le spectre RMN ^{13}C CP-MAS des fibres de sisal avant et après mercerisation dans une solution de NaOH (5 à 10%) à température ambiante. Il constate qu'après mercerisation le pic des groupements acétyles de l'hémicellulose à 176 ppm disparaît. De plus il observe que l'ensemble des signaux caractérisant la lignine ont également disparu.

Dans nos conditions, la basicité du milieu réactionnel (pH = 10-11) est plus faible que celle citée dans les travaux de Bendahou et Martin, il est donc fort probable qu'il reste encore des arabinoglycuronoxylanes dans les fibres. Pour vérifier ce point nous nous sommes mis dans les conditions basiques de l'oxydation (pH = 10), mais sans réactifs oxydants. Le spectre obtenu en ^{13}C RMN est reporté sur la figure 41. Il est similaire à celui des fibres vierges et confirme que la basicité du milieu d'oxydation n'a pas d'effet sur les hémicelluloses contrairement à la lignine.

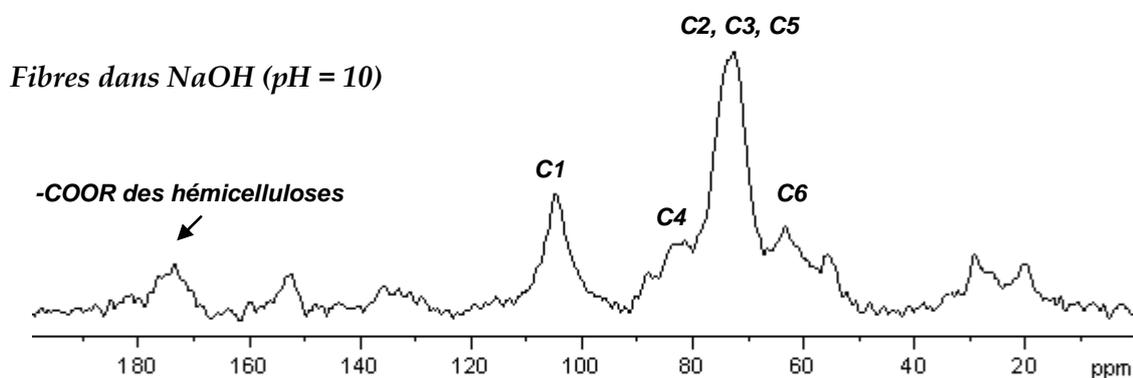


Fig.41 Spectre RMN ^{13}C CP-MAS de fibres PLD mises dans une solution de NaOH à pH = 10 pendant 8h

Ainsi le pic qui apparaît vers 176 ppm peut représenter à la fois les carbones des acétyle des hémicelluloses et les carbones des acides carboxyliques de la cellulose oxydée des fibres.

Pour vérifier que nos conditions d'oxydation conduisent bien à la formation de groupement carboxylique sur des fibres de cellulose, nous avons réalisé cette oxydation sur des échantillons de cellulose extraite des fibres PLD. Les spectres RMN ^{13}C CP-MAS des échantillons de cellulose avant et après oxydation TEMPO sont présentés dans la figure 42 :

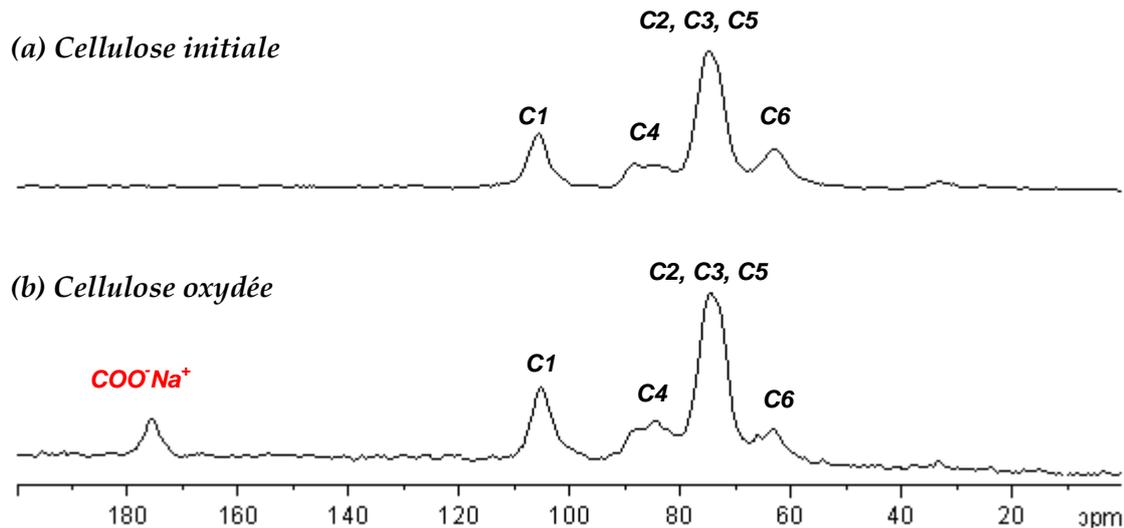


Fig.42 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS de la cellulose extraite des fibres PLD (a) avant modification (b) après oxydation TEMPO

D'après ces spectres, le pic caractéristique des carbonyles des acides carboxyliques provenant de l'oxydation TEMPO est bien présent ce qui confirme que l'oxydation par TEMPO a été réalisée avec succès sur les fibres PLD.

III. 3 Effet de l'oxydation TEMPO sur la composition chimique

La fibre est un système à plusieurs constituants majoritairement composée de cellulose, hémicellulose et lignine. L'oxydation des fibres pourrait donc avoir un impact sur la répartition de ces trois constituants. Pour le mettre en évidence, la composition chimique des fibres PLD a été étudiée après oxydation par le système TEMPO-NaOCl-NaBr. Cette étude est réalisée avec la norme T 12 - 011.

III. 3. 1 Détermination du taux de lignine

Les valeurs expérimentales sont mentionnées dans le tableau 12 (pour la méthode expérimentale se reporter au paragraphe II. 2. 1. 3 dans le chapitre II).

Tableau 12 : Teneurs en lignine mesurées dans les fibres oxydées

	1^{er} essai	2^{ème} essai
Masse initiale (g)	0,5095	0,5459
Masse finale (g)	0,0662	0,0544
Pourcentage de Lignine (%)	12,99	9,97
Moyenne	11,5 %	

Après modification, la lignine ne représente plus que 12% par rapport à la fibre sèche, valeurs à comparer avec les 27% obtenus pour la fibre sèche native.

III. 3. 2 Séparation de l'holocellulose

Pour extraire l'holocellulose, on fait subir aux fibres un traitement de blanchiment (se référer au paragraphe II. 2. 1. 7 dans le chapitre II) le tableau ci-dessous résume les résultats trouvés sur la fibre oxydée.

Tableau 13 : Teneurs en holocellulose mesurées dans les fibres PLD oxydées

	1^{er} essai	2^{ème} essai
Masse initiale (g)	5,6082	3,5053
Masse finale (g)	4,5186	3,3398
Pourcentage holocellulose(%)	80,57	95,28
Moyenne	87,93 %	

L'holocellulose est composé à la fois de cellulose et d'hémicelluloses. Le taux d'holocellulose est logiquement très élevé dans les fibres modifiées FM.

III. 3. 2. 1 Détermination du taux de cellulose

A partir de l'holocellulose, on peut remonter au taux de cellulose contenu dans les fibres PLD (paragraphe II. 2. 1. 8 Chapitre II). Le tableau ci-dessous présente le résumé des résultats obtenus.

Tableau 14 : Teneurs en cellulose dans les fibres PLD oxydées

	1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai	3 ^{ème} essai	4 ^{ème} essai
Masse initiale (g)	2,2931	1,6607	3,0008	1,3791
Masse finale (g)	1,8186	0,9266	1,6464	0,6636
Pourcentage de cellulose (%)	58,24	40,97	40,29	41,78
Moyenne	45,32 %			

Le pourcentage de cellulose est légèrement plus important que dans le cas des fibres vierges.

III.3. 2. 2 Détermination du taux des hémicelluloses

Les résultats trouvés sont résumés dans le tableau suivant (Paragraphe II. 2.1.9 chapitre II)

Tableau 15 : Teneurs en hémicellulose dans les fibres PLD oxydées

	1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai	3 ^{ème} essai	4 ^{ème} essai
Masse initiale (g)	2,2931	1,6607	3,0008	1,3791
Masse finale (g)	1,0308	0,7330	1,3514	0,7153
Pourcentage des hémicelluloses (%)	33	32,45	33,14	38,09
Moyenne	34,17 %			

Le taux des hémicelluloses est légèrement important dans les fibres modifiées par rapport aux fibres vierges.

III. 3. 3 Résumé et discussions

La figure 43 rassemble les résultats de l'analyse de la composition chimique des fibres après oxydation par TEMPO et la figure 44 présente les résultats comparativement avec la composition de la fibre initiale non oxydée.

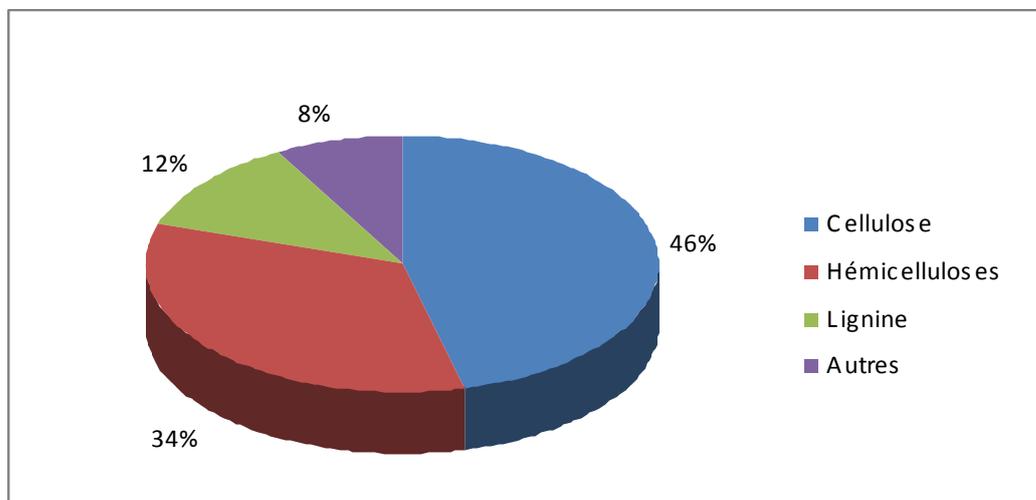


Fig.43 : Composition chimique des fibres PLD oxydées

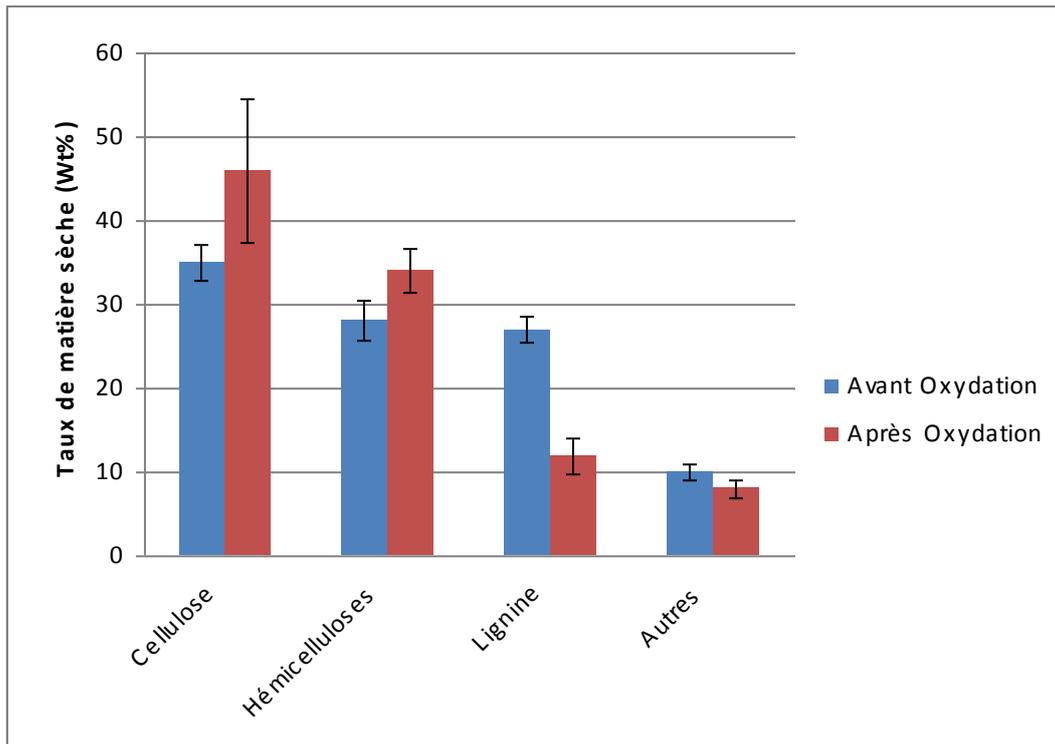


Fig.44 : Effet de l'oxydation par TEMPO sur la composition chimique des fibres PLD

Il apparaît que la répartition des constituants de la fibre après oxydation au TEMPO est fortement modifiée comparativement à la répartition des constituants de la fibre initiale non oxydée. On constate en effet que le pourcentage de lignine devient très faible dans les fibres oxydées par comparaison avec celui des fibres vierges. Cette forte diminution du pourcentage de lignine dans les fibres modifiées traduit la forte dégradation de la lignine en cours de la réaction d'oxydation. Cette observation a été confirmée lors d'un essai d'oxydation au TEMPO de lignine pure préalablement extraite des fibres PLD.

L'augmentation de la teneur en cellulose et en hémicellulose est en revanche corrélative avec la perte importante de lignine. En réalité, on peut considérer que la perte en cellulose est très faible car elle nécessiterait une très forte oxydation des chaînes qui est très difficile avec la cellulose I [TAH00] [MON05] [ISO09] [OKI10]. En revanche, le niveau de l'augmentation de la teneur en hémicellulose dans les fibres oxydées représente en fait une diminution par rapport à la valeur trouvée dans les

fibres initiales si on normalise les taux par rapport à la teneur en cellulose supposée constante. Il y a donc une élimination d'hémicellulose au cours du processus d'oxydation des fibres. Celle-ci peut provenir de leur sensibilité aux milieux alcalins. En effet, l'étude de la composition chimique menée par Taha et al. [TAH07] sur les fibres DPSS (issues de la tige du régime de dattes du palmier dattier) montre que le traitement alcalin (2% de soude) cause une décomposition partielle des hémicelluloses avec pour conséquence une modification de la répartition des constituants dans les fibres. La diminution de la teneur en hémicellulose peut également provenir de leur modification chimique due à l'oxydation qui facilite ensuite leur élimination au cours des phases de lavage. Les essais menés avec des hémicelluloses extraites des fibres PLD confirment ce dernier point.

Il est enfin à noter que l'élimination des hémicelluloses et/ou leur meilleur gonflement devraient faciliter l'accessibilité aux fonctions hydroxyle en surface des microfibrilles de cellulose. En effet, Taha et al. rapportent que le traitement alcalin libère les constituants de la surface d'impuretés qui les entourent et rend les fonctions hydroxyle noyées dans cette surface plus accessibles pour d'éventuels réactions [TAH07].

III. 4 Quantification de l'oxydation : Mesure du Degré d'oxydation

Pour quantifier l'oxydation réalisée sur les fibres PLD, on fait appel à une technique de dosage par conductimétrie. Le degré d'oxydation désigne le nombre moyen d'hydroxyle primaire oxydé par unité anhydroglucose de l'échantillon de cellulose. Théoriquement pour une oxydation sélective au TEMPO, le degré d'oxydation ne peut pas dépasser la valeur maximale de 1. Plusieurs chercheurs ont décrit le dosage conductimétrique pour calculer le degré d'oxydation [DA S03] [SAI04] [ISO05] [MON05] [SAI05] [SAI05] [SAI06] [HAB06]. Le principe consiste à neutraliser l'échantillon oxydé (COO^-Na^+) en le mettant en suspension dans une solution d'acide chlorhydrique de 0,01 N pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite titré par une solution de NaOH (0,01 M) (cf. figures 45 et 46).

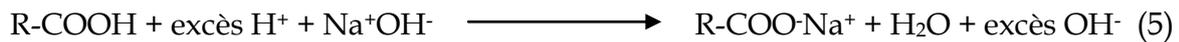


Fig.45 : Equations du dosage conductimétrique

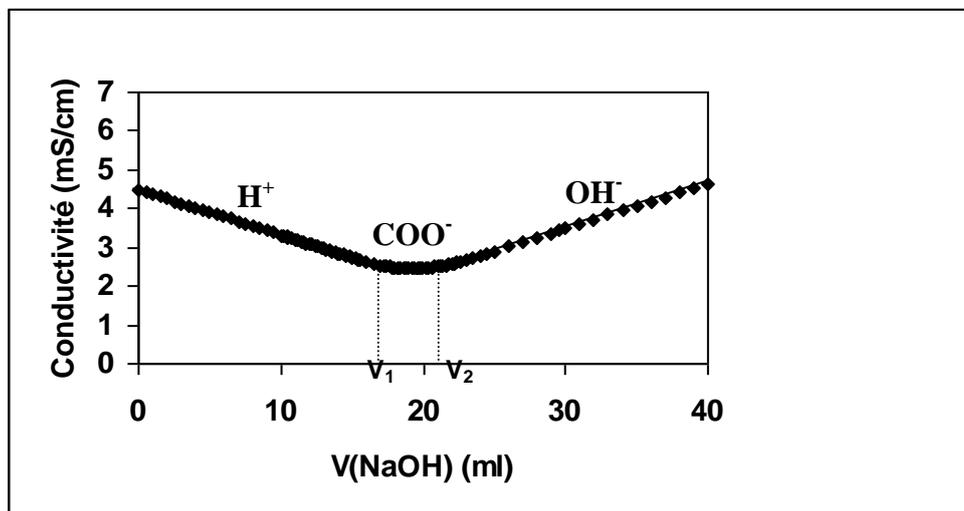


Fig.46 : Courbe de dosage conductimétrique des fibres PLD oxydées par TEMPO

La courbe obtenue représentée par la figure 46 présente trois parties et deux points d'équivalence V_1 et V_2 . La première partie correspond à la neutralisation de l'excès de l'acide fort représenté par H^+ . La deuxième partie correspond à la neutralisation des fonctions acide carboxylique de l'échantillon. Enfin, la troisième partie représente l'excès de OH^- . Au point d'équivalence entre la première et la deuxième partie de la courbe on note V_1 , entre la deuxième et la troisième partie on note V_2 . En conséquence, la différence entre les deux volumes V_2 et V_1 ($V_2 - V_1$) correspond au volume de soude nécessaire pour neutraliser les fonctions

carboxyliques présentes dans l'échantillon. Le degré d'oxydation DO est donné par la formule suivante [DA S03] [HAB06] :

$$DO = \frac{162 \times n}{w - 36 \times n}$$

Avec : $n = (V_2 - V_1) \times C_{NaOH}$ nombre de mole de groupements carboxyles en moles

w : masse en g de l'échantillon à doser

162 = masse molaire d'une unité de glucose dans une chaîne cellulosique

36 = 198 - 162 où 198 est la masse molaire d'une unité de glucose oxydée sous forme sel de sodium dans une chaîne cellulosique (cf. fig.47).

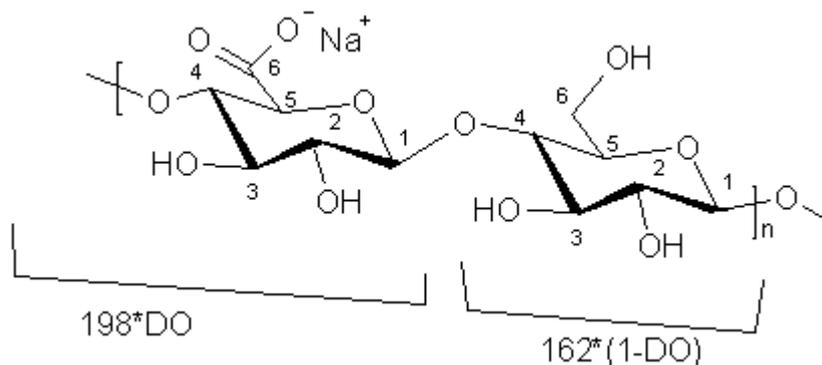


Fig.47 : Chaîne cellulosique partiellement oxydée

Cette méthode de calcul du degré d'oxydation est fiable, rapide et donne des résultats reproductibles. Les fibres PLD et leurs principaux constituants : cellulose hémicellulose et lignine ont été oxydés par TEMPO dans les mêmes conditions pour pouvoir comparer leur comportement à l'oxydation. Le tableau 16 regroupe les résultats obtenus. Le degré d'oxydation peut être calculé avec cette méthode pour la cellulose. Pour les autres constituants de la fibre, ce calcul n'est pas tout à fait correct car il ne considère que les unités anhydroglucose. Pour surmonter ceci on présentera les résultats sous forme de nombre de mole de groupements carboxyle en mmol/g.

Tableau 16 : Degré d'oxydation et pourcentage soluble/insoluble après oxydation par TEMPO de différents substrats

Composé	Quantité de COO-Na ⁺ (mmol/g)	Pourcentage wt%	Pourcentage wt %
		Insoluble	Soluble
Fibres	0,71	70 %	30 %
Cellulose	0,42	81 %	19 %
Hémicelluloses	2,21	-	-
Lignine	1,47	-	-

La quantité de COO-Na⁺ moyenne des fibres PLD est de l'ordre 0,71mmol/g. Cette valeur correspond donc à la moyenne en taux de carboxylate de chacun des constituants.

Ainsi, on remarque que la quantité de COO-Na⁺ dans la cellulose est inférieure à cette moyenne puisqu'il est de l'ordre de 0,42 mmol/g. La littérature indique que la cellulose résiste à l'oxydation à cause des régions hautement cristallines qui affaiblissent la réactivité des fibres cellulosiques. En effet, de nombreux auteurs ont montré que l'oxydation de la cellulose se situe uniquement au niveau des zones amorphes et à la surface des fibres [SAI04] [MON05] [SAI06].

En revanche, les valeurs calculées pour les hémicelluloses et la lignine extraites des fibres PLD et oxydées au TEMPO sont très élevées. Il est important de préciser que les valeurs reportées sur le tableau 16 sont déterminés avec les fractions solubles lyophilisées. En effet, après oxydation, les hémicelluloses sont très solubles dans le milieu d'oxydation et la lignine est également quasiment décomposée dans le milieu d'oxydation. Il est par conséquent difficile de définir des fractions soluble et insoluble. En tout état de cause, ces résultats montrent la très grande sensibilité des hémicelluloses et de la lignine à l'oxydation ce qui se traduit par des quantités de COO-Na⁺ nettement plus élevées que pour la cellulose, respectivement de l'ordre de 2,21 et 1,47 mmol/g. Il n'est donc pas surprenant que le degré d'oxydation de la fibre

soit plus élevé que celui de la cellulose si on considère que les fibres contiennent une partie d'hémicellulose et de lignine oxydés non extraites par la phase de lavage.

Cette étude montre donc que la fibre après oxydation est certainement formée des constituants initiaux non modifiés plus des mêmes constituants partiellement oxydés.

III. 5 Effet de l'oxydation sur le taux de cristallinité

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline des fibres. Dans le domaine des végétaux, les études ont été menées principalement sur la sciure (farine du bois), le chanvre, le lin ou encore le sisal, [FAN80] [MWA99] [ZAF02]. Comme il a été noté dans le chapitre I, la cellulose existe sous plusieurs états polymorphiques, celui de la cellulose native est la cellulose I [VAN06]. Les différents diffractogrammes des fibres vierges et oxydées sont présentés à la figure 48.

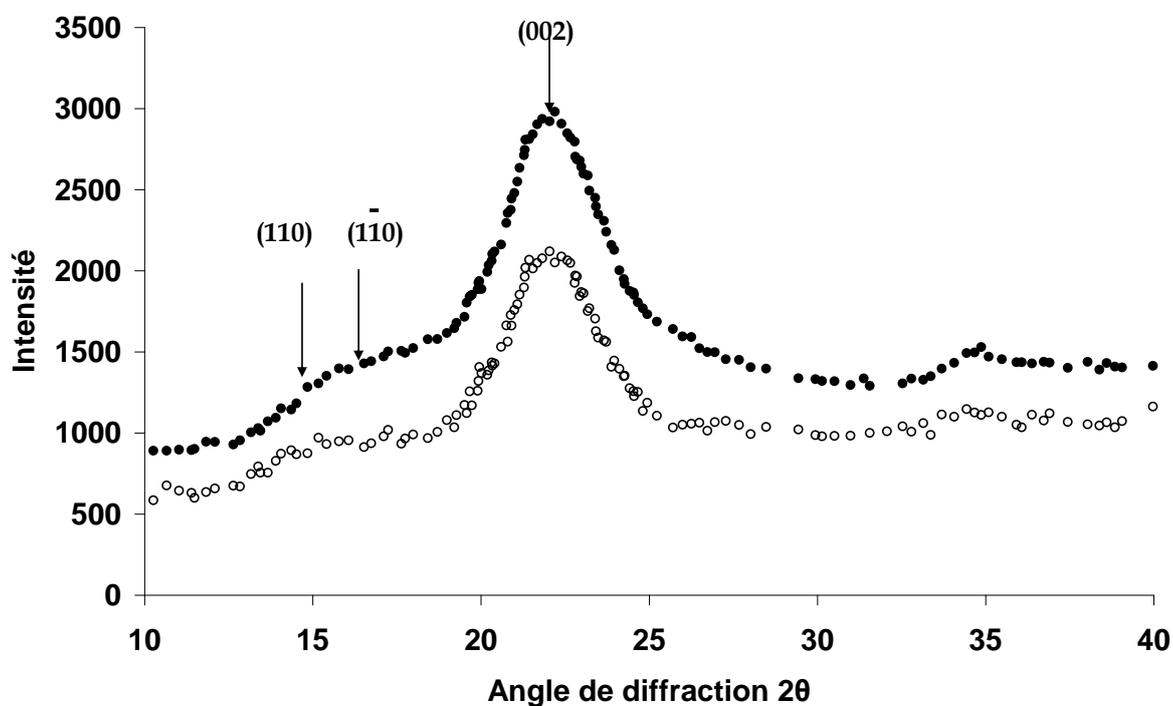


Fig.48 : Spectre DRX des fibres PLD (●) avant oxydation TEMPO (○) après oxydation TEMPO

Le diffractogramme obtenu des fibres PLD vierges présente l'allure typique de la cellulose I. Les signaux à $14,8^\circ$ et $16,4^\circ$ sont ceux des plans équatoriaux principaux indexés $(1\bar{1}0)$ et (110) dans la maille monoclinique à deux chaînes [SUG91]. Pour un pourcentage élevé en cellulose I (forte cristallinité), ces deux pics sont assez marqués et distincts l'un de l'autre. A l'inverse, lorsque les fibres contiennent un pourcentage élevé de matériaux amorphes (lignines, pectines, hémicelluloses et cellulose amorphe), ils n'en forment plus qu'un seul comme dans notre cas [TSE05].

Les signaux à $20,6^\circ$ et $22,7^\circ$ correspondent respectivement aux plans équatoriaux principaux (021) et (002) dans la maille monoclinique. Le signal à $34,6^\circ$ correspond au plan équatorial principal indexé (040) dans la maille monoclinique à deux chaînes. Après oxydation par TEMPO, on constate qu'il n'y a pas de grand changement dans l'allure général du spectre de diffraction X. Néanmoins, un léger décalage des pics de diffraction des plans 002 et 110 est noté sur le diffractogramme des fibres oxydées par TEMPO. Ceci peut être expliqué par l'importance des groupements acides carboxyliques situées sur la surface des substrats cellulosiques [SAI04].

Différentes méthodes physiques sont proposées dans la littérature pour déterminer le taux de cristallinité des fibres cellulosiques [SEG59] [RUL61] [VON73]. Lors de cette étude, nous avons adopté deux méthodes dites : de *corrélation* [VIR59] (voir annexe) et de *Segal* [SEG59] pour remonter au taux de cristallinité. Nous présenterons ici celle de Segal qui reste la plus usuelle.

III. 5. 1 Méthode de Segal

Cette méthode, très usuelle et facile à mettre en œuvre, reste la plus utilisée pour déterminer l'indice de cristallinité des fibres cellulosiques naturelles [OUA05] [THY05]. Cet indice I_c , est déterminé d'après l'équation (6), en utilisant les intensités

des raies 002 (I_{002} , $2\theta = 22,7^\circ$), et 110 (I_{AM} , $2\theta = 18^\circ$) (Fig.48). I_{002} , représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors que I_{AM} représente seulement la partie amorphe.

$$I_C = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \quad (6)$$

Cette méthode suppose que la contribution de la partie amorphe est la même pour les angles à 18° et à $22,7^\circ$, et que la cellulose cristalline ne contribue pas à l'intensité diffractée à 18° [SEG59]. Cette détermination de l'indice de cristallinité reste cependant discutable car elle ne prend en compte que les intensités des raies et non l'intensité intégrée des pics de diffraction. Cependant, cette méthode est largement utilisée et décrite dans de nombreux travaux [OUA05] [THY05]

La valeur de l'indice de cristallinité mesurée par cette méthode est de l'ordre de 49% pour les fibres PLD. Après oxydation TEMPO, l'indice de cristallinité augmente à 53%. Cette légère augmentation est en réalité la conséquence de la forte dégradation de la lignine et une partie d'hémicellulose dans le milieu d'oxydation et donc une baisse de la contribution en partie amorphe. Ce résultat trouvé en absence d'un fort décalage des pics des plans 002 et 110 dans le cas des fibres oxydées, ne fait que confirmer que la structure cristalline de la fibre PLD n'est pas altérée par nos conditions d'oxydation au TEMPO. Ce même résultat a été obtenu avec la méthode de corrélation (voir en annexe). Les résultats de la littérature présentés dans le paragraphe suivant montrent que l'indice de cristallinité demeure constant si le substrat étudié ne contient que la cellulose.

III. 5. 2 Discussion

Les valeurs de cristallinité obtenue par DRX sont de l'ordre de 49% pour les fibres PLD non modifiées, et de 53% pour les fibres oxydées. Le tableau 17 qui regroupe les valeurs d'autres substrats cellulosiques obtenues également avec la méthode de Segal révèle que ce taux de cristallinité est en bon accord avec une autre étude menée sur le même substrat mais reste faible comparé à d'autres substrats

comme la cellulose extraite du lin, du coton ou du chanvre. Il s'apparente plutôt aux valeurs trouvées avec les fibres d'épinette. Après oxydation TEMPO de la cellulose extraite du lin, du coton ou du chanvre, l'indice de cristallinité demeure constant et par conséquent ceci prouve que la cristallinité n'est pas altérée (cf. tableau 17). La faible augmentation du taux de cristallinité dans le cas de l'holocellulose des fibres d'épinette après oxydation TEMPO s'apparente avec notre résultat. Ceci n'est du en réalité qu'à la contribution de la partie amorphe qui est négligeable dans le cas des substrats cellulosiques et importante dans le cas des fibres. De plus, si on prend en compte que dans notre cas une fraction de lignine en plus de l'holocellulose (cellulose et hémicellulose) est présente dans les fibres on pourrait, a priori, expliquer la marge des valeurs obtenues.

A partir de ces remarques on peut conclure que la cristallinité des fibres PLD n'est pas altérée après modification par oxydation TEMPO. Ainsi, ce résultat est cohérent avec ceux de la littérature qui indiquent que la réaction d'oxydation ne s'effectue qu'à la surface du monocristal de cellulose des fibres et que dans les régions amorphes de la cellulose [SAI04] [MON05] [SAI06].

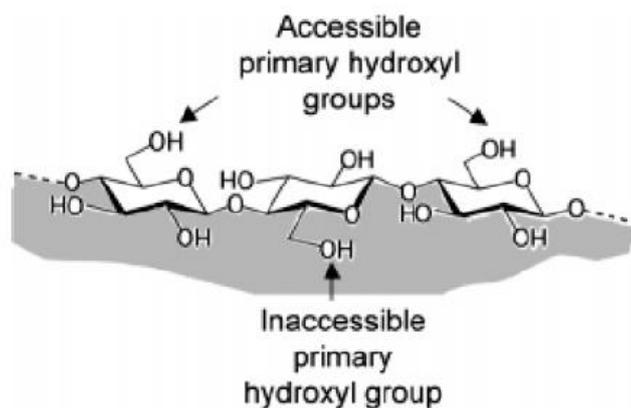


Fig.49 : Vue schématique d'une chaîne de cellulose sur la surface d'un cristal de cellulose

Tableau 17 : Index de Cristallinité des fibres PLD et de quelques fibres usuelles* de la littérature : Effet de l'oxydation par TEMPO.

Echantillon	Indice de cristallinité	Référence
	Segal ($\pm 5\%$)	
Fibres PLD Folioles Rachis Folioles oxydées par TEMPO	49 55 53	Bon accord avec [BEN09]
Fibres de chanvre*	81	[SED07]
Linters de coton* Cellulose Cellulose oxydée par TEMPO	86 86	[SAI06]
Fibres de ramie* Cellulose Cellulose oxydée par TEMPO	92 92	[SAI06]
Fibres d'épinette* Holocellulose Holocellulose oxydé par TEMPO	59 60	[SAI06]

III. 6 Morphologie par MEB et topologie de l'oxydation par XPS et EDX

Les résultats précédents ayant démontré l'efficacité de l'oxydation et permis d'en déterminer le taux, le but de cette étude complémentaire est de caractériser la topologie de la réaction et de visualiser où se trouvent les sites oxydés sur les fibres PLD. L'étude en diffraction RX a montré que la cristallinité native n'est pas altérée par l'oxydation, la modification chimique a donc, a priori, eu lieu à la surface des microfibrilles de cellulose, les autres constituants oxydés pouvant éventuellement se situer au sein du substrat fibreux. Pour essayer de visualiser les sites oxydés, nous avons donc utilisé trois techniques complémentaires : la microscopie à balayage MEB, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la Microscopie électronique à balayage couplée aux rayons X à énergie dispersive (EDX).

III. 6. 1 Morphologie de la surface par MEB

L'analyse de la morphologie de surface des fibres PLD vierges et oxydées a été faite au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB sont présentées figure 50.

