Elaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène

Amaury Lepetit

▶ **To cite this version:**

Amaury Lepetit. Elaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène. Chimie organique. Université de Limoges; Université du Québec à Trois-Rivières, 2017. Français. NNT : 2017LIMO0057 . tel-01662478

HAL Id: tel-01662478
https://theses.hal.science/tel-01662478

Submitted on 13 Dec 2017

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 de doctorat en cotutelle

Université de Limoges

École Doctorale Gay Lussac – Sciences pour l'Environnement (ED 523)

Laboratoire de chimie des substances naturelles

Université du Québec à Trois-Rivières

Centre de recherche sur les matériaux renouvelables

Thèse pour obtenir les grades de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité « Chimie appliquée – chimie des substances naturelles »

Et

Philosophiae Doctor (Ph.D) de l'Université du Québec à Trois-Rivières

Spécialité « Sciences et génie des matériaux lignocellulosiques »

Présentée et soutenue par

Amaury Lepetit

Le 30/08/17

Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène

Thèse dirigée par les professeurs Rachida Zerrouki et Daniel Montplaisir

JURY :

Rapporteurs

Mme Sandrine Bouquillon, Professeur, Université de Reims

Mr Naceur Belgacem, Professeur, Institut polytechnique de Grenoble - PAGORA

Examinateurs

Mr Ahmed Koubaa, Professeur, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Mr Vincent Gloaguen, Professeur, Université de Limoges

Mr Daniel Montplaisir, Professeur, Université du Québec à Trois-Rivières

Mme Rachida Zerrouki, Professeur, Université de Limoges

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de trois années de recherches menées en collaboration entre le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles de l'Université de Limoges et le Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Je remercie la région Limousin d'avoir financé ma thèse pendant cette période.

Je remercie le Professeur Sandrine Bouquillon et le Professeur Naceur Belgacem pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également le Professeur Ahmed Koubaa et le professeur Vincent Gloaguen d'avoir accepté de faire partie du jury en tant qu'examinateurs.

Un remerciement tout particulier au Professeur Rachida Zerrouki pour m'avoir transmis sa passion pour la recherche. Son encadrement a été sans faille tout au long de ces années, elle a toujours été là pour m'écouter, me soutenir et m'offrir l'opportunité de réussir dès qu'une occasion s'est présentée. Je ne saurais jamais assez-vous remercier pour tout ce que vous m'avez apporté depuis que je vous ai rencontrée.

Je remercie également très chaleureusement le Professeur Daniel Montplaisir pour son accueil exemplaire outre-manche et pour sa bonne humeur quotidienne. Son expérience dans le domaine industriel a été très enrichissante pour moi et m'a permis de sortir quelque peu des sentiers battus de la chimie de laboratoire. J'associe à ces remerciements la société Kruger qui nous aura permis de travailler avec un matériau unique sur une thématique d'intérêt majeur.

Je joins à ces remerciements le docteur Claire Jahier et le docteur Abdou Diallo avec qui j'ai travaillé au quotidien du côté du CRMR. J'ai eu de nombreux échanges très enrichissants avec eux, que soit d'un point de vue scientifique ou personnel. Je les remercie particulièrement d'avoir toujours été très réactifs à mes sollicitations lorsque j'étais en France et que j'avais besoin d'un service.

Je tiens ensuite à remercier mes différents collègues de thèse et de laboratoire, qu'ils soient en France ou au Canada, ils auront tous contribués à leur façon au bon déroulement de ces trois années de recherches. Je vais me risquer à les citer en espérant oublier personne, Tom aka Buchner le spécialiste de la CCM, Zineb notre petit vigile de laboratoire, l'équipe jeux de société Canadienne constituée de Manon, Lucie, David et Benoit. Les collègues canadiens Amadou, Benjamin et Dan pour leur gentillesse et les nombreuses discutions scientifiques que nous avons eu. Les différents petits ventres du TRG, ils sont toujours là pour combler la moindre carence en graisse ou en sucre. Je rajoute à cette liste les anciens doctorants de l'Université de Limoges qui m'ont guidé sur le chemin du doctorat, P-H, Manu, Olivier, …

Un grand merci au personnel technique des deux Universités, Agnès Lejeune pour les nombreuses heures passées sur le MEB ainsi que les analyses XPS, ce fût un plaisir d'échanger avec toi, Alain Marchand qui m'a formé à la réalisation des feuilles et dont la gentillesse n'a pas d'égal, Yves Champavier pour les analyses RMN.

Je finirai en remerciement les personnes sans qui je ne serais pas là aujourd'hui et qui me supportent au quotidien, je pense bien évidemment à ma famille. Votre amour et votre confiance en moi me permettent de me surpasser chaque jour un peu plus. Mention spéciale à l'amour de ma vie qui est ma source d'inspiration quotidienne, Sophie je t'aime.

Je souhaite dédier ce manuscrit à mon grand-père, j'espère que ce travail te rend fier de là où tu es.

« Logic will get you from A to B. Imagination will take you everywhere. » -
Albert Einstein

Table des matières

Introduction générale **1**

Chapitre 1 : Etat de l'art – Incorporation de fibres cellulosiques à des matrices thermoplastiques **3**

Introduction bibliographique **4**

I. De l'arbre aux filaments de cellulose **5**
1. Les fibres lignocellulosiques 5
1.1 Origine et structure des fibres lignocellulosiques 5
1.2 Composition des fibres lignocellulosiques 6
1.2.1 La cellulose 6
1.2.2 Les hémicelluloses 8
1.2.3 Les lignines 9
2. Les procédés de mise en pâte 11
2.1 Les procédés mécaniques 11
2.2 Les procédés chimiques 11
3. Les nanoparticules de cellulose 12
3.1 Procédés d'obtention 12
3.2 Propriétés des MFC et NFC 14
3.3 Les filaments de cellulose 15

II. Les matériaux composites **16**
1. Généralités sur les matériaux composites 16
2. Les matériaux bio-composites 17
3. Les matériaux composites à renfort de fibres de cellulose 19
4. Propriétés des composites à renfort de fibres de cellulose 22
4.1 Rapport d'aspect des fibres 22
4.2 Fraction volumique des fibres 23
4.3 Orientation des fibres 23
4.4 Dispersion des fibres 23
4.5 Adhésion fibre/matrice 24
4.6 Nature des fibres 24
5. Les nanocomposites 25
6. Procédés de mise en forme des matériaux composites 27

III. Le traitement des fibres de cellulose **30**
1. Les traitements physiques 30
1.1 Traitement corona 30
1.2 Traitement au plasma 32
1.3 Traitement aux rayons γ 32
1.4 Traitement aux irradiations UV 33
2. Les traitements chimiques 33
3. Les modifications chimiques des fibres de cellulose 35
3.1 Réactions des fibres de cellulose avec des acides ou anhydrides d'acides organiques 35
3.2 Réactions des fibres de cellulose avec des halogénoalcanes 37
3.3 Réactions des fibres de cellulose avec des silanes 39

3.4 Réactions des fibres de cellulose avec des isocyanates 41
3.5 Greffage d'entités chimiques sur les fibres de cellulose par copolymérisation 42
3.6 Greffage d'entités chimiques sur les fibres de cellulose par réaction de « Click chemistry » 44
IV. Objet du travail 46

Chapitre 2 : Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène 47

2.1 Introduction 48
2.2 Propriétés des filaments de cellulose 49
2.3 Séchage des filaments de cellulose 50
2.4 Propriétés des composites FC-LDPE et FV-LDPE 52
2.4.1 Interface fibre/matrice 52
2.4.2 Propriétés mécaniques 55
2.4.3 Absorption d'eau 58
2.5 Conclusion 60

Chapitre 3 : Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose acétylés et de polyéthylène 61

3.1 Introduction 62
3.2 Acétylation des filaments de cellulose 63
3.3 Morphologie et propriétés physiques des filaments de cellulose acétylés 67
3.4 Propriétés des composites FC acétylés-LDPE 69
3.4.1 Propriétés mécaniques 70
3.4.2 Absorption d'eau 72
3.5 Conclusion 74

Chapitre 4 : Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose alkylés et de polyéthylène 75

4.1 Introduction 76
4.2 Optimisation de la réaction de propargylation 77
4.3 Propriétés des composites FC propargylés-LDPE 82
4.3.1 Morphologie 82
4.3.2 Propriétés mécaniques 84
4.3.3 Absorption d'eau 87
4.4 Transfert des conditions aux réactions d'allylation et de propylation 88
4.5 Propriétés des composites FC alkylés-LDPE 90
4.5.1 Morphologie 90
4.5.2 Propriétés thermiques 92
4.5.3 Propriétés mécaniques 93
4.5.4 Absorption d'eau 96
4.6 Conclusion 98

Chapitre 5 : Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose encollés et de polyéthylène 100

5.1 Introduction 101

5.2 Encollage des filaments de cellulose 103
5.3 Propriétés des composites FC encollés-LDPE 111
5.3.1 Morphologie 111
5.3.2 Propriétés thermiques 113
5.3.3 Propriétés mécaniques 114
5.3.4 Absorption d'eau 117
5.4 Conclusion 118

Conclusion générale 119

Chapitre 6 : Partie expérimentale 122

Matériels et méthodes 123

6.1 Matériaux 123
6.1.1 Renforts fibreux 123
6.1.2 Matrices polymères 123
6.1.3 Réactifs et solvants 123
6.2 Analyses 124
6.2.1 Analyseur de qualité de fibre 124
6.2.2 Spectroscopie de RMN 124
6.2.3 Spectroscopie infrarouge 125
6.2.4 Spectroscopie photoélectronique X 125
6.2.5 Mesure d'angle de contact 126
6.2.6 Microscopie électronique à balayage 127
6.2.7 Détermination du DS par dosage 127
6.2.8 Calorimétrie à balayage différentiel 128
6.3 Procédé de mise en forme des matériaux composites 129
6.4 Tests physico-mécaniques 129
6.4.1 Tests de traction 129
6.4.2 Absorption d'eau 129
6.5 Synthèses 130
6.5.1 Pré-traitement des FC 130
6.5.2 Acétylation des FC 131
6.5.3 Propargylation des FC 133
6.5.4 Allylation des FC 134
6.5.5 Propylation des FC 135
6.5.6 Encollage des FC 136

Références bibliographiques 138

Publications scientifiques 147

Table des abréviations

AKD : dimère d'alkyle cétène

ASA : anhydride alcénylsuccinique

ΔH_m : enthalpie de fusion

DMAc : diméthylacétamide

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

DMF : diméthylformamide

DP : degré de polymérisation

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

DS : degré de substitution

FC : filaments de cellulose

FQA : analyseur de qualité de fibre

FV : fibre de verre

HDPE : polyéthylène haute densité

HDS : hexadecyltriméthoxysilane

IR : infrarouge

γ-MPS : γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane

γ-MRPS : γ-mercaptoproyltriméthoxysilane

LCSN : laboratoire de chimie des substances naturelles

LH : liaison hydrogène

LDPE : polyéthylène basse densité

MAPE : maléate de polyéthylène

MEB : microscopie électronique à balayage

MFC : microfibrille de cellulose

NFC : nanofibrille de cellulose

PE : polyéthylène

PHB : polyhydroxybutyrate

PLA : acide poly lactique

PP : polypropylène

PVA : alcool polyvinylique

RMN ^{13}C : résonance magnétique nucléaire du carbone 13

RMN ^{1}H : résonance magnétique nucléaire du proton

RTM : moulage par transfert de résine

T_g : température de transition vitreuse

THF : tétrahydrofurane

T_m : température de fusion

UAG : unité anhydroglucose

UV : ultraviolet

XPS : spectroscopie photoélectronique X

X_c : degré de cristallinité

Introduction générale

Fort d'une croissance annuelle de l'ordre de 6%, le secteur des matériaux composites est actuellement en pleine expansion et se doit de répondre aux exigences d'un marché en constante évolution. Les matériaux composites sont constitués de l'agencement de plusieurs matériaux non miscibles dont les qualités de chaque constituant se complètent pour former des matériaux aux propriétés accrues. Ils possèdent ainsi de nombreux avantages leur permettant de concurrencer directement les matériaux dits conventionnels tels que les métaux ou les alliages. Le secteur de l'aéronautique est le parfait exemple de l'émergence des matériaux composites au profit des matériaux traditionnels. L'utilisation de composites permet de réduire significativement le poids des appareils, diminuant ainsi la consommation en carburant, tout en conservant des propriétés de résistance similaires.

En 2009, Boeing a lancé le « 787 Dreamliner » composé à 50% de matériaux composites. Son concurrent direct Airbus a riposté en 2013 avec le « A350 XWB » constitué à 53% de composites. Les gains de masse de ces avions sont estimés entre 20 et 25%.

Les matériaux composites sont omniprésents dans notre vie quotidienne. On les retrouve par exemple dans le secteur automobile où les pare-chocs et certaines pièces d'intérieur des voitures sont fait en composites de fibres de verre. Ils sont également présents dans de nombreux objets du quotidien tels que les montures de lunettes, les coques de smartphones et de tablettes ou encore les raquettes de tennis et de badminton.

La raréfaction des ressources pétrolières ainsi que l'augmentation de la conscience environnementale, apparue dans le courant des années 1990, ont permis aux différentes populations de réaliser l'importance de leurs faits et gestes sur la santé de notre planète. Il apparait nécessaire de réduire nos émissions de CO_2 et nos quantités de déchets, d'améliorer les procédés de recyclage, ou encore de limiter notre dépendance aux matériaux d'origine fossile. De ce fait, de nombreuses normes environnementales ont vu le jour ces dernières années afin d'assurer la pérennité de notre planète. Des changements qui ne sont pas sans impacter notre quotidien et celui des industries.

Afin de répondre au mieux à ces préoccupations environnementales, le secteur des matériaux composites s'est tourné vers une nouvelle gamme de produits plus respectueux de l'environnement, les matériaux bio-composites. Ces matériaux possèdent l'avantage d'intégrer tout ou partie d'éléments bio-sourcés et sont de ce fait recyclables et

biodégradables. L'utilisation des fibres de cellulose comme renfort de matériaux composites est au cœur de nombreuses recherches dont les motivations principales sont la réduction de l'impact environnemental, la diminution des coûts de production mais également l'obtention de matériaux plus légers à volume égal. Les propriétés particulières de la cellulose telles que sa cristallinité et son rapport poids/résistance très attrayant en font un candidat de choix.

C'est dans cette dynamique de valorisation des fibres de cellulose que s'inscrivent les travaux de la présente thèse réalisée en cotutelle entre l'Université de Limoges et l'Université du Québec à Trois-Rivières.

L'objectif de cette thèse est de développer une alternative aux fibres de verre pour l'élaboration de matériaux composites à matrice thermoplastique. Pour ce faire, l'intégration de filaments de cellulose (FC), fournis par Kruger notre partenaire industriel, a été étudiée. En plus d'apporter un côté « vert » au matériau final, les FC permettent de réduire le poids des composites par rapport à leurs homologues synthétiques. Néanmoins, la faible compatibilité entre les filaments polaires et la matrice apolaire ainsi que la grande capacité d'absorption d'eau de la cellulose nous a conduit à développer différentes stratégies de modification chimique de la cellulose, afin d'en accroitre le caractère hydrophobe. Ces modifications vont faciliter son adhésion avec la matrice et permettront de minimiser la perte de résistance mécanique causée par l'absorption d'eau.

Chapitre 1

Etat de l’art

Incorporation de fibres cellulosiques à des matrices thermoplastiques

Introduction bibliographique :

Le remplacement des fibres synthétiques par des fibres naturelles de cellulose engendre un intérêt certain dont les motivations principales sont la réduction des coûts et l'obtention de matériaux biodégradables plus légers tout en évitant l'abrasion de l'équipement. Malgré cela, les matériaux composites à base de fibres naturelles sont encore au stade de développement. Le principal frein est la difficulté rencontrée lors de l'incorporation de ces fibres à des matrices polymères. En effet, le caractère hydrophile des fibres ne permet pas une bonne compatibilité avec des matrices polymères hydrophobes. Il en résulte une mauvaise dispersion au sein de la matrice et *a fortiori* des propriétés mécaniques bien en deçà de celles escomptées. Il apparait également d'autres désagréments, comme la tendance à absorber l'humidité des fibres de cellulose, ce qui est nuisible à la durabilité du matériau, ou encore les températures de procédé qui doivent être inférieures à 200°C afin d'éviter la dégradation des fibres, ce qui limite le type de polymère thermoplastique utilisable (polyéthylène, polypropylène, chlorure de polyvinyle et polystyrène). Ces derniers représentent malgré tout 70% des thermoplastiques utilisés en industrie.

Pour remédier à ces différents inconvénients et ainsi créer des matériaux innovants au fort potentiel, différentes stratégies sont mises en place. Le fil conducteur de ces stratégies réside dans l'augmentation de la compatibilité entre les fibres et la matrice polymère. Pour ce faire, il apparait essentiel d'améliorer l'adhésion fibre/matrice. Ainsi, différents types de traitements physico-chimiques ont été proposés. Les traitements physiques (plasma, rayon gamma, …) permettent d'améliorer la mouillabilité des fibres, alors que les méthodes chimiques (estérification, éthérification, …) visent essentiellement à réduire la polarité des fibres.

C'est au prix de ces différents efforts que nous optimiserons le développement des matériaux composites à renfort de fibres de cellulose, afin de les propulser au hit-parade des produits incontournables du quotidien. Ces composés sont d'un intérêt majeur et peuvent permettre de sortir de la dépendance aux matériaux d'origine fossile dans laquelle nous sommes endigués. Ils vont également participer à réduire la pollution de notre planète. De plus, ce sont de formidables vecteurs de développement socio-économique. La valorisation des substances naturelles, comme la cellulose, permet la création d'emplois dans les zones rurales, ainsi que la relance de l'économie des milieux agricole et forestier en difficulté.

I. De l'arbre aux filaments de cellulose :

De nos jours, l'utilisation des substances naturelles se fait de plus en plus présente dans notre quotidien. L'intérêt de tels composés repose sur leurs caractères renouvelables, biodégradables et non polluants. Cet essor considérable pour les substances naturelles est apparu au début des années 1990 et n'a cessé de croitre. Les éléments déclencheurs sont la prise de conscience collective de l'impact négatif de la mondialisation sur l'environnement, ainsi que la raréfaction des ressources pétrolières. Les fibres de cellulose font parties des substances naturelles les plus étudiées et les plus utilisées à l'heure actuelle.