On remarque que la morphologie de la surface de la fibre PLD n'est pas identique avant et après oxydation (cf. fig.50). Des sillons et/ou des défauts sous forme de lignes sont apparues sur la surface ce qui laisse à penser que la structure des éléments constitutifs de la fibre s'est affaïssée après oxydation. Ce phénomène peut être expliqué par l'oxydation et la dissolution des éléments constitutifs de la fibre et plus particulièrement de la lignine comme l'ont montré les analyses de la composition chimique des fibres. Le taux de perte en matière soluble (de l'ordre de 30%) dans le milieu réactionnel conforte ces suppositions.

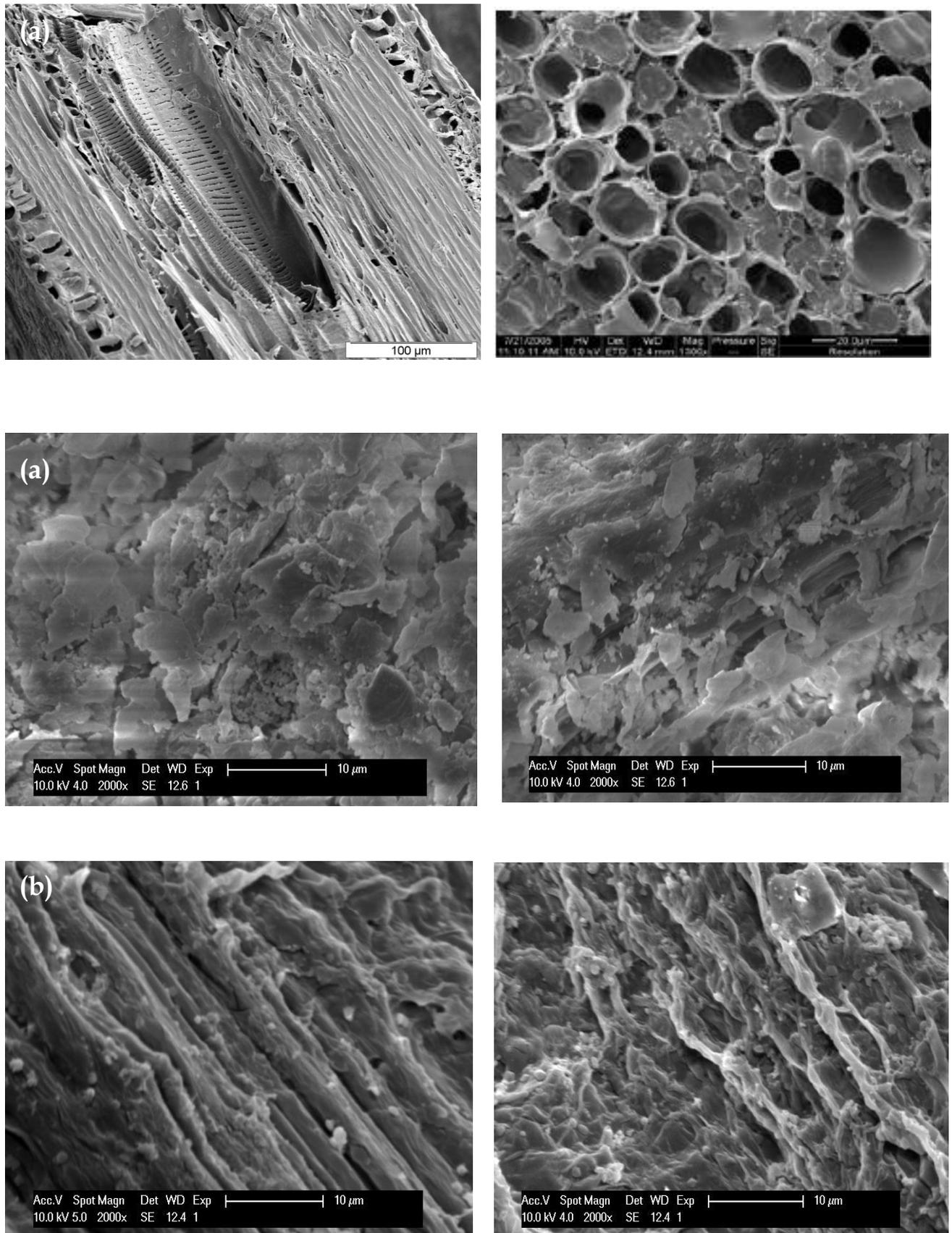


Fig. 50 : Photos MEB de fibres de palmier PLD avant (a) et après (b) oxydation TEMPO

III. 6. 2 Topologie de l'oxydation par XPS

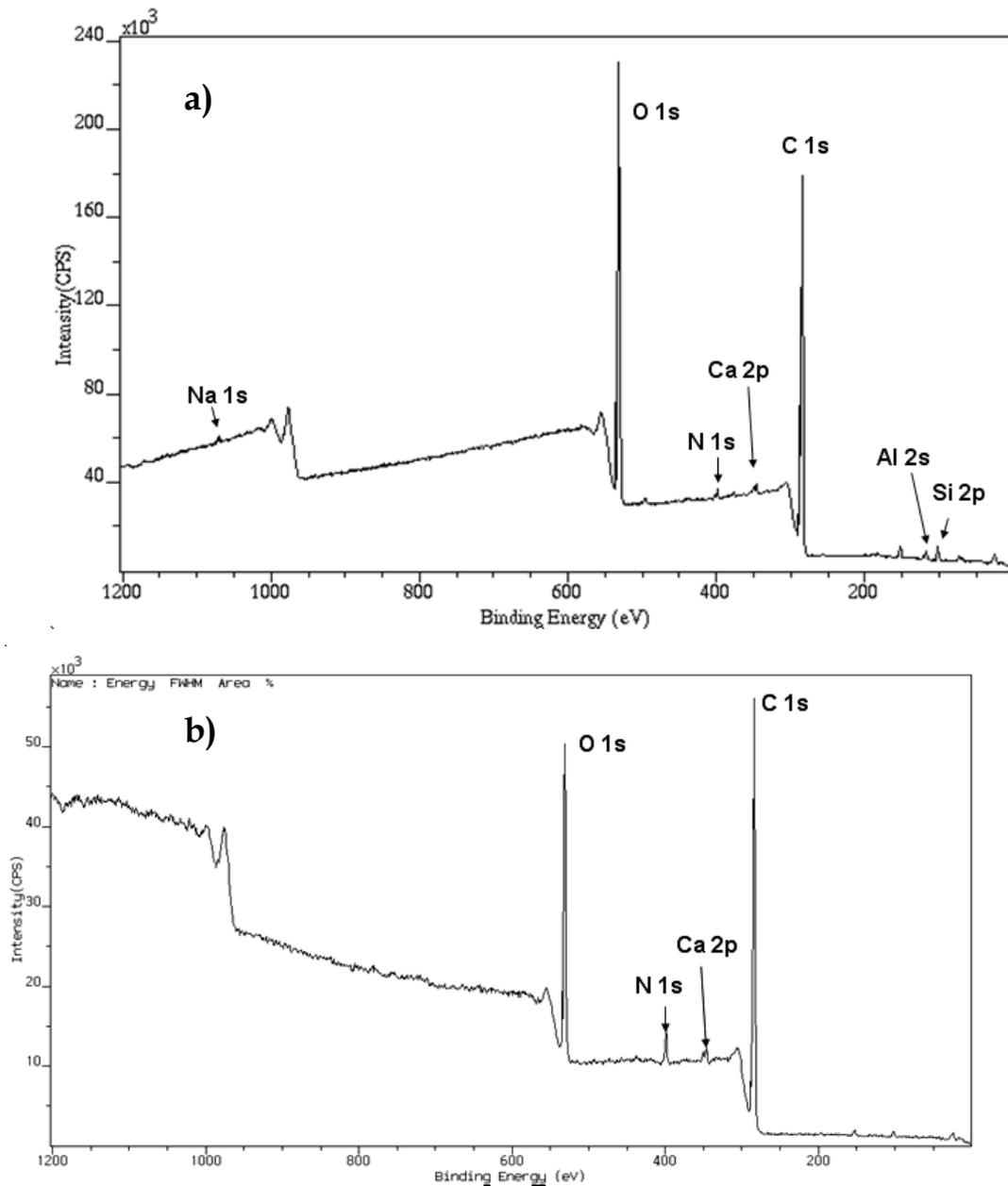


Fig.51 : Spectre XPS des fibres avant (a) et après (b) oxydation TEMPO

La spectroscopie de photoélectrons induits par RX (XPS) est un outil performant pour caractériser l'extrême surface des matériaux solides (profondeur analysée inférieure à 10 nm). Cette technique a été employée pour caractériser la surface des fibres PLD avant et après modification par oxydation TEMPO. Les spectres obtenus sont présentés en figure 51 et les données quantitatives sont précisées dans les tableaux 18 et 19.

Ainsi, il est possible d'observer que les deux échantillons de fibres PLD avant et après oxydation contiennent en plus du carbone et de l'oxygène, de l'azote, du silicium, et du calcium. L'échantillon modifié contient également du sodium et du chlore qui proviennent probablement du procédé d'oxydation. Les pourcentages atomiques des éléments détectés sont présentés dans le tableau 18 :

Tableau 18 : Composition élémentaire de la surface des fibres avant et après oxydation (XPS)

Echantillon	Composition atomique (%)						
	C	O	Na	Cl	N	Si	Ca
Fibres vierges (FV)	78,87	16,99	-	-	2,83	0,89	0,42
Fibres Modifiées (FM)	69,95	19,96	3,92	3,66	1,14	0,98	0,39

Tableau 19 : Energies de liaison des différents éléments détectés (XPS)

Echantillon	Energie de liaison (eV) (réf C 1s = 284,6 eV)						
	C 1s	O 1s	Na 1s	Cl 2p	N 1s	Si 2p	Ca 2p
Fibres vierges (FV)	284,6	532,6	-	-	399,9	103,5	347,3
Fibres Modifiées (FM)	284,6	532,6	1071,5	198,5	399,9	102,9	347,1

L'échantillon de fibres oxydées présente des pourcentages en oxygène plus élevés en comparaison avec les fibres vierges, ce qui va dans le sens d'une oxydation des fibres. Pour obtenir plus de preuves, le pic C1s a été déconvolué pour les fibres PLD avant et après modification par oxydation TEMPO (cf. figure 52).

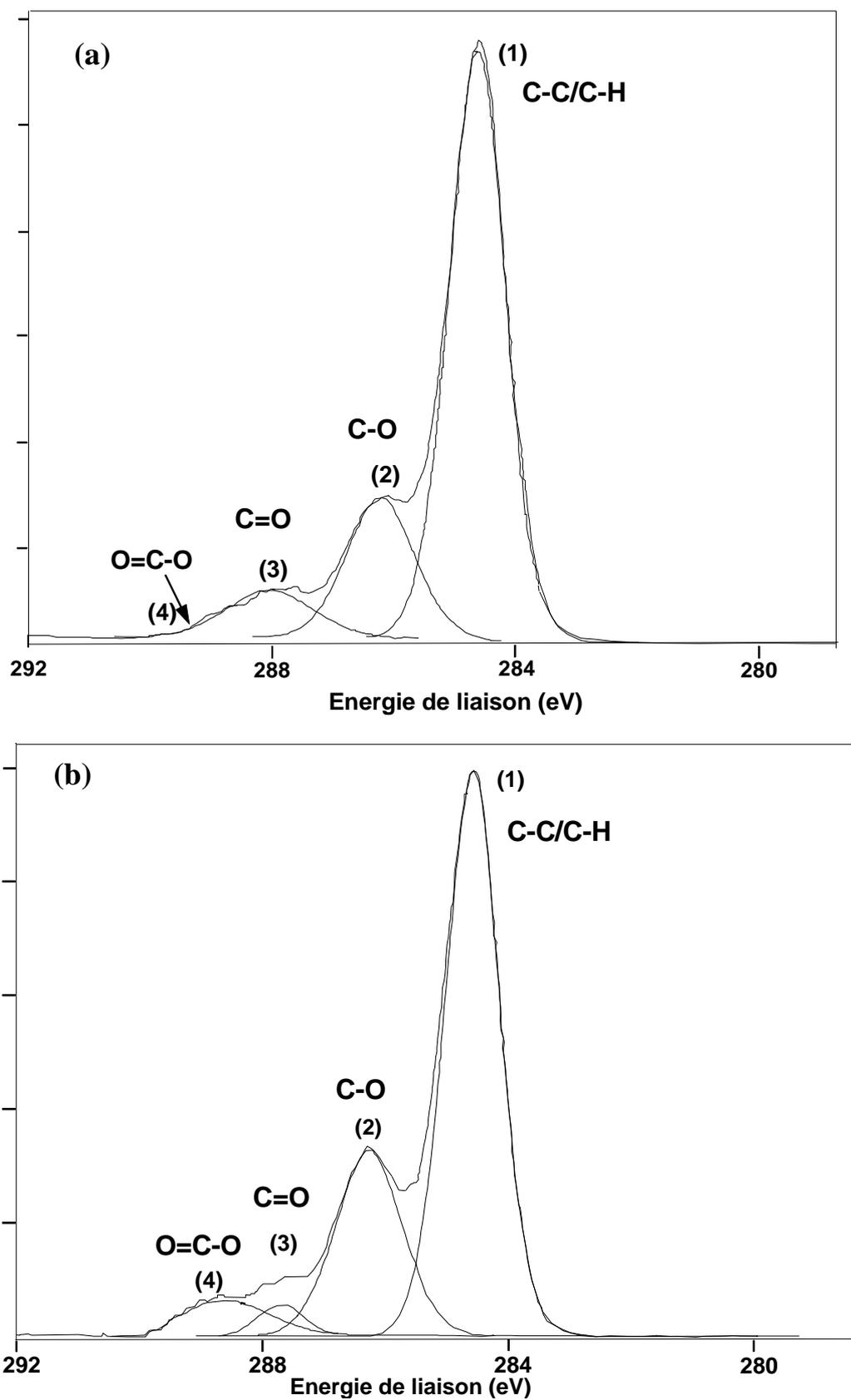


Fig.52 : Déconvolution du pic du carbone C1S avant (a) et après (b) oxydation TEMPO

La caractérisation des fibres cellulósiques par XPS a été déjà décrite par plusieurs auteurs [BEL95] [FER00] [MAT01] [PAR04] [ZIN04] [ANG05] dont les données nous ont permis d'attribuer les différents pics issus de la déconvolution du photopic du carbone C1s.

Ainsi, il apparaît que ce pic correspond à la superposition de quatre signaux révélant quatre environnements différents de l'atome de carbone : un pic C1 vers 284,6 eV qui correspond à une structure de type C-C et C-H (a), un pic C2 vers 286,2 eV relatif à une structure C-O (b), un pic C3 vers 287,8 eV correspondant à un environnement C-O (c) et un pic C4 quasiment absent dans le cas des fibres PLD vierges vers 288,8 eV relatif à une structure de type O-C=O (d).

Avant oxydation l'échantillon présente une concentration atomique de l'ordre de 71,2% du carbone ayant un environnement C-C et C-H, le reste étant attribué à différents environnements oxydés : C-O, C=O ou O-C=O. Après réaction d'oxydation au TEMPO, les fibres modifiées contiennent seulement 64,4% du carbone avec un environnement C-C et C-H. Il en résulte que la concentration atomique en carbone dans des environnements oxydés est supérieure à celle des fibres non modifiées. Ainsi, ce plus fort taux des environnements O-C-O, C=O ($E_{\text{liaison}} = 287,8$ eV), et O-C=O ($E_{\text{liaison}} = 288,8$ eV) du pic de C1s confirme un état d'oxydation plus élevé de la partie organique dans cet échantillon avec probablement davantage de forme carboxylate (23,4%) que dans l'échantillon non oxydé.

Il est par ailleurs à noter que la déconvolution du pic O1s n'a pas été réalisée car avec nos données la présence perturbatrice d'une des transitions de Na à 535,5 eV nous a empêché d'établir une ligne de base correcte.

Malgré cela, les données sur le C1s obtenues par XPS sont suffisantes pour confirmer l'état d'oxydation de la fibre et conclure que l'oxydation a bien eu lieu en extrême surface.

III. 6. 3 Analyse de la surface des fibres oxydées par EDX

Pour compléter l'étude menée par XPS, nous avons fait appel à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) qui est basée sur une analyse par microsonde X couplée à un système d'imagerie qui permet de faire des cartographies analytiques sur des zones d'intérêt bien définies. Dans notre cas, nous avons choisi d'étudier la distribution des ions sodium et calcium, contre-ions des fonctions carboxylate et donc caractéristiques de leurs présences.

Pour ce faire, nous avons procédé à un échange des contre-ions Na^+ par des ions Ca^{2+} car les ions calcium sont mieux visualisés du fait de leur taille importante et également car les fibres natives avant oxydation contiennent du sodium sous forme de sels inorganiques. Les clichés MEB EDX de la surface des fibres modifiées par oxydation au TEMPO sont regroupés en figure 53.

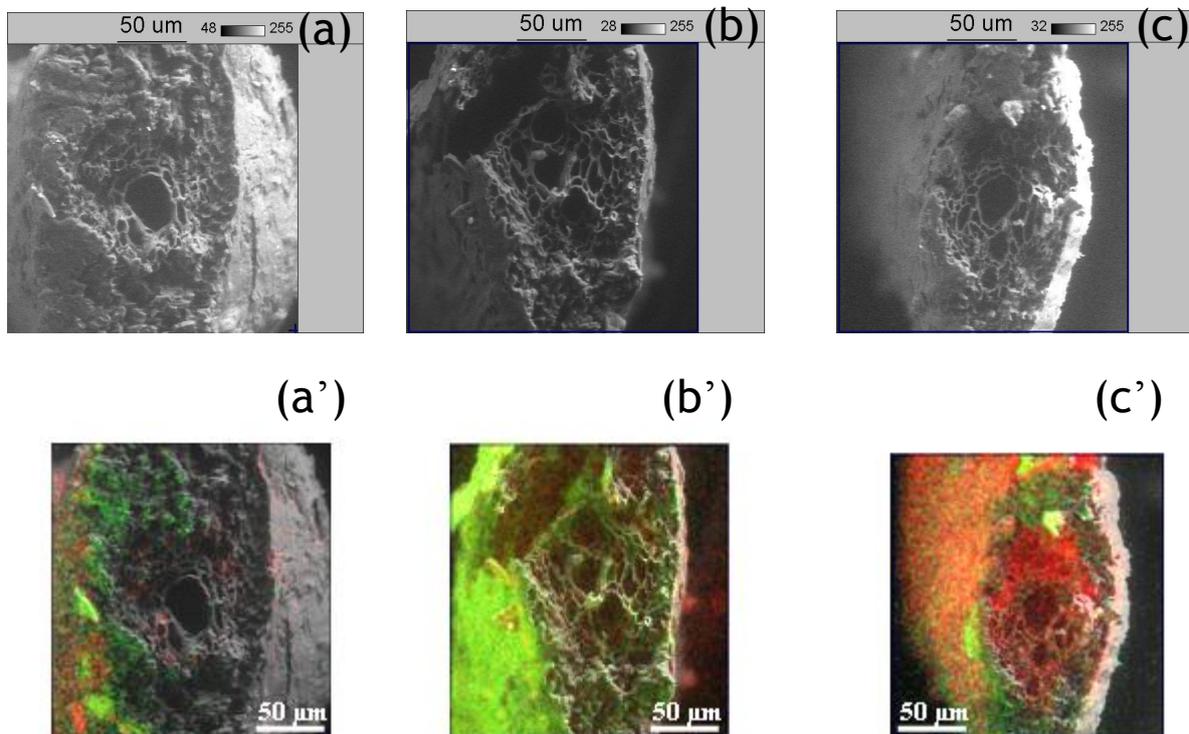


Fig.53 : Fibre vue en coupe : Analyse et imagerie par EDX (Photos MEB) (a, a') avant oxydation (b, b') après oxydation COO-Na^+ , (c, c') après oxydation avec échange en COO-Ca^{2+} par une solution de CaCl_2

Les images EDX de la surface des fibres montrent bien la distribution des atomes de sodium et de calcium sur la surface latérale de la fibre PLD. Plus précisément, la présence des atomes de sodium dans l'échantillon de fibre native est confirmée avec cependant une teneur qui est bien moindre que celle de l'échantillon de fibres PLD oxydée. Les images montrent que la distribution des atomes de sodium est très importante en surface mais qu'elle est également présente dans la fibre comme révélé par la vue en coupe. Les mêmes observations peuvent être faites avec la distribution des atomes de calcium.

Les atomes de sodium et de calcium sont, a priori, les contre-ions des fonctions carboxylate générées par la réaction d'oxydation comme le démontre l'échange de cations $\text{Na}^+ \Rightarrow \text{Ca}^{++}$ dans la solution de chlorure de calcium (CaCl_2) [ISO05] [SAI05].

Ainsi, la distribution des groupements carboxylates de la fibre oxydée par TEMPO peut être indirectement visualisée par une cartographie EDX des atomes de calcium. Avec nos fibres, nous en concluons que des fonctions carboxylate ont été générées en surface de la fibre mais que des fonctions carboxylate sont également présentes à l'intérieur de la fibre. Cette dernière observation est logique puisque le milieu réactionnel d'oxydation est aqueux et qu'il peut tout à fait diffuser à travers le réseau poreux de la fibre au cours de l'oxydation. Le point positif est que l'oxydation a aussi lieu en surface de la fibre.

III. 7 Cinétique d'oxydation et modélisation

Cette partie est consacrée à l'étude de la cinétique d'oxydation des fibres PLD. Il s'agit de comparer le comportement de la fibre vis-à-vis de la modification par TEMPO par rapport à ses constituants majoritaires oxydés séparément et dans les mêmes conditions. 4 substrats ont été étudiés :

- les fibres PLD,
- la cellulose extraite des fibres PLD,
- les hémicelluloses extraites des fibres PLD,
- la lignine extraite des fibres PLD.

La réaction d'oxydation a été suivie par l'évolution du volume de soude rajouté dans le milieu réactionnel en fonction du temps. En effet, comme la réaction est menée à pH constant, on observe une diminution du pH corrélativement avec la conversion des fonctions hydroxyle en C6 des motifs anhydroglucose en fonctions acide carboxylique. Le rajout de soude sert à neutraliser ces nouvelles fonctions et traduit l'avancement de la réaction d'oxydation.

Les valeurs du volume cumulé de NaOH en fonction du temps de réaction pour l'oxydation des fibres de PLD sont reportées figure 54.

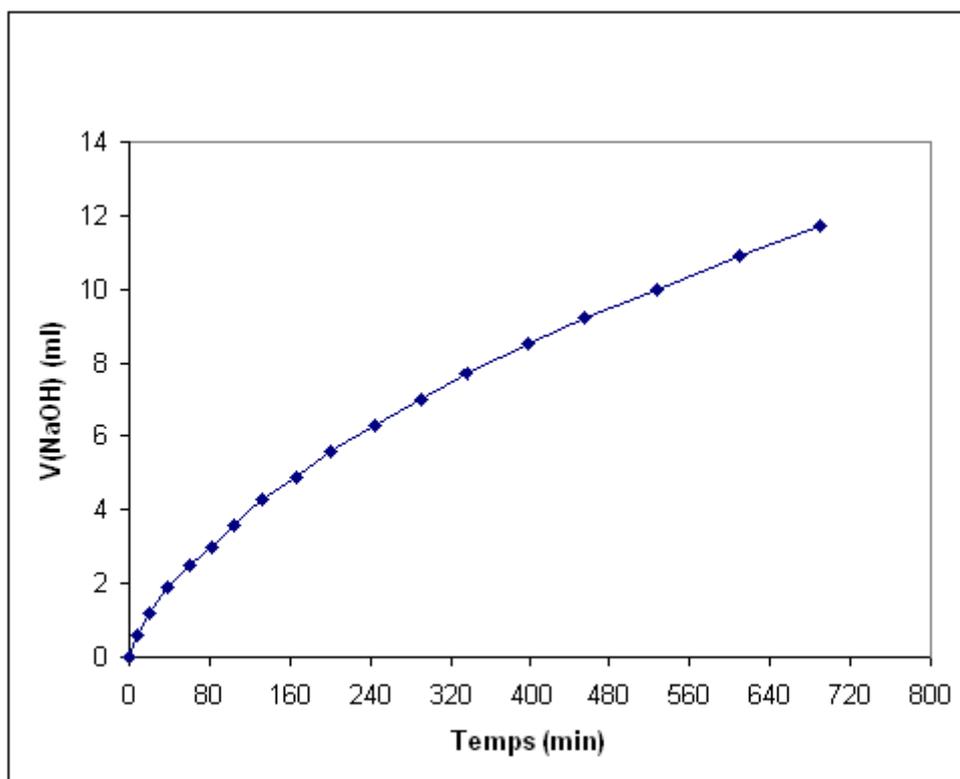


Fig.54 : Cinétique d'oxydation des fibres de palmier dattier

D'après cette courbe, les fibres lignocellulosiques issues du palmier s'oxydent avec succès. La réaction dans le cas des fonctions alcool primaire en position C6 des unités anhydroglucoses correspond à deux cycles d'oxydation pour conduire à un motif glucuronique (cf. fig. 55).

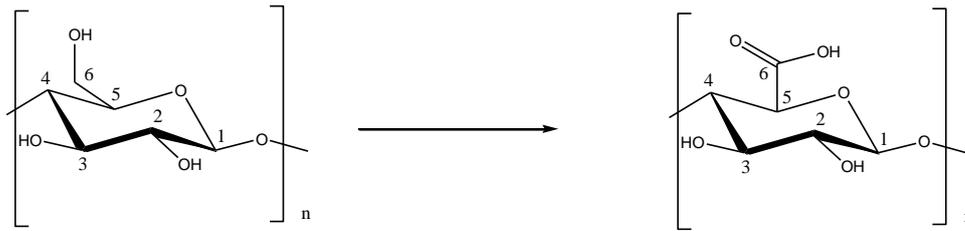


Fig. 55 : Oxydation des alcools primaires en C6 des unités anhydroglucoses de cellulose

On observe que le volume de soude rajouté suit une évolution monotone avec en début de réaction une évolution relativement plus forte.

La durée de la réaction est de l'ordre de 8 à 10 heures et la comparaison des cinétiques entre la fibre PLD, la cellulose et la lignine peut être faite en superposant les 3 courbes dans un seul graphe (cf. fig.56).

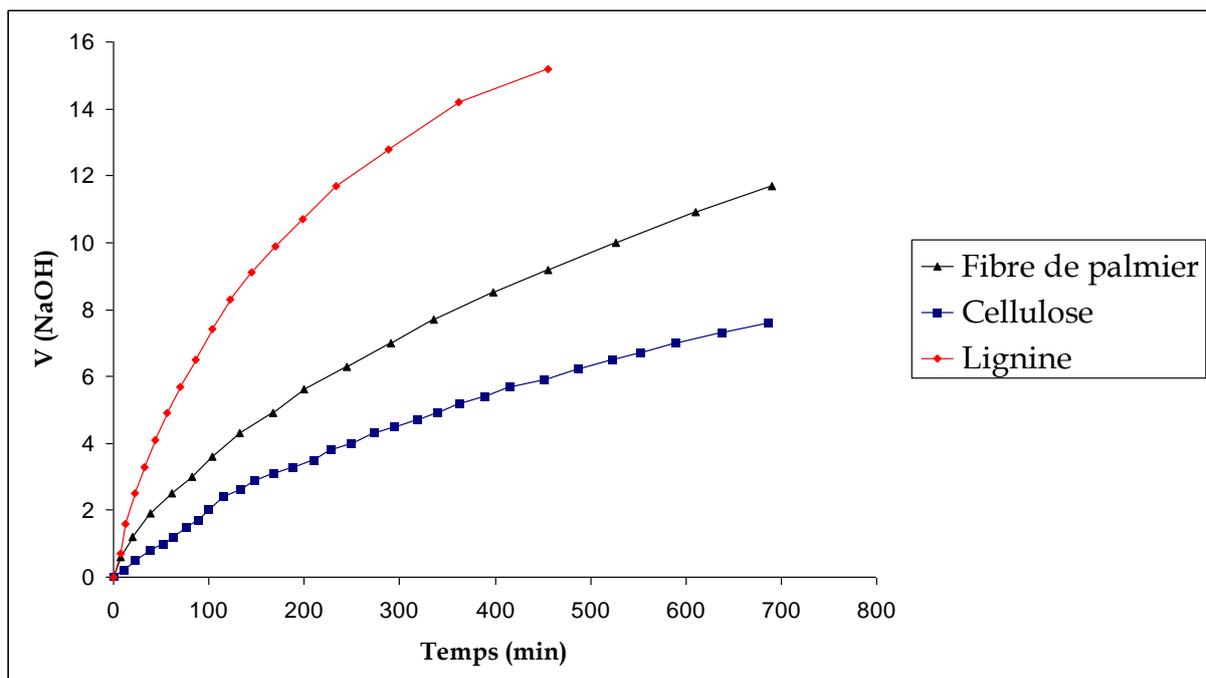


Fig.56 : Cinétique d'oxydation de fibres, de cellulose et de lignine issue de feuilles de palmier dattier

On observe en comparant ces différentes courbes que l'oxydation par TEMPO de la lignine se fait beaucoup plus rapidement que celle de la cellulose. Ce comportement

semble tout à fait logique car la lignine est très riche en fonctions alcool primaire ce qui rend cette macromolécule accessible à la réaction d'oxydation. De plus les doubles liaisons sont, elles aussi, susceptibles de s'oxyder [D'AC04]. La conséquence de cette oxydation rapide est une dégradation du réseau lignine qui se traduit par une solubilisation complète de ce substrat au cours de l'oxydation [BAR03].

En revanche, la cellulose s'oxyde beaucoup plus lentement que la lignine car sa structure cristalline empêche l'accès des réactifs à toutes les fonctions hydroxyle primaires (cf. fig.49 paragraphe III.4. 3).

Les hémicelluloses ont été modifiées suivant le même mode opératoire mais la réaction s'est avérée très difficile à contrôler. En effet, contrairement aux autres substrats étudiés, le pH a commencé à diminuer dès l'ajout de la solution d'hypochlorite de sodium NaOCl. En théorie, l'oxydation des hémicelluloses par TEMPO devrait être plus limitée car les alcools primaires sont beaucoup moins nombreux. Néanmoins la très forte diminution de pH indique qu'un processus d'oxydation existe et qu'il est a priori plus complexe que celui de la cellulose. Ainsi la scission de la liaison covalente entre les deux carbones vicinaux C2 et C3 du motif répétitif d'hémicellulose par ouverture du cycle donnant naissance à deux acides carboxyliques (cf. figure 57) pourrait se rajouter à l'oxydation des fonctions hydroxyle primaires. La dégradation de la chaîne d'hémicellulose par une réaction de « peeling » en milieu basique pourrait également être favorisée car avec les hémicelluloses la réaction se réalise en milieu partiellement homogène.

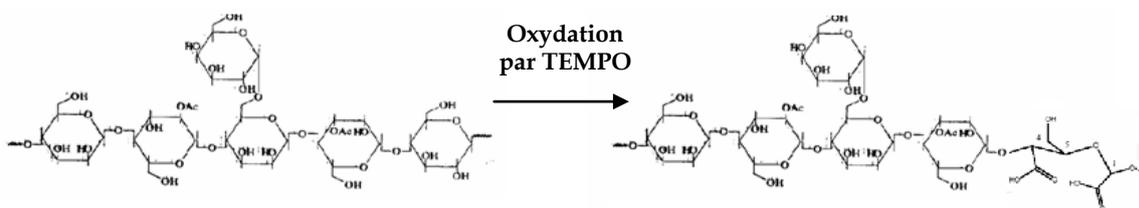


Fig.57 : Oxydation des alcools des carbones C2 et C3 du motif anhydroglucose

En conclusion, le profil cinétique d'oxydation des fibres se situe logiquement entre celui de la cellulose et celui de la lignine car la fibre est constituée par trois constituants majeurs qui sont tous susceptibles de s'oxyder avec des cinétiques variables.

III. 7. 1 Cinétique chimique en milieu homogène

Pour décrire plus finement la chimie de l'oxydation par TEMPO sur les fibres PLD, nous avons cherché à trouver des modèles cinétiques qui puissent correspondre à nos résultats. Dans une première approximation nous avons supposé que le milieu est homogène et nous avons tenté de vérifier si la réaction suit une cinétique chimique classique d'ordres 0, 1 ou 2 à partir des équations cinétiques classiques suivantes :

- Ordre 0 : $[\text{OH}] - [\text{OH}]_0 = kt$;

- Ordre 1 : $\ln ([\text{OH}] / [\text{OH}]_0) = -kt$;

- Ordre 2 : $1 / [\text{OH}] - 1 / [\text{OH}]_0 = 2kt$

Les résultats des trois modèles confrontés aux résultats expérimentaux sont présentés sur la Figure 58. On observe clairement que la cinétique d'oxydation des fibres du PLD ne vérifie aucun des modèles simples testés. Ce résultat peut aisément s'expliquer car la réaction met en jeu un liquide et un solide et correspond donc à un processus hétérogène dont les lois classiques ne permettent pas de décrire la cinétique.

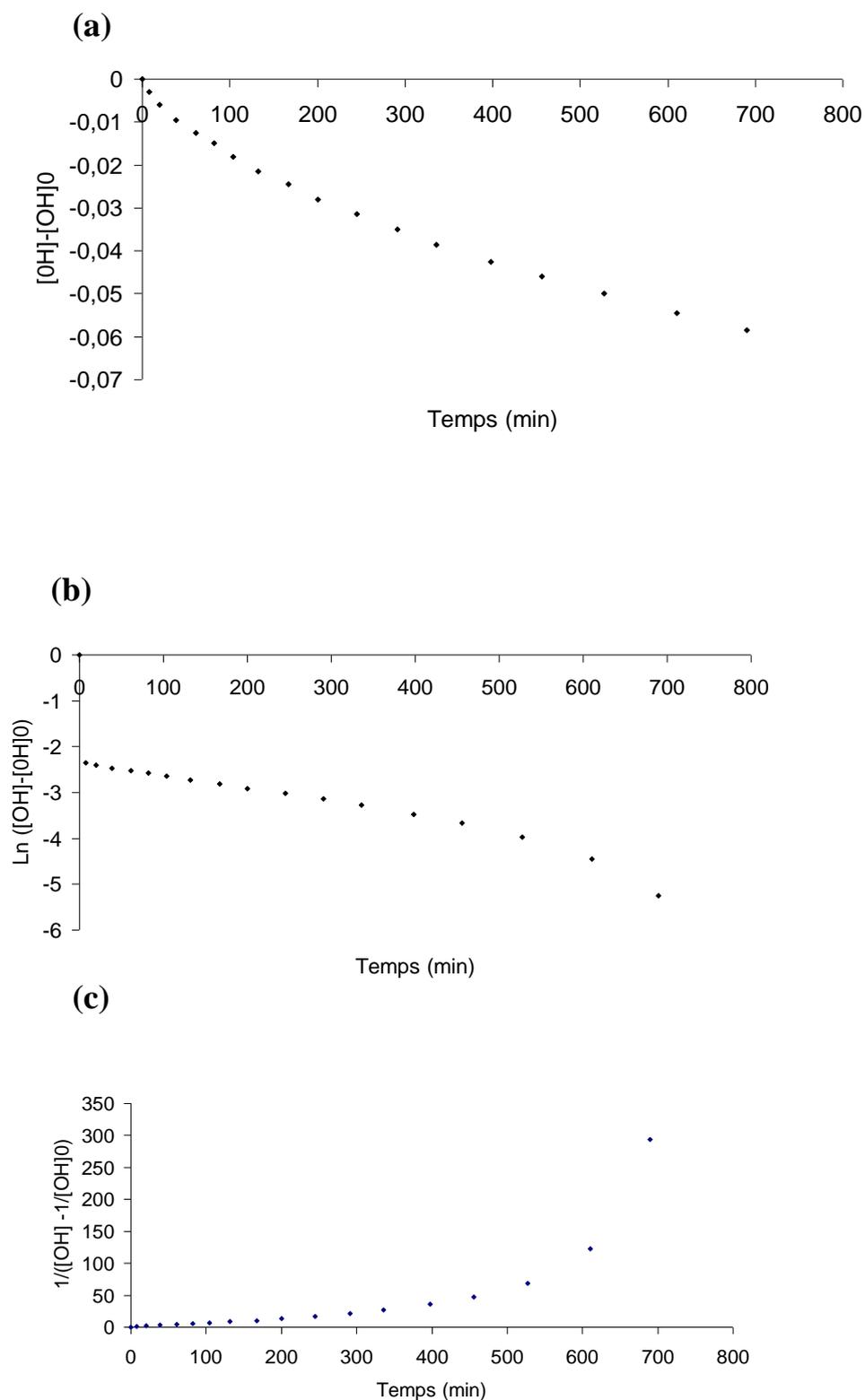
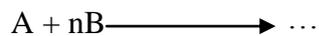


Fig.58 : Résultats des modèles cinétiques d'ordre 0 (a), d'ordre 1 (b) et d'ordre 2 (c) confrontés aux résultats expérimentaux

III. 7. 2 Cinétique chimique en milieu hétérogène

Une réaction chimique selon un processus hétérogène correspond au cas simple d'une attaque irréversible d'un solide A par un gaz ou par un liquide B. L'équation bilan est alors :



Dans un processus hétérogène, le front de la réaction est limité à la surface du solide et, dans des conditions expérimentales où la température, la pression et la concentration en réactifs sont constantes, on peut définir une vitesse interfaciale spécifique notée r_{is} qui est constante au cours du temps

$$r_{is} = k(T, C_B) \text{ (mol.s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}\text{)}$$

Dans le cas d'une fibre végétale, on sait que la paroi de la fibre est composée de multiples microfibrilles assemblées sous forme de faisceaux plus ou moins entrelacés entre lesquels on peut trouver des hémicelluloses et de la lignine.

Cette représentation permet de définir des objets de tailles très variables selon le nombre de microfibrilles associées qui peuvent être assimilés à des cylindres de rayon R_0 et de hauteur à la base H. La figure 59 présente un schéma simplifié décrivant la symétrie cylindrique.

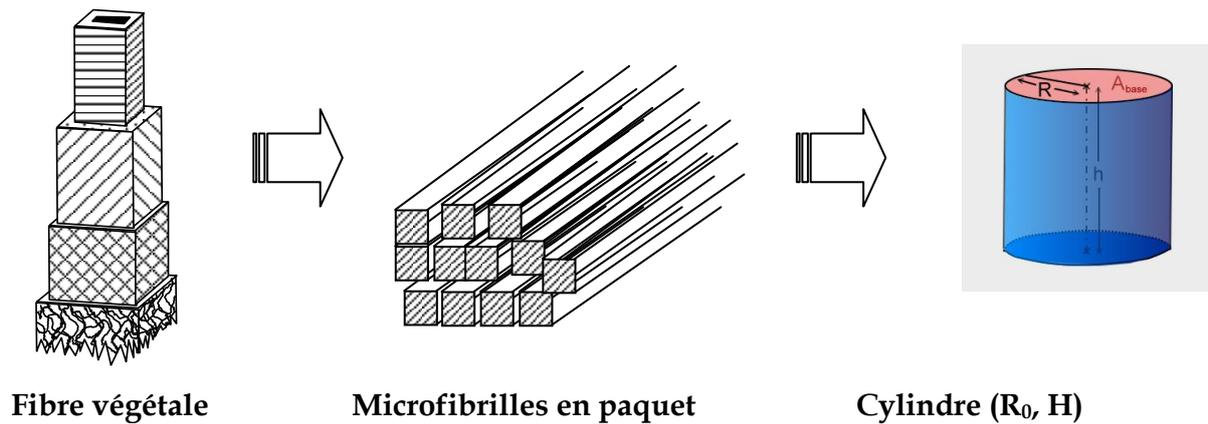


Fig.59 : Schéma simplifié justifiant la symétrie cylindrique

Si on considère que l'objet considéré a une symétrie cylindrique (cf. fig.59) et si on suppose que celle-ci est conservée tout au long de la réaction, cela suppose que la vitesse interfaciale est uniforme sur le front réactionnel. Il en résulte qu'à l'instant t où un solide cylindrique a un rayon de base R et une hauteur H , la vitesse de réaction à la surface de l'objet cylindrique s'exprime comme suit :

$$r = 2\pi R H k (T, C_B) \text{ (mol.s}^{-1}\text{)} \quad (7)$$

Ainsi, pour un rayon initial R_0 , le taux de conversion X à l'instant t peut s'écrire comme la fraction de volume consommé :

$$X = \frac{R_0^2 - R^2}{R_0^2} \quad (8)$$

Soit n_0 le nombre initial de moles de fonctions dans le grain. Au cours du temps dt , il disparaît la quantité dn telle que l'équation suivante est vérifiée :

$$dn = 2\pi R H r_{is} dt = n_0 dX = -\frac{2n_0}{R_0^2} R dR \text{ (mol)} \quad (9)$$

$$\text{Si on pose que } \left(dX = d\left(\frac{R_0^2 - R^2}{R_0^2}\right) \right)$$

Alors l'équation (9) devient :

$$dn = 2\pi H r_{is} dt = -\frac{2n_0}{R_0^2} dR \quad (10)$$

Par intégration on obtient donc la relation de R en fonction du temps :

$$\int_0^t \pi H r_{is} dt = \int_0^R -\frac{n_0}{R_0^2} dR \Rightarrow \pi H r_{is} (t-0) = -\frac{n_0}{R_0^2} (R-R_0) \Rightarrow R = R_0 - \frac{\pi H R_0^2 r_{is} t}{n_0}$$

$$R = R_0 \left(1 - \frac{t}{t_0}\right) \quad \text{où} \quad t_0 = \frac{n_0}{\pi H R_0 r_{is}}$$

Il est alors possible d'exprimer la conversion en fonction du temps tel que

$X = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^2$ qui devient après linéarisation :

$$(1 - X)^{1/2} = 1 - \frac{t}{t_0} \quad (11)$$

Il est évident qu'un tel modèle peut s'appliquer à toutes structures cylindriques. Dans la cellulose, l'objet le plus petit correspond à un assemblage de chaînes anhydroglucose qui forment un microcristal de cellulose (ou whiskers de cellulose) de géométrie cylindrique. De plus, la littérature a abondamment décrit l'oxydation par TEMPO de ce type de substrat et a montré que le milieu réactionnel n'altère pas la structure cristalline de la microfibrille [SAI04] [MON05] [SAI06]. Ce résultat indique que l'oxydation est un processus qui part de la périphérie de la microfibrille et que le front réactionnel conduit à diminuer la taille du microcristal. Il était donc tout à fait intéressant de valider aussi ce modèle dans le cas de l'oxydation d'un microcristal de cellulose.

Nous avons donc réalisé cet essai avec des whiskers de cellulose de fibres de palmier dattier dans les mêmes conditions que pour nos fibres PLD. La courbe cinétique obtenue montre que les valeurs expérimentales suivent parfaitement les valeurs théoriques calculées à partir du modèle. Nous avons ensuite appliqué le même modèle dans le cas de l'oxydation des fibres PLD et on obtient là encore une courbe expérimentale qui suit parfaitement la courbe théorique (cf. fig.60).

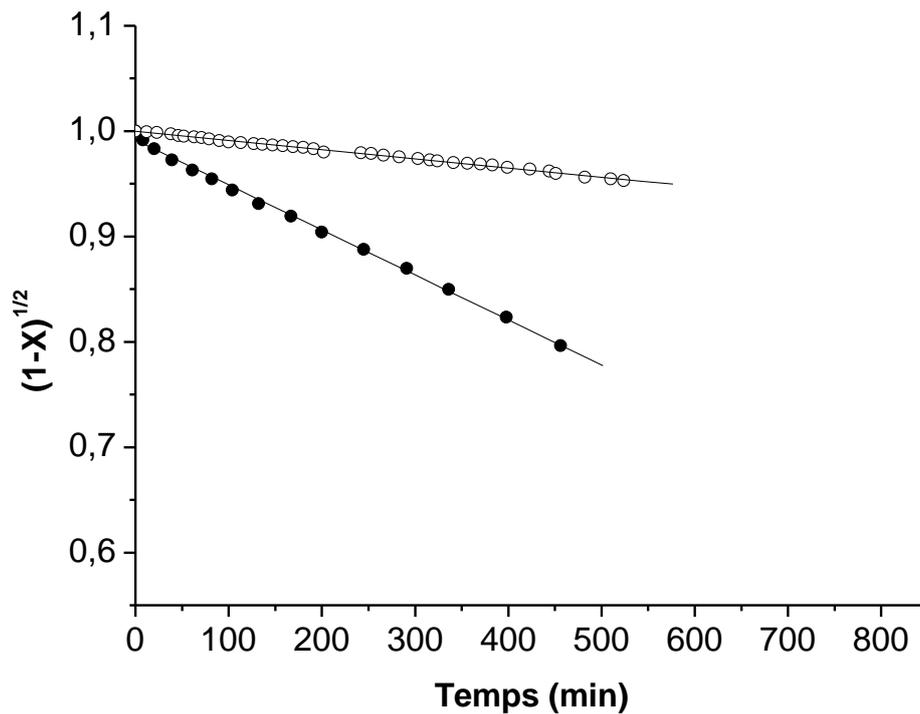


Fig.60 : Courbe de modélisation de la cinétique d'oxydation par TEMPO des (●) fibres PLD et des (○) whiskers de cellulose de fibres PLD

La cinétique d'oxydation des whiskers de cellulose et de fibres suit donc le modèle de chimie en milieu hétérogène proposé. Ceci est cohérent car les whiskers de cellulose ont des dimensions précises. Ainsi, le whiskers de cellulose de PLD possède un rayon moyen de 6,1 nm pour une longueur de quelques micromètres. En parallèle, l'oxydation par TEMPO des fibres de PLD semble, elle aussi, pouvoir être décrite par un processus hétérogène selon le même modèle cinétique. Cependant, dans ce cas, le rayon moyen initial de l'objet modifié n'est pas connu. Il peut cependant être estimé en appliquant la relation suivante :

$$R_{0C} = R_{0W} \frac{t_{0W}}{t_{0C}} \quad (12)$$

où

- $R_{0W} = 6,1$ nm est le rayon moyen des whiskers de cellulose issus des fibres PLD

- R_{0c} est le rayon moyen des objets cylindriques oxydés dans la fibre PLD
- $t_{0W} = 1,11 \cdot 10^4$ min est le temps global pour la réaction d'oxydation du whiskers de cellulose issus des fibres PLD
- $t_{0c} = 2 \cdot 10^3$ min est le temps global pour la réaction d'oxydation des objets cylindriques dans la fibre PLD.

Le calcul du rayon moyen des objets cylindriques oxydés dans la fibre PLD conduit à une valeur de l'ordre de 34 nm. Cette valeur est à comparer avec celle des whiskers de cellulose (6,1 nm) et correspondrait à des objets formés d'un paquet de 7 à 8 microfibrilles en considérant un empilement de type hexagonal. Cette valeur indique également que la réaction d'oxydation intervient bien à l'échelle submicronique ce qui est cohérent avec les observations microscopiques. Enfin, cette valeur confirme la diffusion des réactifs au cœur de la fibre, au niveau de ces éléments constitutifs : microfibrilles de cellulose, hémicellulose et lignine.

IV CONCLUSION

L'oxydation par le radical TEMPO est une des méthodes récentes pour la modification de la cellulose. Cette méthode est particulièrement attractive car elle est très sélective des hydroxyles primaires et peut être réalisée en milieu aqueux. Nous avons appliqué cette méthode aux fibres lignocellulosiques du palmier dattier (PLD). Les résultats de la composition chimique ont révélé que les fibres PLD sont constituées majoritairement de cellulose, de lignine et d'hémicelluloses. Cette même analyse a révélé que la répartition des constituants de la fibre après oxydation au TEMPO est fortement modifiée comparativement avec la répartition des constituants de la fibre initiale non oxydée. Ceci résulte de la forte dégradation de la lignine dans le milieu d'oxydation fortement alcalin et d'une légère diminution du taux d'hémicelluloses.

De plus, l'oxydation des fibres PLD a été confirmée par IR, XPS et RMN ^{13}C , ces différentes méthodes apportent des informations complémentaires qualitatives et/ou quantitatives sur la modification. La cinétique de réaction suit un modèle de chimie hétérogène et le degré d'oxydation (DO) est déterminé par dosage conductimétrique. L'analyse par RX a montré que ce traitement par oxydation n'a pas altéré la cristallinité de la fibre et d'autre part, l'analyse morphologique révèle une différence au niveau de la surface de la fibre après modification. De plus la caractérisation par microscopie électronique à balayage couplée aux rayons X à énergie dispersive (EDX) montre avec précision les zones d'oxydation de la surface latérale de la fibre traitée.

RÉFÉRENCES

- [ALA09] Alawar, A., Hamed, A. M., Al-Kaabi, K., Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement. *Composites: Part B* 2009,v.40, p.601-606.
- [ANG05] Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Belgacem, M.N., Dufresne, A. Surface chemical modification of waxy maize starch nanocrystals. *Langmuir*, 2005, v.21, p.2425-2433..
- [BAR03] Barreca, A. M., Fabbrini, M., Galli, C., Gentili, P., Ljunggren, S. Laccase/mediated oxidation of a lignin model for improved delignification procedures. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2003, v.26, n.1-2, p.105-110.
- [BEL95] Belgacem, M. N., Czeremuszkina, G., Sapieha, S., Gandini, A. Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography. *Cellulose*, 1995, v.2, n.3, p.145-157.
- [BEN07] Bendahou, A., Dufresne, A., Kaddami, H. Habibi Y. Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of Phoenix dactylifera L. *Carbohydrate Polymers* 2007, v.68, p.601-608.
- [BEN09] Bendahou, A., Habibi, Y., Kaddami, H., Dufresne, A. Physico-Chemical Characterization of Palm from Phoenix Dactylifera-L, Preparation of Cellulose Whiskers and Natural Rubber-Based Nanocomposites. *J. Biobased Materials and Bioenergy*, 2009, v.3, p.1-10.
- [BRA00] Bragd, P. L., Besemer, A.C., Van Bekkum H. Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl α -D-glucopyranoside. *Carbohydrate Research* 2000, v.328, p.355-363.
- [CHA96] Chang, P. S., Robyt, J.F. Oxidation of primary alcohol groups of naturally occurring polysaccharides with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion. *Carbohydrate Chemistry*, 1996, v.15, p.819-830.
- [D'AC04] D'acunzo, F., Barreca, A.M., Galli, C. . Determination of the activity of laccase, and mediated oxidation of a lignin model compound, in aqueous-organic mixed solvents. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2004, v. 31, p.25-30.

- [DA03] **Da Silva Perez, D., Montanari, S., Vignon M.R.** TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III. *Biomacromolecules*, 2003, v.4, p.1417-1425.
- [DE95] **De Nooy, A. E. J., Besemer, A. C., Van Bekkum, H.** Highly selective nitroxyl radical mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. *Carbohydrate Research*, 1995, v.269, p.89-98.
- [FAN80] **Fan, L. T., Lee, Y.H., Beardmore, D.H.** Mechanism of enzymatic hydrolysis of cellulose: effect of major structural features of cellulose on enzymatic hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 1980, v.22, p.177-199.
- [FAN09] **Fan, Y., Saito, T., Isogai, A.** TEMPO-mediated oxidation of b-chitin to prepare individual nanofibrils. *Carbohydrate Polymers* 2009, v.77, p. 832-838.
- [FER00] **Ferjani, E., Mejdoub, M., Roudesli, M.S., Chehime, M.M., Picard, D., Delamar, M.** XPS characterization of poly(methylhydrosiloxane)-modified cellulose diacetate membranes. *Journal of Membrane Science*, 2000, v.165, p.125-133.
- [FUK09] **Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A.** Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules* 2009, v.10, p.162-165.
- [GAN02] **Gandini, A., Belgacem, M. N.** La chimie des substances renouvelables. *L'actualité chimique*. 2002. p. 6-14.
- [GOM04] **Gomez- Bujedo, S., Fleury, E., Vignon, M. R.** Preparation of Cellouronic Acids and Partially Acetylated Cellouronic Acids by TEMPO/NaClO Oxidation of Water-Soluble Cellulose Acetate. *Biomacromolecules*, 2004, v.5, p.565-571.
- [HAB06] **Habibi, Y., Chanzy, H., Vignon, M.R.** TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose*, 2006, v.13, p.679 -687.
- [HAB08] **Habibi, Y., Vignon, M.R.** Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp. *Cellulose* 2008, v.15, p.177-185.
- [HEI00] **Heinze, T., Vieira, M., Heinze, U.** New polymers based on cellulose *Lenzinger Berichte*, 2000, v.79, p.39-44.
- [ISO98] **Isogai, A., Kato, Y.** Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* 1998, v.5, p.153-164.
- [ISO05] **Isogai, A., Saito, T.** Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*, 2005, v. 61, n.2, p.183-190.

- [ISO09] Isogai, T., Yanagisawa, M., Isogai, A. Degrees of polymerization (DP) and DP distribution of cellouronic acids prepared from alkali-treated celluloses and ball-milled native celluloses by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*, 2009, v.16, p.117-127.
- [MAR06] Martins, M. A., Forato, L.A., Mattoso, L.H.C., Colnago, L.A. A solid state ^{13}C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers. *Carbohydrate Polymers*, 2006, v.64, n.1, p.127-133.
- [MAT01] Matuana, L. M., Balatinecz, J.J., Sodhi, R.N.S., Park, C.B. Surface characterization of esterified cellulosic fiber by XPS and FTIR spectroscopy. *Wood Science and Technology*, 2001, v.35, p.191-201.
- [MEL00] Mello, N. C., Ferreira, F. C., Curvelo, A. A. S., Mattoso, L. H. C., Colnago, L. A. Study on benzylated sisal fibers by ^{13}C solid state NMR. In Proceeding of the third international symposium on natural polymer and composites São Carlos/Botucatu: Embrapa Instrumentação Agropecuária/USP-IQSC/UNESP., 2000. 32-36 p.
- [MON05] Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M.R. Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation. *Macromolecules*, 2005, v.38, p.1665-1671.
- [MWA99] Mwaikambo, L. Y., Ansell, M.P. The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999, p.108-116.
- [OKI10] Okita, Y., Saito, T., Isogai, A. Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*, 2010, v.11, p.1696-1700.
- [OUA05] Ouajai, S., Shanks, R.A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatment. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, v.89, p.327-335.
- [PAR04] Park, B. D., Wi, S.G., Lee, K.H., Singh, A.P., Yoon, T.H., Kim, Y.S. X-ray photoelectron spectroscopy of rice husk surface modified with maleated polypropylene and silane. *Biomass and Bioenergy*, 2004, v.27, p.353-363.
- [REY90] Reyne, M. Technologie Des Composites, Traité des nouvelles technologies. *Série Matériaux ; Hermès*, 1990, v.13.
- [ROW95] Rowell, R. M., Jacobson R., O'dell, J. L. Proceeding of 3rd . *Use of Natural Fibers in Resine Transfer molding*. International Conference on Wood fiber - plastic Composites. Madison, USA, , 1995. 137-140 p.

- [RUL61] **Ruland, W.** X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. *Acta Crystallogr.*, 1961, v.14, p.1180 -1185.
- [SAI04] **Saito, T., Isogai, A.** TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. *Biomacromolecules*, 2004, v.5, p.1983-1989..
- [SAI06] **Saito, T., Isogai, A.** Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 289 2006, p.219-225.
- [SAI06] **Saito, T., Okita, Y., Nge, T.T., Sugiyama, J., Isogai, A.** TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydrate Polymers*, 2006, v.65, p.435-440.
- [SAI05] **Saito, T., Shibata, I., Isogai, A., Suguri, N., Sumikawa, N.** Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation. *Carbohydrate Polymers*, 2005, v.61.
- [SAI05] **Saito, T., Yanagisawa, M., Isogai, A.** TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: SEC-MALLS analysis of water-soluble and -insoluble fractions in the oxidized products. *Cellulose* 2005, v.12, p.305-315.
- [SAS00] **Sassi, J. F., Tekely P., Chanzy, H.** Relative susceptibility of the Ia and Ib phases of cellulose towards acetylation. *Cellulose* 2000, v.7, p.119-132.
- [SED07] **Sedan, D.** Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite. *Thèse de Faculté des Sciences et Techniques*, Limoges, 2007.
- [SEG59] **Segal, L., Creely, J.J., Martin, A.E., Conrad C.M.** An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Res. J.*, 1959, v.29, p. 786 -794.
- [STE87] **Sterk, H., Sattler, W., Esterbauer, H.** Investigations of lignocellulosic materials by the carbon-13 NMR CP MAS method. *Carbohydrate Resource*, 1987, v.164, p.85-95.
- [SUG91] **Sugiyama, J., Vuong, R., Chanzy, H.** *Macromolecules*, 1991, v.24, p.4168-4175.
- [SUN05] **Sun, B., Gu, C., Ma, J., Liang, B.** Kinetic study on TEMPO-mediated selective oxidation of regenerated cellulose. *Cellulose*, 2005, v.12, p.59-66.

- [TAH07] Taha, I., Steuernagel, L., Ziegmann, G. Optimization of the alkali treatment process of date palm fibres for polymeric composites. *Composite Interfaces*, 2007, v.14, n.7-9, p.669-684.
- [TAH00] Tahiri, C., Vignon, M.R. TEMPO-oxidation of cellulose : Synthesis and characterisation of polyglucuronans. *Cellulose*, 2000, v.7, p.177-188.
- [THY05] Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A.B., Stahl, K. On the determination of cristallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose*, 2005, v.12, p.563-576.
- [TSE05] Tserki, V., Zafeiropoulos, N.E., Simon, F. Panayiotou, C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites Part A*, 2005, v.36, p.1110-1118.
- [VAN06] Van De Weyenberg, I., Chi Truong, T., Vangrimde, B., Verpoest, I. Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Composites Part A*, 2006, v.37, p.1368-1376.
- [VIR59] Virgin, H. S. Development and Comparison of Two X-Ray Methods for Determining Critallinity of Cotton Cellulose. *J. Appl. Phys.*, 1959, v.30.
- [VON73] Vonk, C. G. Computerization of Rulands X-ray method for determination of crystallinity in polymers. *J. Appl. Crystallogr*, 1973, v.6, p.148 -152.
- [WIK04] Wikberg, H., Maunu, S. L. Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by ¹³C CPMAS NMR. *Carbohydrate Polymers*, 2004, v.58, p.461-466
- [ZAF02] Zafeiropoulos, N. E., Williams, D.R., Baillie C.A., Matthews, F.L. Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite material. Part.I. Development and investigation of surface treatments. *Composites part A* 2002, p.1083-1093.
- [ZIN04] Zini, E., Baiardo, M., Armelao, L., Scandola, M. Biodegradable polyester reinforced with surface modified vegetable fibers. *Macromolecular Bioscience*, 2004,v.4, p.286-295.

CHAPITRE IV

**RHEOCINETIQUE DES SYSTEMES
REACTIFS A BASE
D'EPOXYDE/AMINE/ FIBRES DE
PALMIER DATTIER**

SOMMAIRE

I. Introduction.....	163
II. Caractérisation thermique des systèmes époxyde chargés par des fibres de palmier dattier	164
II. 1 Présentation du système réactif	164
II. 2 Mélanges non réactifs	164
II. 3 Caractérisation des mélanges réactifs initiaux.....	166
II. 4 Caractérisation des réseaux finaux	168
II. 5 Influence du renfort fibreux oxydé par TEMPO	169
III- Etude cinétique de la réaction de polymérisation des systèmes époxyde/amine chargés par des fibres de palmier dattier.....	171
III.1 Analyse DSC.....	171
III. 2 Thermogrammes DSC des systèmes DGEBA/IPD/fibres	171
III-3 Etude des Conversions.....	175
III-4 Corrélation entre la Tg et le taux de conversion X	179
IV Rhéocinétique du système époxyde/amine à base des fibres de palmier	183
IV.1 Effet de la température sur la viscosité : temps de gel	183
IV.2 Loi d'Arrhenius, temps de gel et effet des fibres.....	185
IV.3 Effet de l'oxydation TEMPO sur les temps de gel	186
V Conclusions	187
Références.....	189

I. INTRODUCTION

De nombreuses études ont été faites sur la cinétique de la polymérisation des systèmes époxyde/amine [ELO96a] [ELO96b] [HAL96] [PIC99] [PAS02] [NGU04]. La réaction chimique entre le prépolymère époxyde et le durcisseur diamine peut conduire, en fonction de la stœchiométrie à la formation d'un réseau. Il peut se produire lors de la croissance des chaînes macromoléculaires, deux transformations structurales : la gélification et la vitrification. Au début de la réaction, lorsque la température de transition vitreuse T_g est inférieure à la température de réaction, la réaction chimique est contrôlée par la cinétique. Au point de gel, la formation des chaînes macromoléculaires conduit à un phénomène de gélification qui caractérise le passage de l'état liquide à l'état caoutchoutique tandis que le phénomène de vitrification traduit le passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux [GRI89] [PAS90] [ELO96a] [HAL96] [PAS02].

Le présent chapitre mettra l'accent sur la cinétique de la polymérisation du système DGEBA/IPD seul et en présence de fibres de palmier dattier (PLD) en faisant appel à la calorimétrie différentielle DSC. Parallèlement, l'étude thermique du réseau final a également été établie. L'étude rhéocinétique du système DGEBA/IPD en présence et sans fibre PLD a été réalisée au moyen d'un rhéomètre de type Couette. Enfin une comparaison des temps de gel et des cinétiques de polymérisation a été faite sur des séries d'échantillons époxyde/amine avec des fibres modifiées ou non par oxydation TEMPO.

II. CARACTERISATION THERMIQUE DES SYSTEMES EPOXYDE CHARGES PAR DES FIBRES DE PALMIER DATTIER

La caractérisation des systèmes époxyde/amine (avec le rapport stoechiométrique $a/e = 1$) DGEBA/IPD/Fibres a été faite au moyen de la calorimétrie différentielle DSC. Trois taux de fibres ont été étudiés 0% 10% et 15% en poids. L'introduction des fibres dans le système époxyde/amine pourrait influencer les paramètres thermiques du système réactif initial et/ou du réseau final formé. Les paramètres tels que la température de transition vitreuse (T_g), la variation de capacité calorifique ΔC_p à T_g et l'enthalpie de la réaction ΔH seront étudiés.

II. 1 Présentation du système réactif

Le chapitre précédant (chapitre II paragraphe I.2) présente en détail les réactifs utilisés avec leurs structures chimiques et leurs propriétés physiques. Le système époxyde/amine est constitué d'un prépolymère de type diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA, LY 556, $\bar{n} = 0,15$) et une diamine cycloaliphatique : Isophorone diamine (IPD ; Fluka-Chemika), ce durcisseur est liquide à la température ambiante. L'IPD contient une fonction amine aliphatique et une fonction amine cycloaliphatique. Le système époxyde/amine est chargé par des taux de fibres de palmier dattier PLD de taille 1 (voir chapitre III paragraphe II.1 et II.2) allant de 5 à 15 % en poids. Un séchage à 70 °C a été réalisé avant chaque mélangeage avec le système DGEBA/IPD pour minimiser la quantité d'eau absorbée par les fibres. Le rapport époxy/amine est stoechiométrique et maintenu égal à l'unité lors de notre étude.

II. 2 Mélanges non réactifs

L'évolution du flux de chaleur des mélanges DGEBA/Fibres de palmier (PLD) dans le domaine de température étudié entre -120 et +200°C est représentée sur la figure 61. Les thermogrammes DSC des mélanges non réactifs à base du prépolymère

DGEBA et des fibres PLD ont permis de déterminer la température de transition vitreuse.

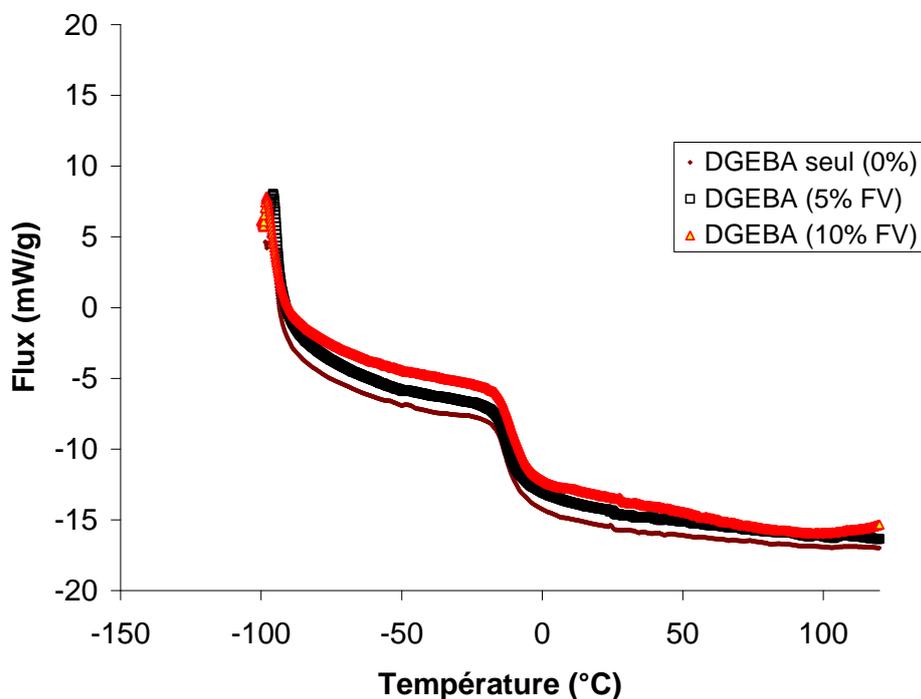


Fig.61 : Comparaison des thermogrammes DSC des mélanges non réactifs de DGEBA/0%, 5% et 10% de fibres PLD vierges (FV) dans la gamme de température étudiée de -100 à 200 °C

Les thermogrammes des mélanges non réactifs DGEBA/ fibres vierges à 0,5 % et 10% en poids ne présentent pas de grandes différences des valeurs de la température de transition vitreuse. En effet, la valeur de Tg reste aux alentours de -30°C ce qui montre que la présence des fibres vierges de palmier PLD ne modifie pas la valeur de Tg du DGEBA seul. Les groupements hydroxyles des fibres, l'eau présente dans les fibres et l'éventuelle ouverture des cycles époxydes de la DGEBA n'ont pas eu d'effet sur la Tg₀ Nos résultats rejoignent les résultats trouvés pour ce même système en présence de particules type élastomère Core-Shell fonctionnalisées par des groupements acide carboxylique ou époxyde [NGU03].

II. 3 Caractérisation des mélanges réactifs initiaux

Le comportement du système réactif DGEBA/IPD (rapport stœchiométrique $r = 1$) seul et en présence des fibres PLD vierges a été étudié dans les mêmes conditions que précédemment. La figure 62 présente les thermogrammes DSC des systèmes initiaux DGEBA/IPD/Fibres à 0 ; 5 et 10 % en poids de fibres PLD. Ces thermogrammes DSC des mélanges réactifs ont permis de déterminer la température de transition vitreuse, l'enthalpie de la réaction ainsi que la variation de la capacité calorifique ΔC_p à T_g .