1. Les fibres lignocellulosiques :

1.1 Origine et structure des fibres lignocellulosiques :

Les fibres lignocellulosiques exploitées dans l'industrie, proviennent principalement des arbres, qu'ils soient feuillus ou résineux. Elles peuvent également être obtenues à partir de différentes plantes comme le lin ou le chanvre. Les caractéristiques des fibres sont fonction de leur origine botanique. Ainsi, selon les propriétés désirées une essence pourra être privilégiée par rapport à une autre.

D'un point de vue cellulaire (figure 1), les fibres lignocellulosiques sont entourées par la lamelle moyenne qui assure la cohésion entre les cellules et confère à la fibre ses propriétés de rigidité. On distingue ensuite la paroi primaire très fine et la paroi secondaire beaucoup plus dense et résistante. La paroi secondaire est subdivisée en trois couches notées S1, S2 et S3. Elle est majoritairement constituée de micro-fibrilles de cellulose alignées parallèlement et dispersées en hélices. Les couches S1, S2 et S3 vont fournir à la fibre sa résistance à la traction et à l'écrasement. Enfin, le lumen est la cavité au centre de la fibre qui va permettre la circulation de la sève.

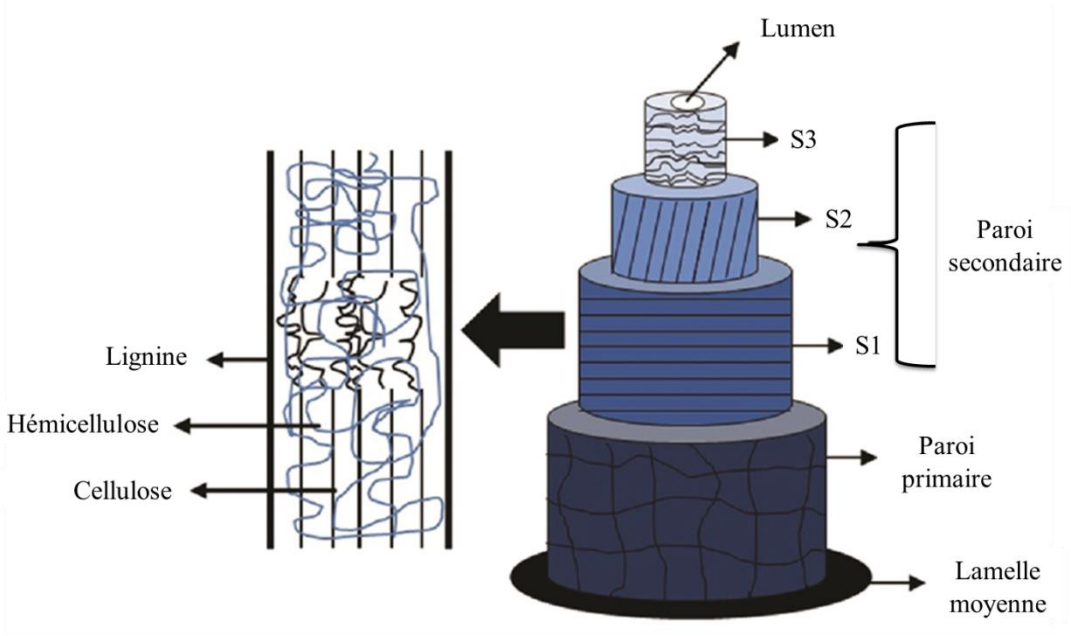


Figure 1 Représentation schématique de la paroi cellulaire [1]

1.2 Composition des fibres lignocellulosiques :

Les fibres lignocellulosiques sont principalement constituées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Leurs proportions varient en fonction de l'origine botanique de la fibre étudiée.

1.2.1 La cellulose :

La cellulose est le polymère le plus abondant à la surface de la Terre. Il s'agit d'un homopolymère linéaire constitué exclusivement d'unités D-glucopyranose, reliées entre elles par des liaisons β-1,4. Cette structure a été élucidée en 1920 par Hermann Staudinger [2]. La brique élémentaire de la cellulose, composée de l'assemblage de deux unités anhydroglucose, est appelée cellobiose (figure 2). Les chaînes de cellulose présentent la particularité d'avoir deux extrémités chimiquement différentes. L'une est appelée extrémité réductrice, elle correspond à l'extrémité dont la fonction alcool anomérique de l'unité anhydroglucose est libre. De ce fait, elle est en équilibre avec la forme aldéhyde minoritaire. L'autre extrémité est appelée extrémité non réductrice. La cellulose possède une structure semi-cristalline, c'est-à-dire qu'elle présente à la fois des zones très ordonnées (zones cristallines) et des zones désordonnées (zones amorphes). Les zones cristallines vont conférer à la cellulose son importante résistance mécanique, alors que les zones amorphes vont conduire au gonflement de la cellulose en présence de solvant.

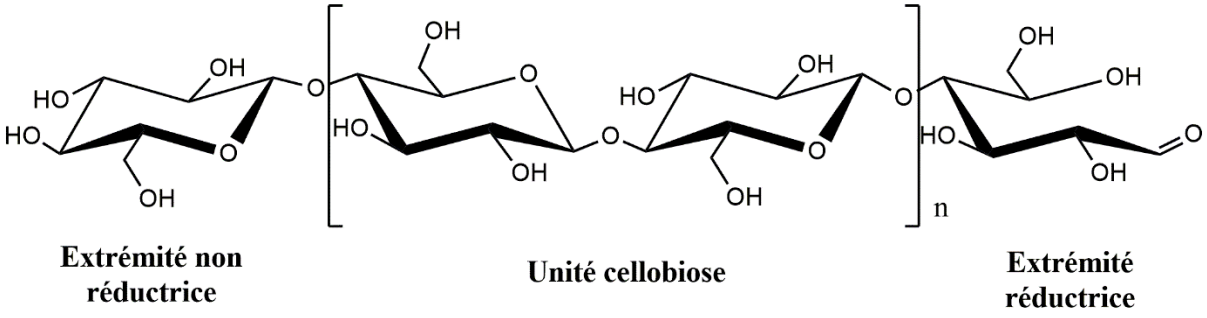


Figure 2 Structure chimique de la cellulose

L'établissement d'un grand nombre de liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires au sein de la cellulose (figure 3), lui confère certaines de ses propriétés particulières, comme sa structure fibrillaire semi-cristalline ou encore sa relative insolubilité. La cellulose est en effet insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques classiques, ce qui complique grandement les réactions chimiques sur cette dernière. Il est tout de même possible de travailler en milieu homogène grâce à certains systèmes non-dérivatisants (n'entrainant aucune modification chimique de la cellulose) tels que le système LiCl/DMAc [3], ou dérivatisants (entrainant une modification chimique de la cellulose) comme le système DMF/N_2O_4 [4]. La cellulose est également caractérisée par son degré de polymérisation (DP), ce dernier traduit le nombre d'unités anhydroglucose qui compose la chaîne. Le DP est fonction de l'origine botanique de la fibre étudiée (tableau 1).

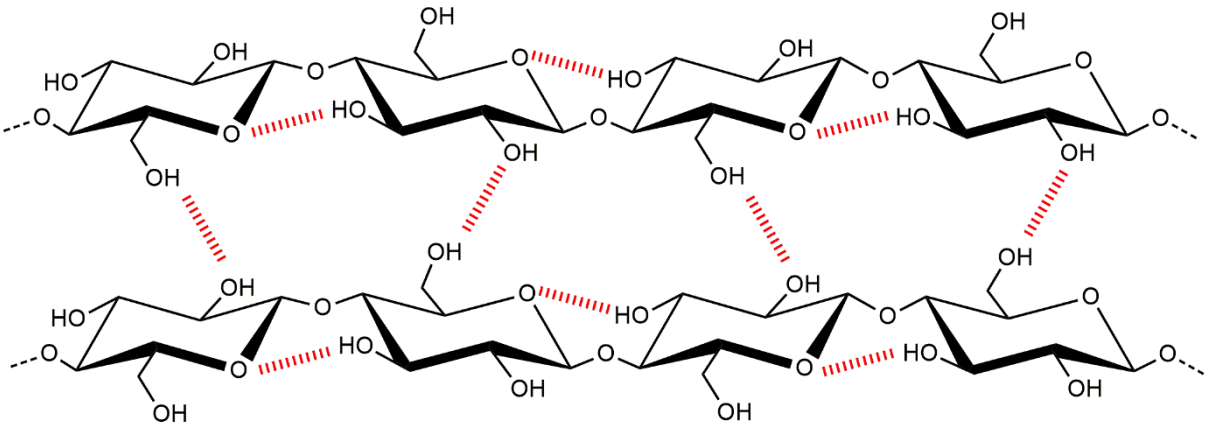


Figure 3 Liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires au sein de la cellulose

Tableau 1 DP des fibres de cellulose en fonction de l'espèce végétale [5]

Espèce végétale	*D.P.*
Epicéa	8 000
Chanvre, Lin	9 000
Bouleau	10 000
Coton	20 000
Algue valonia	26 500

1.2.2 Les hémicelluloses :

Les hémicelluloses sont des hétéro-polysaccharides ramifiés, constitués d'enchainements d'hexoses, de pentoses et d'acides uroniques (figure 4), dont le degré de polymérisation est compris entre 50 et 250 unités dans le bois [6]. Les cinq sucres consécutifs des hémicelluloses du bois sont le glucose, le mannose, le xylose, le galactose et l'arabinose. La composition chimique des hémicelluloses varie des racines aux branches mais également d'un arbre à un autre. Elles possèdent une structure tridimensionnelle, amorphe et n'ont qu'une faible résistance mécanique. Les hémicelluloses sont solubles dans l'eau et peuvent être extraites de la paroi cellulaire par des solutions alcalines.

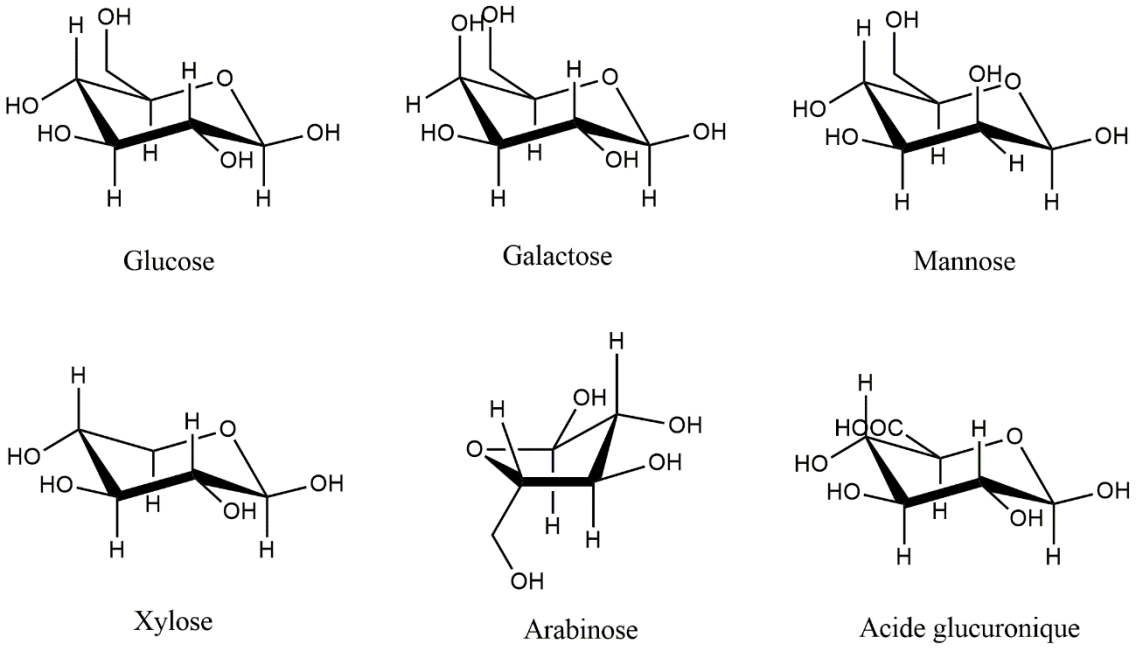


Figure 4 Principaux constituants des hémicelluloses

1.2.3 Les lignines :

Les lignines sont essentiellement présentes dans les plantes vasculaires et certaines algues. On les retrouve principalement au niveau des parois secondaires des cellules, les rendant rigides, imperméables et résistantes à la décomposition. La structure des lignines est relativement complexe et n'est toujours pas totalement élucidée à l'heure actuelle (figure 5).

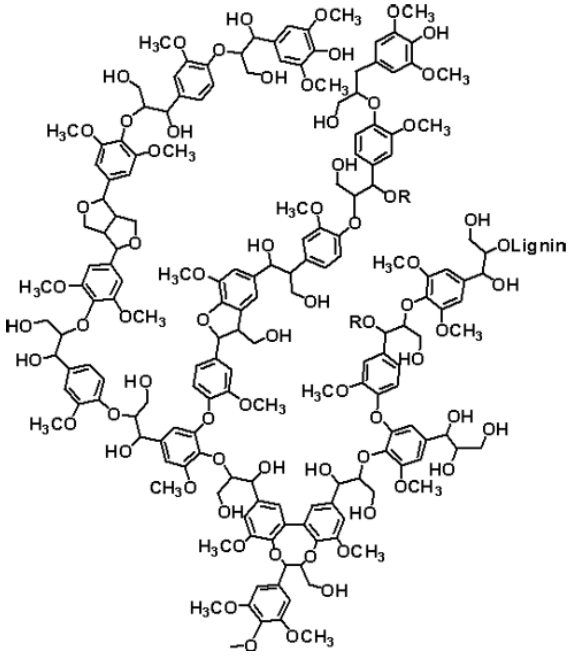
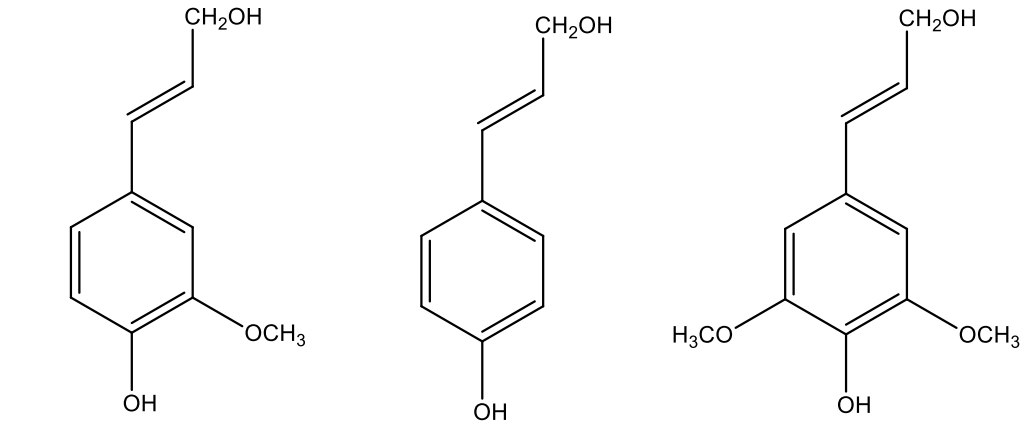


Figure 5 Exemple de structure supposée des lignines [7]

Les lignines sont des polymères bio-synthétisés à squelette aromatique qui résulte de la polymérisation de trois monomères de départ : l'alcool *p*-coumarique, l'alcool conifférylique et l'alcool sinapylique (figure 6). L'assemblage de ces trois monolignols par différents types de liaisons chimiques conduit à un composé amorphe et hydrophobe. La composition chimique des lignines varie également en fonction de l'espèce végétale choisie.



Alcool coniférylique **Alcool *p*-coumarique** **Alcool sinapylique**

Figure 6 Structures chimiques des monolignols des lignines

Les propriétés des lignines vont être régies par leurs différentes fonctions chimiques, ainsi que par la façon dont elles sont agencées. Les lignines auront donc des caractéristiques physico-chimiques différentes en fonction de leur origine botanique et de la méthode d'extraction employée. De manière générale, elles présentent une température de transition vitreuse (T_g) de l'ordre de 170°C. Les lignines solubles possèdent un poids moléculaire compris dans un intervalle de 3 000 à 20 000 g/mol, ces valeurs étant déterminées via la chromatographie par perméation de gel [8]. De plus, du fait de leurs structures polyphénoliques, les lignines possèdent des propriétés anti-oxydantes intéressantes [9]. Elles présentent également la particularité de former des complexes avec certains cations métalliques [10].

Les lignines disponibles dans le commerce sont essentiellement issues de la liqueur noire résultant des procédés de mise en pâte utilisés par les industries papetières. Cette liqueur sert de combustible aux chaudières de l'usine. Le pouvoir calorifique élevé des lignines (26,63 MJ/kg) permet ainsi une voie de valorisation et de recyclage à ce coproduit [11]. On estime qu'au niveau mondial, 50 millions de tonnes de lignines sont produites annuellement comme résidus des procédés de fabrication du papier.

Les fibres lignocellulosiques sont principalement utilisées par les industries papetières. Afin d'obtenir de la pâte à papier, il est nécessaire de réaliser différentes étapes permettant la transformation du bois brut en pâte. Pour ce faire, différents procédés sont possibles en fonction de la qualité du papier désirée.

2. Les procédés de mise en pâte :

Il existe deux grands types de procédés pour la fabrication de pâte à papier : les procédés mécaniques et les procédés chimiques.

2.1 Les procédés mécaniques :

Les pâtes mécaniques sont obtenues par broyage du bois sous une pression de vapeur d'eau. Ce procédé présente l'avantage d'offrir de bons rendements (> 90%), mais la qualité des fibres est faible. Peu de fibres restent intactes après broyage, ce qui conduit à un mélange d'agrégats fibreux et de petites fibres aux faibles propriétés mécaniques. Ainsi, les pâtes mécaniques sont généralement utilisées dans la production de produits nécessitant moins de résistance, comme le papier journal ou encore certains papiers hygiéniques.

2.2 Les procédés chimiques :

A l'inverse, les procédés chimiques ont pour but de délignifier partiellement ou totalement les fibres de bois sans les dégrader. Les pâtes chimiques sont majoritairement constituées de fibres entières ayant conservé leurs propriétés mécaniques intactes. Il existe trois procédés principaux pour l'obtention de pâte chimique, le procédé Kraft [12] qui est le plus répandu et que nous détaillerons dans la suite de ce document, le procédé aux bisulfites [13] et les procédés organosolv [14]. Ces différentes méthodes produisent des fibres de qualité, mais les rendements sont plus faibles que ceux obtenus lors des procédés mécaniques. Les pâtes chimiques sont utilisées pour des applications nécessitant une importante résistance mécanique, telles que les papiers d'impression et les papiers d'emballage.

Le procédé Kraft (figure 7) est le procédé le plus utilisé dans l'industrie papetière, il représente 80% de la production mondiale de pâte à papier. Cette méthode consiste en une cuisson chimique alcaline du bois, ayant pour but de libérer les fibres lignocellulosiques des copeaux de bois. La lignine est dissoute dans un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium (liqueur blanche), qui après lessivage est éliminé sous la forme d'une liqueur noire. A la suite de ce traitement, les fibres contiennent entre 3% et 6% de lignine résiduelle. Le rendement massique du procédé Kraft est de l'ordre de 45-55%. Les fibres Kraft ainsi obtenues sont intactes et présentent de bonnes propriétés mécaniques.

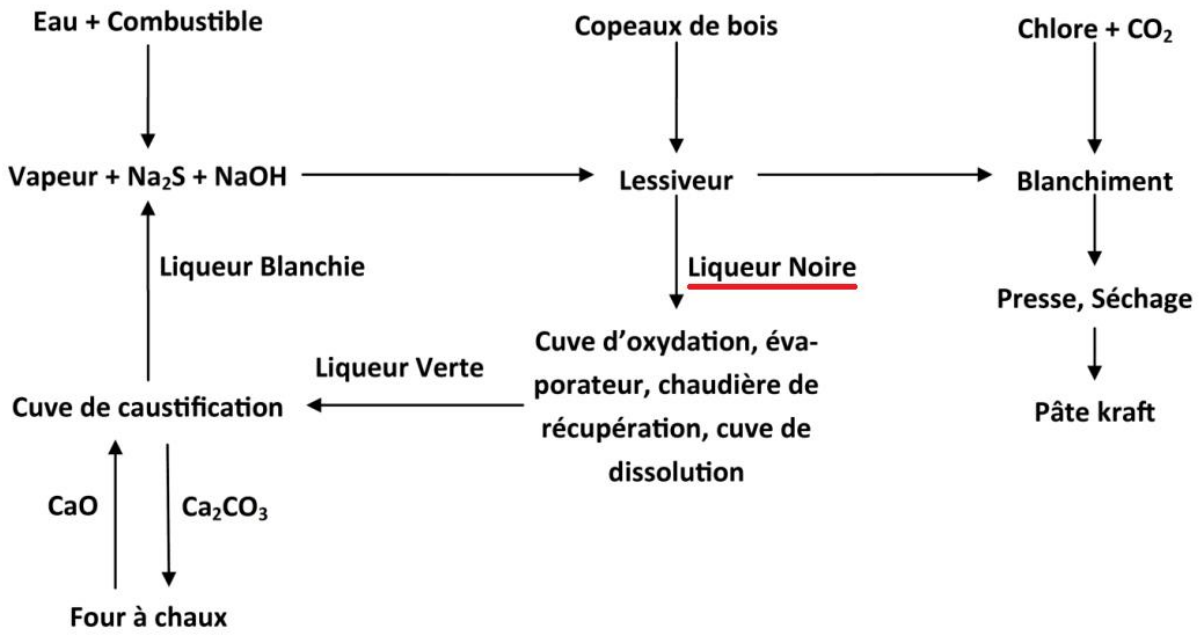


Figure 7 Schéma du procédé Kraft [15]

Le secteur des pâtes à papier étant en proie à de sérieux problèmes économiques, cette industrie ancestrale est dans l'obligation de se réinventer pour survivre. Parmi les nouvelles applications qui ont vu le jour ces dernières années, de nombreuses recherches se sont intéressées aux procédés permettant d'obtenir des fibres de cellulose de taille nanométrique à partir des pâtes riches en cellulose utilisées pour l'élaboration du papier. En se diversifiant et en visant de nouveaux marchés, le secteur des pâtes à papier développe de nouvelles voies de valorisation à une production qui était jusque-là exclusivement dédiée aux papiers et cartons.

3. Les nanoparticules de cellulose :

Actuellement, de plus en plus de travaux s'intéressent aux nanoparticules de cellulose [16]. Ces composés présentent des propriétés très intéressantes (surface spécifique, résistance, …) qui, du fait de leurs dimensions très faibles, leurs ouvrent les portes des nanotechnologies. A partir du bois, des traitements chimiques et des procédés de désintégration mécanique permettent d'obtenir de la nanocellulose.

3.1 Procédés d'obtention :

Depuis une trentaine d'années, de nombreux efforts sont portés sur la réduction de la taille des fibres de bois. La première étape marquante fût le développement de microfibrilles de cellulose (MFC) dans le courant des années 1980 par Turbak *et coll.* [17]. Aujourd'hui, de nombreux procédés permettent d'obtenir de la cellulose au diamètre contrôlé.

La préparation de nanoparticules de cellulose à partir du bois et des plantes se déroulent en deux grandes étapes. La première étape consiste à purifier et homogénéiser la matière première, afin qu'elle réagisse plus facilement et de manière homogène aux autres traitements [18]. Le type de prétraitement dépend de la source utilisée. Ces prétraitements visent à retirer totalement ou partiellement les autres composés présents au sein des fibres (lignine, hémicellulose, …), ainsi qu'à isoler des fibres individuelles. Le procédé Kraft décrit précédemment est un exemple de prétraitement.

La seconde étape consiste à séparer ces fibres « purifiées » en nanofibrilles et/ou nanocristaux. La préparation de nanoparticules de cellulose se fait selon deux principaux procédés : l'hydrolyse acide ou enzymatique et les traitements mécaniques. Ces méthodes peuvent être utilisées séparément ou successivement en fonction de la morphologie des particules désirée.

Les procédés mécaniques tels que l'homogénéisateur à haute pression, les raffineurs, le « cryocrushing », les traitements par ultrasons hautes intensités et la microfluidisation sont utilisés pour extraire des fibrilles de cellulose à partir de différentes sources (fibres de bois, plantes, algues, …). Généralement, ces traitements impliquent d'importantes forces de cisaillement entrainant un clivage transversal le long de l'axe longitudinal de la structure microfibrillaire de la cellulose. Il en résulte de longues fibrilles de cellulose appelées microfibrilles de cellulose (MFC). Le concept de MFC a été introduit dans le courant des années 1980 suite aux travaux de Turbak *et coll.* [17], ainsi que de Herrick *et coll.* [19], qui furent les premiers à préparer des fibrilles de cellulose aux dimensions nanométriques à partir de pâte de résineux. Classiquement, les fibres de cellulose sont soumises à plusieurs cycles de traitement mécanique, rendant les particules de plus en plus petites et uniformes au fur et à mesure des passages, augmentant néanmoins les dommages mécaniques de la cellulose cristalline.

Afin de faciliter la séparation de ces fibrilles en nano-fibrilles de cellulose (NFC) plus fines, trois stratégies peuvent être utilisées avant traitement mécanique afin d'atténuer l'intensité des LH intermoléculaires : l'utilisation d'une matière première n'ayant jamais été séchée, l'élimination partielle des autres composants des fibres lignocellulosiques ou un traitement chimique.

Lors du séchage des fibres de bois et de plantes, les espaces entre les paquets de microfibrilles s'atténuent et il en résulte des agglomérats difficiles à séparer. De la même manière, si l'étape

de purification est incomplète, les éléments résiduels pourraient inhiber la coalescence des paquets de fibres pendant le séchage et ainsi faciliter la fibrillation lors des étapes suivantes. Egalement, le fait d'apporter une charge à la surface des fibrilles humides permet d'augmenter l'intensité des forces interfibrillaires répulsives. Ce qui peut être effectué par oxydation au TEMPO ou par l'adsorption de polyélectrolytes chargés [20,21].

L'hydrolyse acide est utilisée pour extraire des particules cristallines de cellulose à partir de différentes sources (bois, plantes, algues, …). Le mécanisme d'hydrolyse n'est actuellement pas totalement élucidé, la réaction retirerait préférentiellement les zones amorphes au sein des microfibrilles de cellulose. Classiquement, les fibres « purifiées » sont mélangées dans l'eau avec une certaine concentration d'acide. L'acide sulfurique est principalement utilisé pour ce genre d'application car il permet d'obtenir des suspensions plus stables [22].

Le challenge de ces différentes méthodes est de produire des nanoparticules de cellulose les plus longues possible avec un diamètre inférieur à 100 nm, ce qui permet d'avoir de meilleures propriétés mécaniques.

3.2 Propriétés des MFC et NFC :

Les NFC sont de fines particules homogènes en taille, leur diamètre est de l'ordre de 1-10 nm. A l'inverse, les MFC possèdent une grande variabilité de dimensions allant du fragment de fibre à la nanoparticule. Avec un diamètre compris entre 10-100 nm et une longueur de 5-50 µm, les MFC possèdent un rapport d'aspect très important, environ 10 fois supérieur à celui des fibres de cellulose classiques [23].

Les MFC et les NFC sont de longues et flexibles nanoparticules de cellulose constituées alternativement de zones amorphes et cristallines. Elles possèdent une surface spécifique largement étendue par rapport à la fibre de cellulose initiale. Leur degré de fibrillation dépend du nombre de cycle de traitement mécanique qu'elles ont subi. Les fibrilles peuvent s'agencer entre elles et former un réseau très dense maintenu par d'importantes liaisons interfibrillaires.

D'un point de vue mécanique, les MFC et les NFC possèdent un module de Young de l'ordre de 150 GPa et une résistance à la traction d'environ 10 GPa, ce qui en font de parfaits candidats pour servir de renfort dans les matériaux composites [23]. A titre de comparaison, les fibres de verre possèdent un module de Young de l'ordre de 70 GPa et une résistance à la traction d'environ 2,4 GPa [24].

Un des principaux freins au développement d'applications utilisant les MFC et les NFC repose dans la difficulté d'optimiser des procédés d'isolation de ces nano-éléments à partir de la paroi cellulaire des fibres naturelles à moindre coût et sans dégradation.

3.3 Les filaments de cellulose :

En Juin 2014, la société Kruger a inauguré à Trois-Rivières (Canada), la première usine au monde capable de produire des filaments de cellulose (FC) [25]. Les FC sont un nouveau type de MFC extrait des fibres de bois et présentant des propriétés uniques. Ils sont obtenus à partir de fibres Kraft, selon un raffinage mécanique [26]. Une fibre Kraft est pellée en environ 1 000 FC (figure 8). Ces derniers possèdent une longueur de l'ordre de 500-1000 µm, une largeur de 80-300 nm et une épaisseur de 40-100 nm. Les FC présentent un rapport d'aspect exceptionnel (200-5000) qui est 10 fois supérieur à celui des MFC classiques. Le rapport d'aspect est une caractéristique intrinsèque primordiale de l'effet de renforcement. Les FC possèdent donc un fort potentiel de renforcement qui peut intéresser de nombreux marchés parmi lesquels ceux des produits papetiers, ou encore des matériaux composites. Les FC apparaissent comme un formidable vecteur de développement pour l'économie du secteur forestier au Canada.

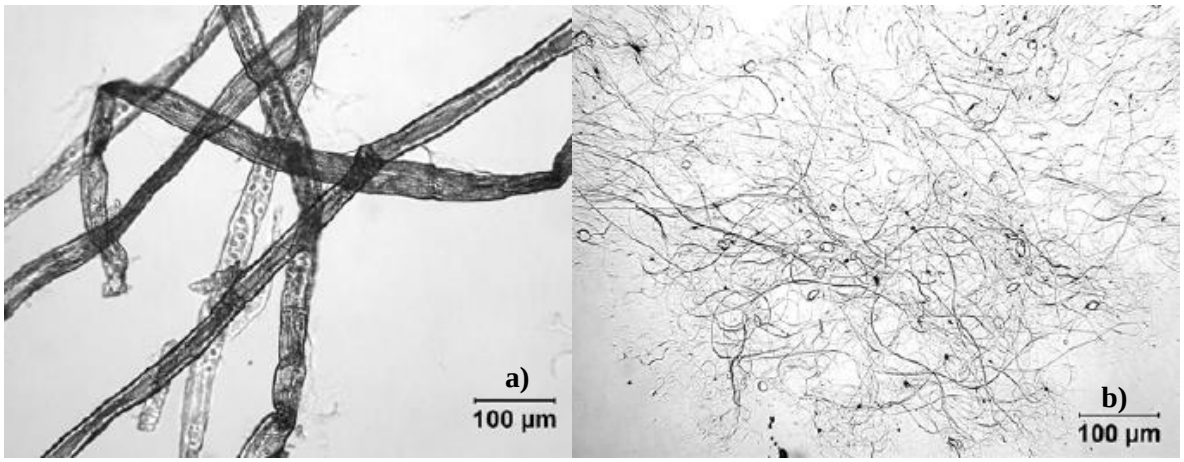


Figure 8 Images microscopiques de : a) Fibres Kraft et de b) Filaments de cellulose

Du fait de leurs propriétés particulières telles que leur ratio résistance/poids, leur rigidité, et leur biodégradabilité, les fibres de cellulose apparaissent comme un renfort prometteur pour l'élaboration de matériaux composites.

II. Les matériaux composites :

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles, mais ayant chacun une forte capacité d'adaptation. Les qualités respectives des constituants se complètent pour former un matériau aux performances mécaniques, thermiques et/ou physico-chimiques améliorées. Il est possible de moduler les propriétés d'un composite en fonction du besoin spécifié. L'adaptabilité de ces matériaux en fait un atout majeur et les place en position concurrentielle des matériaux traditionnels (métaux, alliages, …).

1. Généralités sur les matériaux composites :

Un matériau composite est constitué d'un renfort et d'un liant, ce dernier étant couramment appelé matrice. Le renfort, comme son nom l'indique, va assurer la tenue mécanique du composite. La matrice pour sa part, assure la cohésion entre les différents éléments et gère les flux d'efforts, tout en garantissant la tenue à l'environnement et à la température. Il existe différents types de matériaux composites en fonction du couple renfort/matrice choisi. Parmi les renforts fibreux couramment utilisés, on peut citer :

- les fibres de verre, actuellement les plus utilisées [27] ;
- les fibres de carbone, utilisées pour des applications structurales [28] ;
- les fibres d'aramide, utilisées pour des applications beaucoup plus ciblées, comme la protection balistique [29] ;
- les fibres naturelles, quant à elles sont en pleine émergence du fait de leur faible coût et de leur impact positif sur l'environnement [30].

Il existe également différents types de matrices et on distingue trois grandes familles : les matrices organiques, les matrices céramiques et les matrices métalliques. Parmi les matrices organiques, trois catégories de polymères peuvent être utilisées :

- les polymères thermoplastiques ;
- les polymères thermodurcissables ;
- les élastomères.

L'importante diversité de renfort et de matrice permet de façonner les matériaux composites en fonction du besoin exprimé. L'amélioration des caractéristiques physico-mécaniques de ces matériaux constitue une des clés de leur développement industriel.

Dans le cadre de ce projet, nous nous sommes particulièrement intéressés aux matrices thermoplastiques et plus spécifiquement au polyéthylène, polymère de la famille des polyoléfines. Il est obtenu par polymérisation de l'éthylène gazeux. La polymérisation sous forte pression conduit à du polyéthylène basse densité (LDPE), alors que sous faible pression, du polyéthylène haute densité (HDPE) est obtenu [31]. Ces composés sont malléables à chaud, ce qui facilite leur mise en forme. L'utilisation de ce polymère est largement répandue dans le monde industriel, il est disponible en grandes quantités, à bas coût et il est facile à mettre en œuvre [32]. Le tableau ci-dessous présente les principales caractéristiques des deux types de polyéthylène (tableau 2) :

Tableau 2 Principales propriétés des polyéthylènes [33]

	Polyéthylène basse densité	***Polyéthylène haute densité***
Propriétés physiques et chimiques		
Masse volumique	0.915-0.935	0.945-0.960
Taux de cristallinité	65-70%	65-80%
Masse molaire moyenne	10 000 g/mol	jusqu'à 8 million de g/mol
Indice de polymolécularité	faible	faible
Propriétés mécaniques		
Structure	branchée	linéaire
Caractéristiques principales	souplesse	rigidité
	transparence	résistance mécanique
	soudabilité	résistance chimique
Contrainte au seuil (rupture)	10-13 MPa	24-30 MPa
Module de traction	200-300 MPa	800-1200 MPa
Module de flexion	60-400 MPa	1150-1500 MPa
Propriétés thermiques		
Température de fusion	110-120°C	128-135°C
Transition vitreuse	environ -110°C	environ -110°C
Plage de t° de résistance	de -70 à +60°C	de -70 à +90°C
Retrait au moulage	1.5/3.5%	1.3/3%
Conductivité thermique	faible	faible

2. Les matériaux bio-composites :

Ces dernières années, les recherches concernant le développement de nouveaux matériaux possédant de hautes performances et un coût abordable sont en pleine expansion [34]. Avec l'émancipation de la conscience environnementale, ces recherches se sont particulièrement

focalisées sur les matériaux respectueux de l'environnement, les termes « renouvelable », « recyclable » et « durable » sont dans l'air du temps. Ceci met en évidence l'émergence d'un nouveau type de matériau, renouvelable et facilement dégradable, les biocomposites.

Un matériau sera dit « bio-composite » s'il possède au moins un élément biodégradable parmi sa matrice et son renfort. On fera donc la différence entre un matériau bio-composite entièrement biodégradable, constitué d'un renfort et d'une matrice biodégradables, et un composite partiellement biodégradable, possédant soit une matrice soit un renfort biodégradable. Il y a de ce fait l'émergence de deux thématiques importantes sur les matériaux bio-composites, la première vise à l'élaboration de matériaux 100% biodégradables, alors que la deuxième s'intéresse au remplacement des renforts synthétiques par des fibres naturelles.

L'élaboration de matériaux composites entièrement biodégradables peut être réalisée en utilisant des fibres de cellulose ou de l'amidon comme renfort et des matrices polymères biodégradables telles que l'acide poly lactique (PLA) ou le polyhydroxybutyrate (PHB) [35]. Ces composites possèdent l'avantage d'être respectueux de l'environnement, durables et totalement biodégradables. En fin de cycle, ils peuvent être recyclés ou compostés sans engendrer de toxicité pour l'environnement. De nombreux travaux se sont intéressés à l'incorporation de fibres de cellulose (lin, jute, chanvre, …) dans des composites à base de PLA [36,37]. De manière générale, il en ressort que l'ajout de fibres permet d'augmenter significativement la rigidité du composite, ainsi que sa résistance mécanique. Ces composites commencent à être utilisés dans le domaine automobile pour réaliser entre autres des tapis de sol et des toits en toile [38].