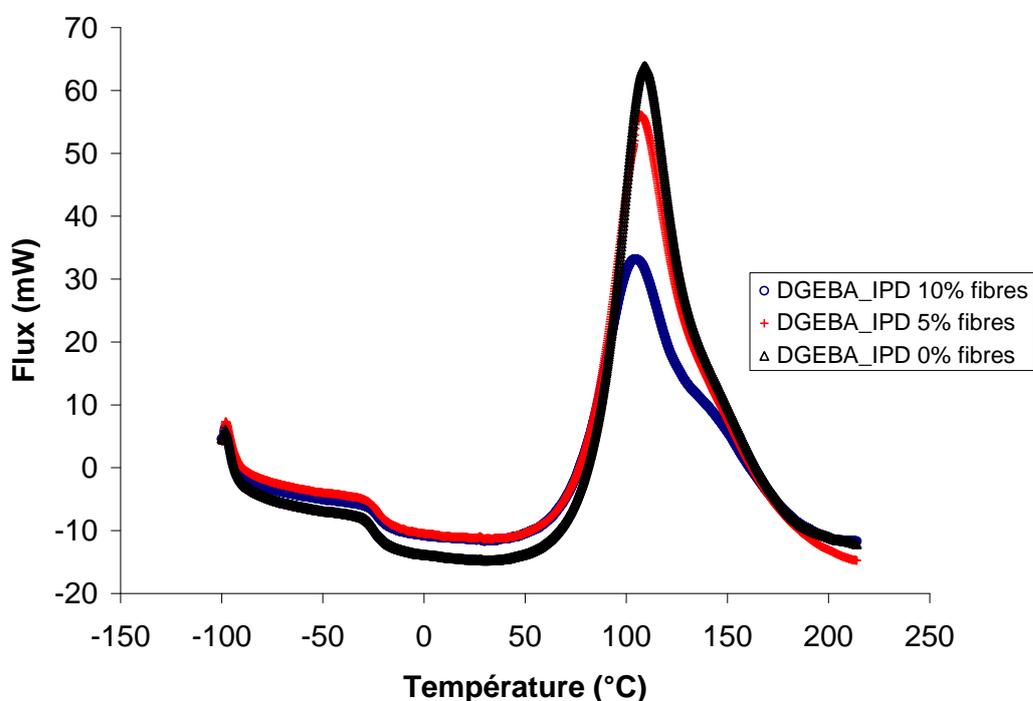


Fig.62 : Comparaison des thermogrammes DSC des mélanges réactifs de DGEBA/IPD chargés par 0%, 5% et 10% de fibres PLD vierges (FV) dans la gamme de température -150 à 250°C

L'évolution du flux de chaleur en fonction de la température est caractéristique de celle d'un système époxy/amine, DGEBA/IPD. Ce thermogramme classique pour ce type de matériaux, se compose d'une variation du flux de chaleur initial qui reflète la température de transition vitreuse initiale T_{g0} du mélange et d'un pic exothermique qui résulte de la réaction de polymérisation. La présence d'un épaulement adossé au pic principal pour le durcisseur DGEBA/IPD est due à la

différence de réactivité entre les deux amines : primaire et secondaire de l'IPD [MEY03].

La température de transition vitreuse T_{g0} du système initial est la même pour les trois échantillons et est aux alentours de -30°C . On remarque aussi que la température maxi du pic d'exothermie est la même que le système soit chargé ou non par des fibres. La température du pic d'exothermie est de l'ordre de 110°C . La diminution de l'intensité du pic en présence des fibres est due à la diminution de la masse du système réactif. En effet la quantité de chaleur dégagée en DSC dépend de la masse de l'échantillon étudié et dans le cas du système chargé la quantité d'époxyde/amine est plus petite que celle d'époxyde/amine seule. Cette diminution pourrait être aussi attribuée à l'introduction des fibres qui engendrent une variation de la cinétique de l'époxyde/amine. Pour comprendre ce phénomène nous avons déterminé les enthalpies totales (ΔH_0) de la réaction de polymérisation dans chaque cas. L'intégration de la section du pic limitée par le spectre DSC et la ligne de base permet de calculer l'enthalpie totale (ΔH_0) de la réaction de polymérisation du système époxyde/amine. Le tableau ci-dessous englobe les résultats obtenus :

Tableau 20 : Caractérisation thermique des systèmes réactifs DGEBA/IPD /fibres de palmier dattier

Système		T_{g0} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔC_{p0} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	ΔH_0 (J/g)	ΔH_0^* (J/g) Corrigé
Mélanges réactifs Initiaux DGEBA/IPD/fibres	Sans fibre	-30	0,57	463	463
	5 % en poids de fibres PLD	-29	0,47	399	420
	10 % en poids de fibres PLD	-30	0,52	361	401

* ΔH_0 rapporté à la masse du système réactif

Les valeurs de l'enthalpie de réaction pour les systèmes DGEBA/IPD sont comparables avec les valeurs trouvées dans la littérature [PIC97] [PIC99] [NGU04]. On remarque que les enthalpies de réaction ΔH_0 diminuent en introduisant un taux croissant de fibres. Cette diminution peut être expliquée par la variation de la stœchiométrie consécutive à des réactions d'éthérifications. En effet les fibres sont riches en fonction hydroxyle d'une part et présentent une quantité d'eau emprisonnée d'autre part. Il est alors possible d'envisager une compétition entre les réactions suivantes :

- Réaction entre l'oxirane du DGEBA et les fonctions amines de l'IPD,
- Réaction entre l'oxirane du DGEBA et l'eau,
- Réaction d'éthérification provenant de l'oxirane du DGEBA et les fonctions hydroxyle de la fibre ou/et de l'homopolymérisation dans le cas où il y a un excès de groupes époxyde.

Toutefois, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence des liaisons éthers, par Infra-Rouge, car les bandes d'absorption se superposent à celles de la cellulose. Aussi, la prévision de l'évolution des enthalpies de réaction ΔH_0 d'un tel système reste très difficile à définir à cause de la présence de plusieurs réactions en compétition.

II. 4 Caractérisation des réseaux finaux

Au cours de l'avancement de la réaction de polymérisation, une évolution progressive de la température de transition vitreuse T_g du système époxy amine est observée. Afin de compléter la polymérisation, les systèmes DGEBA/IPD/fibres subissent un cycle de cuisson de : 2h à 80°C, puis 2h à 120 °C et enfin 2h à 160°C [NGU04].

A la fin de la réaction de polymérisation entre le prépolymère DGEBA et l'amine cyclo-aliphatique IPD, le réseau tridimensionnel formé est caractérisé par sa température de transition vitreuse infinie $T_{g\infty}$. Les grandeurs thermiques qui caractérisent le réseau final des systèmes époxyde/amine avec ou sans fibres sont données dans le tableau 21. Nous notons ainsi une diminution des valeurs de la température de transition vitreuse infinie $T_{g\infty}$ en présence des fibres PLD vierges. Ceci peut être expliqué par les réactions d'éthérification précédemment évoquées et qui ont pu causer la variation de la stoechiométrie locale et donc une diminution de $T_{g\infty}$ qui n'atteint sa valeur maximale que pour un rapport $r = (a/e)$ égal à l'unité [GAR02] [PAS02]. L'évolution de la température de transition vitreuse a été aussi observée dans le cas du réseau époxyde modifié par des thermoplastiques [FER01]. Une variation des valeurs des autres grandeurs (ΔH , coefficient λ ...) est observée. Le coefficient λ caractérise le rapport entre la mobilité du polymère réticulé et celle du monomère initial. Ce coefficient varie de 0,49 à 0,62 quand le taux de fibres vierges passe de 0 à 10 % en poids. Ces résultats sont en revanche contraires à ce qui a été observé en présence des core-shell (probablement peu ou pas fonctionnalisées) en travaillant avec le même système époxy/amine DGEBA/IPD [NGU02] [NGU03] [NGU04].

II. 5 Influence du renfort fibreux oxydé par TEMPO

L'influence de la présence de fibres oxydées par le système TEMPO a été étudiée par DSC. Les résultats trouvés ont été regroupés avec les résultats déjà obtenus pour les composites à base de fibres vierges dans le tableau suivant :

Tableau 21 : Résultats DSC pour les systèmes réactifs DGEBA/IPD/fibres PLD avant et après modification par oxydation TEMPO

Système	Tg ₀ (°C)	ΔCp ₀ (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH ₀ (J/g)	ΔH ₀ [*] (J/g) Corrigé	Tg _∞ (°C)	ΔCp _∞ (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	$\lambda = \frac{\Delta C p_{\infty}}{\Delta C p_0}$
Sans fibre	-30	0,57	463	463	152	0,28	0,49
5 % en poids de fibres non modifiées	-29	0,47	399	420	144	0,28	0,60
10 % en poids de fibres non modifiées	-30	0,52	361	401	135	0,32	0,62
10 % en poids de fibres oxydées par TEMPO	-30	0,54	372	413	119	0,29	0,54

* ΔH₀ rapporté à la masse du système réactif

Dans le cas du système DGEBA /IPD avec fibres modifiées, on observe les mêmes résultats qu'avec les fibres non modifiées. L'enthalpie de la réaction diminue en présence de 10% de fibres modifiées. Ceci pourrait être expliqué par les réactions d'éthérification. Rappelons que dans ce système assez complexe, la réaction entre les fonctions acide et oxirane s'ajoute aux réactions en compétition déjà évoqués. Ce qui rend la prévision de l'évolution de ΔH₀ difficile.

La Tg_∞ diminue en introduisant des fibres modifiées dans le mélange réactif DGEBA/IPD. Ceci peut être expliqué par la variation de la stœchiométrie époxyde/amine (r ≠ 1). De plus, après séchage, une fraction d'eau est toujours emprisonnée au sein des fibres. Elle est de l'ordre de 6% pour les fibres non modifiées et de 8% pour les fibres oxydées (valeurs déterminées par ATG voir chapitre II). Ce résultat rejoint le résultat obtenu par Trindade et al. [TRI04] qui ont comparé le taux d'humidité dans les fibres de canne à sucre de bagasse avant (9,5 %) et après modification (11%) par oxydation avec le périodate de sodium. Cette quantité d'eau fait varier la stœchiométrie et catalyse les réactions d'éthérification [SHE08]. Les échantillons composites à base de fibres modifiées par le système

TEMPO présentent une diminution de $T_{g\infty}$ plus importante. Ceci peut être expliqué par la quantité d'eau plus importante dans les fibres oxydées et par la présence des groupements acide carboxylique qui induisent une variation de stœchiométrie plus importante.

III- ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE POLYMERISATION DES SYSTEMES EPOXYDE/AMINE CHARGES PAR DES FIBRES DE PALMIER DATTIER

III.1 Analyse DSC

La cinétique de la réaction de polymérisation du système DGEBA /IPD a été étudiée par Pichaud et al. [PIC99] à quatre températures 60, 80, 100 et 120°C. Une étude similaire a été menée par Nguyen-thuc et al. [NGU02] sur le même système contenant des particules core-shell. Il a été démontré que ces particules influencent l'enthalpie totale de réaction sans influencer les T_g initiales et finales du système époxyde/amine.

Dans cette partie, le même système DGEBA/IPD a été étudié en présence des fibres PLD avant et après modification par oxydation sélective par le système TEMPO/NaBr/NaOCl. L'effet de la présence de fibres et l'effet de la modification sur la cinétique de réaction de l'époxyde/amine seront étudiés.

III. 2 Thermogrammes DSC des systèmes DGEBA/IPD/fibres

La cinétique de réaction du système DGEBA/IPD ($r = 1$) à 0, 10% en poids de fibres vierges de palmier dattier (FV) et oxydées (FM), a été étudiée par DSC. Un exemple des thermogrammes obtenus lors de l'étude cinétique avec des fibres oxydées est donné en figure 63. Ces thermogrammes DSC correspondent aux systèmes avec fibres à différents temps de réaction entre 3 et 100 min à une température de 80°C. Chaque échantillon du mélange a été soumis dans une capsule

DSC à une montée en température allant de -100°C à 300°C dans les mêmes conditions opératoires.

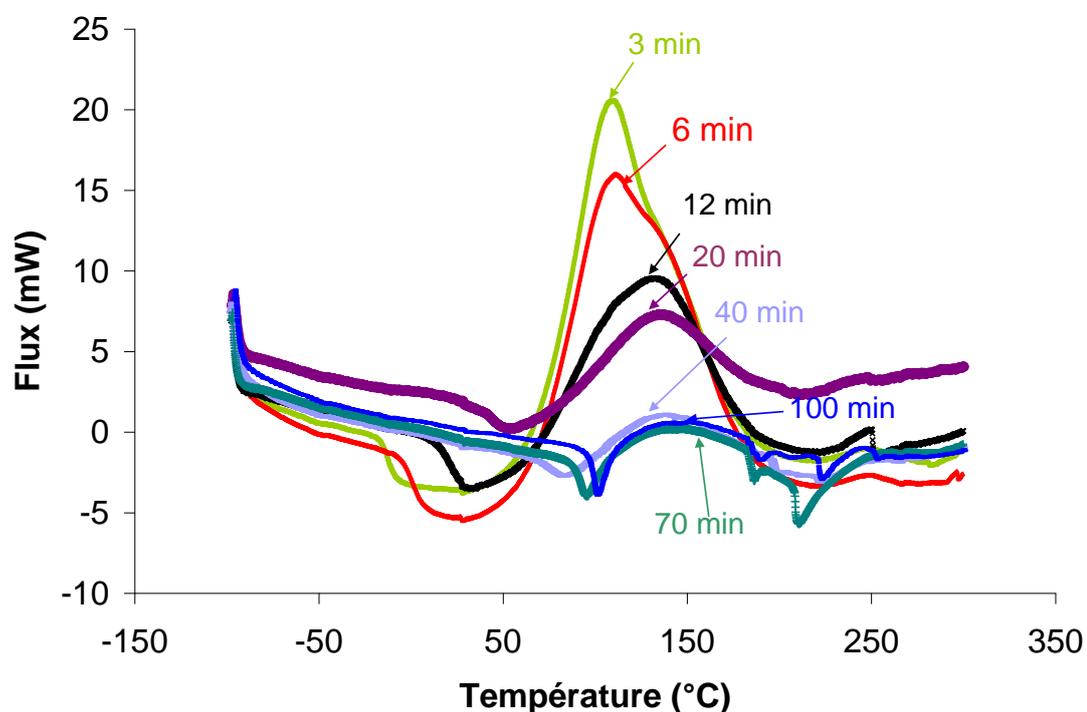


Fig.63 : Thermogrammes des systèmes DGEBA/IPD/ avec 10 % de fibres oxydées (FM) en isotherme à 80°C à différents temps de réaction

Lors des études DSC sur les époxyde/amine, un déplacement de la température de transition vitreuse T_g vers les hautes températures a été observé au cours du temps de la réaction [VER90]. Quand le temps dépasse les 100 minutes à la température de la réaction 80°C , la variation de C_p traduisant la T_g du matériau n'est plus visible car elle est masquée par le pic exothermique de la réaction. Dans ce cas il est difficile de déterminer avec précision la T_g . La hauteur et la surface du pic exothermique diminue en fonction de l'avancement de la réaction.

Les systèmes DGEBA/IPD à base de 10% de fibres vierges ou fibres modifiées par TEMPO présentent la même allure de thermogrammes. Les hauteurs des pics exothermiques du système époxyde/amine avec et sans fibre évoluent de la même manière mais ne sont pas identiques. Les surfaces des pics exothermiques des systèmes à base de fibres PLD vierges ne sont pas les mêmes pour un même temps

de réaction. La figure 64 présente les thermogrammes enregistrés pour les trois systèmes DGEBA/IPD sans fibres (EP) avec fibres vierges (FV) et avec fibres modifiées (FM) à 80°C à 40 min de réaction.

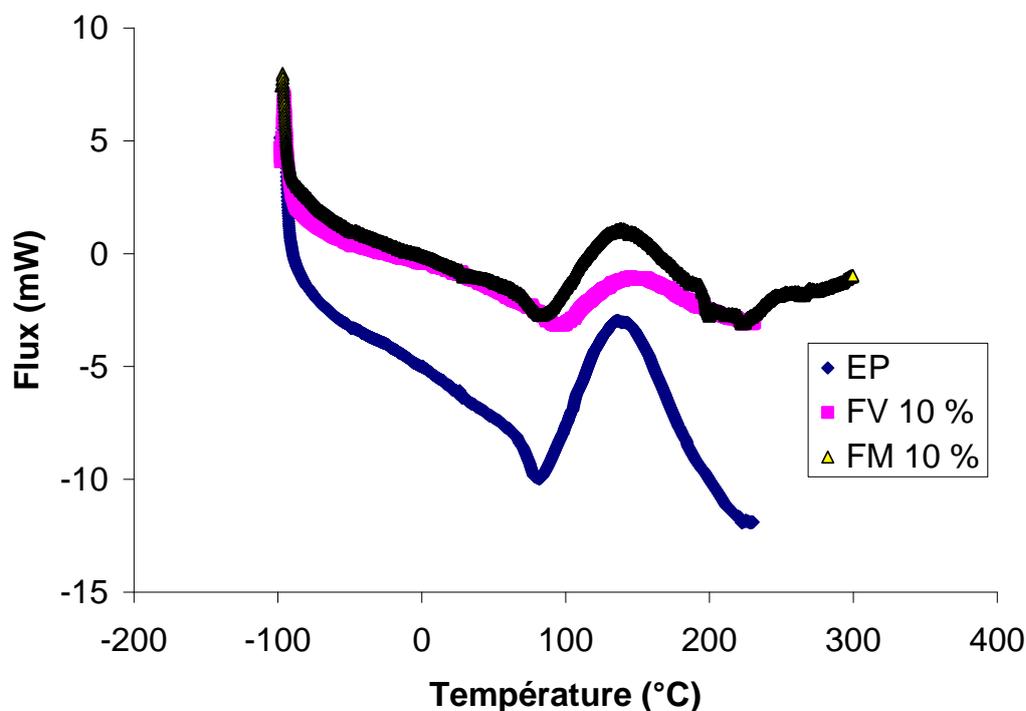


Fig.64 : Thermogrammes DSC des systèmes DGEBA/IPD (♦) sans fibres (EP) (■) avec 10 % de fibres vierges (FV) (▲) avec 10 % des fibres modifiées (FM) par oxydation TEMPO à 80°C et à 40 min de réaction

Les hauteurs des pics exothermiques du système époxy/amine évoluent de la même manière en fonction du temps de cuisson. La vitesse de diminution du pic exothermique varie suivant la composition du système DGEBA/IPD étudié. L'existence des fibres PLD dans le système engendre une diminution prononcée des pics exothermiques par rapport au système sans fibre. Ceci montre que la cinétique est influencée par la présence des fibres dans le système. Le même résultat a été obtenu dans la littérature avec des particules Core Shell. Cette diminution est alors d'autant plus importante que le taux des particules Core Shell est plus important [NGU03] [NGU04]. La diminution du pic exothermique pour les systèmes avec fibres non modifiées a eu lieu avec une vitesse comparable avec celle du système avec fibres modifiées avec des surfaces de pics exothermiques différentes.

Au début de la réaction, (3, 6, 12, 20, 40 minutes) la formation des dimères, trimères commence dans le milieu s'accompagnant alors d'une élévation progressive et rapide de la T_g du système époxyde/amine. En fin de réaction à 80°C (t = 70 et 100 min) la vitesse ralentit et devient quasiment nulle, ce qui correspond à la formation de macromolécules de grande taille. A partir de 80°C, le système subit une vitrification, l'augmentation de T_g est alors très lente, et la vitesse de réaction est contrôlée par la diffusion. Notons que pour le système DGEBA/IPD, la valeur de la température de transition vitreuse au point de gel est aux alentours de 32°C [PIC99].

La figure 65 montre l'évolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction du temps de réaction pour les composites DGEBA/IPD sans fibres, à base de fibres vierges (FV) et à base de fibres oxydées (FM).

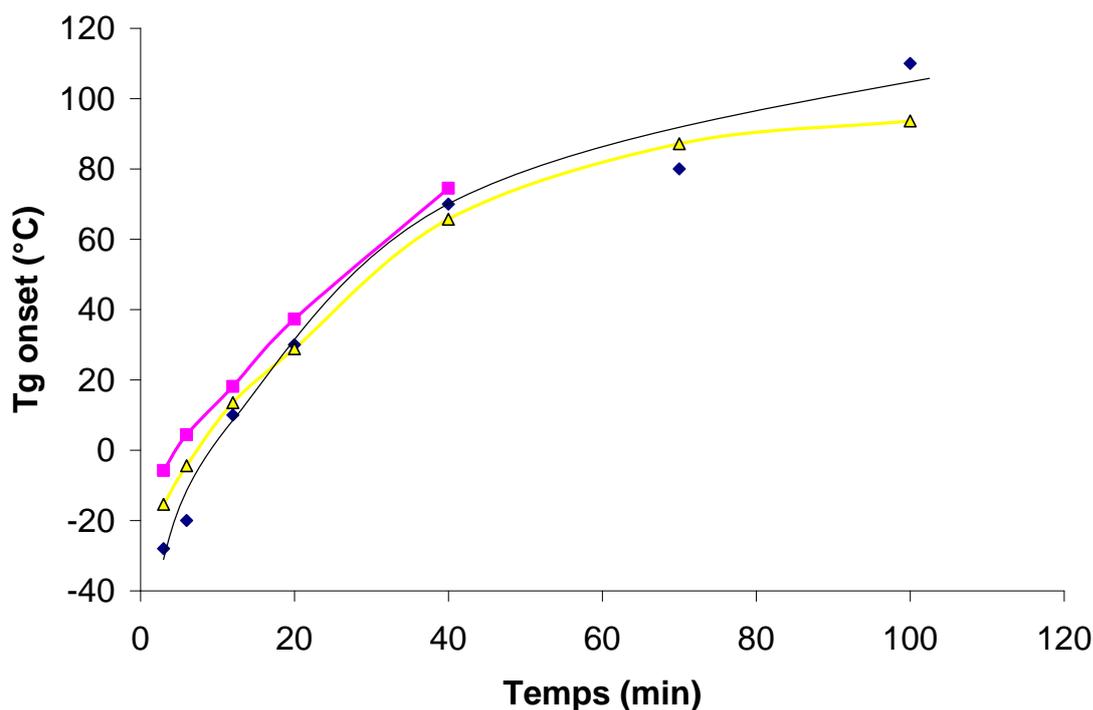


Fig.65 : Evolution de T_g en fonction du temps de réaction à la température 80°C du système DGEBA/IPD (◆) sans fibres (■) avec 10 % de fibres vierges (▲) avec 10 % des fibres modifiées par oxydation TEMPO.

D'après ces courbes, la T_g suit des évolutions différentes en fonction du temps de réaction pour les 3 systèmes époxyde/amine. L'analyse de ces courbes montre l'existence de deux régions :

- Au début de la réaction (plage de temps de réaction entre 6 min et 40 minutes) les valeurs des T_g des composites DGEBA/IPD avec fibres sont plus importantes que celles du composite sans fibres. Ceci peut être expliqué par la différence des cinétiques dans les deux cas. En effet, l'existence des fibres favorise les réactions d'éthérification dans cette zone. Les groupements OH abondants des fibres et les molécules d'eau catalysent les interactions entre les fonctions époxy - amine et autres entités nucléophiles présentes dans le milieu [GAR02].
- A la fin de la réaction (plage de temps entre 70 et 100 min) les valeurs de T_g du matériau époxyde/amine sans fibre deviennent plus importante que celles des composites à base des fibres. En effet, dans ce cas la T_g atteint la température de réaction et le système vitrifie. Une diffusion limitée des entités réactives peut être à l'origine de ce résultat. De plus les réactions d'éthérification sont très favorisées dans le système sans fibres du fait de l'augmentation de la température [GAR02].

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats déjà trouvés dans le paragraphe II.4 en effet les valeurs des T_g maximales des composites avec fibres sont moins importantes que la T_g maximale de l'époxyde/amine sans fibre.

III-3 Etude des Conversions

A partir de l'étude cinétique par DSC, le degré de conversion apparent a été évalué pour les 3 échantillons étudiés : composite DGEBA/IPD sans fibres, composites avec 10% de fibres vierges et composites avec 10% de fibres modifiées par oxydation TEMPO. L'étude du comportement cinétique en régime isotherme à 80°C

se fait en discontinu (voir paragraphe IV-2). Le principe consiste à évaluer la chaleur résiduelle ΔH_r des échantillons prélevés à chaque temps de réaction (3, 6, 12 min ...). Pour chaque temps de réaction le système est caractérisé par une température de transition vitreuse $T_g(t)$ et une chaleur résiduelle $\Delta H_r(t)$. Le degré de conversion X est exprimé par :

$$X(t) = 1 - \frac{\Delta H_r(t)}{\Delta H_0}$$

Où $\Delta H_r(t)$: chaleur résiduelle du système époxyde/amine étudié à l'instant t de la réaction,

ΔH_0 : chaleur totale de la réaction du système étudié.

Notons ici que ΔH_0 varie avec la nature du système DGEBA/IPD étudié, nous tiendrons en compte donc de cette variation de ΔH_0 dans nos calculs.

Les travaux rapportés par plusieurs auteurs [SAB87] [PAS90] [VER90] [PIC99] [PAS02] montrent que le degré de conversion augmente quand la température de réaction est importante pour un même temps. Pichaud et al. [PIC99] et Nguyen-Thuc et al. [NGU03] ont travaillé avec le même système époxyde/amine DGEBA/IPD et ont constaté une augmentation de la vitesse de réaction en passant de 60°C à 90°C. Les valeurs de T_g et de conversion de notre système ont le même ordre de grandeur et évoluent de la même manière. Nous avons choisi 80°C comme température d'étude, les résultats trouvés sont présentés dans la figure 66.

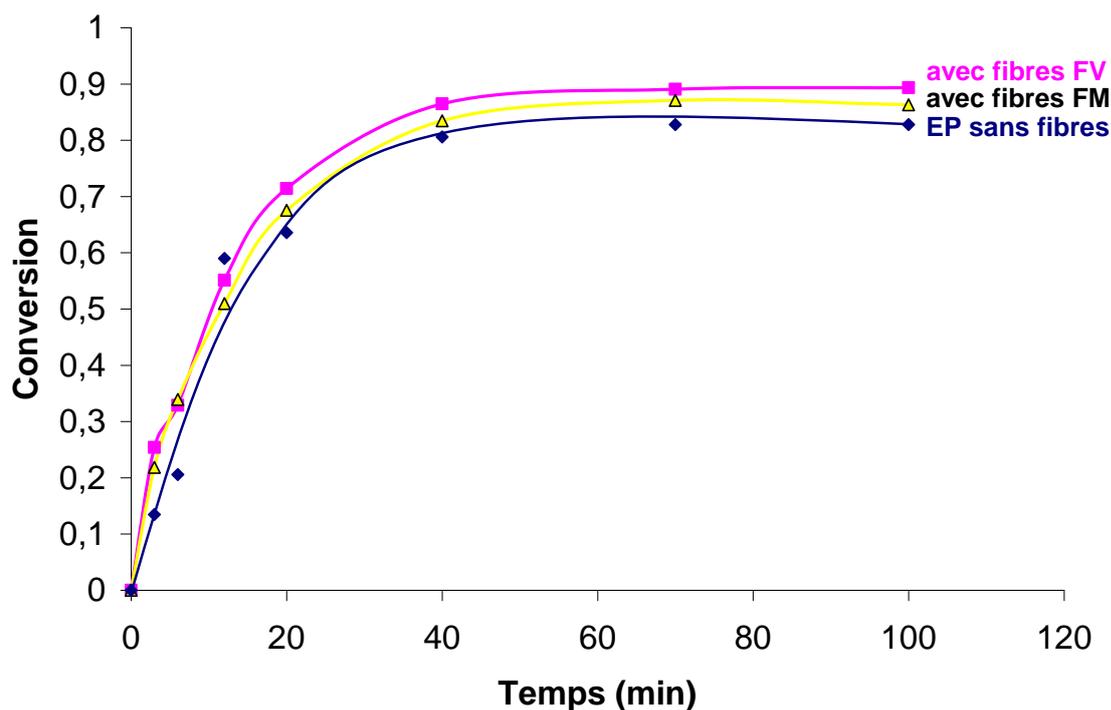


Fig.66 Evolution du degré de conversion x en fonction du temps de réaction à 80°C pour le système DGEBA/IPD (◆) sans fibres (EP) (■) avec 10 % de fibres vierges (FV) (▲) avec 10 % des fibres modifiées par oxydation TEMPO (FM).

D'après la figure 66 nous constatons que les valeurs de conversion sont plus importantes pour les systèmes avec fibres PLD. La cinétique de polymérisation est alors favorisée par la présence de ces fibres. En effet l'introduction de groupements hydroxyle (OH-, COOH, H₂O...) dans le milieu réactionnel favorise les interactions entre les fonctions époxy-amine et d'autres molécules nucléophiles en conduisant à la formation d'un complexe intermédiaire trimoléculaire (fig.67) [ROZ86] [GAR02].

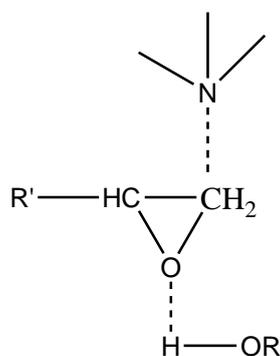


Fig.67 Complexe trimoléculaire catalytique formé par la présence de fonctions hydroxyle

La formation de ce complexe rend plus aisée l'attaque nucléophile de l'amine primaire et en conséquence la réaction est accélérée. En effet, les fibres végétales ajoutées au système contiennent des groupements hydroxyles pour les fibres non modifiées (vierges), et en plus des groupements acides pour les fibres oxydées. De plus une quantité non négligeable d'eau est présente (taux d'humidité entre 6 et 8%) ce qui a un effet catalytique supplémentaire dans le milieu réactionnel et donc accroît la compétition entre les différentes entités réactives. Par ailleurs l'éthérification est très favorisée dans ce cas de figure. Cette quantité d'eau semble être le facteur prépondérant par rapport aux groupements acides qui ne se présentent qu'en petites quantités dans les fibres oxydées. Garcia-Lorea [GAR02] a étudié l'effet catalytique de l'eau sur la cinétique de réaction du système DGEBA DER332/ Jeffamine D400 (figure 68). Il a démontré que la cinétique s'accélère avec le taux d'eau incorporé dans le système époxyde/amine. Si l'on compare l'évolution de la conversion dans notre cas avec ses résultats, on peut trancher sur l'effet marqué du taux d'humidité de fibres sur la cinétique. De plus le taux d'eau incorporé étudié par Garcia-Lorea (6 à 10 %) est similaire au taux d'humidité dans nos fibres PLD (6 à 8%) [GAR02].

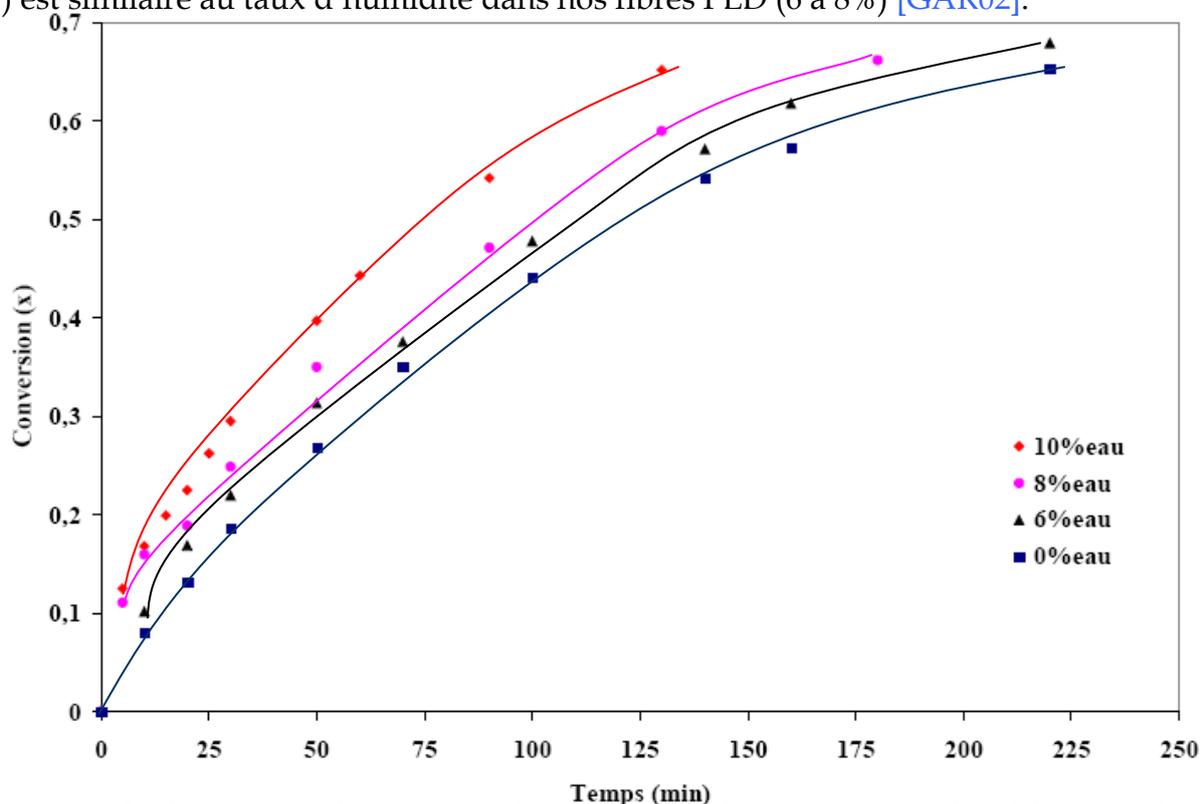


Fig.68 : Cinétiques de polymérisation des mélanges DGEBA-D400/Eau à 50°C rapporté par Garcia-Lorea [GAR02].

III-4 Corrélation entre la Tg et le taux de conversion X

Le suivi cinétique par calorimétrie différentielle DSC a permis d'étudier l'évolution de la Tg de chaque système étudié et de l'enthalpie résiduelle de réaction $\Delta H(t)$.

D'après les courbes Tg - temps et X - temps une corrélation entre la Tg et le taux de conversion peut être faite à partir des résultats précédents.

Par ailleurs, connaissant le degré d'avancement et la température de transition vitreuse à chaque instant, il est possible de tracer le degré d'avancement en fonction de Tg. Pascault et William [PAS90] ont modifié l'équation de DIBENEDETTO [NIE69], par extension des concepts thermodynamiques de Couchman [COU87] :

$$\frac{Tg - Tg_0}{Tg_\infty - Tg_0} = \frac{\lambda x}{1 - (1 - \lambda)x}$$

Avec : Tg₀ : température de transition vitreuse des monomères non réagis
Tg_∞ : température de transition vitreuse du réseau complètement réticulé

$$\lambda = \frac{\Delta Cp_\infty}{\Delta Cp_0} : \text{rapport des capacités calorifiques au passage de Tg du produit}$$

complètement réticulé et du mélange initial.