La deuxième grande thématique de recherche appliquée aux matériaux bio-composites concerne le remplacement des fibres de verre utilisées comme renfort de matériaux composites. En dépit de leurs excellentes propriétés mécaniques, les fibres de verre possèdent plusieurs inconvénients majeurs. On peut citer par exemple leur caractère non recyclable, qui oblige leur incinération en fin de vie. Les fibres de verre sont également très irritantes pour les voies respiratoires, d'où la nécessité de précautions importantes lors de leur manipulation. Enfin, leur nature abrasive conduit à une usure précoce des appareillages entrainant un renouvellement fréquent de ces derniers. Les fibres de cellulose apparaissent comme de très bonnes candidates pour remplacer les fibres de verre notamment du fait de leur origine naturelle et de leur ratio résistance/poids très attrayant. Cependant, l'utilisation des fibres de

cellulose conduit à des composites de couleur foncée et sensibles à l'humidité, ce qui représente un frein majeur pour leur développement à l'échelle industrielle.

Au cours de ce projet, nous nous sommes intéressés à cette deuxième thématique et donc au remplacement des fibres de verres par des fibres naturelles de cellulose.

3. Les matériaux composites à renfort de fibres de cellulose :

Comme énoncé précédemment, la cellulose trouve un intérêt tout particulier au sein des industries de pâtes à papier. Cependant, l'augmentation du prix des matières premières et de l'énergie, ainsi que le développement des réseaux de communication ont plongé le secteur des pâtes à papier dans une crise économique sans précédent dans le courant des années 2008-2009. Afin d'assurer leur survie, les industriels se sont tournés vers le développement de nouvelles voies de valorisation pour leurs productions. Une des solutions pourrait être l'utilisation des fibres de cellulose comme renfort de matrices polymères, afin de créer des matériaux bio-composites aux propriétés innovantes. L'ajout de fibres de cellulose permet notamment d'améliorer le module d'Young ainsi que la résistance à la traction des matériaux composites [39].

Les matériaux composites préparés en utilisant des fibres naturelles, ne connaissent pas seulement un engouement scientifique et écologique, mais également sociétal. En effet, comme beaucoup de matières renouvelables sont issues des productions agricoles, ceci apparait comme un vecteur de développement économique non-alimentaire pour les zones rurales des pays en voie de développement. Par exemple au Brésil, l'ananas est devenu un des produits majeurs de l'activité économique du secteur agricole local [40]. La collecte et l'extraction des fibres issues de ce fruit sont réalisées en milieu rural, ce qui permet la création d'emplois et améliore la qualité de vie des populations. Ces travaux ouvrent la voie à la valorisation de nombreuses substances naturelles.

Au cours du XX^{ième} siècle, l'émergence des polymères synthétiques à base de matières premières issues du pétrole a relégué les polymères naturels à un rôle de spectateur. Cependant, depuis ces deux dernières décennies, une attention croissante est à nouveau prêtée à l'utilisation de ces composés et ceci pour diverses raisons :

- Le souhait de réduire l'impact environnemental ;
- La quantité limitée des sources de pétrole → diminution de la dépendance aux produits pétrolifères ;

- L’amélioration des bases de données concernant les propriétés et morphologies des matériaux naturels.

Les fibres de cellulose possèdent des avantages uniques comme l’abondance, la non-toxicité, la non-irritabilité, des propriétés non-corrosives pour les équipements, en plus d’un caractère renouvelable. Les composites utilisant des fibres de cellulose comme renfort ont suscité beaucoup d’attention du fait de leur potentiel à servir d’alternative aux renforts synthétiques. Les fibres de cellulose ont un coût plus bas (200-1000 $/tonne) et une énergie de production plus faible (4 GJ/tonne) que les fibres de verre (1200-1800 $/tonne, 30 GJ/tonne) ou les fibres de carbone (1250 $/tonne, 130 GJ/tonne) [41]. De plus, le poids plus faible, de 20 à 30% de la masse totale et le volume plus important des fibres cellulosiques comparées aux fibres synthétiques, offrent un rapport résistance/poids très attrayant. Dans l’industrie automobile, l’utilisation de matériaux composites à bases de fibres de cellulose permet notamment de réduire la quantité d’énergie non renouvelable et les émissions polluantes, tout en diminuant la consommation en carburant des véhicules.

Les fibres de cellulose présentent donc un certain nombre de propriétés supérieures à celles des fibres synthétiques, ce qui engendre l’intérêt des chercheurs, comme en témoigne le nombre de publications ces dernières années sur le thème des composites à renfort de fibres cellulosiques (figure 9). Le remplacement des fibres synthétiques par des fibres naturelles est donc plus que jamais d’actualité. Les matériaux composites biosourcés peuvent entrer en compétition avec les produits d’origine pétrolifère et obtenir des places de marché actuellement dominées par ces derniers [42].

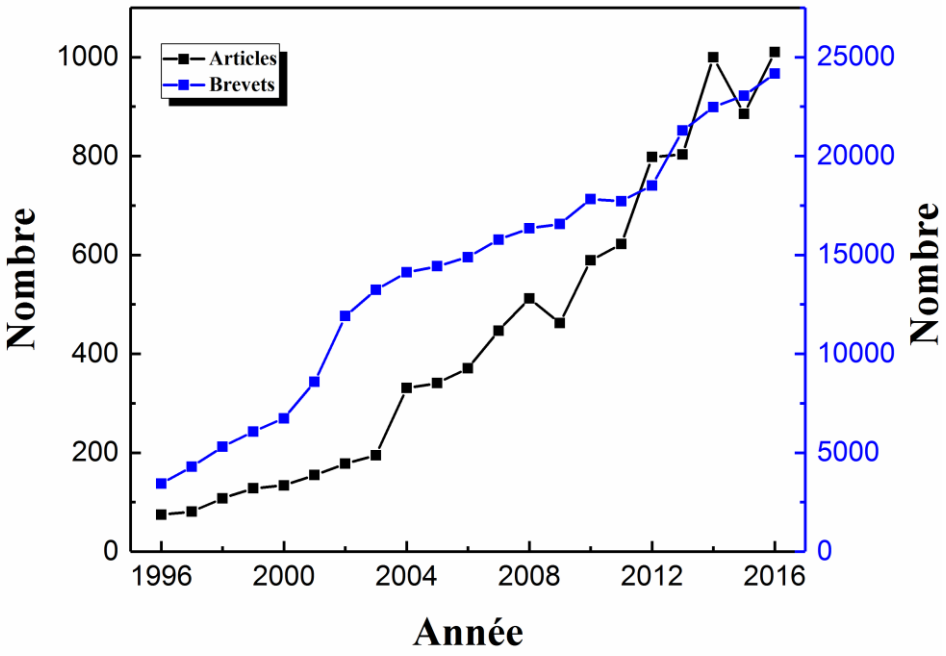


Figure 9 Evolution du nombre d'articles et de brevets dans le domaine des matériaux composites à renfort de fibres naturelles au cours des 20 dernières années (résultats obtenus avec la base de données de Scopus en utilisant les mots clés « composite » et « natural fiber »)

A l'heure actuelle, le principal frein rencontré dans l'élaboration de ces matériaux réside dans la faible compatibilité entre les fibres cellulosiques polaires et les matrices thermoplastiques apolaires. Différents traitements ou modifications des fibres de cellulose permettent néanmoins d'outrepasser ce problème, ils seront détaillés dans la suite de ce manuscrit.

La modification chimique des polyoléofines telles que le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP) est une étape souvent nécessaire pour leur utilisation dans des matériaux composites. En effet, lorsqu'on souhaite les faire interagir avec d'autres matériaux, l'absence de polarité constitue souvent un obstacle. Le greffage de petites molécules polaires à la surface de la matrice permet d'améliorer l'adhésion et la compatibilité avec des substrats polaires comme les fibres cellulosiques. Par exemple, le greffage d'anhydride maléique sur le polyéthylène est largement étudié [43]. Ces travaux montrent une amélioration significative de l'adhésion à l'interface fibre/matrice, conduisant à de meilleures propriétés mécaniques des matériaux composites. Cette amélioration serait essentiellement due à l'établissement de liaisons covalentes entre la matrice et les fibres (figure 10). Lors du mélange, il se produit, sous l'effet de la chaleur, une réaction d'acylation entre le carbonyle de l'anhydride et les fonctions alcool de la cellulose. Le transfert des contraintes au sein du matériau se trouve

ainsi favorisé et il en découle des propriétés mécaniques accrues [44]. Notons que le polyéthylène fonctionnalisé par l'anhydride maléique (MAPE) est un produit disponible dans le commerce.

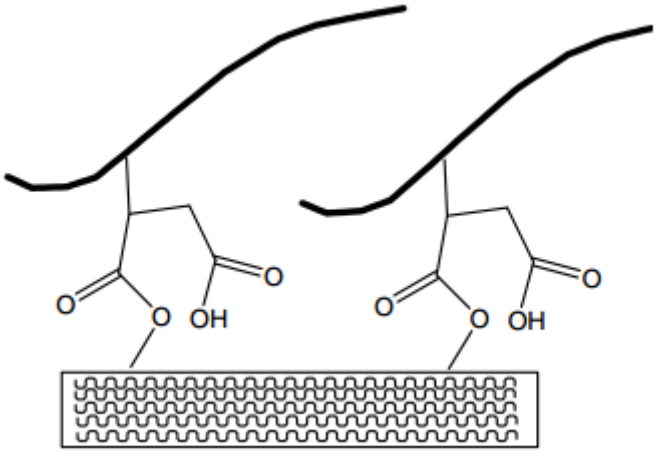


Figure 10 Schéma d'adhésion entre le maléate de polyéthylène et des fibres de cellulose [43]

4. Propriétés des composites à renfort de fibres de cellulose :

Les propriétés des composites à base de fibres de cellulose sont régies par différents paramètres : le rapport d'aspect des fibres, leur fraction volumique, leur orientation, leur dispersion, ainsi que l'adhésion fibre/matrice. Chacun de ces paramètres va avoir un lien direct sur les performances du composite, il est donc important de bien comprendre ces mécanismes afin d'en maximiser les effets.

4.1 Rapport d'aspect des fibres :

Les performances mécaniques des composites dépendent étroitement de la gestion des flux d'effort au sein du matériau. Lorsque le composite est soumis à une contrainte, la matrice est la première à être affectée avant de transmettre la contrainte au renfort. Plus le flux d'effort sera soumis efficacement de la matrice vers le renfort, meilleures seront les propriétés mécaniques du composite. Pour optimiser cette gestion de flux, il faut maximiser les interactions fibre/matrice tout en améliorant la qualité de cette adhésion. Il a été démontré que plus le rapport d'aspect (longueur/diamètre) des fibres est important, meilleur est le transfert des flux d'effort au sein du matériau composite [45]. Les FC présentent un excellent rapport d'aspect ainsi qu'une très grande surface spécifique, ce qui devrait permettre un effet de renforcement très intéressant.

4.2 Fraction volumique des fibres :

La fraction volumique des fibres est un autre paramètre important à prendre en compte. De manière générale, plus la teneur en fibres dans le composite est importante, meilleures seront les propriétés mécaniques. Néanmoins, il faut tenir compte de la longueur des fibres utilisées. Le fait de maintenir une fraction volumique élevée avec des petites fibres entraine une augmentation du nombre d'extrémités, or ces extrémités agissent comme des initiateurs de fissures. A l'inverse, il faut éviter de travailler avec des fibres trop longues (> 9-10 mm), sous peine de les voir se replier et s'enrouler sur elles-mêmes pendant le mélange. Dans tous les cas, une valeur de fraction volumique trop importante, détériore les propriétés mécaniques du matériau composite. Au-delà d'une certaine valeur, les fibres ont tendance à s'agglomérer, il en résulte une mauvaise dispersion. Le choix de la voie de formulation est également très important, d'autant plus que la teneur en fibres est élevée. Les forces de cisaillements induites durant le mélange doivent être suffisamment importantes et répétées pour permettre un mélange optimal des différents constituants.

4.3 Orientation des fibres :

L'orientation des fibres a un effet significatif sur les propriétés mécaniques des matériaux composites. En effet, il est rapporté que le module d'Young, le coefficient de Poisson et la résistance à la traction des matériaux diminuent en fonction du degré d'orientation des fibres [46]. Les fibres de cellulose possèdent une importante résistance dans le sens de la longueur. Celle-ci est nettement plus faible dans les autres directions, d'où la nécessité d'aligner au maximum les fibres dans le sens de la longueur lors de la formulation des composites.

4.4 Dispersion des fibres :

La dispersion des fibres de cellulose au sein de la matrice polymère est un élément clé à prendre en compte. Du fait de leur caractère polaire, les fibres ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles sont mélangées avec une matrice apolaire. Il en résulte un composite hétérogène, avec des zones riches en fibres de cellulose et d'autres riches en matrice, ce qui va nuire aux performances du composite. Il est donc impératif d'avoir une bonne dispersion des fibres de cellulose, celles-ci doivent être bien séparées les unes des autres et chaque fibre doit être enrobée par la matrice.

Les interactions fibre/fibre, telles que les liaisons hydrogènes, ainsi que la longueur des fibres, vont influencer directement la dispersion de ces dernières. En effet, plus la longueur

des fibres est importante et plus les interactions fibre/fibre sont intenses, plus elles vont s'enchevêtrer et s'agglomérer entre elles. Le choix de la voie de formulation est important pour limiter ce genre de phénomène. Plus les forces de cisaillements et le temps de mélange sont importants, meilleure est la dispersion. Classiquement, l'utilisation d'une extrudeuse double-vis permet d'obtenir les meilleurs résultats. L'utilisation de traitements physico-chimiques ou encore la modification chimique des fibres de cellulose sont également des méthodes efficaces et couramment utilisées dans la littérature.

4.5 Adhésion fibre/matrice :

Les propriétés mécaniques des composites à renfort de fibres de cellulose dépendent intimement de l'adhésion à l'interface fibre/matrice [47,48]. La gestion des flux d'effort au sein du composite est améliorée lorsque l'interface fibre/matrice est bonne. Les fibres de cellulose sont riches en groupements hydroxyle, ce qui leur confère une forte polarité et un comportement hydrophile marqué. Alors que les matrices thermoplastiques, de type polyéthylène par exemple, sont hydrophobes et apolaires. Il en résulte des problèmes de compatibilité entre les deux phases et une zone interfaciale affaiblie. Afin d'améliorer l'interface fibre/matrice, il est courant d'avoir recours à des traitements visant à réduire l'énergie de surface des fibres. L'ajout d'un agent ayant des propriétés intermédiaires aux deux constituants peut également être mis en œuvre. Ces méthodes seront décrites dans la partie III de ce chapitre.

4.6 Nature des fibres :

L'ensemble des paramètres cités précédemment (rapport d'aspect, orientation, dispersion et adhésion des fibres) va être grandement influencé par le type de fibre utilisé. En effet, les propriétés intrinsèques des fibres de cellulose, telles que leurs propriétés mécaniques, leur composition, leur teneur en eau ou encore leurs dimensions, vont jouer un rôle déterminant sur les performances des matériaux composites [41]. Ainsi, en fonction de la nature des fibres utilisées, différentes propriétés physico-mécaniques pourront être obtenues (tableau 3).

Tableau 3 Propriétés physico-mécaniques de plusieurs fibres naturelles [34]

Fibre	Résistance à la traction (MPa)	Module de Young (GPa)	Elongation à la rupture (%)	Densité (g/cm^3)
Abaca	400	12	3-10	1,5
Bagasse	290	17	-	1,25
Bambou	140-230	11-17	-	0,6-1,1
Lin	345-1035	27,6	2,7-3,2	1,5
Chanvre	690	70	1,6	1,48
Jute	393-773	26,5	1,5-1,8	1,3
Kénaf	930	53	1,6	-
Sisal	511-635	9,4-22	2,0-2,5	1,5
Ramie	560	24,5	2,5	1,5
Palme	248	3,2	25	0,7-1,55
Ananas	400-627	1,44	14,5	0,8-1,6
Coco	175	4-6	30	1,2
Curaua	500-1150	11,8	3,7-4,3	1,4

De manière générale, les fibres de cellulose utilisées comme renfort de composites améliorent significativement les propriétés mécaniques comparées à la matrice pure, ce qui justifie leur utilisation croissante. La rigidité des fibres permet en effet d'augmenter le module de Young ainsi que la résistance à la traction des composites.

Ces dernières années, les nombreuses recherches s'articulant autour des nanoparticules de cellulose ont mis en évidence des propriétés mécaniques supérieures à celles des macro-fibres de cellulose. Les NFC et les MFC possèdent un important potentiel de renforcement qui tend à permettre la réalisation de nanocomposites très résistants.

5. Les nanocomposites :

Un nanocomposite est défini comme étant la dispersion d'un renfort nanométrique au sein d'une matrice. Le renfort est considéré comme une nanoparticule dès lors qu'une de ses dimensions est inférieure à 100 nm. Le développement des nanocomposites permet de viser le marché des nanotechnologies et ainsi d'étendre le domaine d'application des matériaux composites. Ces dernières années, l'utilisation de cellulose nanométrique comme renfort de polymère a gagné en intérêt [18].

Actuellement, l'élaboration de matériaux composites à partir de MFC est largement étudiée [49]. Les MFC se distinguent des fibres de cellulose conventionnelles par une très grande surface spécifique, un rapport d'aspect très important et d'excellentes propriétés mécaniques qui permettent de renforcer significativement différentes matrices polymères. De plus, de par leurs dimensions nanométriques, elles se dispersent plus facilement que les macro-fibres, conduisant à des matériaux composites plus homogènes.

Cheng *et coll.* [50] se sont intéressés au renforcement d'alcool polyvinylique (PVA) et de polypropylène par des MFC. Un traitement par ultrasonication leur permet d'améliorer significativement la dispersion des MFC au sein des deux matrices et d'obtenir une nette amélioration du module d'Young et de la résistance à la traction des composites.

Le renforcement de matrices thermoplastiques de type polyoléfine telles que le polypropylène et le polyéthylène reste délicat du fait de la grande polarité des MFC. Iwamoto *et coll.* [51] se sont intéressés au renforcement du polypropylène par des MFC. Les composites obtenus ont présenté des valeurs de module de Young plus importantes que celles observées pour la matrice seule. Les MFC étant des matériaux rigides, elles contribuent à améliorer la rigidité globale du composite. En revanche, elles n'ont pas permis d'augmenter la résistance des composites. En effet, la faible compatibilité entre les MFC et le polyéthylène conduit à une faible adhésion interfaciale. En revanche, l'ajout de polyéthylène maléaté s'est révélé efficace pour augmenter les performances mécaniques des composites MFC-PP. Des observations similaires ont été notées par Suzuki *et coll.* pour le renforcement de polypropylène par des MFC [52]. Ils ont également mis en évidence que l'utilisation des MFC se révèle plus efficace pour le renforcement de polyéthylène haute densité. En effet, l'ajout de MFC à des composites à matrice HDPE permet non seulement d'augmenter la rigidité des composites, mais également leur résistance à la traction.

D'autres travaux ont porté sur l'incorporation de MFC au PLA, afin de réaliser des nanocomposites entièrement biodégradables [53]. Le PLA est un polymère biodégradable qui peut être obtenu à partir de ressources issues du monde agricole, telles que l'amidon ou les sucres simples, par fermentation en acide lactique puis polymérisation. Malgré des propriétés intéressantes (biodégradable, rigide, …), le PLA souffre d'une faible résistance à la température ainsi que d'une importante fragilité. L'incorporation de MFC au PLA permet d'en améliorer les performances mécaniques [54]. Le module de Young est augmenté grâce à la rigidité des MFC et la résistance à la traction est également améliorée du fait de la bonne

adhésion MFC/PLA. Il a été montré que les MFC permettent d'augmenter la cristallinité du PLA [55]. En effet, elles agissent comme des agents de nucléation sur la cristallisation du PLA, favorisant ainsi son renforcement.

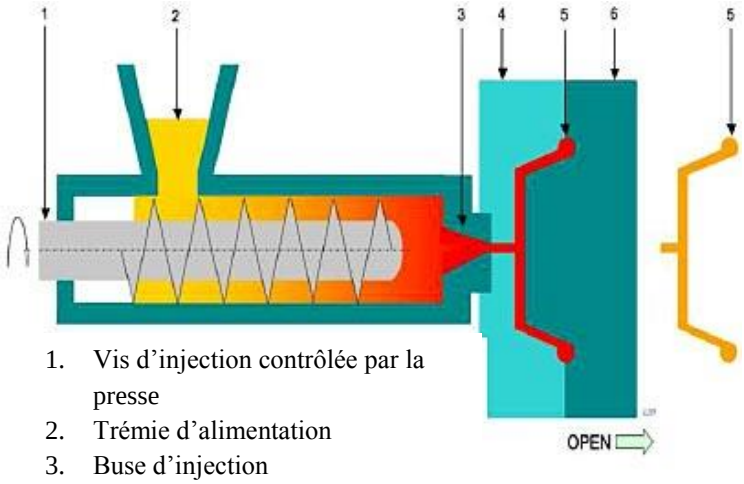
Les MFC possèdent une gamme d'application relativement large allant du domaine de la construction jusqu'au domaine du biomédical, leur potentiel ne demande qu'à être exploité.

6. Procédés de mise en forme des matériaux composites :

Pour mettre en forme les matériaux composites, différentes méthodes de formulation peuvent être utilisées. Ces opérations vont permettre l'assemblage des différentes phases, afin d'obtenir un matériau le plus homogène possible. Lors de l'élaboration des matériaux composites à base de fibres de cellulose, la faible dispersion des fibres au sein de la matrice ne permet pas l'obtention de matériaux parfaitement homogènes [56]. Le choix de la voie de formulation et des conditions opératoires aura donc un impact direct sur les propriétés mécaniques du composite élaboré.

- **Extrusion et moulage par injection**

L'extrusion et le moulage par injection sont les principales techniques utilisées en plasturgie. L'extrusion est définie comme étant la transformation d'une matière thermoplastique (poudre ou granulé) en un produit continu ayant un profil donné, par forçage au travers d'une filière de la dite matière préalablement ramollie par la chaleur [57]. Les différents constituants sont introduits à une extrémité de l'extrudeuse, ils sont alors malaxés et forcés par une ou plusieurs vis en rotation, à travers l'outillage chauffé graduellement. Il en ressort à l'autre extrémité un extruda chaud et déformable qui doit être maintenu et refroidi pendant sa mise en forme définitive. La réalisation de composites à renfort de fibres de cellulose par extrusion permet d'optimiser le mélange du renfort au sein de la matrice tout en orientant principalement les fibres dans le sens de la longueur. Le moulage par injection permet pour sa part d'obtenir directement le matériau sous la forme désirée. Le montage peut être connecté à la sortie de l'extrudeuse afin d'injecter directement l'extruda chaud à l'intérieur du moule chauffé sans avoir à le refroidir (figure 11).



1. Vis d'injection contrôlée par la presse
2. Trémie d'alimentation
3. Buse d'injection
4. Partie fixe du moule
5. Empreinte/pièce (barquette)
6. Partie mobile du moule

1+2+3 = Cylindre de plastification

Figure 11 Schéma du procédé de moulage par injection

- **Moulage par compression**

Le moulage par compression (figure 12) permet d'obtenir des pièces par déformation et répartition du matériau entre deux moules. Cette méthode est très répandue à l'échelle industrielle, du fait de son importante reproductibilité et du faible temps nécessaire à sa mise en œuvre. Une étape de mélange peut être réalisée au préalable afin d'optimiser l'homogénéité du composite. Pour ce faire, l'utilisation d'une extrudeuse ou d'un mélangeur à rouleaux chauffants est requise.

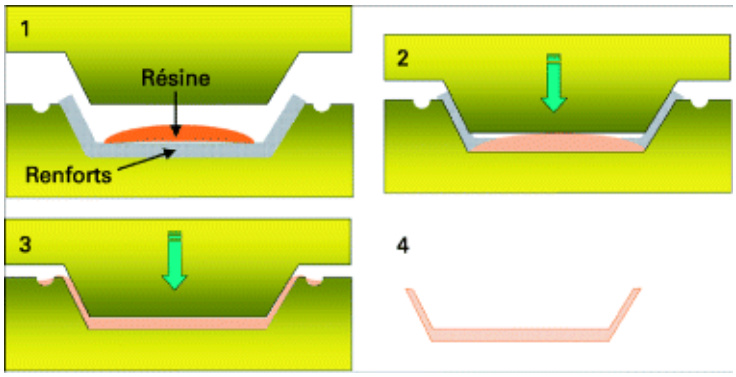


Figure 12 Schéma du procédé de moulage par compression

- **L'injection basse pression (RTM – Resin Transfert Molding)**

L'injection basse pression RTM est un processus de fabrication de matrices thermodurcissables en moule fermé. Il consiste à injecter sous faible pression une résine

polyester ou vinylester à froid dans un moule fermé et chaud, dans lequel le renfort est prédisposé et peu comprimé (figure 13). Sous l'action de la pression d'injection, la résine passe au travers du renfort et imprègne la totalité de la pièce. Le faible coût de l'appareillage et la large gamme de pièces réalisables rend cette méthode attrayante au niveau industriel [58].

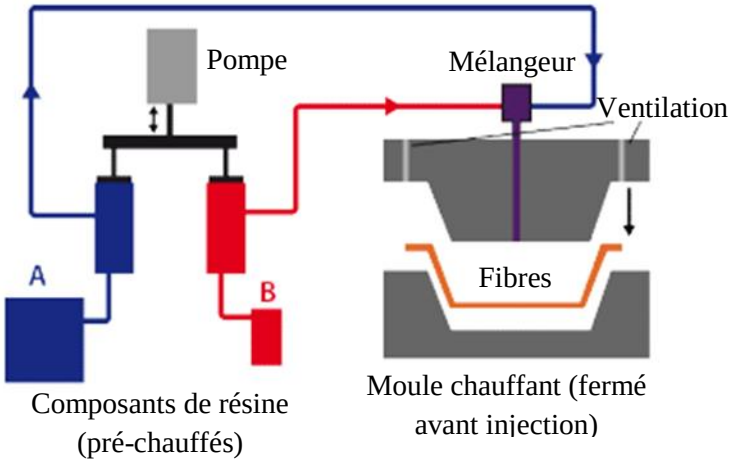


Figure 13 Schéma du procédé d'injection basse pression RTM

- **Pultrusion**

La pultrusion est un procédé mécanisé qui permet la fabrication en continu de pièces aux formes plus ou moins complexes. Au cours du procédé de pultrusion (figure 14), les renforts sont tirés par un banc de traction afin d'être successivement imprégnés de résine dans un bain, puis mis en forme au travers d'une filière chauffée. En bout de chaîne, le matériau profilé est découpé à la longueur souhaitée.

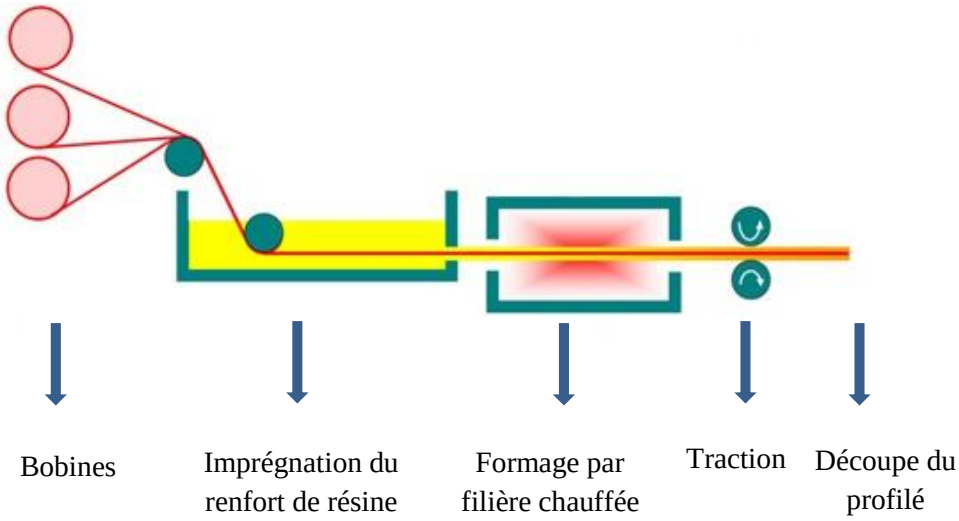


Figure 14 Schéma du procédé de pultrusion

III. Le traitement des fibres de cellulose :

Comme nous l'avons déjà précisé, le principal frein au développement des matériaux composites à renfort de fibres de cellulose réside dans la faible compatibilité entre la matrice polymère et les fibres. On se trouve en présence d'un renfort hydrophile polaire et d'une matrice hydrophobe apolaire, d'où une faible adhésion fibre/matrice. Ceci conduit à des matériaux composites dont les propriétés mécaniques sont bien en deçà de celles attendues. De plus, les fibres de cellulose possèdent une faible résistance à l'humidité, ce qui est néfaste à la durabilité des composites. Pour incorporer efficacement des fibres de cellulose au sein d'une matrice thermoplastique, il est nécessaire d'améliorer l'interface fibre/matrice afin d'optimiser leur adhésion [59]. Pour ce faire, différentes stratégies utilisant des méthodes physiques ou chimiques sont relatées dans la littérature.

1. Les traitements physiques :

Le traitement des fibres de cellulose par des méthodes physiques permet de purifier, d'oxyder et/ou d'activer la surface des fibres. En modifiant les propriétés de surface des fibres, les traitements physiques vont influencer la mouillabilité et l'affinité des fibres avec la matrice. Il est également possible de traiter la matrice afin de la rendre plus réactive. Les deux principales méthodes utilisées sont le traitement corona et le traitement au plasma. Récemment, de nouvelles méthodes ont vu le jour, parmi lesquelles le traitement aux rayons γ et au rayonnement Ultraviolet (UV).

1.1 Traitement corona :

Le traitement corona permet une modification de l'énergie de surface des matériaux traités. Il consiste en une décharge électrique (effet couronne ou corona) à l'aide d'une électrode portée à haute tension, d'une contre-électrode au potentiel zéro et d'un diélectrique faisant office de barrière [60]. En fonction de la nature du gaz utilisé, il peut y avoir création d'ozone, d'électrons libres et de radicaux libres dans la zone de décharge. Ce procédé, très répandu dans le milieu des traitements de surface, a pour but d'augmenter la tension ou l'énergie de surface des matériaux traités, afin d'obtenir une meilleure adhésion de surface. Sous l'effet de la décharge électrique, la surface du matériau traité s'oxyde conduisant à une augmentation de l'énergie de surface [61]. L'apparition de groupements aldéhyde et acide carboxylique à la surface des fibres traitées a été mise en évidence par plusieurs auteurs [62,63].

Appliqué aux fibres lignocellulosiques, le traitement corona permet d'éliminer différents extractibles et lignines résiduelles. De plus, l'oxydation des fibres induite par le traitement corona améliore la mouillabilité des fibres et conduit ainsi à une meilleure interface fibre/matrice. Gassan *et coll.* ont observé une nette augmentation de la polarité de fibres de jute après traitement au corona, passant de 10 mJ/m^2 à 46 mJ/m^2 [64]. En revanche, le renforcement d'une matrice epoxy par ces mêmes fibres traitées n'a pas eu l'effet escompté. La résistance à la traction du composite a chuté, phénomène en partie dû à la dégradation des fibres se traduisant par une diminution du degré de polymérisation et/ou de la cristallinité. Le module de Young est pour sa part resté constant après le traitement corona.

Ragoubi *et coll.* ont investigué l'influence du traitement corona sur les propriétés des composites à base de fibres de chanvre et de polypropylène [65]. Une augmentation de 30% de la résistance à la traction a été observée pour le composite à base de fibres traitées comparé à celui utilisant les fibres non traitées. Le module de Young a pour sa part été augmenté d'environ 20% après traitement. L'amélioration de l'interface fibre/matrice ne peut être attribuée à des effets chimiques, étant donné que la fibre traitée est très polaire alors que la matrice est apolaire, mais davantage à un effet mécanique. Les auteurs avancent l'hypothèse que la décharge corona entrainerait la création de plusieurs sites actifs le long de la chaîne polymérique et que ces derniers seraient capables de réagir avec les oxygènes pour entrainer un effet de gravure. De plus, il a été observé une augmentation de la rugosité de surface causée par la formation de microcavités. De ce fait, l'insertion de la matrice autour des fibres est favorisée et l'ancrage mécanique permet une structure solide.

L'utilisation de fibres de bois traitées par la méthode corona n'a pas permis d'améliorer la résistance à la traction ni le module de Young de matériaux composites à matrice polyéthylène [66]. En revanche, le traitement s'est montré efficace pour améliorer la ductilité ainsi que la limite d'élasticité des composites.

En dépit de ses avantages, le traitement corona ne semble pas optimal pour une application aux fibres naturelles. La principale limitation est la difficulté d'utilisation pour des objets en 3D tels que les fibres de cellulose. De plus, la dégradation des fibres est relatée dans un certain nombre d'études d'où le recours à d'autres méthodes physiques.

1.2 Traitement au plasma :

Le traitement au plasma est l'autre grande méthode physique utilisée en traitement de surface, son concept est d'ailleurs relativement similaire au traitement corona. Les propriétés du plasma sont exploitées par bombardement ionique afin d'induire des changements à la surface des matériaux traités. Dans l'industrie, cette méthode permet d'améliorer le contrôle et les propriétés de surface (revêtement, activation, …) des matériaux traités. En fonction du type de gaz utilisé pour produire le plasma, différentes propriétés peuvent être obtenues.

Ainsi, l'utilisation d'un plasma à l'hélium sur des fibres de lin a permis d'améliorer l'adhésion avec une matrice polyester [67]. Sous l'effet du plasma, des radicaux libres sont créés à la surface des fibres et ils réagissent avec les insaturations de la matrice. Ce phénomène a conduit à une augmentation de la rigidité des composites. En revanche, la résistance à la traction des composites s'est révélée plus faible du fait de la dégradation des fibres pendant le traitement au plasma.

Seki *et coll.* ont étudié l'influence d'un traitement au plasma d'oxygène sur des fibres de jute pour l'élaboration de matériaux composites à matrice polyéthylène [68]. Le traitement au plasma a entrainé une amélioration de l'adhésion fibre/matrice. Les meilleurs résultats sont obtenus après 15 min d'exposition à un plasma de 60 W, la résistance à la flexion est augmentée de 47% et la résistance aux cisaillements interlaminaires de 45%. Le gain observé est étroitement lié au temps d'exposition et à la puissance du plasma utilisé. Au début d'exposition, le plasma entraine principalement une modification de la surface, alors qu'à des temps plus longs l'effet de gravure devient prépondérant. Un faible temps d'exposition et/ou une faible puissance induira un gain modeste, mais un temps trop long et/ou une puissance élevée dégradera les fibres.

1.3 Traitement aux rayons γ :

Les rayons γ correspondent à un rayonnement électromagnétique et sont émis par désintégration de l'isotope 60 du cobalt. Ils possèdent un taux de pénétration élevé qui leur permet de traité un matériau en profondeur. Sous l'effet du rayonnement, les liaisons chimiques covalentes peuvent être rompues, conduisant à la création d'espèces réactives (radicaux libres, ions, …) à la surface du matériau traité.

Le traitement aux rayons γ de fibres de palmier n'a pas permis une amélioration des performances mécaniques [69]. En revanche, Haydaruzzaman *et coll.* ont observé un effet

positif du traitement aux rayons γ sur le renforcement de polypropylène par des fibres de jute [70]. Le traitement du renfort, de la matrice ou bien des deux a engendré une amélioration des propriétés mécaniques par rapport au composite non traité. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque le renfort et la matrice furent soumis à une radiation de 500 krad.

1.4 Traitement aux irradiations UV :

Le traitement au rayonnement UV permet d'oxyder la surface du matériau traité. L'oxydation de la cellulose sous UV s'est révélée aussi efficace qu'en utilisant des méthodes chimiques [71]. Gassan *et coll.* ont comparé l'influence du traitement corona et du traitement UV sur les propriétés de fibres de jute et de composites à matrice époxy [61]. Même si une nette augmentation de la polarité des fibres est observée dans les deux cas, le traitement UV s'est montré deux fois plus efficace. De plus, ce dernier a engendré une amélioration des performances mécaniques du composite epoxy/fibres de jute, contrairement au traitement corona. Cependant, un temps d'exposition trop long au rayonnement UV conduit à une dégradation des fibres.