Cette équation est basée sur des considérations entropiques et modélise le thermodurcissable en le considérant comme un mélange aléatoire de monomères (Tg₀) et de macromolécules entièrement réticulées (Tg_∞). La figure 69 montre les résultats expérimentaux pour le système DGEBA/IPD sans fibre et la courbe théorique donnée par l'équation de DIBENEDETTO

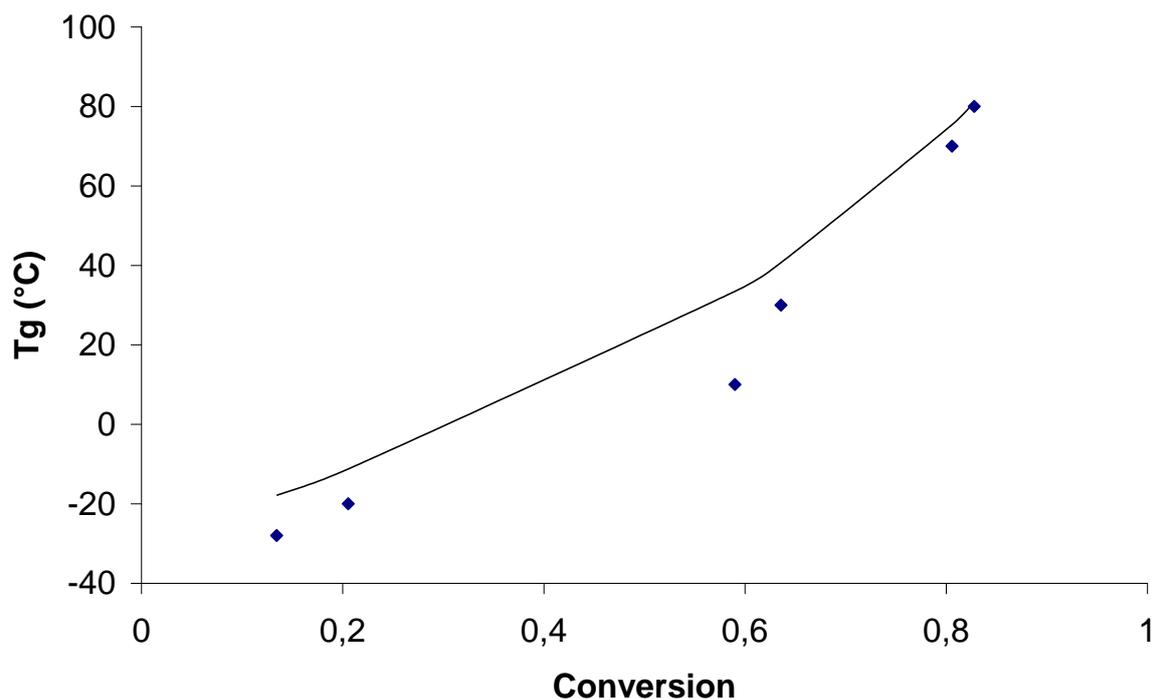


Fig.69 : Evolution de la température de transition vitreuse du système DGEBA/IPD sans fibres en fonction du degré d'avancement. (♦) Points expérimentaux issus de la cinétique à 80°C (—) courbe théorique

Bien que cette équation intègre de façon simple les différentes contributions responsables de l'augmentation de Tg avec le degré d'avancement (augmentation de la masse molaire, diminution de la concentration en fin de chaînes, formation de nœuds de réticulation), elle confirme souvent les résultats expérimentaux [JOR92] [SIM92] [GIR95]. Dans notre cas, la simulation théorique suit la même évolution avec une légère différence au niveau des valeurs.

La température de transition vitreuse du système réactif est une fonction croissante du degré d'avancement de la réaction du fait de l'augmentation de la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n avant le gel et de celle de la densité de réticulation après le point de gel. La température de réaction, 80°C, étant inférieure à la Tg du réseau complètement réticulé, le système DGEBA/IPD est perturbé par la vitrification qui commence à partir de 50 minutes environ de réaction.

La figure ci-dessous présente l'allure des courbes Tg-X obtenues pour les échantillons déjà étudiés : système époxy/amine sans fibres PLD, avec fibres vierges FV, avec fibres oxydées FM.

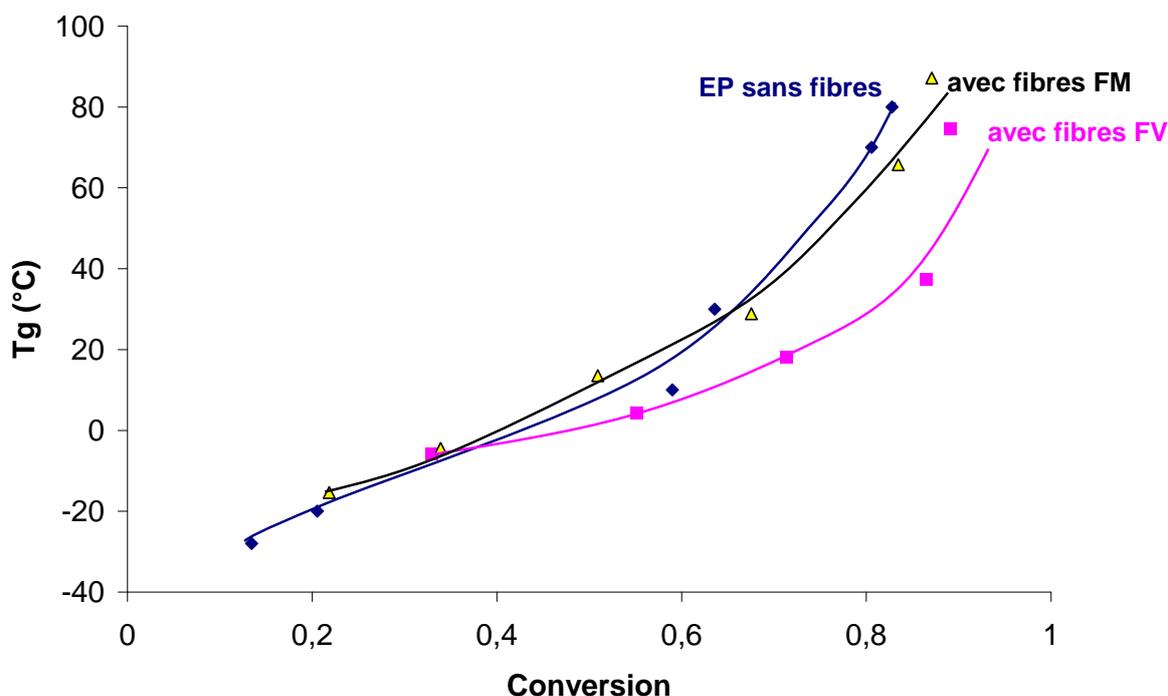


Fig.70 : Evolution de Tg en fonction du taux de conversion pour les systèmes : DGEBA/IPD (◆) sans fibres (EP) (■) avec 10 % de fibres vierges (FV) (Δ) avec 10 % des fibres modifiées par oxydation TEMPO (FM) à 80 °C

La température de transition vitreuse Tg du système réactif DGEBA/IPD augmente avec le degré d'avancement de la réaction à cause de l'augmentation de la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n avant le gel et de celle de la densité de réticulation après le point de gel. La relation de Tg-X est donnée par la combinaison des variations de Tg-t et de X-t pour réduire le paramètre temps et connaître la Tg du système pour chaque conversion. Cette courbe est très importante pour la compréhension de la cinétique de ce type de systèmes. La corrélation entre Tg et X caractérise la structure du système réactif. Trois courbes sont obtenues qui correspondent au système DGEBA/IPD sans fibre, DGEBA/IPD avec 10% de fibres

vierges et DGEBA/IPD avec 10% de fibres oxydées par TEMPO. A faibles conversions les valeurs de Tg pour le système sans fibre sont inférieures à celles des systèmes chargés par fibres (modifiées ou non modifiées). Ceci est du à la nature des réactions chimiques qui se manifestent. Les cinétiques sont différentes et la réaction d'éthérification semble être favorisée par l'abondance des entités réactives (OH des fibres, l'eau, et COOH dans le cas des fibres modifiées) qui catalyse la réaction de réticulation. A partir de 60% de conversion les valeurs de Tg du système sans fibres sont supérieures à celles des systèmes avec fibres (modifiées ou non modifiées). Dans ce domaine de conversion, et du fait des réactions d'éthérification, le rapport stœchiométrique n'est pas égal à l'unité ce qui se traduit par une baisse de Tg [GAR02]. Si l'on compare les deux systèmes, avec 10% de fibres vierges, et avec 10% de fibres oxydées, on remarque que les valeurs de Tg sont plus importantes pour le système à base de fibres oxydées. Ceci peut être expliqué par le taux d'humidité légèrement plus élevé de la fibre oxydée et par l'existence d'acide carboxylique. Toutes ces conditions font que l'interprétation de la cinétique reste très difficile à cause des compétitions entre nombreuses entités réactives. L'existence de 3 courbes différentes Tg-X est un résultat qui s'oppose à ce qui a été observé par Nguyen-Thuc [NGU03] pour le même système DGEBA/IPD avec 10% de particules core-shell où une courbe unique Tg-X est obtenue. En effet la présence des particules core-shell ne modifie pas le comportement cinétique du système DGEBA/IPD car la concentration en fonctions réactives est faible [NGU03].

IV RHEOCINETIQUE DU SYSTEME EPOXYDE/AMINE A BASE DES FIBRES DE PALMIER

IV.1 Effet de la température sur la viscosité : temps de gel

Pour ce système DGEBA ($f = 2$) /IPD ($g = 4$) avec le rapport stœchiométrique r , le degré de conversion au point de gel (X_{gel}) s'exprime par l'équation suivante :

$$rx_{gel}^2 = \frac{1}{(f-1)(g-1)}$$

Dans la littérature [BID86], il a été montré que la conversion au point de gel dépend du rapport de réactivité des amines primaires et secondaires k_2/k_1 . La valeur de X_{gel} varie de 0,577 lorsque $k_2 = k_1$ et ($r = 1$) (équiréactivité des fonctions amines primaires et secondaires) à 0,623 lorsque $k_1 > k_2$. Cependant, nous ne pouvons pas déterminer le temps de gel t_{gel} à partir des comportements cinétiques. Le temps de gel est étudié dans cette partie par un rhéomètre type Couette. Nous ne nous intéressons pas ici à déterminer les X_{gel} .

Pichaud [PIC99] a travaillé avec le même système DGEBA /IPD et a déterminé la température de transition vitreuse au gel ($T_{g_{gel}} = 32^\circ\text{C}$). Pour évaluer l'effet des fibres sur le temps de gel, les systèmes DGEBA/IPD avec et sans fibres PLD ont été étudiés à différentes températures : 60, 70, 80 et 90°C . Ces températures ont été choisies supérieures à la $T_{g_{gel}}$ pour éviter la vitrification avant la gélification. La figure 71 présente l'évolution de la viscosité en fonction du temps de réaction pour l'ensemble des systèmes étudiés. Les temps de gels ont été déterminés par la méthode de la tangente.

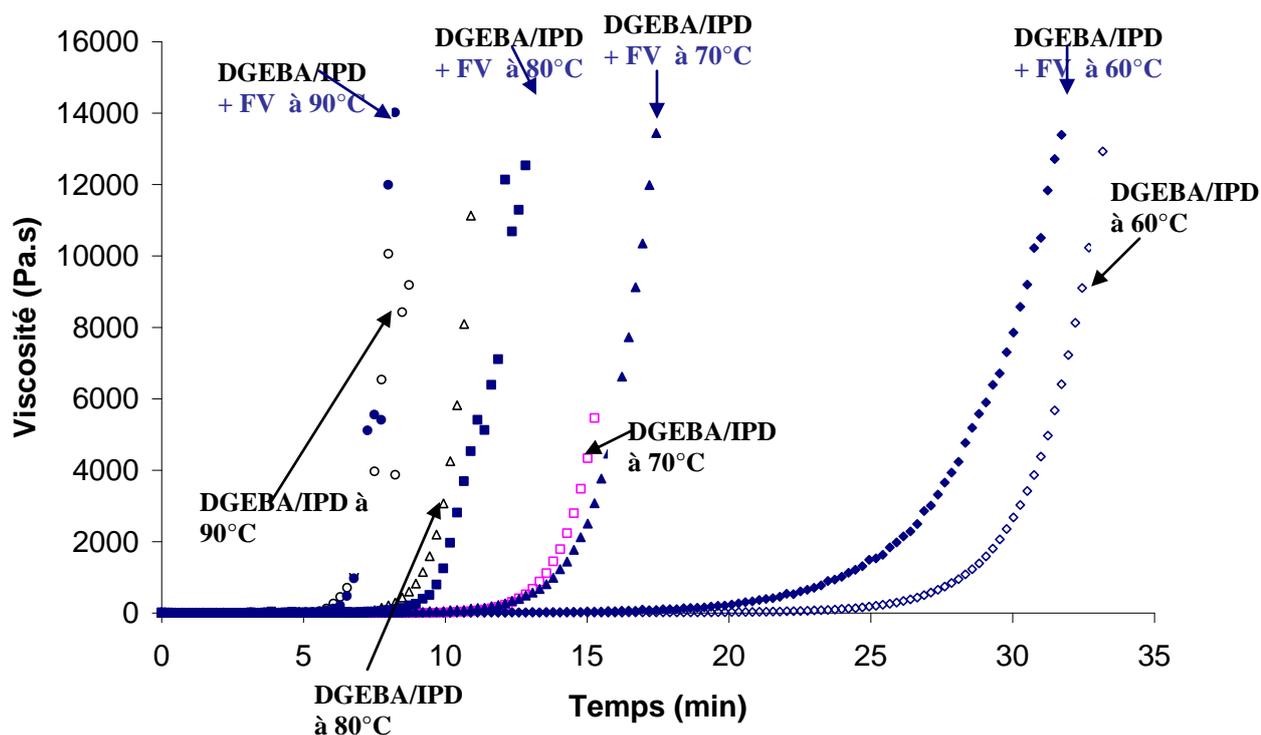


Fig.71 Evolution de la viscosité en fonction du temps de réaction pour deux systèmes à base du DGEBA/IPD sans fibre (EP) et avec fibre non modifiées (FV) à 5% en poids à 60°, 70°, 80° et 90°C.

Les temps de gel trouvés pour le système DGEBA/IPD sans fibre sont respectivement de l'ordre de 30, 14, 9,5 et 7 minutes à 60, 70, 80 et 90°C. Ceci rejoint les résultats trouvés par Pichaud et al. [PIC99] avec le même système.

L'effet des fibres est constaté et exacerbé à faible température (à 60°C). Les fibres favorisent la réaction par la présence des entités réactives diverses, avec notamment l'effet catalytique de celles-ci qui engendrent les réactions d'éthérification. Cet effet est moins marqué à haute température où la cinétique de réaction est beaucoup plus rapide. Dans ce cas, le temps de gel des matériaux avec ou sans fibres devient peu discernable.

IV.2 Loi d'Arrhenius, temps de gel et effet des fibres

Le temps de gel obéit à la loi d'Arrhenius, la figure ci-dessous montre la variation de $\ln t_{gel}$ en fonction de $1/T$ pour le système DGEBA/IPD avec et sans les fibres PLD :

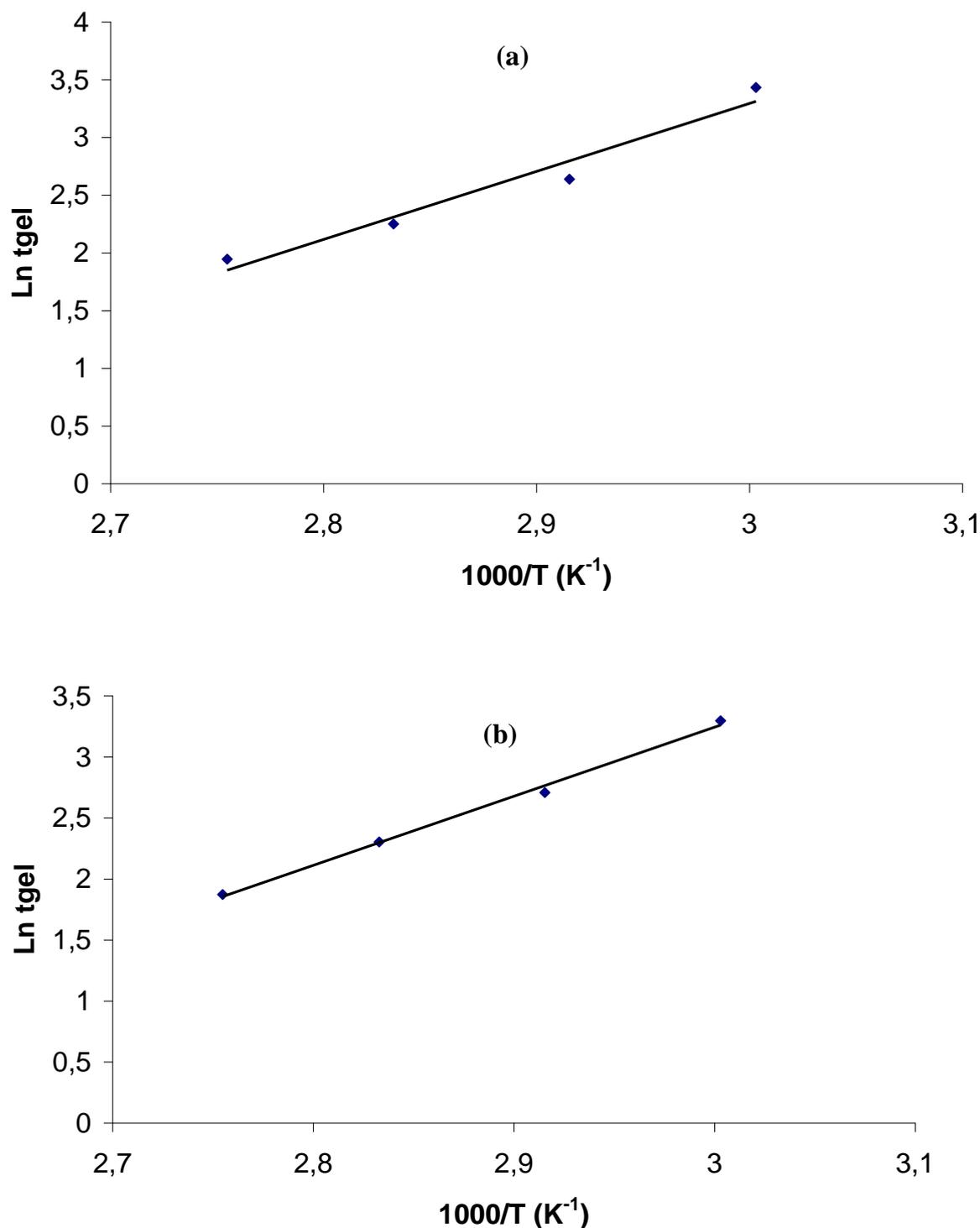


Fig.72 : Evolution du temps de gel (t_{gel}) en fonction de la température ($1/T$) suivant la loi d'Arrhenius, (a) pour le système DGEBA/IPD (b) pour le système DGEBA/IPD/Fibres PLD

A partir de la figure 72 on peut conclure que :

Pour le système seul DGEBA/IPD :
$$t_{gel} = 2,353.10^{-8} \exp\left(\frac{59.10^3}{RT}\right), \text{min.}$$

Pour le système DGEBA/IPD/Fibres PLD :
$$t_{gel} = 1,074.10^{-6} \exp\left(\frac{47.10^3}{RT}\right), \text{min.}$$

La valeur de l'énergie d'activation pour le système DGEBA/IPD est de l'ordre de 59 kJ/mol. Cette valeur est comparable à celle obtenue dans la littérature ($E_a = 61 \text{ kJ/mol}$ par Pichaud et al. [PIC99]). Pour le système DGEBA/IPD à base de fibres PLD, l'énergie d'activation est bien inférieure et égale à 47 kJ/mol. Ceci montre que les mécanismes des réactions de réticulation pour le système époxyde/amine ne sont pas identiques puisque certaines réactions mise en jeux sont favorisées par la présence de fibres.

IV.3 Effet de l'oxydation TEMPO sur les temps de gel

La figure ci-dessous montre les évolutions des viscosités en fonction du temps pour les trois systèmes DGEBA/IPD sans fibres (EP), DGEBA/IPD avec 5 % en poids de fibres PLD vierges (FV) et DGEBA/IPD avec 5 % en poids de fibres PLD oxydées par TEMPO (FM). Le temps de gel est déterminé par la méthode de la tangente.

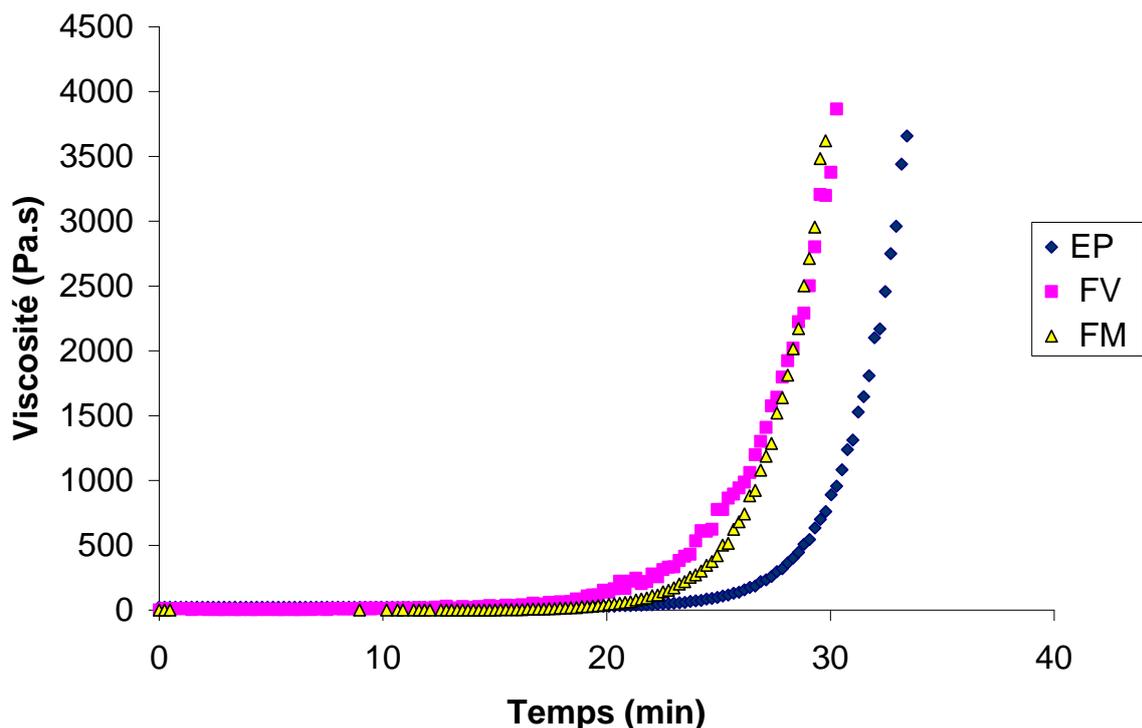


Fig.73 Evolution de la viscosité en fonction du temps de réaction à 60°C pour le système : DGEBA/IPD (◆) sans fibres (EP) (■) avec 10% de fibres vierges (FV) (▲) avec 10% des fibres modifiées par oxydation TEMPO (FM)

La présence des fibres PLD dans le système DGEBA/IPD favorise la cinétique de réaction. Néanmoins, le DGEBA/IPD avec fibres oxydées présentent un comportement similaire que le système avec fibres non modifiées de viscosité en fonction du temps, le temps de gel est de l'ordre de 27 min pour les deux systèmes.

V CONCLUSIONS

La polymérisation des systèmes DGEBA/IPD en présence de fibres de palmier dattier non modifiées (vierges) et en présence de fibres modifiées par oxydation via le radical TEMPO a été étudiée et analysée par DSC. La température choisie est 80°C car ce sera celle sélectionnée pour la mise en forme de ces matériaux par le procédé de transfert de résine (RTM).

Les analyses par DSC ont permis de déterminer les paramètres thermiques tels que : la température de transition vitreuse T_g , la variation de capacité calorifique

ΔC_p et l'enthalpie ΔH de la réaction du système réactif initial et du réseau final. Nous avons constaté que la présence de fibres fait varier le comportement thermique du système époxyde/amine. En effet, une diminution de $T_{g\infty}$ en fonction du taux de fibres (0,5 et 10% en poids) a été observée pour les deux matériaux DGEBA/IPD avec fibres vierges et DGEBA/IPD avec fibres modifiées par TEMPO. A priori cette diminution est causée par la variation du rapport stœchiométrique due à l'existence d'entités réactives qui promeuvent des réactions en compétition notamment les réactions d'éthérification. Nous avons constaté aussi une diminution de l'enthalpie de la réaction en fonction du taux de fibres malgré la correction apportée qui tient compte de la diminution de la masse du système réactif.

Le suivi cinétique du système réactif par DSC a permis d'étudier les évolutions de T_g et de la conversion X en fonction du temps de réaction. Les cinétiques en présence de fibres sont accélérées du fait de l'effet catalytique des fonctions hydroxyle de la fibre et de l'eau qu'elle contient. Cet effet accélérateur augmente dans le cas de fibres oxydées, a priori, plus humide et contenant de plus de groupements acide carboxylique supplémentaires.

Une simulation théorique a été établie entre T_g et la conversion X par l'équation de DIBENEDETTO dans le cas du système seul (sans fibre) et a été comparée avec les valeurs expérimentales. Les systèmes époxyde/amine sans fibres, à base de fibres PLD vierges et à base de fibres PLD modifiées présentent des courbes T_g - X différentes qui dépendent de la nature du système et des réactions mises en jeux.

Enfin, la rhéocinétique a été étudiée entre 60 et 90°C pour le système avec et sans fibres. Les temps de gel sont différents à basse température entre les deux systèmes (60°C) et un effet catalytique apparait pour le système chargé avec les fibres PLD. De plus, une diminution de l'énergie d'activation est constatée quand on rajoute les fibres PLD au système époxyde/amine. Néanmoins, les temps de gel obtenus pour les deux systèmes chargés de fibres sont comparables et ne semblent pas être affectés par la modification par oxydation TEMPO apportée aux fibres.

RÉFÉRENCES

[**BID86**] **Bidstrup, S. A., Macosko, C.W.** Structure-Rheology relations for model epoxy networks. *31st International SAMPE Symposium and Exhibition*, 1986, p 551-562.

[**COU87**] **Couchman, P. R.** Thermodynamics and the compositional vibration of glass transition temperature. *Macromolecules.*, 1987, Vol. 20, p.1712-1717.

[**ELO96a**] **Eloundou, J. P., Feve, M., Gerard, J.F., Harran, D., Pascault, J.P.** Temperature dependence of the behavior of an epoxy-amine system near the gel point through viscoelastic study. 1. Low-Tg epoxy-amine system. *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, n.21, p.6907-6917.

[**ELO96b**] **Eloundou, J. P., Gerard, J.F., Harran, D., Pascault, J.P.** Temperature dependence of the behavior of a reactive epoxy-amine system by means of rheology. 2. High-Tg epoxy-amine system. *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, n.21, p.6917-6927.

[**FER01**] **Fernandez, B., Corcuera, M.A., Marieta, C., Mondragon, I.** Rheokinetic variations during curing of a tetrafunctional epoxy resin modified with two thermoplastics. *Eur.Polym. J.*, 2001, Vol. 37, p.1863-1869.

[**GAR02**] **Garcia-Loera, A.** Mélanges réactifs thermodurcissable / Additifs extractibles : Phénomènes de séparation de phase et morphologies. Application aux matériaux poreux. 2002, *Thèse INSA de Lyon*, 161 p.

[**GIR01**] **Girard-Reydet, E., Riccardi, C. C., Sautereau, H., Pascault, J. P.** Epoxy-Aromatic Diamines Kinetics. 1. Modeling and Influence of the Diamine Structure. *Macromolecules.*, 1995, Vol. 28, p.7599-7607.

[**GRI89**] **Grillet, A. C., Galy, J., Pascault, J.P., Bardin I.** Effects of the structure of the aromatic curing agent on the cure kinetics of epoxy networks. 1989, *Polymer*, Vol. 30, p.2094-2103..

[**HAL96**] **Halley, P. J., Mackay, M.E.** Thermorheology of thermosetting-An overview. *Polym. Eng. Sci.*, 1996, Vol. 36, n.5, p.593-609.

[**JOR92**] **Jordan, C., Galy, J., Pascault, J.P.** Measurement of the extent of reaction of an epoxy-cycloaliphatic amine system and influence of reaction on the dynamic and static properties *J. App. Polym. Sci.*, 1992, Vol. 46, p.859-870.

[**MEY03**] **Meynié, L.** Evolution et contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable polymérisé sous cisaillement. *Thèse INSA de Lyon*, 2003. 236 p.

- [NGU03] **Nguyen-Thuc, B. H.** Etude rhéocinétique et mécanique des réseaux époxydes modifiés par des élastomères. Mise en forme par le procédé de moulage par transfert de résine (RTM). *Thèse INSA de Lyon*, 2003, 181 p.
- [NGU04] **Nguyen-Thuc, B. H., Maazouz, A.** Elastomer-modified epoxy/amine systems in a resin transfer moulding process. *Polym. Int.*, 2004, Vol. 53, p.591-602.
- [NGU02] **Nguyen-Thuc, B. H., Maazouz, A., .** Morphology and rheology relationships of epoxy/core-shell particles blends. *Polym. Eng. Sci.*, 2002, Vol. 42, p.120-133
- [NIE69] **Nielsen, L. E.** Crosslinking-effect on physical properties of polymers. *J. Macromol. Sci., Rev. in Macromol. chem.* 1969, Vol. 3, p.69-103.
- [PAS02] **Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R. J. J.** Thermosetting polymers. *New York & Basel, Ed. Marcel DEKKER.* 2002.
- [PAS90] **Pascault, J. P., Williams, R. J. J.** Glass transition temperature versus conversion relationship for the thermosetting polymers. *J. Polym. Sci. Part B : Polymer Physics*, 1990, Vol. 28, p.85-95.
- [PIC97] **Pichaud, S.** Etude d'un système réactif époxy-amine en vue du contrôle du procédé d'injection RTM à l'aide de la microdiélectrométrie. *Thèse C.N.A.M.*, 1997, 174 p.
- [PIC99] **Pichaud, S., Duteurtre, X., Fit, A., Stephan, F., Maazouz, A., Pascault, J. P.** Chemorheological and dielectric study of epoxy-amine for processing control. *Polym. Inter*, 1999, Vol. 48, p.1205-1218.
- [ROZ86] **Rozenberg, B. A.** Kinetics, thermodynamics and mechanism of reaction of epoxy oligomer with diamines. *In: K. Dusek (Ed.). Epoxy resins and composites I. berlin: springer Verlag, Adv. Polym. Sci.*, Vol. 72, 1986, p.113-165.
- [SAB87] **Sabra, A., Lam, T. M., Pascault, J. P., Grenier-Loustalot, M. F., Grenier, P. .** Characterization and behaviour of epoxy based diaminodiphenyl sulfone networks *Polymer.*, 1987, Vol.28, p.1030.
- [SHE08] **Sherman, C. L., Zeigler, R.C., Verghese, N.E., Marks, M.J.** Structure-property relationships of controlled epoxy networks with quantified levels of excess epoxy etherification. *Polymer.*, 2008, Vol. 49, p.1164-1172.
- [SIM92] **Simon, S. L., Gilham, J.K.** Reaction kinetics and TTT cure diagrams for off stoichiometric ratios of high Tg epoxy/amine system. *J. App. Polym. Sci.*, 1992, Vol. 46, p.1245-1270.

[TRI04] Trindade, W. G., Hoareau, W., Razera, I.A.T., Ruggiero, R., Frollini, E., Castellan, A. Phenolic Thermoset Matrix Reinforced with sugar Cane Bagasse fibers: Attempt to develop a new fiber surface chemical modification involving formation of quinones followed by reaction with furfuryl alcohol. *Macromol. Mater. Eng.*, 2004 Vol. 289, p.728-736.

[VER90] Verchere, D., Sautereau, H., Pascault, J.P. Build-up of epoxycycloaliphatic amine networks. Kinetics, vitrification and gelation *Macromolecules.*, 1990, Vol .23, p.725..

CHAPITRE V

PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES COMPOSITES EPOXYDE/FIBRE DE PALMIER DATTIER. EFFET DE L'OXYDATION AU TEMPO

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	194
II. COMPOSITES EPOXY/FIBRES DE PALMIER DATTIER	196
II. 1 Elaboration des plaques composites.....	196
II. 2 Propriétés thermiques des plaques élaborées.....	198
II. 3 Analyse morphologique des faciès de rupture.....	199
III. PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES EPOXY/FIBRE DE PALMIER DATTIER.....	203
III. 1 Propriétés viscoélastiques par DMA.....	204
III. 1. 1 Effet du pourcentage de fibres.....	204
III. 1. 2 Effet de l'oxydation TEMPO.....	208
III. 2 Caractérisation par traction uniaxiale à 22°C.....	211
III. 3 Propriétés mécaniques aux grandes déformations : test de flexion trois points à 22°C	213
III. 3. 1 Effet du pourcentage de fibres.....	214
III. 3. 2 Effet de l'oxydation TEMPO.....	217
III. 4 Etude de la résilience au choc Charpy à 22°C.....	220
IV. APPLICATION AU PROCEDE RTM.....	223
IV. 1 Préparation des mats de fibres de palmier	224
IV. 2 Effet de l'oxydation des fibres sur l'injection de la résine en RTM	224
V. CONCLUSION.....	227
REFERENCES	229

I. INTRODUCTION

Les matériaux composites disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite et liberté de formes. Depuis l'apparition des premières pièces en résine renforcée de fibres de verre (vers 1940), les composites se sont énormément développés et impliqués dans les secteurs de l'aéronautique, l'automobile, le bâtiment... Toutefois même si le développement des composites est qualifié de prometteur, la prise de conscience collective dans le domaine écologique a dévié la recherche dans ce domaine vers l'utilisation des fibres naturelles comme substituant de fibres classiques. Ainsi certaines fibres végétales comme le chanvre, le lin, le jute ou le palmier sont à la base de nouvelles applications dans le secteur des matériaux composites [HEC07][JOS00][HAR09].

L'utilisation des fibres lignocellulosiques comme renfort fibreux exige d'une part une forte adhésion entre la fibre et la matrice synthétique et d'autre part une sorption limitée de l'eau par les fibres [GOU06]. Afin d'y parvenir, différents traitements peuvent être réalisés [BAL04] [BAL07] [HAS07] [TAH07]. Dans notre cas nous avons apporté une modification par oxydation au TEMPO des fibres de palmier dattier PLD [SBI10] (cf. chapitre III).