En dépit des différents avantages que peuvent présenter les méthodes physiques, notamment au niveau de l'interface fibre/matrice, leur application à des fibres naturelles ne semble pas optimale. Même si l'augmentation de l'énergie de surface des fibres conduit à une meilleure mouillabilité, elle ne permet pas de limiter leur absorption d'eau. Or, sans des valeurs d'absorption d'eau relativement basses, les applications des composites à renfort de fibres naturelles sont excessivement restreintes. De plus, le coût et la complexité d'appareillage de certaines méthodes sont un frein à leur utilisation. Rappelons également que la dégradation des fibres est relatée dans bons nombres de cas. Pour ces différentes raisons, les recherches se focalisent davantage sur des méthodes chimiques.

2. Les traitements chimiques :

Les traitements chimiques des fibres de cellulose ont pour but d'améliorer l'adhésion entre les fibres fortement polaires et les matrices polymères hydrophobes, sans induire de modification chimique. Le traitement alcalin est une des méthodes chimiques les plus employées lorsqu'il s'agit d'utiliser des fibres cellulosiques comme renfort de matrices polymères. Aussi appelée mercerisation, cette méthode permet de produire des fibres de haute qualité. Le traitement alcalin améliore l'adhésion fibre/matrice en retirant les impuretés présentes à la surface des fibres, tant et si bien qu'une modification de la cristallinité est

observée. La mercerisation conduit à une fibrillation causée par la rupture des paquets de fibres, en fibres plus petites. Les effets de ce traitement sur la composition chimique des fibres de coco et de palme sont présentés ci-dessous (tableau 4). On constate l'élimination d'une certaine quantité de lignine, de cire et d'extractibles.

Tableau 4 Composition chimique des fibres de palme et coco en fonction de traitement [72]

	Fibre de coco			Fibre de palme		
	MP	FCA	FCB	MP	FPA	FPB
Lignine	29,8	28,5	26,8	23,1	12,6	10,9
α-cellulose	39,3	48,9	48,8	47,8	68,2	67,2
Pentosane	16,1	22,0	16,4	16,2	22,1	20,7
Holocellulose	73,4	77,1	68,5	67,0	82,7	83,3
Cendre	4,8	1,8	2,1	6,5	1,3	2,2
Extractibles	28,5	3,1	3,4	20,8	2,8	3,7

Notes : MP : matière première ; FCA : fibres de coco traitement alcalin ; FCB : fibres de coco blanchies ; FPA : fibres de palme traitement alcalin ; et FPF : fibres de palme blanchies.

Le traitement alcalin va également contribuer à réduire le diamètre des fibres et ainsi améliorer le rapport d'aspect. Par conséquent, on obtient une surface rugueuse offrant une meilleure adhésion à l'interface fibre/matrice, ceci pouvant induire par la suite une augmentation des propriétés mécaniques du matériau composite. La rugosité de surface est augmentée du fait de la quantité plus importante de cellulose exposée à la surface des fibres. Ceci offre par ailleurs une meilleure mouillabilité ainsi qu'un nombre de sites réactionnels plus important.

Certains travaux relatent que le traitement alcalin jouerait un rôle d'inhibiteur des liaisons hydrogène qui s'établissent au sein de la structure, augmentant ainsi la rugosité de la surface [73]. Cependant, à trop forte concentration, une quantité importante de soude et d'eau se retrouve à l'intérieur de la structure cristalline de la cellulose, conduisant à un gonflement et à une dégradation marquée de cette dernière. Ce phénomène se traduit par un rétrécissement de la longueur des fibres et donc à une diminution des propriétés mécaniques.

Le traitement aux peroxydes a également suscité l'intérêt des chercheurs du fait de la simplicité de sa mise en œuvre et des améliorations observées sur les propriétés mécaniques des matériaux testés. Les peroxydes organiques se décomposent facilement en radicaux libres ($RO^{\cdot}$) qui réagissent avec les hydrogènes de la matrice polymère et des fibres de cellulose

[74]. Il est ainsi possible de créer une multitude de liaisons covalentes, notamment entre la cellulose et la matrice thermoplastique, ce qui conduit à une meilleure gestion des flux d'effort au sein du composite et à des propriétés mécaniques accrues [75].

3. Les modifications chimiques des fibres de cellulose :

Au cours de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux modifications chimiques des fibres de cellulose qui ont pour but d'établir une barrière hydrophobe à leur surface ainsi que de réduire leur énergie de surface pour optimiser l'adhésion avec des matrices apolaires. L'amélioration de l'interface fibre/matrice influe directement sur les performances mécaniques du composite. Les fibres de cellulose possèdent de nombreuses fonctions alcool qui permettent de réaliser une large gamme de modifications chimiques comme décrit sur la figure 15.

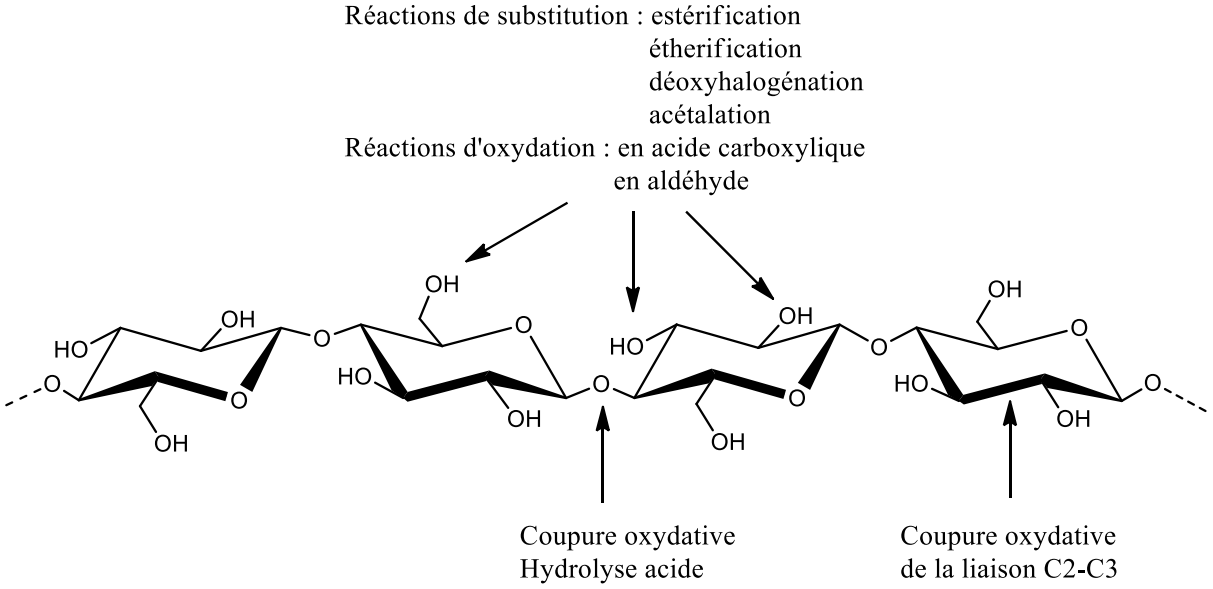


Figure 15 Schéma des différents sites réactionnels de la cellulose

3.1 Réactions des fibres de cellulose avec des acides ou anhydrides d'acides organiques :

Parmi la large gamme de dérivés cellulosiques décrit dans la littérature, les esters de cellulose sont certainement les plus relatés. La présence de nombreux groupements hydroxyles à la surface de la cellulose, permet en présence d'acides carboxyliques [76], de chlorures d'acides [77] ou d'anhydrides d'acides organiques [78], de former des liaisons esters.

La réaction d'acétylation a été largement étudiée, elle permet d'obtenir le triacétate de cellulose utilisé dans les filtres à cigarette, les membranes ou encore pour l'élaboration de plastiques biodégradables [79,80]. Classiquement, cette réaction se déroule en présence d'acide acétique et/ou d'anhydride acétique catalysé par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. L'acétylation permet d'obtenir de bons rendements de réaction et des degrés de substitution (DS) de 3 sont facilement accessibles. Néanmoins, l'utilisation de conditions acides conduit à une dégradation marquée de la cellulose. Ceci se traduit par une dépolymérisation de cette dernière et une perte de la cristallinité conduisant à une chute de ses propriétés mécaniques.

Mbarek *et coll.* ont étudié les effets de l'estérification sur des fibres de bois en vue de leur intégration à une matrice de polyéthylène haute densité [81]. Les fibres de bois sont mises à réagir avec des acides carboxyliques de différentes longueurs de chaine (C1 à C18), en présence d'acide sulfurique comme catalyseur, pendant 1 heure. L'étude de l'effet de l'incorporation des produits obtenus à la matrice de polyéthylène montre que la rigidité des composites est améliorée. Par ailleurs, l'augmentation du taux de greffage engendre davantage de connections avec la matrice, ce qui se traduit par une rigidité plus importante du composite. En revanche, la longueur de la chaine greffée ne semble que très peu influencer les propriétés mécaniques des composites. De plus, l'acylation des fibres de bois ne permet pas d'améliorer la résistance à la traction des composites.

D'autres chercheurs se sont également intéressés à l'utilisation de fibres de cellulose estérifiées, avec des chaines de 6 à 22 carbones, comme renfort de polyéthylène. Dans ce cas, les fibres de cellulose sont mises en présence de chlorures d'acide et de pyridine à 115°C, dans le toluène ou dans le DMF [82]. Le DMF étant un meilleur agent de gonflement pour la cellulose, ce dernier permet d'atteindre des DS plus élevés que dans le cas du toluène. Les DS obtenus se situent aux alentours de 1 après 6 h de réaction, ce qui offre un caractère hydrophobe marqué à la fibre traitée. Les fibres modifiées ont ensuite été mélangées avec du polyéthylène, afin de déterminer l'influence de la modification chimique des fibres sur les propriétés du composite [83]. Rappelons que les propriétés mécaniques des composites dépendent de deux facteurs principaux :

1) la qualité de l'adhésion entre les fibres et la matrice, qui va induire l'efficacité du transfert des flux d'effort de la matrice vers la fibre

2) le rapport d'aspect des fibres (longueur moyenne / diamètre).

L'acylation des fibres conduit à une amélioration de l'adhésion interfaciale. Néanmoins, les conditions drastiques utilisées (température, temps de réaction et agent de gonflement) ont conduit à une dégradation des fibres. Ceci se traduit par une diminution du rapport d'aspect et une dégradation des propriétés mécaniques des composites réalisés. Les problèmes de dégradation de la cellulose après modification chimique sont couramment décrits dans la littérature et sont problématiques dans le cas de leur utilisation comme renfort de matériaux composites [84]. Pour certaines applications qui ne requièrent qu'une résistance mécanique modérée du composite, c'est davantage l'aspect renouvelable et biodégradable du matériau qui est important.

3.2 Réactions des fibres de cellulose avec des halogénoalcanes :

L'éthérification de la cellulose est une autre modification des fibres largement décrite dans la littérature. La cellulose est classiquement mise à réagir avec des halogénures d'alkyle conduisant à l'établissement de lien éther par un mécanisme de substitution nucléophile. Cependant, la faible réactivité des fonctions alcool de la cellulose implique dans la plupart des cas l'emploi de conditions drastiques (haute température, forte pression, …) et de produits toxiques (toluène, pyridine, …).

En chimie organique, les réactions d'éthérification sont classiquement utilisées pour protéger des fonctions alcool, c'est par exemple le cas de la réaction de tritylation.

Appliquée à la cellulose, la tritylation permet d'augmenter l'hydrophobie de la fibre. Cette réaction se fait habituellement en utilisant du chlorure de trityle dans la pyridine [85]. Le mécanisme réactionnel est celui d'une substitution nucléophile d'ordre 2 et la réaction se fait préférentiellement sur l'alcool en position 6, ceci en raison de l'encombrement stérique moindre (figure 16). L'ajout de liquide ionique comme solvant permet de réaliser la réaction en milieu homogène et conduit à de meilleurs rendements [86]. Néanmoins, les conditions opératoires utilisées ne sont pas attrayantes d'un point de vue environnemental.

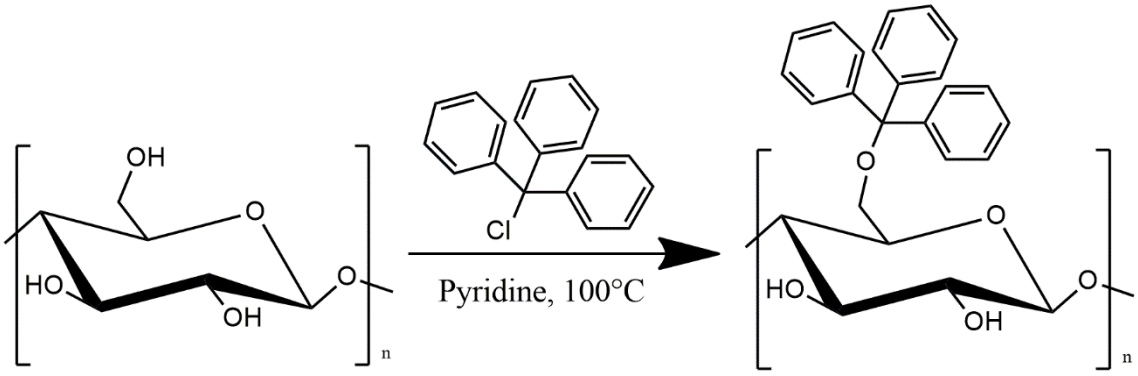


Figure 16 Schéma de la réaction de tritylation de la cellulose

Récemment, des travaux menés au sein du L.C.S.N. ont montré la faisabilité de la fonctionnalisation de la cellulose par éthérification en milieu aqueux. Faugeras *et coll.* ont réalisé la propargylation de la cellulose en milieu aqueux avec de meilleurs DS que des méthodes utilisant des solvants organiques toxiques [87]. Pour ce faire, la cellulose est préalablement congelée dans une solution aqueuse de soude pendant 24 h, puis après décongélation le milieu est mis à réagir avec du bromure de propargyle sous activation micro-ondes ou à température ambiante. Le DS le plus élevé (1,88) est obtenu après 20 h de réaction à température ambiante. Néanmoins, l'utilisation de la soude à trop forte concentration conduit à une dégradation des fibres de cellulose [88]. Par la suite, Elchinger *et coll.* se sont intéressés au pré-traitement de la cellulose par une solution saline de chlorure de sodium [89]. L'action combinée du chlorure de sodium et d'une température très faible (-18°C) permettrait de perturber l'établissement des liaisons hydrogènes au sein de la cellulose. Les fonctions alcool de la cellulose se retrouvent plus disponibles et peuvent réagir plus facilement avec le bromure de propargyle (figure 17). Les tests physiques réalisés sur la pâte Kraft propargylée par ce traitement montrent un effet très positif sur les propriétés des feuilles obtenues, notamment par l'augmentation de 13% des indices de déchirement et d'éclatement.

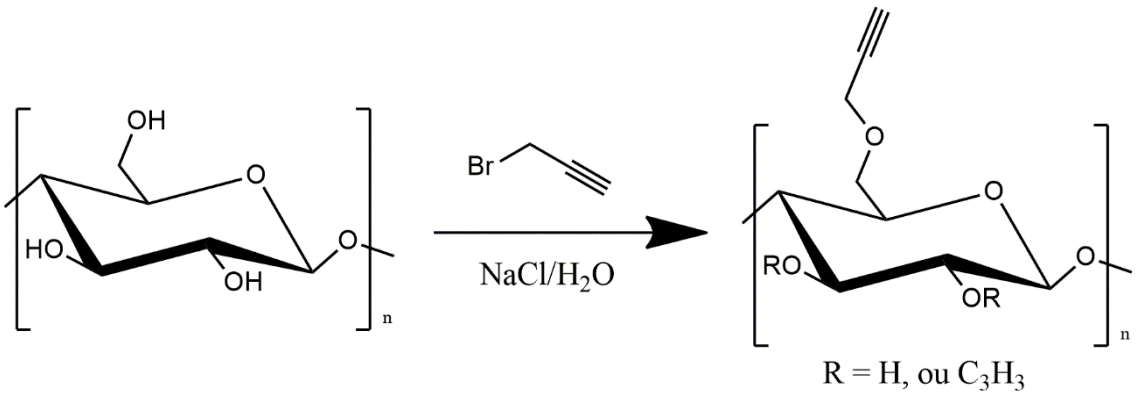


Figure 17 Schéma de la réaction de propargylation de la cellulose

La benzylation de la cellulose en milieu aqueux a également été mise en œuvre par Chen *et coll.* afin d'obtenir un matériau thermoplastique hydrophobe [90]. Pour ce faire, la cellulose est mise à réagir avec du chlorure de benzyle dans une solution aqueuse de soude à 40% pendant 1,5-5 h à 110°C (figure 18). Dans ces conditions, la température de transition vitreuse ainsi que la cristallinité de la cellulose diminuent en fonction du temps. En revanche, l'angle de contact avec l'eau passe de 10° sans modification à 70° après 5h de réaction, ce qui témoigne de l'augmentation du caractère hydrophobe du composé obtenu. Divers éthers de cellulose peuvent être obtenus en choisissant d'autres dérivés halogénés.

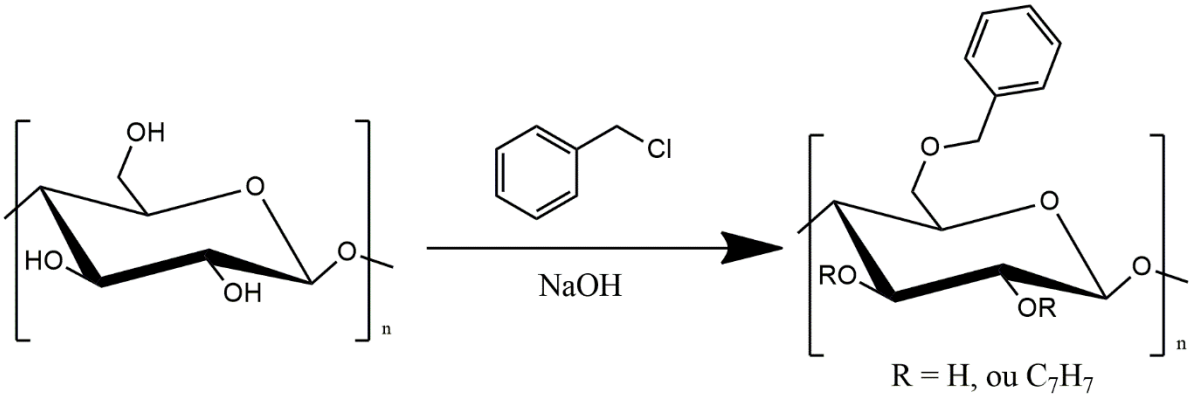
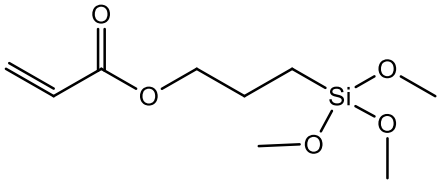


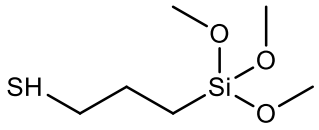
Figure 18 Schéma de la réaction de benzylation de la cellulose

3.3 Réactions des fibres de cellulose avec des silanes :

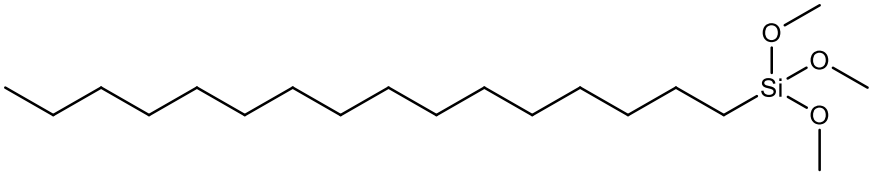
La réaction de silylation repose sur la forte affinité existante entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène. Dans le domaine des matériaux composites, cette méthode est couramment utilisée pour améliorer l'adhésion des fibres de verre avec des matrices thermoplastiques [91]. Abdelmouleh *et coll.* se sont largement intéressés aux réactions de la cellulose avec les silanes, il apparait que le greffage est facilité par la présence d'eau [92]. De ce fait, les silanes sont dans un premier temps hydrolysés en silanol et adsorbés à la surface de la cellulose. Dans un second temps, un traitement thermique à 120°C permet l'établissement de liaisons covalentes par condensation des fonctions alcool de la cellulose et des silanols. Une gamme de silanes a été étudiée dans le but de comprendre leur mode d'action au sein des composites (figure 19).



γ-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane (γ-MPS)



γ-Mercaptoproyltriméthoxysilane (γ-MRPS)



Hexadecyltriméthoxysilane (HDS)

Figure 19 Exemples de dérivés silanes utilisés dans la littérature

De manière générale, il ressort que les matériaux composites à base de fibres traitées aux silanes possèdent des propriétés mécaniques supérieures à celles obtenues avec des fibres non modifiées. Il est observé une augmentation de la résistance à la traction et du module d'Young. L'efficacité du traitement se révèle cependant étroitement liée à la structure du silane utilisé. En effet, le traitement au γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (γ–MPS) s'est par exemple révélé plus efficace que le traitement au hexadecyltriméthoxysilane (HDS), malgré la présence d'une chaîne alkyle moins importante. Les auteurs expliquent ce résultat surprenant par l'établissement de liens covalents entre les fibres traitées au γ-MPS et la matrice [93]. En effet, le groupement méthacrylate est capable de réagir avec les radicaux libres qui pourraient se former à la surface de la matrice, pendant le procédé d'extrusion, par oxydation thermique (figure 20). Le lien covalent semble être confirmé par microscopie électronique à balayage, en observant la surface de fracture des matériaux composites. Les fibres sont cassées net à la surface, contrairement aux fibres non modifiées qui sont extirpées de la matrice et laissent apparaitre de nombreux trous à la surface témoignant de leur faible affinité avec la matrice.

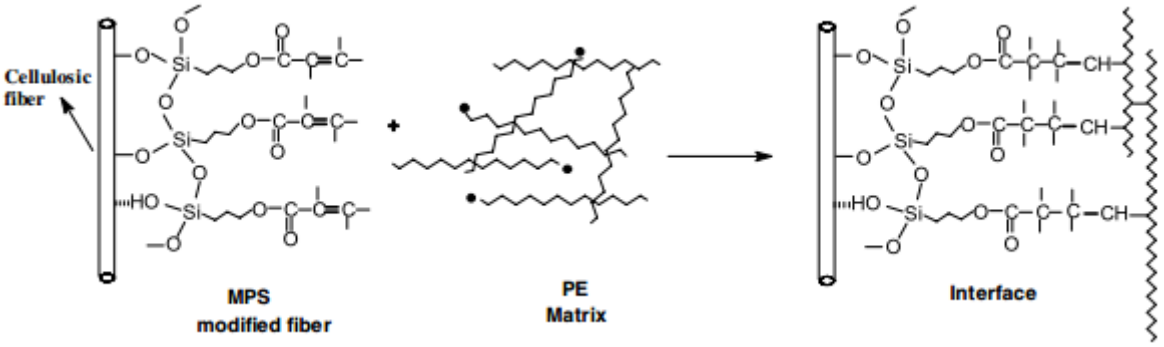
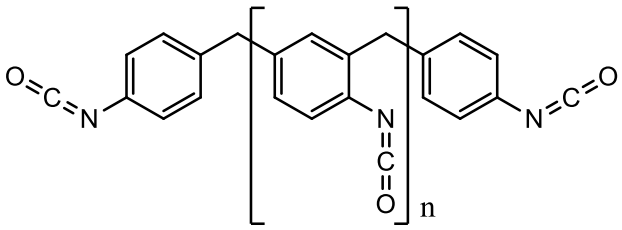


Figure 20 Schéma de l'établissement de liaisons covalentes entre des fibres modifiées par traitement au MPS et une matrice polyéthylène [93]

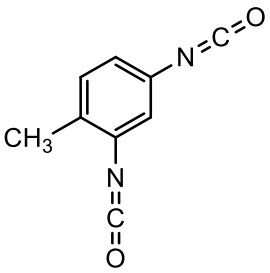
3.4 Réactions des fibres de cellulose avec des isocyanates :

Les isocyanates possèdent des groupements -N=C=O extrêmement réactifs et capables de réagir avec les fonctions alcool de la cellulose pour former des liaisons uréthanes. En fonction de la nature de l'isocyanate utilisé, il sera possible d'améliorer significativement l'adhésion des fibres avec des matrices apolaires. La fonctionnalisation des fibres de cellulose par l'isocyanate de polyphénylène polyméthylène, permet d'améliorer l'adhésion avec le polyéthylène [94]. En effet, l'interface fibres/matrice se révèle grandement amélioré grâce à l'établissement d'interactions de type Van der Waal's entre la longue chaîne carbonée du polymère greffé et le polyéthylène. De plus, l'hydrophobie des fibres traitées est nettement augmentée.

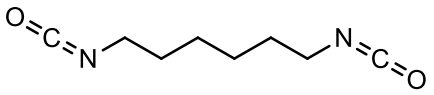
Kokta *et coll.* ont également étudié l'influence du traitement aux isocyanates sur les propriétés de composites à base de fibres de bois et de polyéthylène [95]. Quatre types d'isocyanates ont été utilisés (figure 21). Quel que soit le type d'isocyanate, une amélioration des performances mécaniques des composites est observée, aussi bien au niveau du module de Young que de la résistance à la traction.



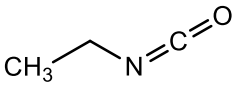
Isocyanate de polyphénylène polyméthylène



Diisocyanate de toluène



Diisocyanate d'hexaméthylène



Isocyanate d'éthyle

Figure 21 Dérivés isocyanates

3.5 Greffage d'entités chimiques sur les fibres de cellulose par copolymérisation :

La fonctionnalisation de la cellulose par copolymérisation est une méthode efficace et très répandue qui permet de greffer rapidement de longues chaînes polymériques à sa surface [96,97]. Différents types de polymérisations peuvent être mis en œuvre comme la polymérisation radicalaire ou la polymérisation par ouverture de cycle. Cette technique permet de moduler les propriétés de la cellulose en fonction des monomères sélectionnés.

Les polymérisations par voie radicalaire sont certainement les plus répandues dans la littérature. La réaction est tout d'abord initiée par la formation de radicaux libres à la surface de la cellulose. Pour ce faire, différents systèmes peuvent être utilisés, parmi les plus courants on peut citer le réactif de Fenton [98] ou les peroxydes tels que le persulfate de potassium [99]. Il s'ensuit une étape de propagation par ajout du monomère à polymériser, les dérivés vinyliques ou acryliques sont couramment utilisés pour ce genre d'application. Enfin, l'étape de terminaison se produit quand tous les radicaux sont consommés. La polymérisation du méthacrylate de méthyle à la surface de fibres cellulosiques a ainsi été réalisée en milieu aqueux avec de bons taux de greffage (15-25%) [100]. Les matériaux composites à matrice phénol-formaldéhyde utilisant ces fibres modifiées ont vu leurs propriétés mécaniques s'accroitre légèrement et leur absorption d'eau décroitre proportionnellement aux taux de greffage.

Paquet *et coll.* ont également réalisé le greffage de différentes chaînes polymériques sur la cellulose [101]. Pour ce faire, l'utilisation du diisocyanate de toluène comme agent de couplage a permis de réaliser le greffage de polycaprolactone et de polyéthylène glycol à la surface des fibres de cellulose. Même si un faible DS est obtenu, une amélioration significative des propriétés du matériau est observée.

En faisant réagir la cellulose avec des époxydes, il est possible d'obtenir des polyéthers par le biais d'un mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle. La polymérisation est amorcée par l'attaque des groupements hydroxyles de la cellulose sur un pont époxy. Ceci conduit à la formation d'un anion, initiant la réaction de polymérisation par ouverture d'époxyde. La réaction d'oxypropylation suit ce type de mécanisme (figure 22). Pour ce faire, la cellulose est mise à réagir dans une solution aqueuse de potasse en présence d'oxyde de propylène au sein d'un autoclave [102]. Les fibres obtenues possèdent un caractère hydrophobe plus ou moins marqué en fonction du taux de greffage, ce qui leur confère une meilleure résistance à l'humidité et facilite leur intégration dans les composites.

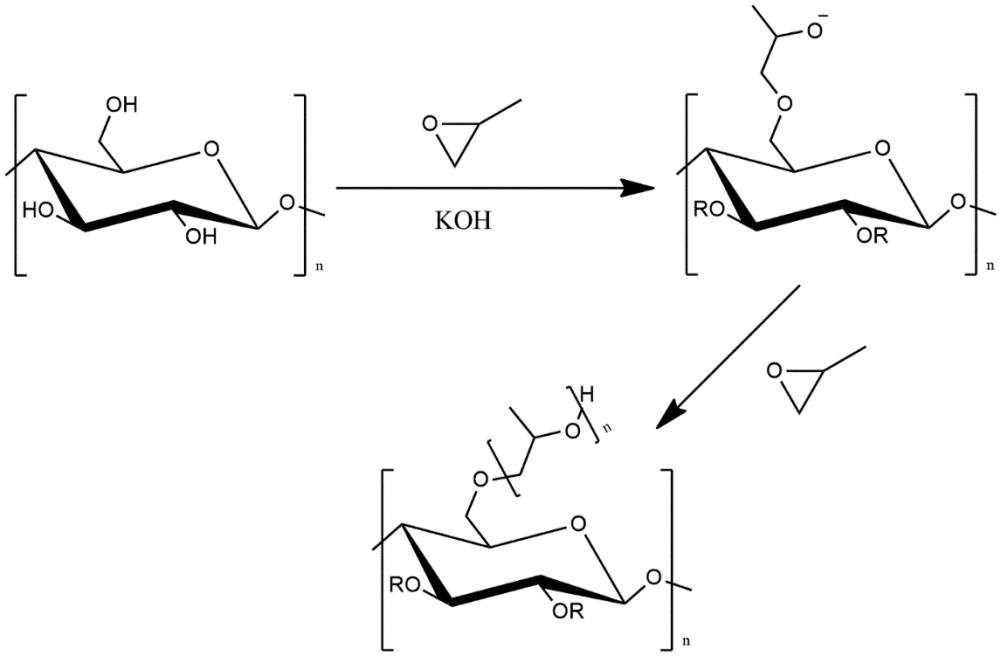


Figure 22 Schéma de la réaction d'oxypropylation sur la cellulose

3.6 Greffage d'entités chimiques sur les fibres de cellulose par réaction de « Click chemistry » :

La cycloaddition 1,3-dipolaire peut également permettre une fonctionnalisation de la cellulose par différents motifs. Cette réaction développée en 1963 [103] ne cesse d'engendrer l'intérêt des chercheurs, qui synthétisent de larges gammes de composés et ceci dans différents domaines. Cette réaction fait partie intégrante du concept de « Click Chemistry » introduit par Sharpless *et coll.* en 2001 [104]. La réaction de cycloaddition se produit entre un dipolarophile et un composé 1,3-dipolaire, conduisant à la formation d'un hétérocycle à cinq atomes (figure 23). Il est ainsi aisé de créer un lien covalent entre des entités chimiques aussi diverses que variées.

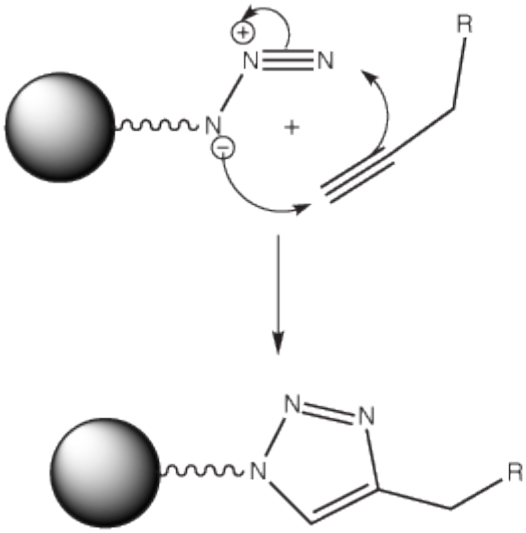


Figure 23 Schéma de la réaction de « Click Chemistry »

Krouit *et coll.* se sont intéressés au greffage de polycaprolactone sur la cellulose par « click chemistry » [105]. Afin de mener à bien ce travail, la cellulose a été préalablement estérifiée en utilisant du chlorure de tosyle, de la pyridine et l'acide 10-undécynoïque dans un système de solvant toluène/DMAc. Tandis que la polycaprolactone fut tosylée par action du chlorure de tosyle en présence de triéthylamine dans le tétrahydrofurane (THF), puis azidée en présence d'azoture de sodium dans le DMF. Il s'ensuit la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par du cuivre. Le composé « clické » est obtenu avec un DS de 0,1. Cette stratégie de synthèse permet de greffer tout type de molécules en fonction des propriétés désirées.

Comme nous venons de le décrire, il existe une multitude de stratégies permettant la modification chimique de la cellulose. Si sa relative insolubilité et la faible réactivité des groupements hydroxyles de cette dernière sont souvent un frein à sa modification, différentes méthodes permettent d'outrepasser ces problèmes. Néanmoins, les conditions opératoires utilisées ne doivent pas être trop drastiques, sous peine de dégrader la cellulose et de réduire à néant l'effet de renforcement qu'elle doit apporter au matériau composite. De l'optimisation et du contrôle de ces réactions dépend le développement des matériaux composites à renfort de fibres de cellulose.

IV. Objet du travail :

Le travail de ce projet de thèse porte sur l'incorporation de filaments de cellulose (FC) à des matrices de polyéthylène afin d'obtenir des matériaux composites aux propriétés mécaniques accrues. Du fait de leurs caractéristiques uniques, les FC devraient apporter un gain de résistance considérable aux matières plastiques. Leur faible densité, ainsi que leur aspect renouvelable et abondant sont autant de points positifs recherchés pour des applications industrielles, notamment dans le but de remplacer les fibres synthétiques.

Idéalement, le but de ce projet est de développer une alternative crédible aux fibres de verre utilisées comme renfort de matériaux composites. En dépit de leurs propriétés mécaniques attrayantes, les fibres de verre ne sont pas recyclables et nécessitent d'importantes précautions d'emploi du fait de leur forte irritabilité, notamment pour le système respiratoire. De plus, ces fibres synthétiques sont relativement abrasives, ce qui conduit à un renouvellement fréquent des appareillages induisant des coûts très importants.

L'utilisation des FC comme renfort de matrice thermoplastique n'est toutefois pas aisée. En effet, le mélange de filaments hydrophiles polaires avec des matrices hydrophobes apolaires conduit à une faible interface filaments/matrice et il en découle des propriétés mécaniques en deçà de celles escomptées. Au cours de ce travail, nous avons développé différentes voies de modifications chimiques des FC, afin de leur apporter un caractère hydrophobe. Les filaments ainsi obtenus offriront une meilleure affinité envers les matrices thermoplastiques, ce qui devrait conduire à un effet de renforcement du matériau composite, mais également à une absorption d'eau plus faible. Cette dernière devra tendre le plus possible vers 0 afin d'envisager des applications industrielles viables. Concernant ces applications, nous visons essentiellement les domaines de l'automobile et de l'aéronautique. La légèreté des pièces étant très fortement désirée dans le domaine du transport, les matériaux composites élaborés en utilisant des FC peuvent y trouver une place de choix.

Chapitre 2

Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène

2.1 Introduction :

Comme nous l'avons déjà précisé, la production de fibres de cellulose nanométriques ainsi que leurs applications dans les matériaux composites ont gagné en intérêt au cours de ces dernières années. Les microfibrilles de cellulose (MFC) sont de longues fibrilles, flexibles, possédant une surface spécifique très importante. Les dimensions des MFC, particulièrement leur rapport d'aspect (longueur/diamètre), influent sur la dispersion des fibres au sein de matrices polymères, sur l'adhésion fibre/matrice et sur les propriétés mécaniques des composites. Du fait de ces caractéristiques particulières, les MFC possèdent des propriétés mécaniques supérieures à celles des fibres de cellulose conventionnelles et offrent un potentiel de renforcement très important.

Les filaments de cellulose (FC) utilisés au cours de ce projet sont un nouveau type de MFC. Ils possèdent la particularité d'être beaucoup plus longs que les MFC standards, ce qui leur confère un rapport d'aspect très élevé. Les dimensions uniques des FC laissent présager d'un potentiel de renforcement encore plus important que celui des MFC.