Cette dernière partie du manuscrit est destinée à décrire et étudier le comportement mécanique aux petites et grandes déformations des composites à base de fibres de palmier dattier PLD, les fibres traitées ou non traitées sont introduites avec le prépolymère époxyde et le durcisseur amine pour former ensuite le matériau composite à étudier [ALA09] [GON10].

La première partie concerne l'élaboration de plaques époxyde/fibres PLD avec différents taux de fibres avec et sans modification par oxydation TEMPO. La morphologie des faciès de fracture après rupture en Flexion 3 points statique a été analysée et étudiée. La deuxième partie concerne l'étude des propriétés mécaniques aux petites déformations : l'analyse des propriétés viscoélastiques des composites a

été réalisée par spectrométrie mécanique dynamique (DMA) pour des températures en dessous de la température de transition vitreuse T_g (matrice à l'état vitreux) et au dessus de celle-ci (matrice à l'état caoutchoutique) et permettent de discuter de l'influence du traitement des fibres et du taux introduit. Les tests de torsion rectangulaire à déformation imposée nous ont permis d'évaluer les modules au plateau caoutchoutique et d'étudier les transitions thermomécaniques. L'élasticité des matériaux composites à l'état vitreux a été étudiée par traction uniaxiale.

La Troisième partie regroupe les résultats des analyses des propriétés mécaniques aux grandes déformations. L'étude de la rupture statique et de la résistance au choc ont été étudiée respectivement par flexion trois points et choc Charpy. Une comparaison entre les différents taux de fibres a été faite pour les échantillons DGEBA/IPD avec fibres non modifiées et modifiées par le système TEMPO/NaBr/NaOCl.

Enfin, La dernière partie concerne l'application industrielle de ce type de fibres pour la formation de pièces composites époxyde/fibres PLD par RTM.

II. COMPOSITES EPOXY/FIBRES DE PALMIER DATTIER

II. 1 Elaboration des plaques composites

Les matériaux composites sont réalisés par imprégnation des fibres prétraitées de taille 1 (voir chapitre III paragraphe II.2) par un prépolymère époxyde de type DGEBA (Araldite LY 556 $\bar{n} = 0,15$) avec un durcisseur amine : l'isophorone diamine IPD. Le mélange époxyde/amine est réalisé manuellement à l'aide d'une spatule à température ambiante. Le rapport fonctions époxy/amine est stœchiométrique ($r = 1$). Les fibres sont ajoutées ensuite dans le réacteur contenant le mélange (cf. figure 74). Le produit visqueux matrice/fibres obtenu est coulé dans un moule de forme carré (compressé par une masse de 10 Kg environ) et subi un cycle de réaction dans une étuve réglée à 80°C pendant 2 heures. Une post-cuisson à 120°C pendant 2 heures a été effectuée. Le mode opératoire est amplement décrit dans le chapitre II (paragraphe II. 2. 5).

Les plaques obtenues après démoulage correspondent à différents pourcentages en poids de fibres vierges et oxydées. (tableau 22, figure 74). La découpe en éprouvettes a été réalisée à l'aide d'une scie diamant. L'effet de l'axe de sollicitation n'a pas d'influence significative sur les propriétés mécaniques et les échantillons sont supposés orthotropes. Pour le test de flexion trois points et celui du choc Charpy, toutes les plaques subissent la sollicitation dans les mêmes conditions (même face de sollicitation). En effet, pour réduire la dispersion des mesures, la face sollicitée est celle comportant moins de bulles d'air (moins de défauts).

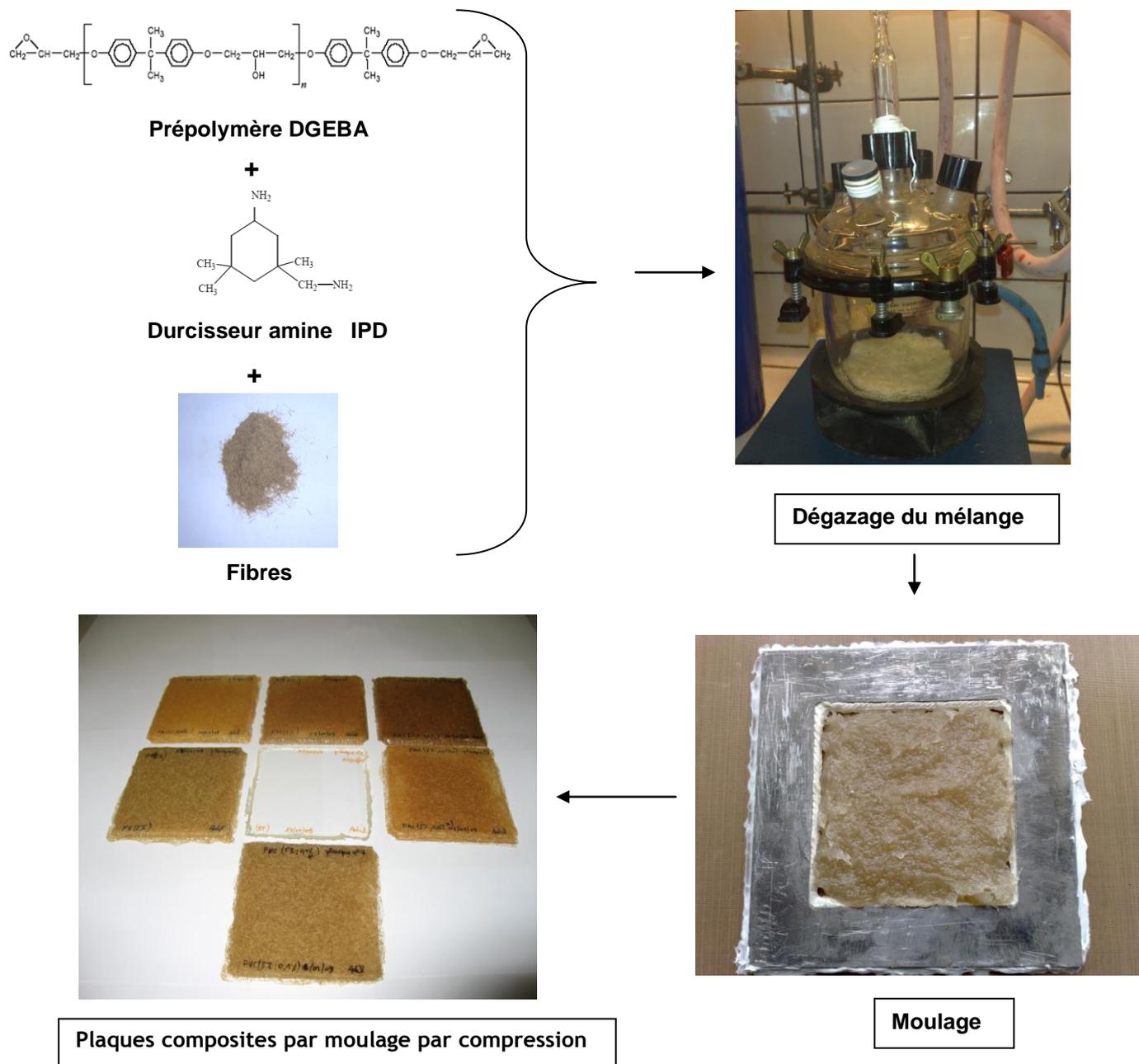


Fig.74 : Schéma simplifié des étapes de préparation du composite époxyde/ fibres PLD

Tableau 22 : Codification et composition des plaques composites époxyde/fibres

45 Echantillon Composite époxyde/fibres PLD	Code	Pourcentage en poids des fibres (%)
DGEBA/IPD sans fibres	NE	0
Avec fibres vierges	FV 5%	5
Avec fibres vierges	FV 10 %	10
Avec fibres vierges	FV 15 %	15
Avec fibres modifiées	FM 5%	5
Avec fibres modifiées	FM 10 %	10
Avec fibres modifiées	FM 15 %	15

II. 2 Propriétés thermiques des plaques élaborées

L'analyse par DSC a permis de caractériser les propriétés thermiques des plaques époxyde/amine et de mettre en évidence l'effet de fibres PLD sur le comportement thermique des composites. Les $T_{g\infty}$ ont été déterminées pour chaque système. La $T_{g\infty}$ de la matrice pure est au alentour 155°C. Le tableau 23 englobe les résultats trouvés.

L'introduction de fibres PLD diminue la température de transition vitreuse et une baisse plus marquée est constatée dans le cas des fibres modifiées. Pour un rapport stœchiométrique égal à l'unité il a été montré que la $T_{g\infty}$ est maximale [PAS02]. Dans notre cas cette baisse de $T_{g\infty}$ peut être attribuée à la variation du rapport stœchiométrique entre l'époxyde et l'amine lors du rajout des fibres au mélange réactif, et les réactions en compétition notamment l'éthérification. Par ailleurs, comme nous avons vu dans le chapitre précédent (chapitre IV), les échantillons composites à base de fibres modifiées par le système TEMPO présentent

un taux d'humidité plus important (8% en poids contre 6% pour les fibres vierges). La présence d'eau affecte la cinétique de réticulation. De plus, la présence des groupements acide carboxylique et la diminution du taux de lignine font que nous ne sommes plus en présence du même type de fibres [ABD04].

Tableau 23 : Influence de la présence des fibres sur la température de transition vitreuse $T_{g\infty}$ des composites (déterminée par DSC)

Echantillon	$T_{g\infty}$ (°C)
NE	155
FV 5 %	147
FV 10 %	148
FV 15 %	145
FM 5 %	147
FM 10 %	137
FM 15 %	137

Ces résultats s'opposent totalement avec ceux obtenus dans le cas des composites à base d'une formulation époxyde industrielle (DGEBA [AW106]/Jeffamine [HV953U]) fournie par CIBA-GEIGY. Dans ce dernier cas une augmentation de $T_{g\infty}$ a été remarquée après l'introduction des mêmes fibres [KAD06] [SBI08]. Ces résultats différents semblent être liés à la nature de la matrice polymère et à la différence de cinétique de polymérisation dans chaque cas.

II. 3 Analyse morphologique des faciès de rupture

Les faciès de rupture des composites à base du DGEBA/IPD et de fibres non modifiées et modifiées par oxydation TEMPO sont étudiés après des tests de flexion 3 points. Les figures 75 et 76 présentent les images MEB obtenues respectivement pour les composites à base de fibres non modifiées et à base de fibres oxydées par TEMPO. Plusieurs grossissements ont été réalisés pour mettre en évidence l'effet du traitement chimique sur l'adhésion de l'interface fibre/époxyde. Pour l'échantillon non chargé la surface de rupture est lisse marque de fragilité de la matrice (Fig.75 (a')). En comparant ces images à celles des matériaux composites les fibres sont

identifiées facilement. La figure 75 nous renseigne sur l'interface entre les fibres et la matrice polymère. Il s'avère d'après ces images MEB que l'adhésion est médiocre pour les composites à base de fibres vierges. En effet les fibres, après le test mécanique de flexion, se déchaussent facilement de la matrice et la surface de la fibre ne présente pas de résidu de matrice.

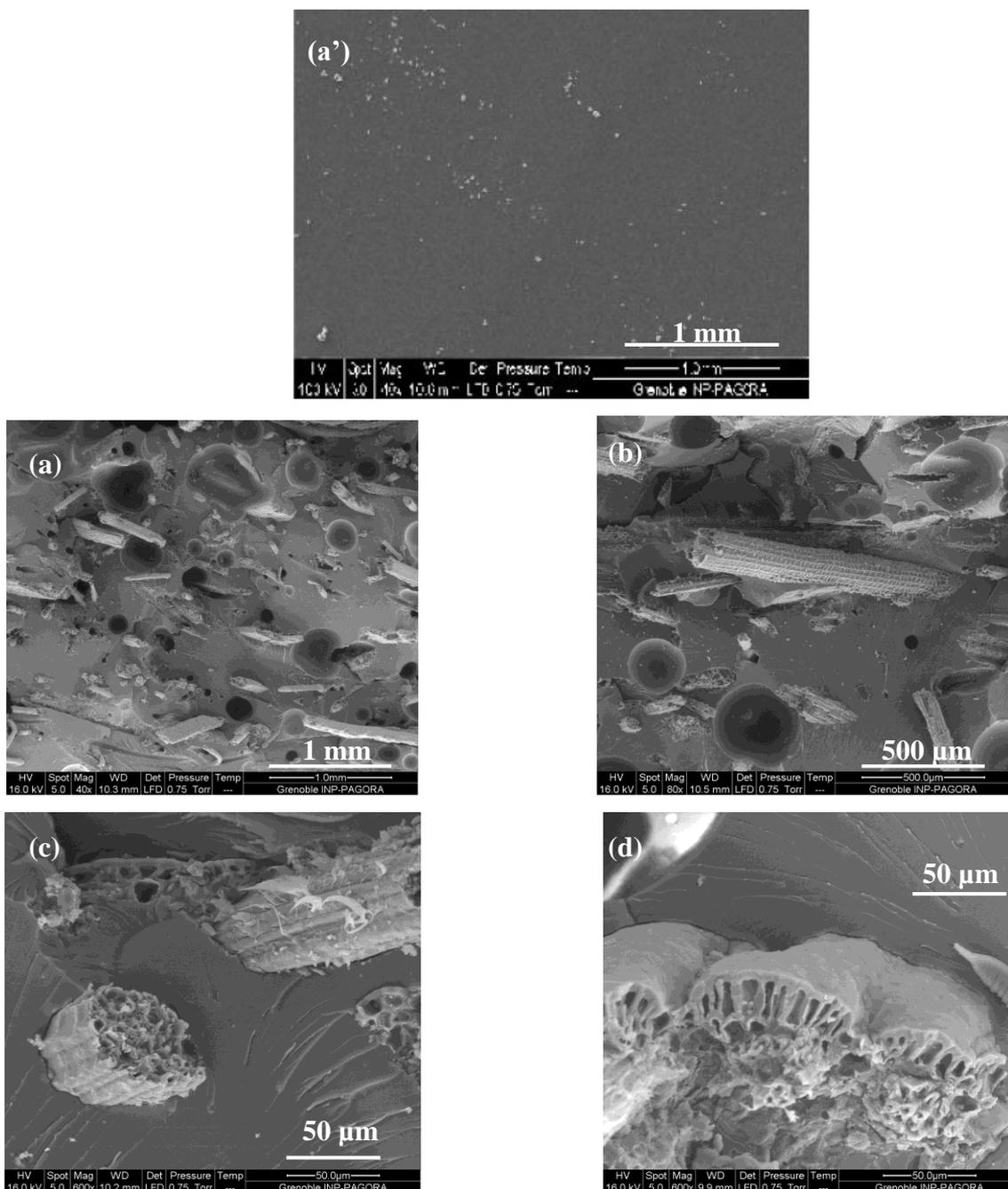


Fig.75 : Photos MEB du faciès de rupture des composites à base d'époxyde et de 0% (a') et 10% en poids de fibres de palmier PLD non modifiées lors d'un essai de flexion trois points à différents grossissements (a,b,c et d).

De plus les fibres de palmier dattier dans le composite ne subissent pas de rupture au niveau du faciès de fracture. Quelques trous sont repérés sur la surface du faciès de rupture qui sont probablement délaissés après déchaussement des fibres. Ceci montre que les interactions entre les fibres PLD vierges et la matrice époxyde sont très faibles à l'interface. En revanche bien que ces interactions soient faibles, elles restent plus fortes que celles générés dans le cas des polymères hydrophobes comme les polyesters insaturés, les polypropylènes et polyéthylènes [AL05] [BEN08] [BEN10].

Différentes images MEB à différents grossissements pour les composites époxyde à base des fibres PLD oxydées par TEMPO sont données sur la figure 76.

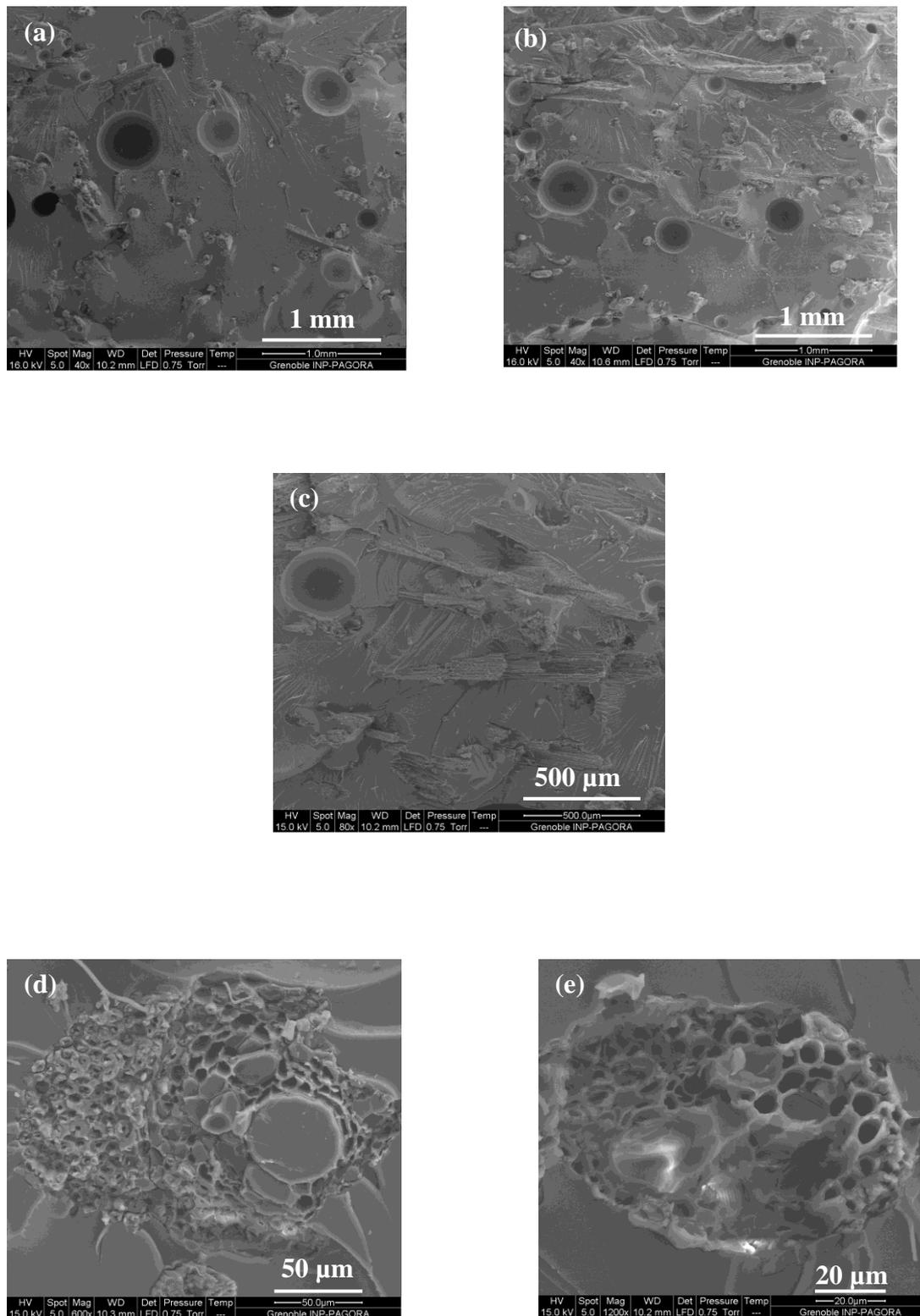


Fig.76 Photos MEB du faciès de rupture des composites à base d'époxy et de 10% en poids de fibres de palmier PLD oxydées par TEMPO lors d'un essai de flexion trois points à différents grossissements (a,b,c,d et e)

Sur ces images, il est évident que l'adhésion fibres oxydées/matrice est meilleure que ce qui a été obtenu avec les fibres PLD vierges. Il est remarqué qu'il y a absence des trous autour des fibres modifiées sur la surface de rupture, donc l'absence de déchaussement de fibres de la matrice polymère. Ceci reflète qu'on est en présence d'une rupture cohésive. Par ailleurs la surface qui entoure les fibres cellulosiques se voit en toute continuité avec la matrice polymère ne laissant aucun vide entre les deux. De plus la polymérisation du mélange réactif a même eu lieu à l'intérieur du lumen des fibres (voir fig. 76 (d) et (e)).

En résumé, des différences de comportements sont remarquées entre la rupture adhésive dans le cas des fibres non modifiées et la rupture cohésive qui caractérise les composites à base des fibres oxydées par TEMPO. Ces différences d'adhésion sont dues à la différence au niveau des interactions physicochimiques à l'interface. Ces différences peuvent être expliquées par les fortes interactions générées par l'existence des groupements acide carboxylique sur la surface des fibres modifiées. Le faible taux de lignine dans ces fibres après oxydation favorise leur caractère hydrophile. Par conséquent un bon mouillage de la surface des fibres par le mélange de prépolymères a été remarqué pour les fibres modifiées ce qui est une condition nécessaire pour avoir une bonne adhésion interfaciale. Enfin l'existence de la matrice polymère dans le lumen des fibres oxydées par TEMPO est une preuve de la forte affinité chimique et physicochimique entre les fibres oxydées et la matrice époxyde.

III. PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES EPOXY/FIBRE DE PALMIER DATTIER

Le comportement mécanique des échantillons époxyde/fibre a été étudié à la fois aux petites déformations dans le domaine linéaire à l'aide des analyses dynamiques DMA, et mécaniques lors de la traction uniaxiale. Lors du test de traction à 22°C, le module vitreux a été évalué entre 0,2 et 0,3% de déformation (domaine linéaire) au moyen d'un extensomètre (voir chapitre II paragraphe II.1.8.3).

Le comportement mécanique à rupture des plaques composites a été aussi étudié aux grandes déformations par les tests de flexion trois point et de choc Charpy à température ambiante.

III. 1 Propriétés viscoélastiques par DMA

Les polymères se caractérisent par leur comportement viscoélastique. Celui-ci est intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait et celui d'un liquide visqueux idéal. Ce comportement peut être étudié par analyse mécanique dynamique et va nous donner des informations sur l'effet de renfort (ou augmentation de la rigidité, module G') ainsi que sur les phénomènes de relaxation (G'' , $\tan \delta$). Les composites préparés lors de notre étude se composent de matrice époxyde (DGEBA/IPD) et de fibres lignocellulosiques de palmier dattier. Ces fibres sont introduites avec différents pourcentages massiques 5%, 10% et 15%. L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet du pourcentage des fibres, et l'effet de l'oxydation par TEMPO sur les propriétés mécaniques dynamiques réalisées lors de tests de torsion rectangulaire.

III. 1. 1 Effet du pourcentage de fibres

Les tracés du logarithme du module de conservation, $\log G'$ et du facteur de perte, $\tan \delta$, en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz sont présentés sur la Figure 77. La vitesse de chauffe est de 2°C/min, et la déformation imposée est de 0,3% pour tous les essais en DMA.

Tous les échantillons étudiés présentent la même allure de courbe typique d'un thermodurcissable. La relaxation nommée α associée à la transition vitreuse se traduit par une nette diminution du module de conservation et par le maximum du pic de $\tan \delta$. Cette relaxation est due aux mouvements coopératifs des chaînes du réseau. La température de transition α , T_{α} , qui correspond au maximum du facteur de perte est autour de 150°C, à 1°C près, et diminue avec le taux de fibres. Les

transitions vitreuses $T_{g\infty}$ diminuent avec le taux de fibres. Cette diminution est plus visible en DSC (cf. Tableau 24).

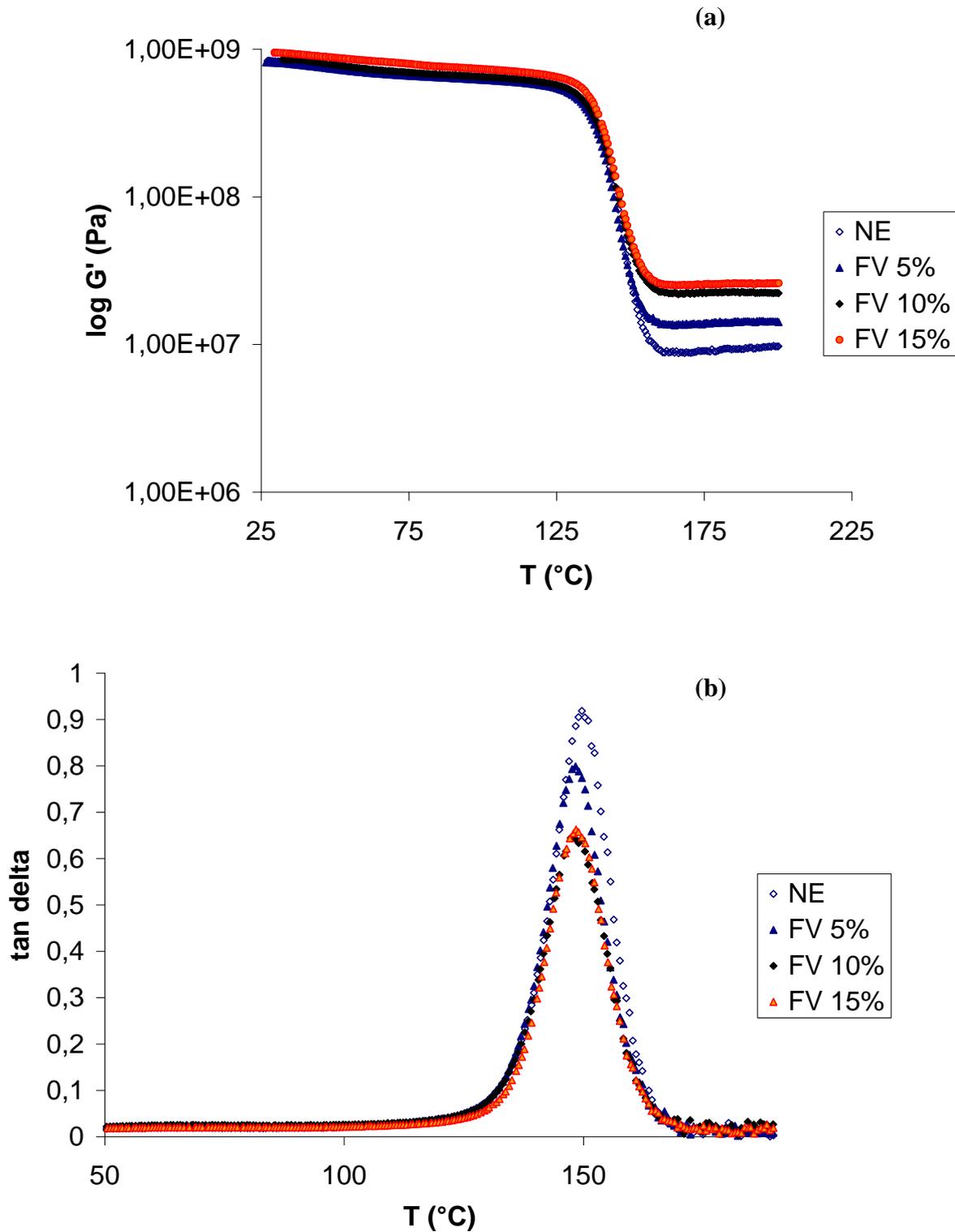


Fig.77 : Evolution (a) du module de conservation $\log G'$ et (b) de facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température, à 1Hz, pour (◇) NE, (▲) FV 5%, (◆) FV 10% et (▲) FV 15%

Tableau 24 : Température T_g infinie (donnée par DSC), T_α , module au plateau caoutchoutique G'_c et tangente de l'angle de perte $\tan \delta$ des composites à base de fibres PLD vierges.

Echantillon		T_{g_∞}	T_α	G'_c	G'_c/G'_e	$\tan \delta$
		°C	°C	MPa		
Matrice pure		155	150	9,69 (G'_e)	1	0,92
Composite avec FV	5% en poids	147	148	14,4	1,49	0,80
	10% en poids	148	148	22,2	2,29	0,65
	15% en poids	145	149	25,9	2,67	0,66

L'effet des fibres est difficile à distinguer à partir des valeurs des modules $\text{Log } G'$ à l'état vitreux, bien que dans ce cas il semble y avoir des variations parallèles. Il sera étudié à l'aide des tests de traction uniaxiale. En effet, la connaissance du module vitreux du matériau exige une connaissance parfaite des dimensions de l'échantillon étudié. Le module vitreux révèle aussi les interactions entre chaînes et la cohésion du matériau et la contribution des fibres ne peut être mieux mise en évidence qu'au plateau caoutchoutique. Le tableau 24 regroupe les modules G'_c de chaque matériau. Les valeurs G'_c/G'_e sont les modules relatifs au module G'_e la matrice époxyde sans fibre. Les valeurs du module caoutchoutique relatif sont plus importantes en présence des fibres. Le module passe de 1,49 à 2,67 lorsque l'on ajoute respectivement 5% à 15% en poids de fibres [SBI10]. L'évolution est à peu près linéaire en accord avec la loi des mélanges. L'augmentation du module au plateau caoutchoutique par les fibres est due à l'incorporation de fibres de module plus élevé que celui de la matrice et aux interactions au niveau de l'interface de ces composites d'une part. D'autre part, dans le module du composite, il y a une contribution du réseau époxyde, et il est probable, à cause des réactions d'éthérification, des groupements COOH...que le réseau ne soit pas exactement le même que celui de la matrice pure. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [ABD04] [BRE06] [SBI08], un peu plus de détail sera donné sur ce point dans le paragraphe (II.2).

L'amplitude du $\tan \delta$ diminue en introduisant les fibres PLD dans le composite. Cette diminution est importante quand le taux de fibres augmente à cause de la baisse de la quantité du réseau relaxant à cette température.

Cette étude en DMA peut aussi nous informer sur les propriétés interfaciales entre la fibre et la matrice polymère. L'interface est considérée comme une région viscoélastique [THO90] [DON93] [AFA02] [LI05]. Le composite est composé de fibres qui représentent essentiellement la partie élastique, de matrice polymère qui représente la partie viscoélastique et de l'interface fibre-matrice. Quand le composite est sollicité, l'énergie de déformation est absorbée principalement par la matrice et l'interface. A partir de ces notions un terme a été défini appelé facteur de force interfaciale B qui caractérise les propriétés de liaison interfaciale [LI05]. Lors de la sollicitation mécanique, plus l'énergie dissipée est importante plus l'interface est mauvaise et plus le facteur B est faible. Le facteur B est défini comme suit :

$$B = \left(1 - \frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_m} \right) / V_f$$

d'où V_f : fraction volumique de fibres

$\tan \delta_c$: tangente de l'angle de perte du composite

$\tan \delta_m$: tangente de l'angle de perte de la matrice polymère

Les résultats trouvés pour les composites à base de fibres non modifiées sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 25 : Facteur B pour les composites DGEBA/IPD à base de fibres PLD

Matériau		tan δ	Facteur B
Matrice pure		0,92	-
Composite avec FV	5% en poids	0,80	2,61
	10% en poids	0,65	2,93
	15% en poids	0,66	2,03

A partir de ces valeurs du facteur B on peut conclure que les propriétés interfaciales varient avec le taux de fibres. L'interface est meilleure si l'on charge les fibres à 10% en poids. Quand ce taux est dépassé un phénomène inverse est remarqué. Ceci est peut être du à plusieurs facteurs comme le non contrôle des réactions compétitives mises en jeu, à la qualité de dispersion qui diminue avec le taux de fibres et aussi, a priori, aux effets de percolation.

III. 1. 2 Effet de l'oxydation TEMPO

Dans les mêmes conditions que précédemment, les échantillons à base des fibres oxydées sont étudiés en DMA. Les tracés du logarithme du module de conservation, $\log G'$ et du facteur de perte, $\tan\delta$, en fonction de la température à une fréquence de 1Hz sont présentés sur la figure 78.

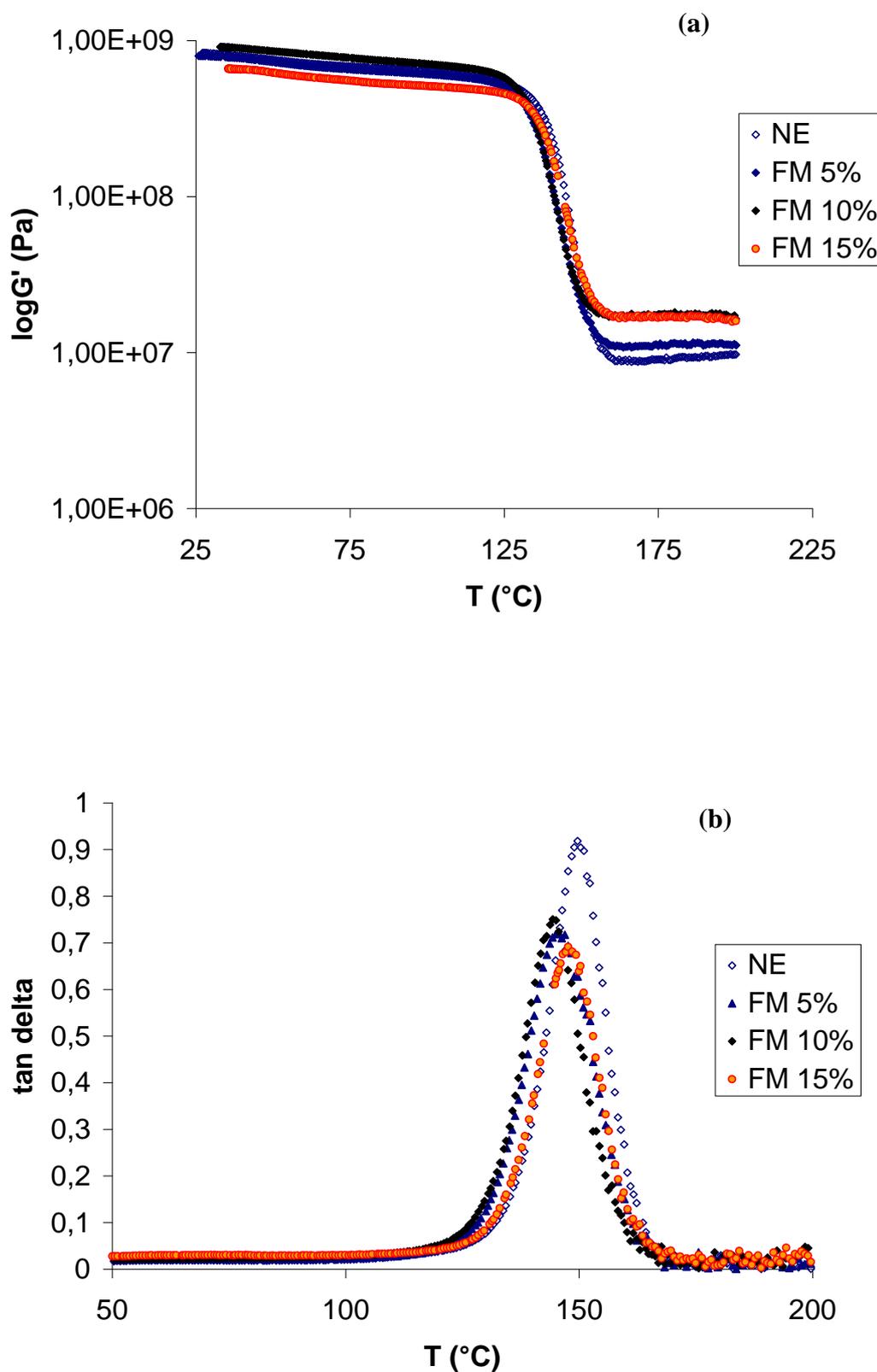


Fig.78 : Evolution (a) du module de conservation $\log G'$ et (b) de facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température à 1 Hz pour (\diamond) NE, (\blacktriangle) FM 5%, (\blacklozenge) FM 10% et (\blacktriangle) FM 15%

La même allure des courbes que la série précédente avec fibres vierges est obtenue. Une baisse plus importante de la température T_{α} est constatée quand les fibres modifiées par TEMPO sont introduites dans la matrice polymère, le pourcentage des fibres fait diminuer T_{α} . Cette baisse de température de transition vitreuse est plus visible en calorimétrie différentielle DSC. L'effet de renforcement est étudié dans le domaine caoutchoutique de la courbe $\text{Log } G'$ en fonction de la température. Le tableau 26 regroupe les résultats trouvés pour la série des échantillons composites avec fibres oxydées.

Tableau 26 : Température T_g infinie (donnée par DSC), T_{α} , module caoutchoutique G'_c , tangente de l'angle de perte $\tan \delta$ et facteur B calculé des composites à base de fibres PLD oxydées

Echantillon		$T_{g_{\infty}}$ °C	T_{α} °C	G'_c MPa	G'/G'_e	$\tan \delta$	Facteur B
Matrice pure		155	150	9,69 (G'_e)	1	0,92	-
Composite avec FM	5% en poids	147	146	11,5	1,19	0,72	4,35
	10% en poids	137	145	17,8	1,84	0,75	2,85
	15 % en poids	137	148	16,4	1,69	0,69	1,80

Le module relatif augmente à 1,84 pour l'échantillon à base de 10% de fibres modifiées. Cette augmentation du module caoutchoutique reste moins importante que celle obtenue avec les fibres avant modification (cf. figure 79). Ceci peut être lié soit aux différences de pourcentages d'humidité contenus dans les deux cas, ou soit à la composition chimique des fibres. En effet après oxydation TEMPO il a été montré que le taux de lignine est très faible, ce qui peut influencer sur les propriétés mécaniques des composites et notamment le module caoutchoutique.

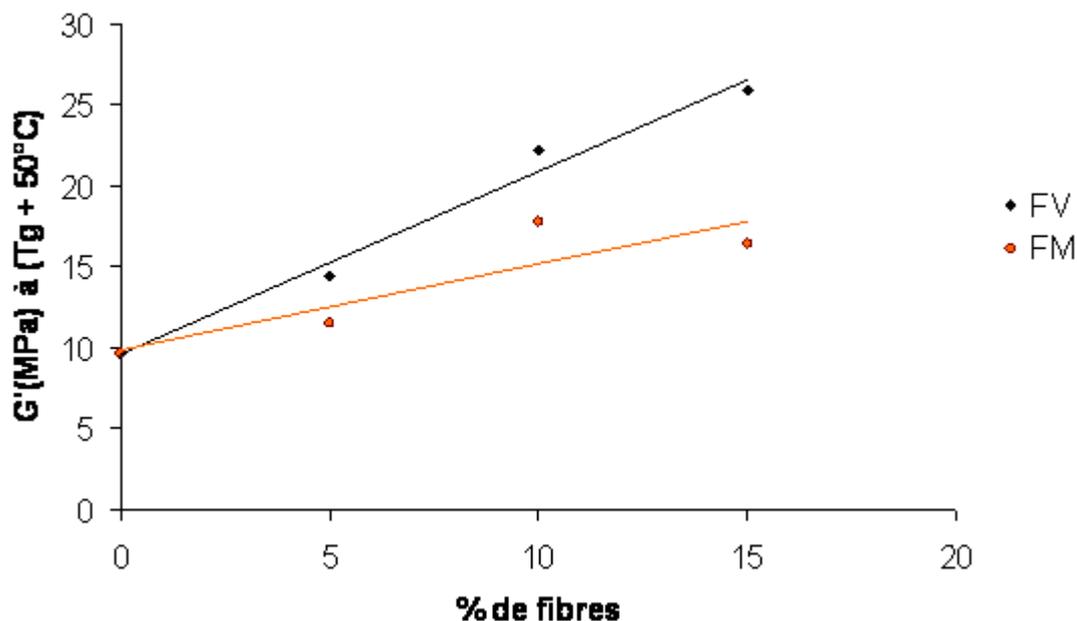


Fig.79 : Evolution du module caoutchoutique ($T_g + 50$) °C en fonction du taux de fibres (♦) avant et (•) après oxydation.

Comme pour les composites à base de fibres PLD, l'amplitude de $\tan \delta$ diminue en introduisant les fibres oxydées dans les composites. La plus basse valeur de $\tan \delta$ correspond au taux de fibres de 15%. S'il l'on compare les facteurs B calculés pour les composites à base de fibres oxydées, on peut conclure que la qualité d'interface diminue en augmentant le taux de fibres dans ce cas. Les composites à 5% en poids des fibres oxydées présentent une meilleure interface s'ils sont comparés à ceux à base de fibres PLD non modifiées. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus lors de l'étude des faciès de rupture par microscopie à balayage MEB. Ces résultats se basant sur le calcul de facteur B sont aussi en bon accord avec les travaux de Li et al. [LI05] qui ont remarqué une augmentation du facteur B pour des composites à base de vinyl-ester et de fibres de sisal après traitement chimique d'oxydation du sisal par le permanganate.

III. 2 Caractérisation par traction uniaxiale à 22°C

Des essais de traction uniaxiale ont été faits dans le domaine linéaire entre 0,1% et 0,2% de déformation pour déterminer le module élastique à l'état vitreux à 22°C. Le module est déterminé à l'aide d'un extensomètre qui nous donnera des

valeurs plus faibles à l'état vitreux que le DMA. La vitesse de déplacement est de 0,2 mm/min. Une série d'échantillons (partie expérimentale voir paragraphe II.1.8.3 chapitre II) de composites DGEBA/IPD à base de fibres PLD non modifiées et modifiées par oxydation TEMPO est étudiée pour déterminer l'effet du pourcentage de fibre et l'effet de la modification par oxydation TEMPO. La figure 80 résume les résultats trouvés :

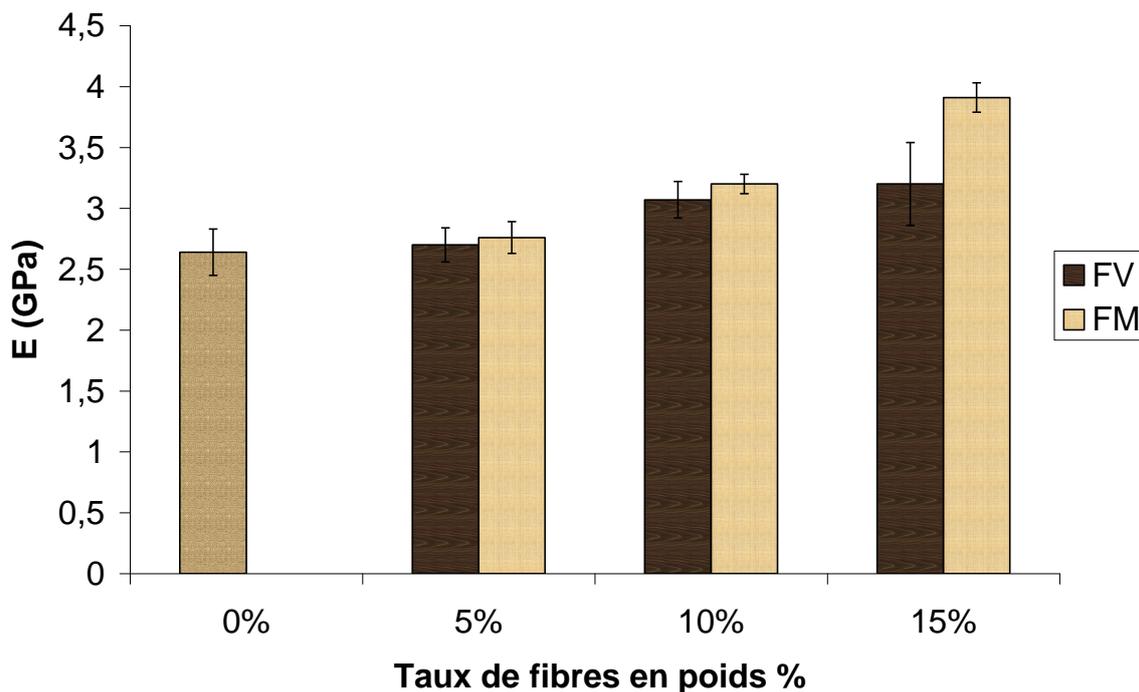


Fig.80 : Evolution du module de traction à 22°C en fonction du pourcentage de fibres PLD non modifiées (FV) et modifiées par oxydation TEMPO (FM)

A partir des résultats de la traction on constate que le module de traction E augmente de 2,6 à 3,2 GPa quand le pourcentage de fibres passe de 0 à 15 % en poids. Contrairement aux résultats des modules caoutchoutiques, cette augmentation du module vitreux est plus significative en présence des fibres modifiées par oxydation TEMPO, le module de traction dans ce cas atteint les 4 GPa. Ceci rejoint les résultats trouvés par Li et al. [LI05] pour des composites à base de vinyl-ester et de sisal à l'état brut puis traité par KMnO_4 et des silanes. Les modules de tractions varie de 4,4 à 5,1 GPa pour les composites à base du sisal modifié. Les travaux de Bréard et al. [BRE06] qui font l'objet d'étude de propriétés de composites polyester à base mats de

fibres de lin ont montré aussi une augmentation du module de traction en fonction de taux de fibres dans le composite ce qui rejoint ce que nous avons montré à travers les résultats de traction. Nos fibres PLD après modification ne sont plus dans leur état brut, leur composition chimique est modifiée sans que la cristallinité ne soit altérée (voir paragraphe III. 3 et III. 5 chapitre III). Les analyses de l'interface par microscopie à balayage et le calcul des facteurs B met en évidence que l'interface est meilleure dans les composites à base de fibres modifiées. Néanmoins, les résultats de facteur B ne peuvent pas expliquer l'effet de taux de fibres. A priori l'augmentation du module des composites ne peut pas être lié uniquement au problème d'interface mais aussi à d'autres facteurs comme la dispersion des fibres dans la matrice, les effets de percolation et la quantité d'eau emprisonnée dans les fibres et par suite aux réactions qui ont lieu pendant la réticulation. Comme a été abordé dans le chapitre IV, la réticulation met en jeu plusieurs réactions en compétitions qui se produisent d'une manière difficile à contrôler avec rigueur.

III. 3 Propriétés mécaniques aux grandes déformations : test de flexion trois points à 22°C

Les études données précédemment par DMA et Traction uniaxiale nous ont donné des informations utiles dans la zone au plateau caoutchoutique et le domaine vitreux en ce qui concerne l'élasticité. Pour compléter ces données, nous avons besoin de connaître les caractéristiques à rupture du matériau aux grandes déformations à l'état vitreux.

Les essais de flexion trois points sont effectués sur des éprouvettes rectangulaires de dimension 60×10×5 mm, la distance entre appuie est de 43 mm. Tous les essais sont réalisés à 22°C, la vitesse de la traverse est de 1 mm/min. La contrainte maximale en flexion trois points est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_{\max} = \frac{3 \times F_{\max} \times L}{bh^2}$$

Où F_{\max} est la force maximale de rupture, L est la distance entre appuis, b et h sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette.

Une série de cinq essais par échantillon a été réalisée. Le module de flexion s'exprime par :

$$E = \frac{FL^3}{4bh^3\lambda} \quad \text{avec } \lambda \text{ flèche}$$

III. 3. 1 Effet du pourcentage de fibres

Les tests de flexion 3 point ont été réalisés sur les matériaux époxy sans fibres et avec 5%, 10% et 15% en poids de fibres de palmier dattier pour étudier les propriétés à rupture à l'état vitreux. Le tableau 27 et La figure 81 présentent les propriétés mécaniques à rupture des matériaux époxy étudiés en fonction du pourcentage des fibres.

Tableau 27 : Propriétés mécaniques à rupture des matériaux renforcés à différents taux de fibres PLD non modifiées par le test de flexion 3 points à 22°C

Echantillon		Contrainte à rupture	Ecart type	Flèche à rupture	Resilience	Ecart type
		MPa		mm		
Matrice pure		148	2,35	7,22	39,4	9,54
Composite avec FV	5% en poids	44	2,03	1,49	2,2	0,29
	10% en poids	52	3,49	1,68	2,8	0,43
	15% en poids	52	3,71	1,26	2,3	0,59

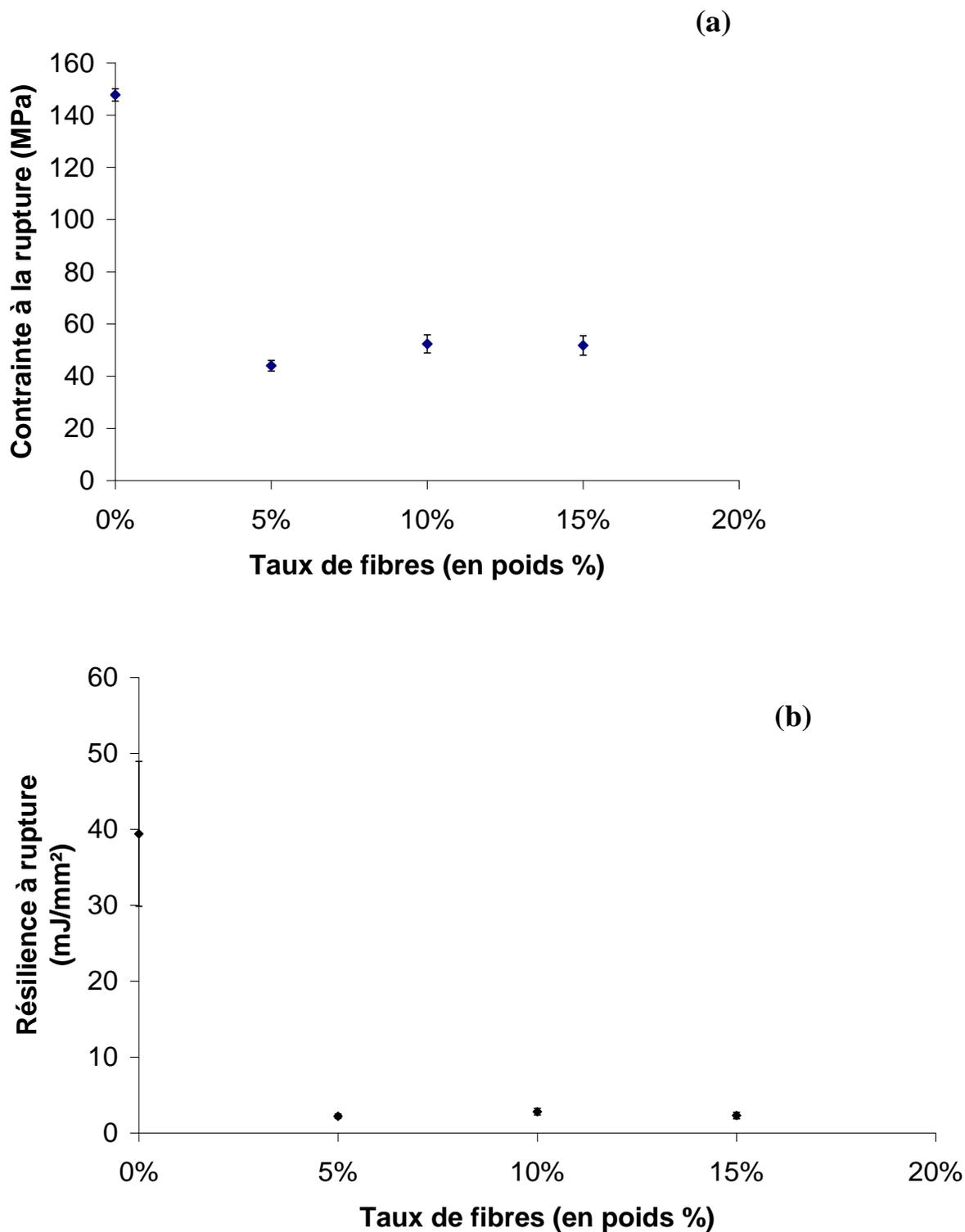


Fig.81 : Propriétés mécaniques des matériaux renforcés à différents taux de fibres PLD non modifiées obtenues par les tests de flexion 3 points à 22°C (a) contrainte à la rupture (b) résilience à la rupture.

Comme le montre la figure 81, les propriétés mécaniques à rupture évoluent rapidement avec le taux de fibre. En effet, quand les fibres sont rajoutées dans la matrice une chute brutale de la résilience est observée. Le composite est donc plus fragile dans ce cas. La résilience passe de 39,4 à 2,3 mJ/mm². Néanmoins en chargeant le composite en fibres, la résilience à la rupture demeure presque constante.

Les courbes de force en fonction de déplacement montrent bien le caractère fragile qu'ont les matériaux à base de fibres PLD (cf. fig.82). L'échantillon le plus fragile est celui le plus chargé en fibres (15% en poids) alors que la matrice pure développe un peu de plasticité avant rupture, avec un comportement non linéaire.

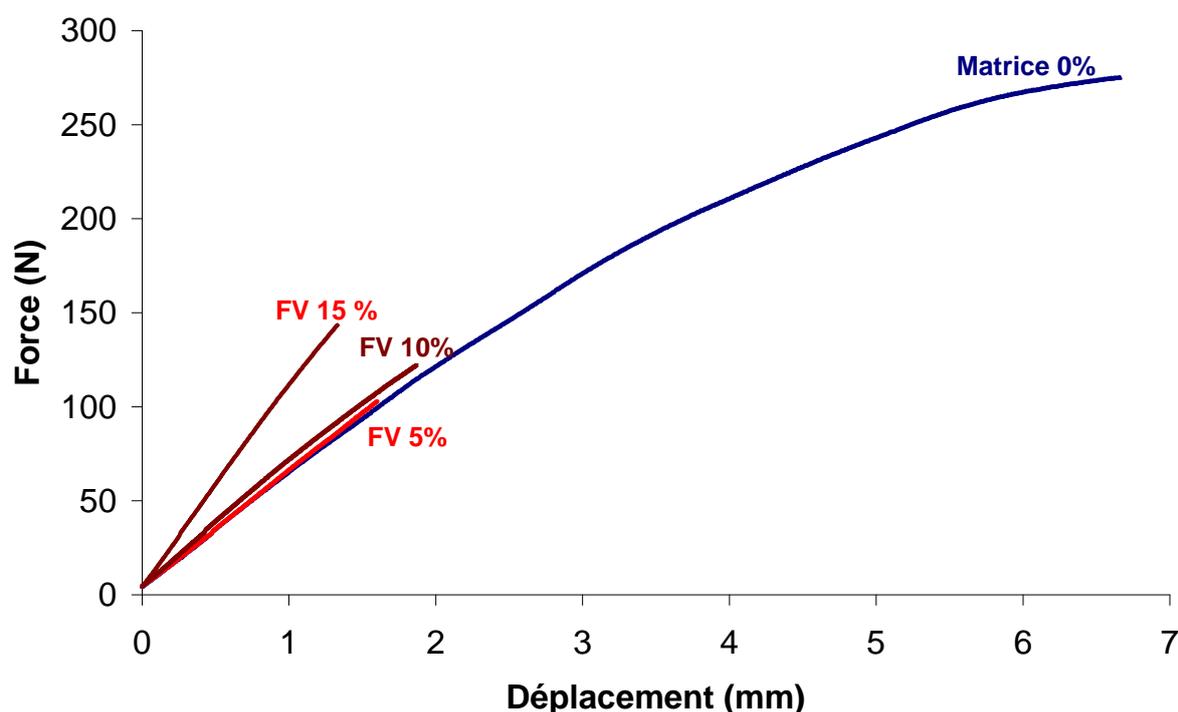


Fig.82 : Courbes force - déplacement en flexion 3 point à 22°C des composites sans fibres, avec 5, 10 et 15% de fibres vierges

III. 3. 2 Effet de l'oxydation TEMPO

Le tableau 28 et la figure 83 présentent les propriétés mécaniques à rupture des matériaux époxy étudiés en fonction du pourcentage des fibres oxydées par TEMPO.

Tableau 28 : Propriétés mécaniques à rupture des matériaux renforcés à différents taux de fibres PLD modifiées par oxydation TEMPO par le test de flexion 3 points à 22°C

Echantillon		Contrainte à rupture	Ecart type	Flèche à rupture	Resilience	Ecart type
		MPa		mm		
Matrice pure		148	2,35	7,22	39,4	9,54
Composite avec FM	5% en poids	59	5,66	1,74	3,3	0,70
	10% en poids	57	1,54	1,64	2,8	0,17
	15% en poids	53	7,15	1,29	2,6	0,42

Les propriétés mécaniques à rupture évoluent avec le taux de fibres modifiées aussi. En effet, quand les fibres modifiées sont rajoutées dans la matrice une chute brutale de résilience est observée. La résilience passe de 39,4 à 3,3 mJ/mm². Dans ce cas et différemment à ce qui a été observé pour les fibres non modifiées, plus on charge le composite en fibres modifiées plus la résilience à rupture diminue légèrement, passant de 3,3 mJ/mm² pour l'échantillon à base de 5% de fibres à 2,6 mJ/mm² pour celui de 15%. Ces valeurs sont plus importantes par rapport à celles observées dans le cas des fibres non modifiées. Ces évolutions suivent parfaitement les évolutions du facteur B déterminé précédemment lors de l'étude en DMA. Par conséquent, on peut conclure que les propriétés à rupture sont liées directement à la qualité d'interface fibre/matrice et que le traitement TEMPO améliore les propriétés à rupture.

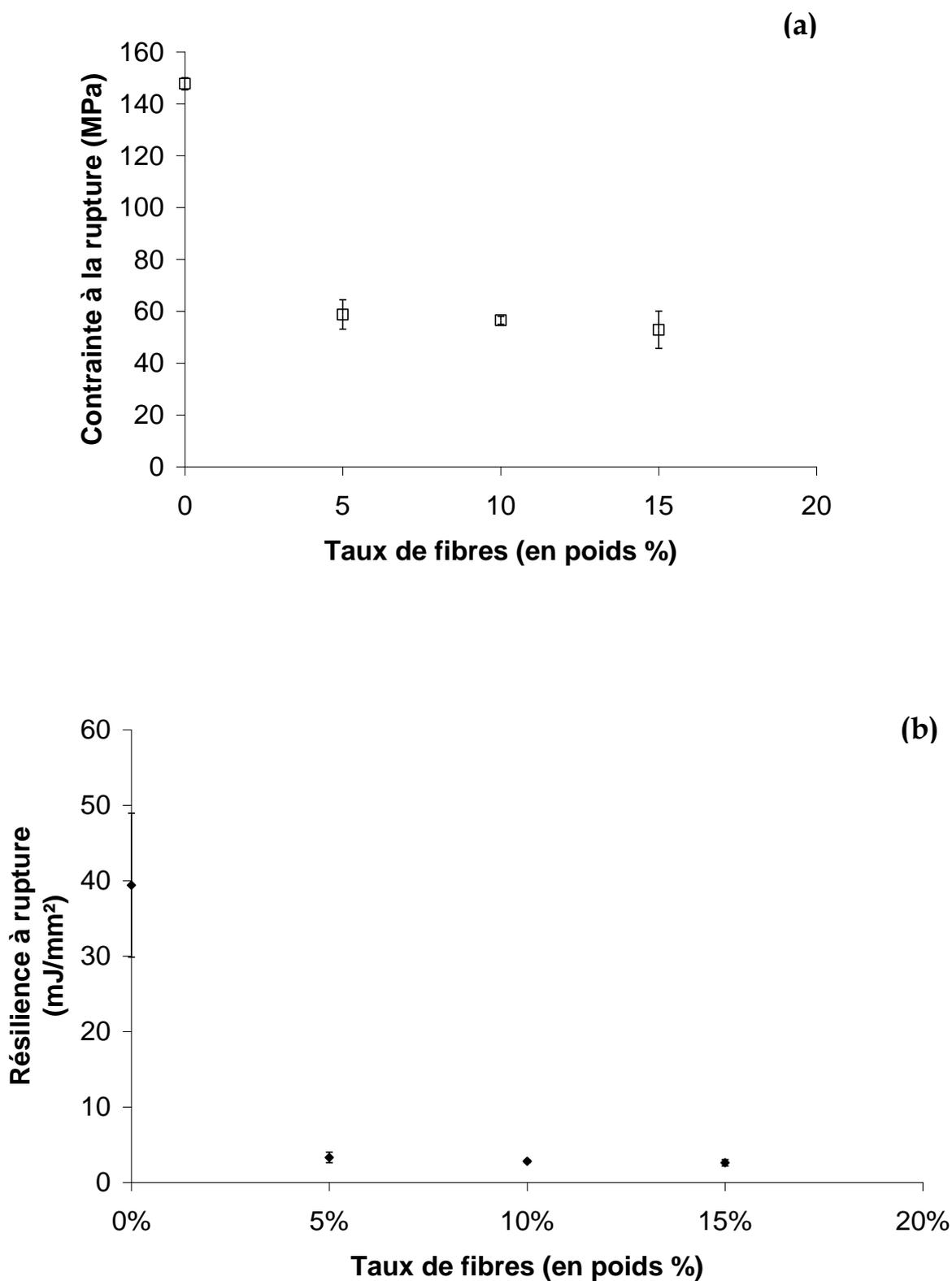


Fig.83 : Propriétés mécaniques des matériaux renforcés à différents taux de fibres PLD oxydées par TEMPO obtenues par les tests de flexion 3 points à 22°C (a) contrainte à la rupture (b) résilience à rupture.

Les courbes de force-déplacement montrent bien le caractère fragile qu'ont les matériaux à base de fibres PLD modifiées (cf. fig.84). L'échantillon le plus fragile est celui le plus chargé en fibres (15% en poids).

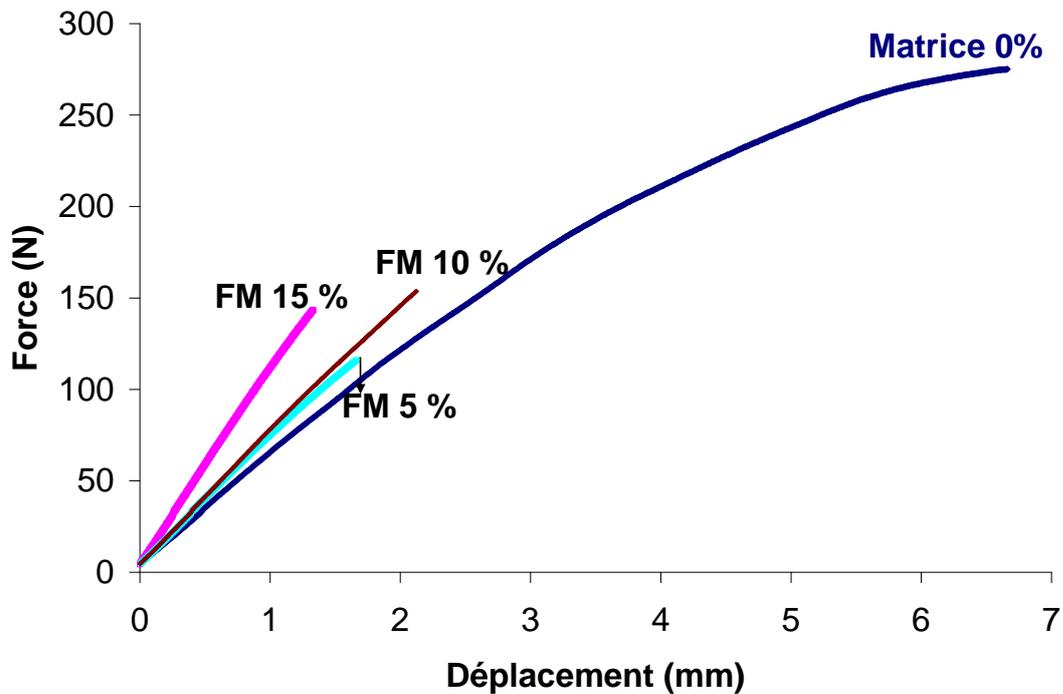


Fig.84 : Courbes force - déplacement en flexion 3 point à 22°C des composites sans fibres, avec 5, 10 et 15% de fibres modifiées.

Les courbes force-déplacement des composites à base de fibres PLD non modifiées et ceux à base des fibres modifiées par oxydation TEMPO à 15% en poids sont données dans la figure 85. La modification chimique des fibres PLD induit une amélioration de la résilience à rupture du composite [SBI10].

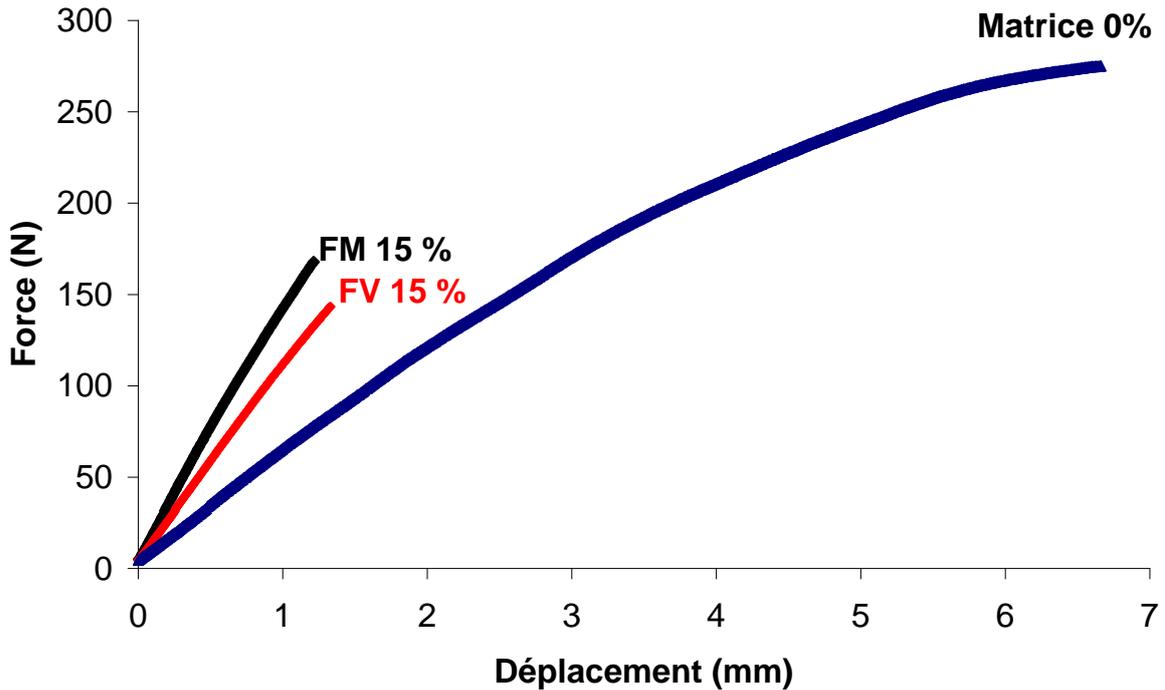


Fig.85 : Courbes force - déplacement en flexion 3 point à 22°C des composites sans fibres, avec 15% de fibres non modifiées et avec 15% des fibres oxydées.

III. 4 Etude de la résilience au choc Charpy à 22°C

La résilience au choc a été étudiée par la méthode choc Charpy à 22°C et 2,9 m/s [MER85] (Voir paragraphe II.1.8.5 chapitre II). Ce test consiste à mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette sollicitée en flexion 3 points rapide. Ce test est réalisé suivant la norme NF T 57-108 et permet de déterminer la résistance au choc au moyen de l'énergie consommée pour obtenir la rupture d'une éprouvette. L'énergie absorbée est obtenue en mesurant la différence d'énergie potentielle entre la position de départ du pendule et la fin de l'essai. Le tableau 29 résume les résultats obtenus.

Tableau 29 : Résultats des tests choc Charpy à 22°C

Matériau	Energie absorbée (J)	Résistance au choc Charpy (kJ/m ²)	Ecart type
Matrice pure	5,28 10 ⁻⁰¹	15,04	6,81
5 % de Fibres vierges	5,98 10 ⁻⁰²	1,45	0,31
10 % de Fibres vierges	8,04 10 ⁻⁰²	2,09	0,32
15 % de Fibres vierges	9,14 10 ⁻⁰²	2,08	0,94
5 % de Fibres modifiées	9,29 10 ⁻⁰²	2,31	0,56
10 % de Fibres modifiées	6,90 10 ⁻⁰²	1,83	0,27
15 % de Fibres modifiées	7,57E-02	1,83	0,43

La figure 86 montre les résultats des essais de choc Charpy réalisés sur une série de 10 échantillons par type de composite avec un taux de fibres de 0, 5, 10 et 15% en poids. L'effet de modification par oxydation TEMPO sur les fibres a été aussi étudié sur une série de composites à base de ces fibres avec des pourcentages similaires à la série de fibres avant modification. La résilience au choc est représentée en fonction du pourcentage des fibres.

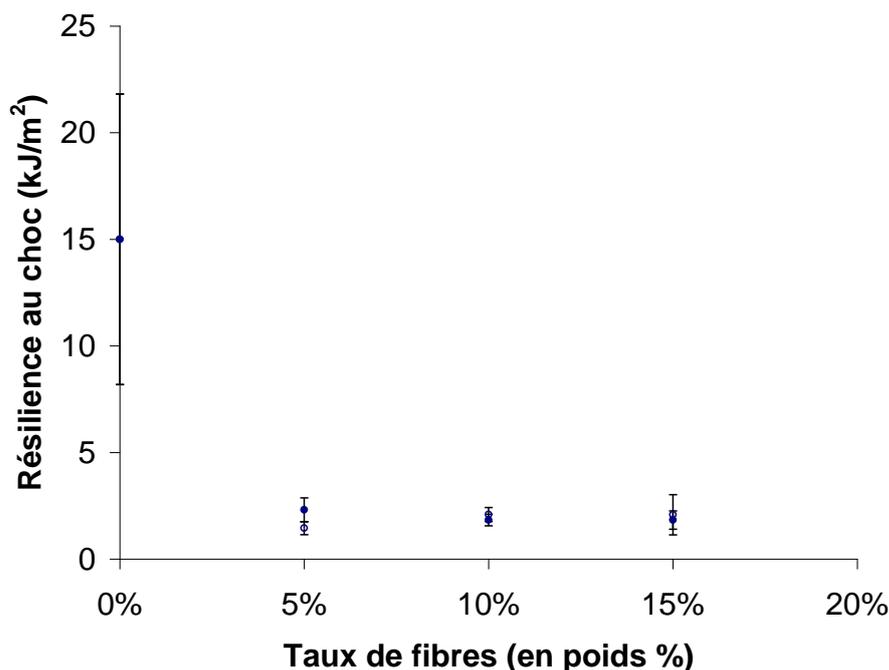


Fig.86 : Résilience au choc en fonction du taux de fibres lors des tests de choc Charpy à 22°C des échantillons époxyde à base de fibres (o) avant modification et (•) après modification par oxydation TEMPO.

Les résultats du Choc Charpy rejoignent les résultats déjà trouvés par flexion trois points : le composite à base d'époxy devient beaucoup plus fragile en présence des fibres de palmier. Cette fragilisation est indépendante du taux de fibres que se soit pour les fibres non modifiées ou celles oxydées par TEMPO. En effet l'énergie nécessaire pour rompre l'éprouvette du composite époxyde/fibre PLD est très faible en la comparant avec celle de la matrice seule. Les résultats du choc Charpy montrent compte tenue de l'écart type, qu'il n'y a pas de différence significative à partir de 10 % en poids en comparant les composites avec fibres modifiées et non modifiées. Il se peut que durant l'élaboration des plaques, les fibres introduisent des vides qui joueraient ensuite le rôle de défauts au sein du composite. Ces défauts fragiliseraient le matériau. Cette fragilisation est importante quand le taux de fibres est important (vides supplémentaires) [HAM05].

A l'aide des résultats des propriétés mécaniques, on peut conclure qu'il y a une augmentation des modules caoutchoutiques et vitreux des composites époxyde quand les fibres PLD sont rajoutées. Les fibres modifiées font augmenter davantage les modules à l'état vitreux et contrairement quand il s'agit des modules à l'état caoutchoutique. Néanmoins, les modules vitreux et caoutchoutiques évoluent positivement avec le taux de fibres. L'analyse des faciès de rupture par MEB montre que la qualité de l'interface fibre époxyde est bien améliorée par oxydation TEMPO. Les facteurs B déterminés par DMA corroborent ces résultats. Néanmoins, les résultats de choc Charpy montrent que la résilience surfacique au choc diminue fortement en présence de fibres même modifiées. Ces résultats sont à l'opposé de ce qui est observé par Marcovich et al. [MAR05] qui ont pu obtenir de bonnes propriétés au choc avec la fleur de bois (woodflour) introduite dans du polyester.

IV. APPLICATION AU PROCEDE RTM

Afin d'élaborer des matériaux composites à base de fibres de palmier dattier, nous avons décidé de tester la potentialité du moulage par transfert de résine (RTM), procédé en pleine croissance et qui connaît actuellement un gain d'intérêt industriel dans les secteurs : aéronautique, automobile et les activités de loisir. Par rapport aux techniques classiques il offre un gain de productivité et de qualité. En effet, il permet des cadences élevées et nécessite une pression d'injection et de fermeture de moule faible ainsi qu'une température de réaction modérée. Ce procédé permet de réaliser des pièces de haute technicité, épaisses et géométriquement complexe.

Dans cette partie nous avons tenté de réaliser des mats en fibres avec la taille 1 déjà choisie pour tout ce travail de recherche (dimensions moyennes $100 \mu\text{m} < d < 800 \mu\text{m}$). L'objectif était d'analyser le comportement de la matrice polymère pendant son injection dans le moule sur le mat de fibre préformé [BRE06]. Une comparaison a été faite aussi pour relever l'effet de l'oxydation par le système TEMPO/NaOCl/NaBr sur les fibres du palmier dattier.

IV. 1 Préparation des mats de fibres de palmier

Les mats de fibres avant oxydation ont été réalisés par compression à chaud dans une presse (partie expérimentale voir paragraphe II. 2.6 chapitre II), la température varie entre 50 et 70°C la compression est de l'ordre de 6 tonnes. Les fibres sont mises dans des gabarits en aluminium avec une orientation aléatoire. Le pourcentage des fibres pour le composite est de 15% en poids. Les fibres PLD non modifiées forment sous l'effet de la chaleur et de la pression exercée un mat fin. Celui-ci subit un découpage des bords puis est mis dans le moule RTM. Les fibres oxydées par le système TEMPO/NaOCl/NaBr sont récupérés directement du milieu réactionnel à la fin de la réaction d'oxydation puis sont lavées et mises dans des gabarits en aluminium sous forme de suspension de fibres dans l'eau. Ces gabarits sont introduits dans l'étuve réglée à 60°C sous un flux d'air chaud pendant une nuit. Les mats sont récupérés directement par cette méthode et mis dans le moule de la machine RTM. Une pression supplémentaire avec la presse peut être appliquée sur ses mats préformés. Cette technique de séchage n'est pas applicable dans le cas des fibres PLD vierges parce que les fibres ne forment pas une suspension stable dans l'eau.

IV. 2 Effet de l'oxydation des fibres sur l'injection de la résine en RTM

Visuellement l'oxydation des fibres PLD par le système TEMPO/NaOCl/NaBr nous a révélé une grande facilité de mouillage des fibres par le mélange de prépolymères pendant la procédure expérimentale. En conséquence la préparation des mats à base de fibres PLD modifiées était beaucoup plus facile que celle des mats à base des fibres PLD non modifiées. Le but de cette partie sera l'étude de l'avancement du front de matière du mélange réactif à travers le mat des fibres. Pour cela on a employé un moule métallique de dimensions (100 x 60 x 6mm). Pour pouvoir suivre l'évolution du front de matière (mélange de prépolymères) pendant l'injection nous avons utilisé un contre moule transparent en plexiglas. L'écoulement de la matière au sein du moule a été filmé par caméra Canon *Powershot*. Des clichés

photos ont été pris de temps en temps pour comparer la vitesse d'écoulement de la matrice polymère pendant le procédé RTM [BRE06] [NGU04].

La figure ci-dessous (fig. 87) montre les photos du front de matière prises après 15 secondes d'injection du mélange de prépolymères dans le moule RTM.

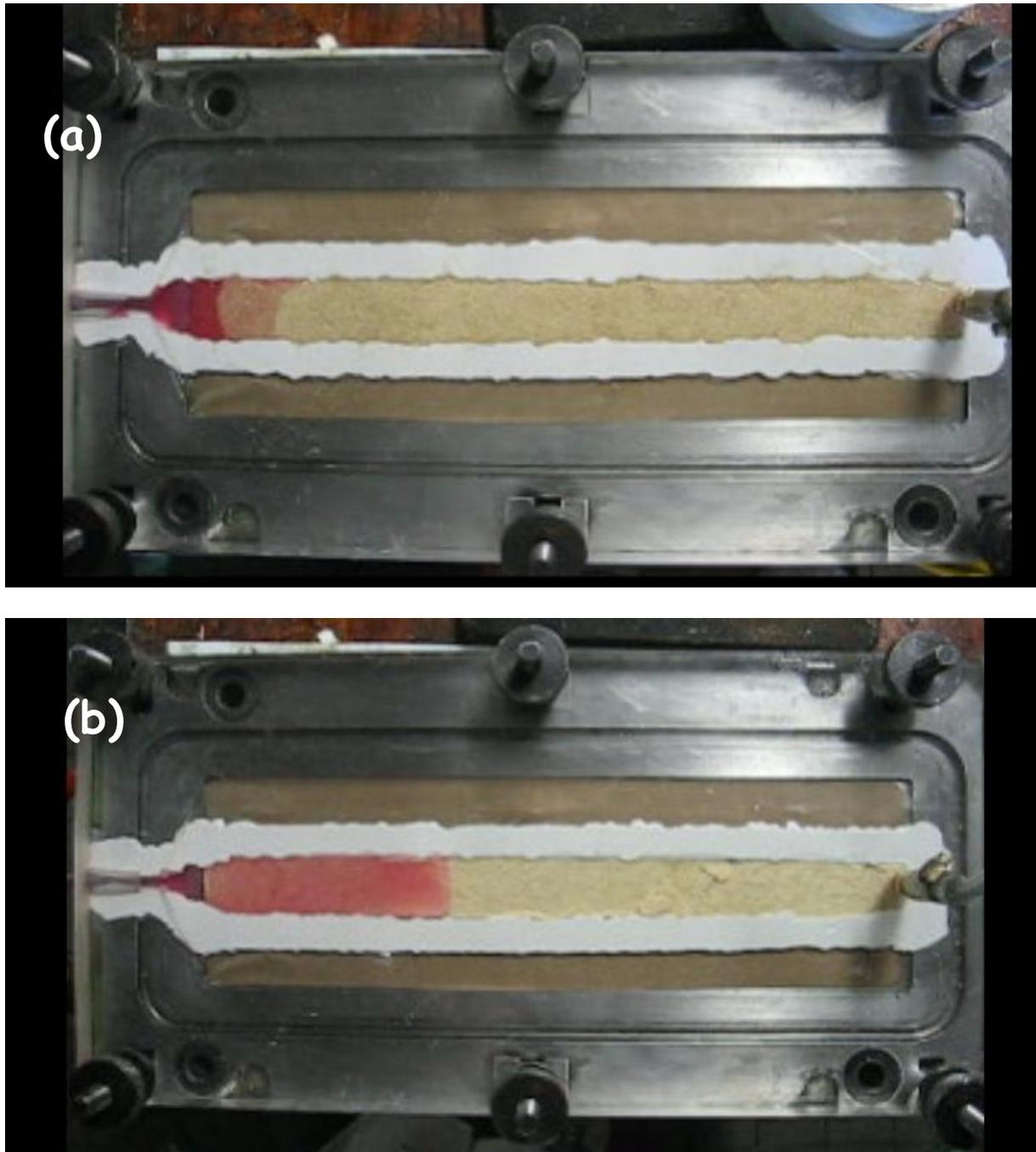


Fig.87 : Procédé RTM : Front de matière après 15 secondes d'injection d'un mélange époxy-amine (DGEBA/IPD) (à $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ $P = 1,5 \text{ bar}$) sur un mat de fibres de palmier dattier (a) avant oxydation (b) et après oxydation TEMPO.

Le front de déplacement de la matière dans le mat de fibres oxydées lors de l'expérience RTM est comparé à celui des fibres non modifiées. Dans le cas des fibres non modifiées le front de matière est très lent en déplacement et non uniforme au contraire à ce qui a été observé pour le mat des fibres oxydées. Le déplacement dans ce dernier cas est rapide et homogène et la distance parcourue par le mélange de prépolymère est plus grande. Ceci peut être expliqué par la différence de compatibilité entre le mélange réactif et les fibres dans les deux cas étudiés donnant lieu à une différence d'interactions fibre/matrice. En effet, la présence des groupes acides carboxyliques à la surface des fibres et la faible quantité de lignine dans les fibres oxydées améliorent l'affinité époxyde/fibres oxydées. Ces observations sont très importantes d'une part pour contrôler le procédé RTM et d'autre part pour relever l'effet de l'oxydation par le système TEMPO/NaOCl/NaBr sur les propriétés et les morphologies des composites élaborés.

V. CONCLUSION

Le présent chapitre avait comme but l'étude des composites DGEBA/IPD fibres PLD non modifiées et modifiées par oxydation TEMPO. Les clichés MEB ont montré des différences au niveau de l'interface : une rupture adhésive dans le cas des fibres non modifiées et une rupture cohésive qui caractérise les composites à base des fibres oxydées. Ces différences d'adhésion sont dues à la différence au niveau des interactions physicochimiques à l'interface. Elles peuvent être expliquées aussi par les fortes interactions générées par l'existence des groupements acide carboxylique sur la surface des fibres modifiées. Le faible taux de lignine dans ces fibres après oxydation favorise leur caractère hydrophile et par conséquent améliore le mouillage de la surface des fibres par le mélange de prépolymères.

Les propriétés mécaniques des composites élaborés ont été étudié par DMA, traction uniaxiale, flexion 3 points et choc Charpy. On peut conclure qu'il y a une augmentation des modules caoutchoutiques et vitreux des composites époxyde quand les fibres PLD sont rajoutées et quand le taux de fibres augmente. Cette augmentation est plus importante dans le cas des fibres modifiées pour les modules à l'état vitreux. Les facteurs B déterminés par DMA apportent des informations supplémentaires sur l'interface fibre/matrice, et ont montré que l'interface est meilleure dans le cas des fibres oxydées par TEMPO. Néanmoins, les résultats de choc Charpy montrent que la résilience surfacique au choc diminue fortement en présence de fibres, même modifiées.

L'étude par RTM a révélé deux comportements d'écoulement du front de matière au sein des mats suivant la nature de fibres PLD. Dans le cas des fibres non modifiées le front de matière est très lent en déplacement et non uniforme tandis que dans le cas des fibres oxydées, le front de matière se déplace rapidement de façon homogène, et la distance parcourue par le mélange de prépolymère est grande. En effet, la présence des groupes acides carboxyliques à la surface dans le cas des fibres

oxydées et la faible quantité de lignine dans les fibres oxydées améliorent l'affinité mélange réactif/fibres oxydées.

Enfin et pour améliorer les propriétés de rupture dans ces composites, nous proposons comme suite à ce travail de thèse d'autres voies complémentaires comme par exemple de réaliser des composites renforcés par des fibres avec d'autres charges supplémentaires comme les particules core-shell, de types écorce PMMA réticulée et fonctionnalisée enrobant un cœur d'élastomère de poly butadiène-co-styrène.

RÉFÉRENCES

- [ABD04] **Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M., N., Dufresne, A., Gandini, A.**, Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: Effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose-thermoset composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, v.98 n.3, p.974 - 984.
- [AFA02] **Afaghi-Khatibi, A., Mai, Y.W.** Characterisation of fibre/matrix interfacial degradation under cyclic fatigue loading using dynamic mechanical analysis. *Composites Part A*, 2002, v.33, p.1585-1592.
- [Al-K05] **Al-Kaabi, K., Al-Khanbashi, A., Hammami, A.** Date Palm Fibers as Polymeric Matrix Reinforcement: DPF/Polyester Composite Properties. *Polymer Composites*, 2005, v.26, n.5, p.604-613.
- [ALA09] **Alawar, A., Hamed, A. M., Al-Kaabi, K.** Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement. *Composites: Part B*, 2009, v.40, p.601-606.
- [BAL04] **Baley, C., Grohens, Y., Pillin, I.** Etat de l'art sur les matériaux composites biodégradables. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 2004, v.14, p.135-166.
- [BAL07] **Balnois, E., Busnel, F., Baley, C., Grohens, Y.** An AFM study of the effect of chemical treatments on the surface microstructure and adhesion properties of flax fibres. *Composite Interfaces*, 2007, v.14, n.7-9, p.715-731.
- [BEN10] **Bendahou, A., Kaddami, H., Dufresne, A.** Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2010, v.46, p.609-620.
- [BEN08] **Bendahou, A., Kaddami, H., Sautereau H., Raihane M., Erchiqui F. Dufresne, A.** Short Palm Tree Fibers Polyolefin Composites : Effect of Filler Content and Coupling Agent on Physical Properties. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2008, v.293, p.140-148.
- [BRE06] **Bréard, J., Bizet, L., Montrelay, N., Baley, C.** Comparaison des propriétés de composites mats verre/polyester et lin/ polyester pour faisabilité par procédé RTM. *Revue des composites et des matériaux avancés, Renforcement des polymères par des fibres végétales* 2006, v.16, n.1, p.101-113.

[DON93] Dong, S., Gauvin, R. Application of dynamic mechanical analysis for the study of the interfacial region in carbon fiber/epoxy composite materials. *Polymer Composites*, 1993, v.14, n.5, p.414-420.

[GON10] Gonzalez-Murillo, C., Ansell, M.P. Co-cured in-line joints for natural fibre composites. *Composites Science and Technology*, 2010, v.70, p. 442-449.

[GOU06] Gouanvé, F., Marais, S., Métayer, M., Morvan, C., Poncin-Epaillard, F. Composites polyester insaturés renforcés par des fibres de lin : Effets de traitements plasma froid et autoclave sur les propriétés perméamétriques. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 2006, v.16, n.1, p.115-128.

[HAM05] Hamidi, Y. K., Aktas, L., Atlan, M.C. Effect of packing on void morphology in resin transfer molded E-Glass/Epoxy composites. *Polymer Composites*, 2005, v.26, n.5, p.614-627.

[HAR09] Harish, S., Michael D.P., Bensely, A., Mohan Lal, D., Rajadurai, A. Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. *Materials Characterization*, 2009, v.60, p.44-49.

[HAS07] Haseena, A. P., Unnikrishnan, G., Kalaprasad, G. Dielectric properties of short sisal/coir hybrid fibre reinforced natural rubber composites. *Composite Interfaces*, 2007, v.14, n.7-9, p.763-786.

[HEC97] Hecker De Carvahlo, L. *Chemical Modification of Fibers for Plastics Reinforcement in Composites*. Sao Paulo. 1997. 408 p. (Lignocellulosic - Plastics - composites)

[KJO00] K. Joseph, L. H. C. M., R.D. Toledo, S. Thomas, L.H. De Carvalho, L. Pothen, S. Kala, and B. James, "Natural Fiber Reinforced Thermoplastic Composites," In *Natural Polymers and Agrofibers Composites*. E. Frollini, A.L. Leao, and L.H.C. Mattoso, Eds., San Carlos, Brazil, Embrapa, Usp-Iqsc. Unesp Unesp Universidade Estadual Paulista 2000, 159.

[KAD06] Kaddami, H., Dufresne, A., Khelifi, B., Bendahou, A., Taourirte, M., Raihane, M., Issartel, N., Sautereau, H., Gérard, J.-F., Sami, N. Short palm tree fibers - Thermoset matrices composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 2006. v.37 p.1413 - 1422.

[LI05] Li, Y., Mai, Y.W., Ye, L. Effects of fibre surface treatment on fracture-mechanical properties of sisal-fibre composites. *Composite Interfaces*, 2005. v.12, p.141-163.

[MAR05] Marcovich, N. E., Reboredo, M.M., Aranguren, M.I. Lignocellulosic materials and unsaturated polyester matrix Composites: Interfacial modifications *composite Interfaces*, 2005, v.12, n.1, p.3-24.

[MER85] Merle, G., Yong-Sok, O., Pillot, C., Sautereau, H. Instrumented and temperature-controlled charpy impact tester. *Polymer Testing*, 1985, v.5, n.1, p.37-43.

[NGU03] Nguyen-Thuc, B. H. *Etude rhéocinétique et mécanique des réseaux époxydes modifiés par des élastomères. Mise en forme par le procédé de moulage par transfert de résine (RTM)*. Thèse INSA de Lyon, 2003, 128 p.

[NGU04] Nguyen-Thuc, B. H., Maazouz, A. Elastomer-modified epoxy/amine systems in a resin transfer moulding process. *Polymer International*, 2004, v.53, p.591-602.

[PAS02] Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R. J. J. Thermosetting polymers. *New York & Basel, Edited by Marcel DEKKER*. 2002.

[SBI08] Sbiai, A., Kaddami, H., Fleury, E., Maazouz, A., Erchiqui, F., Koubaa A., Soucy J., Dufresne, A. Effect of the Fiber Size on the Physicochemical and Mechanical Properties of Composites of Epoxy and Date Palm Tree Fibers. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2008,v.293, p.684-691.

[SBI10] Sbiai, A., Maazouz, A., Fleury, E., Sautereau, H., Kaddami, H., Short date palm tree fibers / polyepoxy composites prepared using rtm process: effect of TEMPO mediated oxidation of the fibers. *BioResources*, 2010, v.5, n.2, p.672-689.

[TAH07] Taha, I., Steuernagel, L., Ziegmann, G. Optimization of the alkali treatment process of date palm fibres for polymeric composites. *Composite Interfaces*, 2007, v.14, n.7-9, p.669-684.

[THO90] Thomason, J. L. Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis: Artifacts and reality. *Polymer Composites*, 1990, v.11, n.2, p.105-113.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

A travers cette thèse, nous avons pu mettre en œuvre des pièces composites à base d'époxyde/amine et de fibres lignocellulosiques issues des ulves de palmier dattier. Le défi surmonté était le traitement de ces fibres pour améliorer l'adhésion fibres/matrice pour les rendre plus compatible avec une telle matrice polymère. Nous avons préféré la modification par oxydation au radical TEMPO aux autres modifications classiques pour étudier la faisabilité d'une telle modification à améliorer la qualité des produits obtenus.

La première partie dans cette thèse était de présenter ces fibres PLD dans leur état vierge et d'étudier leur morphologie et leur constitution via l'étude de la composition chimique. Les résultats de cette analyse ont révélé que les fibres PLD sont constituées majoritairement de cellulose, de lignine et d'hémicelluloses. Cette même analyse a révélé que la répartition des constituants de la fibre après modification par oxydation au TEMPO est fortement modifiée, comparativement à la répartition des constituants de la fibre vierge non oxydée. Ceci résulte de la forte dégradation de la lignine dans le milieu d'oxydation fortement alcalin et d'une légère diminution du taux d'hémicelluloses. De plus, l'oxydation des fibres PLD a été confirmée par FTIR, XPS et RMN du ^{13}C , ces différentes méthodes apportent des informations complémentaires qualitatives et/ou quantitatives sur la modification. La cinétique de réaction suit un modèle de chimie hétérogène et le degré d'oxydation (DO) est déterminé par dosage conductimétrique. L'analyse par RX a montré que ce traitement par oxydation n'a pas altéré la cristallinité de la fibre et d'autre part, l'analyse morphologique révèle une différence au niveau de la surface de la fibre après modification. De plus la caractérisation par microscopie électronique à balayage couplée aux rayons X à énergie dispersive (EDX) montre avec précision les zones d'oxydation de la surface latérale de la fibre traitée.

La seconde partie du manuscrit a traité la polymérisation des systèmes DGEBA/IPD en présence de fibres de palmier dattier non modifiées (vierges) et en présence de fibres modifiées par oxydation via le radical TEMPO. Les analyses par DSC ont permis de déterminer les paramètres thermiques tels que : la température de

transition vitreuse T_g , la capacité calorifique ΔC_p et l'enthalpie ΔH de la réaction du système réactif initial et du réseau final. Nous avons constaté que la présence de fibres fait varier le comportement thermique du système époxyde/amine. En effet, une diminution de $T_{g\infty}$ en fonction du taux de charge (0,5 et 10% en poids) a été observée pour les deux matériaux DGEBA/IPD avec fibres vierges et DGEBA/IPD avec fibres modifiées par TEMPO. A priori cette diminution est causée par la variation du rapport stœchiométrique due à l'existence d'entités réactives qui promeuvent des réactions en compétition notamment les réactions d'éthérification. Nous avons constaté aussi une diminution de l'enthalpie de la réaction en fonction du taux de fibres malgré la correction apportée qui tient compte de la diminution de la masse du système réactif. Le suivi cinétique du système réactif par DSC a permis d'étudier les évolutions de la T_g et de la conversion X en fonction du temps de réaction. Les cinétiques en présence de fibres sont accélérées du fait de l'effet catalytique des fonctions hydroxyle de la fibre et de l'eau qu'elle contient. Cet effet accélérateur augmente dans le cas de fibres oxydées, a priori, plus humide et contenant de plus de groupements acide carboxylique supplémentaires. Enfin, la rhéocinétique a été étudiée entre 60 et 90°C pour le système avec et sans fibres. Les temps de gel sont différents à basse température entre les deux systèmes (60°C) et un effet catalytique apparaît pour le système chargé avec les fibres PLD. De plus, une diminution de l'énergie d'activation est constatée quand on rajoute les fibres PLD au système époxyde/amine. Néanmoins, les temps de gel obtenus pour les deux systèmes chargés de fibres sont comparables et ne semblent pas être affectés par la modification par oxydation TEMPO apportée aux fibres.

La dernière partie du manuscrit avait comme but l'étude des plaques composites DGEBA/IPD fibres PLD vierges et modifiées par oxydation TEMPO. Les clichés MEB ont montré des différences au niveau de l'interface : une rupture adhésive dans le cas des fibres non modifiées et une rupture cohésive qui caractérise les composites à base des fibres oxydées. Ces différences d'adhésion sont dues à la différence au niveau des interactions physicochimiques à l'interface. Elles peuvent être expliquées aussi par les fortes interactions générées par l'existence des

groupements acide carboxylique sur la surface des fibres modifiées. Le faible taux de lignine dans ces fibres après oxydation favorise leur caractère hydrophile et par conséquent améliore le mouillage de la surface des fibres par le mélange de prépolymères. Les propriétés mécaniques des composites élaborés ont été étudié par DMA, traction uniaxiale, flexion 3 points et choc Charpy. On peut conclure qu'il y a une augmentation des modules caoutchoutiques et vitreux des composites époxyde quand les fibres PLD sont rajoutées et quand le taux de fibres augmente. Cette augmentation est plus importante dans le cas des fibres modifiées pour les modules à l'état vitreux. Les facteurs B déterminés par DMA apportent des informations supplémentaires sur l'interface fibre/matrice, et ont montré que l'interface est meilleure dans le cas des fibres oxydées par TEMPO. Néanmoins, les résultats de choc Charpy montrent que la résilience surfacique au choc diminue fortement en présence de fibres même modifiées.

L'étude par RTM a révélé deux comportements d'écoulement du front de matière au sein des mats suivant la nature de fibres PLD. Dans le cas des fibres non modifiées le front de matière est très lent en déplacement et non uniforme tandis que dans le cas des fibres oxydées le front de matière se déplace rapidement de façon homogène et la distance parcourue par le mélange de prépolymère est grande. En effet, la présence des groupes acides carboxyliques à la surface dans le cas des fibres oxydées et la faible quantité de lignine dans les fibres oxydées améliorent l'affinité mélange réactif/fibres oxydées.

Enfin et pour améliorer les propriétés de rupture dans ces composites, nous proposons comme suite à ce travail de thèse d'autres voies complémentaires comme par exemple de réaliser des composites renforcés par des fibres avec d'autres charges supplémentaires comme les particules de core-shell types écorce PMMA réticulés et fonctionnalisés enrobant un cœur d'élastomère de poly butadiène-co-styrène.

ANNEXE

↳ Méthode de corrélation

Le principe de la méthode de corrélation consiste à caractériser en DRX l'échantillon à étudier plus un échantillon de cellulose amorphe et un autre de cellulose 100% cristalline. Les valeurs de l'intensité I pour chaque valeur de 2θ pour les trois échantillons C : Cristallin, A : Amorphe et U : l'échantillon étudié, sont relevées. La corrélation des valeurs du (C-A) et (U-A) à l'angle correspondant donne une régression linéaire dont la pente a été prise comme l'indice du taux de cristallinité de fibres. Ceci revient à représenter $(U-A)_{2\theta} = f(C-A)_{2\theta}$.

Quatre échantillons ont été étudiés en DRX (cf. fig.88) :

- un échantillon de cellulose de tunicier considéré comme cellulose 100% cristalline.
- un échantillon d'hémicellulose de tunicier considéré comme échantillon amorphe.
- un échantillon de fibres vierges
- un échantillon de fibres oxydées

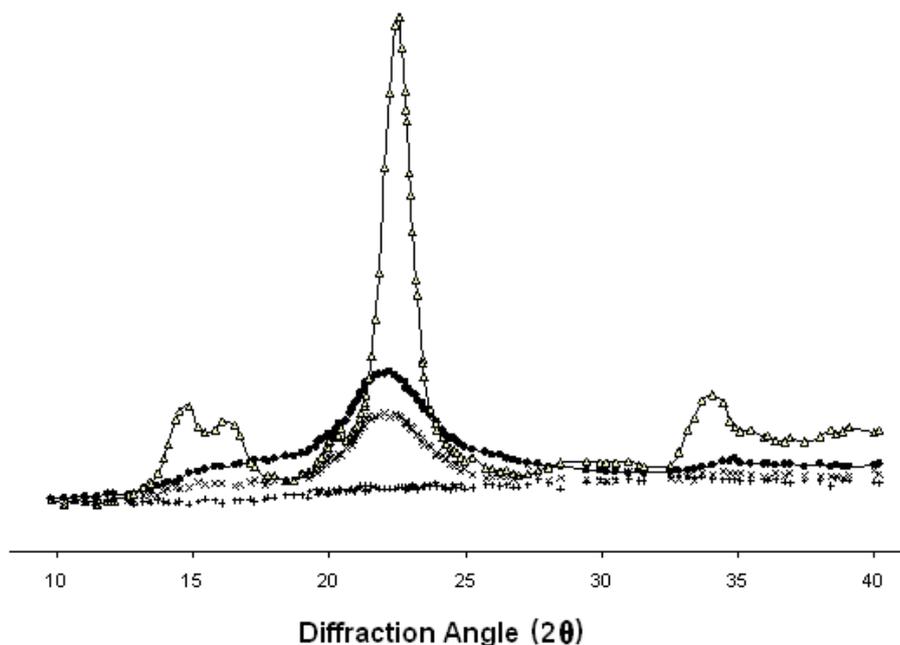


Fig.88 : Diffraction de rayons X de (Δ) cellulose du Tunicier (C : cellulose à 100 % Cristalline) , (\bullet) fibres PLD vierges (U : échantillon), (\times) fibres PLD oxydées par TEMPO et (+)hémicelluloses du Tunicier (A : cellulose Amorphe).

A partir des spectres DRX (fig.88), on a pu remonter aux courbes $(U-A)_{2\theta} = f(C-A)_{2\theta}$ données fig.89. L'indice de cristallinité calculé par cette méthode est de l'ordre de 19% pour les fibres PLD. Après oxydation l'indice de cristallinité est de l'ordre de 21%. Comme pour la méthode de Ségal, cette légère augmentation est due à la baisse du taux de lignine et d'hémicellulose après oxydation. Cette analyse démontre aussi que la réaction d'oxydation n'altère pas la nature cristalline native des fibres PLD.

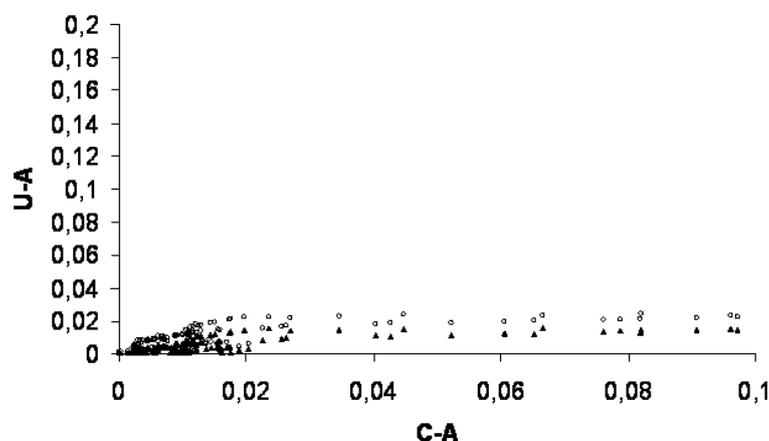


Fig.89 : Courbes de corrélation $(U-A)_{2\theta}$ en fonction $(C-A)_{2\theta}$ des (Δ) fibres PLD vierges et (o) des fibres oxydées par TEMPO

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : SBIAI

DATE de SOUTENANCE : 03 Juin 2011

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : ADIL

TITRE : MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE EPOXYDE CHARGEE PAR DES FIBRES DE PALMIER DATTIER : EFFET DE L'OXYDATION AU TEMPO SUR LES FIBRES

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 05 ISAL

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et composites

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 /

et

bis

CLASSE :

RESUME :

A travers cette thèse, nous avons pu valoriser les rejets agricoles du palmier dattier (*Phoenix L. dactylifera*) (fibres issues des folioles) par leur introduction comme renfort fibreux dans la préparation des biocomposites à matrice polyépoxyde (DGEBA/IPD). Le but de la première partie de la thèse était l'étude de la modification chimique des fibres de palmier par oxydation au 2,2, 6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO). Le suivi cinétique et la topologie de la réaction, ainsi que la caractérisation des fibres à l'état brut et à l'état oxydé, ont été aussi étudiés. Un modèle cinétique original a été proposé ensuite rendant compte du caractère hétérogène de cette réaction chimique. La deuxième partie était consacrée à l'étude cinétique et rhéocinétique de la polymérisation du système DGEBA/IPD seul et en présence de fibres brutes et oxydées. Parallèlement, l'étude thermique de la polymérisation du réseau final a été également réalisée. La dernière partie avait comme but l'étude des propriétés mécaniques aux petites et grandes déformations de ces composites et mettre en évidence l'effet de l'oxydation des fibres sur ces propriétés. D'autre part, le suivi de mise en forme par RTM (moulage par transfert de résine) a montré un effet positif de l'oxydation sur le déroulement de l'injection. Une meilleure mouillabilité du mat des fibres oxydées par la résine est à l'origine de l'amélioration du procédé.

MOTS-CLES : Fibres lignocellulosiques, Matériaux composites, Biomatériaux, Palmier dattier, Oxydation TEMPO, Propriétés mécaniques.

Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire des matériaux macromoléculaires

Directeur de thèse: Etienne FLEURY/ Abderrahim MAAZOUZ/ Hamid KADDAMI

Président de jury : Mohamed LAHCINI

Composition du jury : Yves Grohens, Abderrahman ELIDRISSI, Sami BOUFI, Etienne FLEURY, Abderrahim MAAZOUZ, Hamid KADDAMI