Dans ce premier chapitre, les performances de composites à base de FC non modifiés et de polyéthylène basse densité (LDPE) seront présentées. Afin d'évaluer au mieux le potentiel de renforcement des FC, les résultats obtenus seront comparés à ceux de composites à base de FV et de LDPE. Les FV nous servirons de référence tout au long de ce manuscrit, notre but étant d'obtenir des performances mécaniques se rapprochant le plus possible de ces dernières, tout en utilisant un composé renouvelable, biodégradable, moins couteux et conduisant à des matériaux plus légers. Les composites à base de FC non modifiés permettront par la suite de déterminer l'effet des différentes modifications chimiques réalisées sur les FC.

2.2 Propriétés des filaments de cellulose :

Les FC se distinguent des fibres de cellulose par leur structure étirée et leurs dimensions nanométriques, leurs conférant un rapport d'aspect beaucoup plus important (figure 24). Rappelons que le rapport d'aspect est une caractéristique intrinsèque essentielle à l'effet de renforcement. Dans le domaine des matériaux composites, les fibres possédant un rapport d'aspect élevé engendrent un intérêt tout particulier car elles permettent d'améliorer significativement les performances mécaniques des composites. En effet, il a été démontré que plus la valeur du rapport d'aspect est importante, meilleures sont les propriétés mécaniques des composites [106]. Les FC apparaissent donc comme un matériau de choix car leur rapport d'aspect est jusqu'à 10 fois supérieur à celui des MFC conventionnelles.

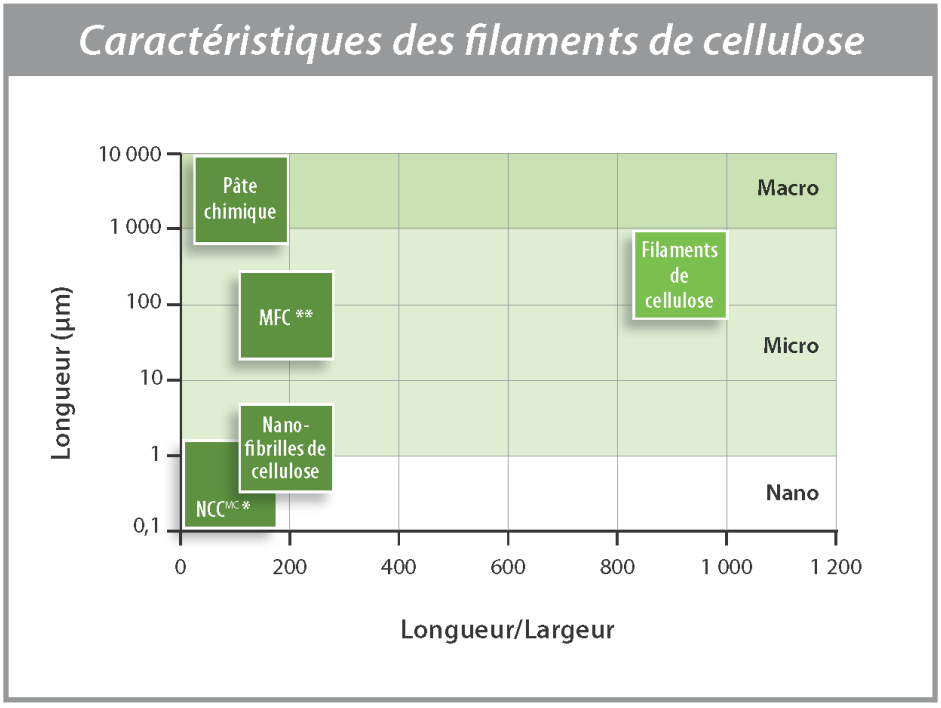


Figure 24 Caractéristiques des filaments de cellulose [107]

Les dimensions nanométriques des FC facilitent également leur dispersion au sein de matrices polymères. Ils auront moins tendance à s'enchevêtrer que les macro-fibres. Au sein du composite, les FC vont former des réseaux très étendus qui vont lui conférer une résistance accrue. De plus, les composites à base de MFC absorbent moins l'eau que les composites à base de macro-fibres. Les FC sont plus cristallins que les fibres de cellulose, ce qui rend plus difficile la pénétration de l'eau au sein de la structure.

2.3 Séchage des filaments de cellulose :

Lors de l'élaboration des matériaux composites, les fibres sèches sont mélangées à la matrice sous haute température. Or, les FC fournis par Kruger sont sous forme humide avec une teneur en eau d'environ 70%. La présence d'eau au sein d'un composite est néfaste à ses performances mécaniques et à sa durabilité, il est donc nécessaire de sécher les FC avant de les incorporer dans des composites. Classiquement les fibres cellulosiques sont séchées dans un four ou une étuve à des températures variant entre 60°C et 120°C.

Après leur séchage à 60°C, les FC ont tendance à s'agglomérer entre eux, conduisant à l'obtention de petits agglomérats solides et durs. Ce phénomène s'explique par le renforcement des liaisons hydrogène (LH) intra- et intermoléculaires lors du processus d'évaporation de l'eau contenue au sein des filaments. Les agglomérats obtenus ne peuvent pas être utilisés tels quels sous peine d'obtenir un composite extrêmement hétérogène dont les performances mécaniques seraient très faibles.

Différentes stratégies ont alors été envisagées afin de perturber l'établissement des LH. En perturbant ces LH, l'affinité entre les filaments sera réduite. De précédents travaux, sur la fonctionnalisation de fibres de cellulose, réalisés au sein du L.C.S.N. ont montré l'impact positif des traitements alcalins et salins sur des fibres lignocellulosiques [88,89]. En effet, différentes réactions classiquement réalisées en milieu organique ont pu être effectuées en milieu aqueux avec de meilleurs rendements. Par exemple, la réaction de tosylation de cellulose microcristalline en présence de chlorure de tosyle (6 éq) et de triéthylamine (6 éq) pendant 24 h à température ambiante a conduit à un DS de 0,11. L'ajout d'une solution aqueuse de soude à 5% ainsi que le recours à une étape préalable de congélation a permis d'obtenir un DS maximum de 0,96, alors qu'un DS de 0,53 est obtenu avec une solution aqueuse de chlorure de sodium dans les mêmes conditions [88]. L'emploi de soude ou de chlorure de sodium permet le gonflement de la cellulose et la perturbation des différentes LH. En faisant une analogie avec le mécanisme de dissolution de la cellulose dans le système LiCl/DMAc [3] (figure 25), on peut envisager que le cation du sel ou de la base correspondant vienne s'intercaler entre les fonctions alcool de la cellulose, perturbant ainsi les LH.

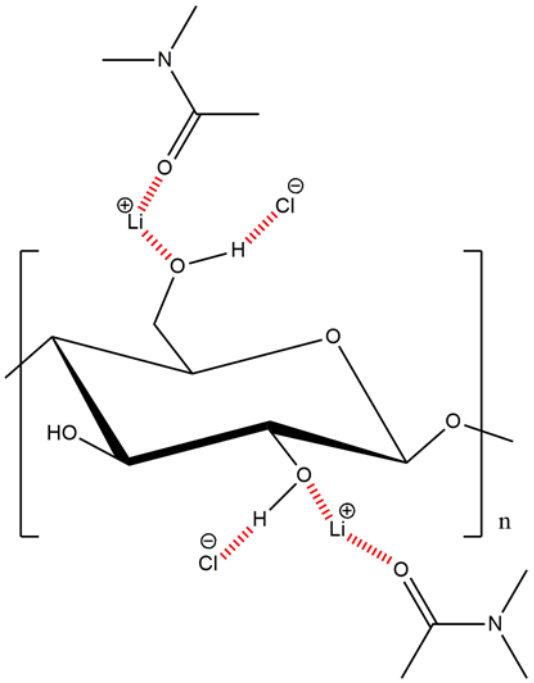


Figure 25 Solubilisation de la cellulose dans le système LiCl/DMAc

Par la suite, les auteurs ont réalisé la réaction avec des fibres Kraft dans un système $NaOH/H_2O$. Les fibres ont été dispersées dans une solution aqueuse de soude à 5%, l'ensemble ayant été congelé pendant 24 h, puis décongelé avant réaction. Dans ces conditions, la présence de la soude a conduit à une dégradation des fibres (tableau 5). L'utilisation du chlorure de sodium permet pour sa part d'améliorer significativement les propriétés physico-chimiques des fibres Kraft. Il apparait comme la meilleure alternative pour disperser efficacement les fibres sans les dégrader.

Tableau 5 Propriétés mécaniques des feuilles de pâte Kraft réalisées avec ou sans prétraitement chimique

Propriétés	Fibres non traitées	Fibres prétraitées ($NaOH/H_2O$)	Fibres prétraitées ($NaCl/H_2O$)
Indice de déchirement	4,04 $mN.m^2.g^{-1}$	-23,9%	+108,4%
Indice d'éclatement	0,91 $kPa.m^2.g^{-1}$	-61,0%	+30,0%
Elongation	1,68%	-29,1%	+2,6%

Dans une optique de transfert technologique, nous avons entrepris une étude pour améliorer la dispersion des FC sans avoir recours à l'étape de congélation. Pour ce faire, les FC sont mis à gonfler pendant 15 min dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 5%,

sous agitation magnétique à température ambiante. Les filaments sont ensuite filtrés, lavés à l'eau chaude puis à l'éthanol, avant d'être placés à l'étuve pendant une nuit à 60°C. Ce procédé, sans congélation, a permis d'obtenir des filaments bien dispersés après séchage à l'étuve (figure 26). Les FC obtenus ont un aspect cotonneux où les filaments sont bien dispersés les uns des autres. Afin d'optimiser la dispersion, les FC secs sont concassés à l'aide d'un mixeur possédant des lames non contendantes pour ne pas couper les filaments.

Figure 26 Photos de : a) Filaments de cellulose 30% b) Filaments de cellulose après séchage direct c) Filaments de cellulose traités par NaCl après séchage

2.4 Propriétés des composites FC-LDPE et FV-LDPE :

Les matériaux composites à base de FC ou de FV et de LDPE ont ensuite été réalisés à l'aide d'un appareil de type Brabender. Le polyéthylène est fondu à 170°C, puis différentes teneurs (10% et 20%) de FC ou FV sont progressivement ajoutés et mélangés. La mixture obtenue est ensuite moulée sous la forme d'éprouvettes à l'aide d'une presse chauffante en vue de réaliser les tests mécaniques. Les matériaux composites renforcés par les FV ont été élaborés afin de servir de référence.

2.4.1 Interface fibre/matrice :

L'interface fibre/matrice est une zone d'interactions physico-chimiques entre les fibres et la matrice qui influe sur les propriétés mécaniques des matériaux composites. La bonne dispersion des fibres au sein de la matrice est un premier élément important pour l'obtention d'un matériau homogène. Par ailleurs, la qualité de l'adhésion fibre/matrice doit être contrôlée car de cette dernière dépend la gestion des contraintes au sein du matériau et donc ses performances mécaniques. En effet, il est essentiel que l'adhésion fibre/matrice soit bonne pour que la matrice puisse transmettre efficacement les contraintes qu'elle subit au renfort.

Classiquement la qualité de l'adhésion fibre/matrice est contrôlée par microscopie. En observant les zones de fractures des composites, il est possible d'évaluer l'interface fibre/matrice en fonction du profil observé. Les clichés présentés en figure 27 sont obtenus

par microscopie électronique à balayage (MEB) et présentent la zone de fracture des différents composites. Au sein de la matrice LDPE, on observe une interface homogène et sans défaut étant donné qu'il y a uniquement du polyéthylène (figure 27a).

L'interface FC-LDPE est totalement différente du fait de l'ajout des FC qui rendent l'interface beaucoup plus hétérogène (figure 27b). On constate tout d'abord que les FC sont très bien dispersés au sein de la matrice, en effet, il n'y a pas de zones riches en FC ou riches en matrice. Par rapport à des macro-fibres, les dimensions nanométriques des FC constituent un avantage majeur pour optimiser leur dispersion au sein de matrices polymères. Les FC possèdent une surface spécifique très importante qui conduit à une excellente mouillabilité. En revanche, la qualité de l'adhésion filament/matrice n'est pas optimale. On note l'apparition de plusieurs trous qui résultent de l'arrachement des filaments au sein de la matrice. L'adhésion n'étant pas assez bonne, lorsque le composite est soumis à une contrainte les filaments vont être étirés et vont s'extirper de la matrice, les interactions filament/matrice n'étant pas assez fortes pour les retenir. On note tout de même que certains filaments sont suffisamment retenus par la matrice, comme en témoigne leur rupture proche de la surface. L'apparition de petites cavités autours des FC indique également un manque d'adhésion, les FC ne sont pas suffisamment mouillés par la matrice, ce qui conduit à de petits défauts au sein du matériau. Les défauts sont des initiateurs de fractures, il faut donc les éviter au maximum.

Toute proportion gardée, l'interface fibre/matrice au sein du composite FV-LDPE (figure 27c) est assez proche de celle obtenue avec les FC (figure 27b). Premièrement, les FV sont dispersés de manière très homogène au sein de la matrice et principalement dans le sens de la longueur. Deuxièmement, même si l'adhésion fibre/matrice semble meilleure, il persiste tout de même des cavités résultant de l'arrachement des fibres. Cependant, davantage de fibres sont cassées net, preuve que les interactions FV/LDPE sont supérieures aux interactions FC/LDPE. Un phénomène qui s'explique en partie par le fait que les FV utilisées pour cette étude ont été préalablement traitées par le fournisseur afin de les rendre spécifiquement compatibles au polyéthylène. L'utilisation de différents types de silanes permet de fonctionnaliser les FV et d'améliorer leur affinité avec des matrices polymères [108].

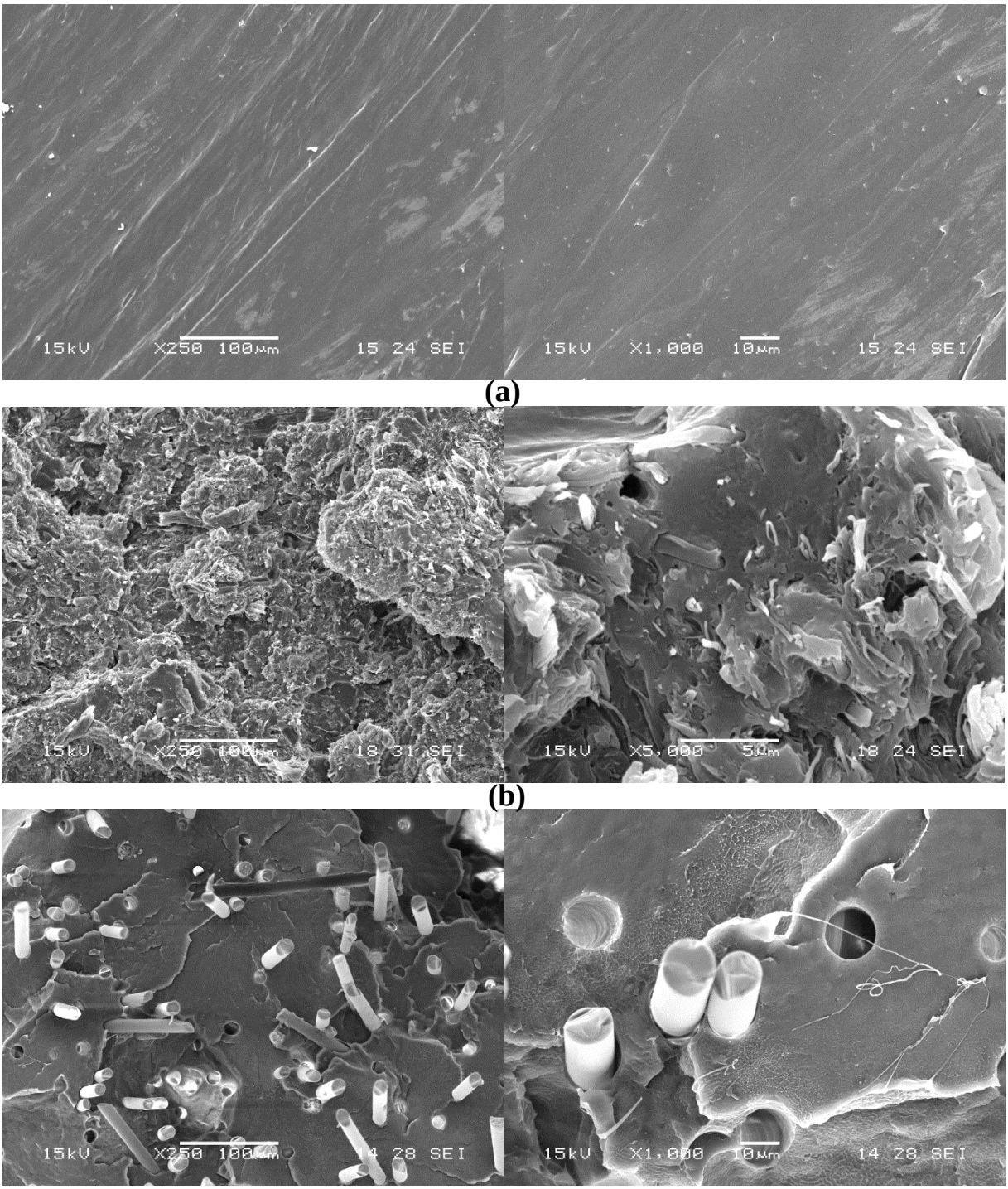


Figure 27 Clichés MEB à différents grossissements de la zone de fracture des composites : a) 100% LDPE, b) 20% FC-LDPE et c) 20% FV-LDPE

2.4.2 **Propriétés mécaniques** :

Les courbes représentant la contrainte en fonction de la déformation des composites sont présentées figure 28. Pour une faible déformation (< 20%), les composites ont un comportement élastique. Dans cette zone particulière, la contrainte est proportionnelle à la déformation avec pour coefficient de proportionnalité le module de Young, en accord avec la loi de Hooke. Le module de Young est alors défini comme la pente à l'origine de la courbe. Au-delà de 20% de déformation, les composites entrent dans la zone plastique correspondant à une déformation irréversible.

L'ajout du renfort, FC ou FV, permet de renforcer la matrice comme le montre l'augmentation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de renfort. Les composites deviennent plus rigides et leur allongement à la rupture est réduit.

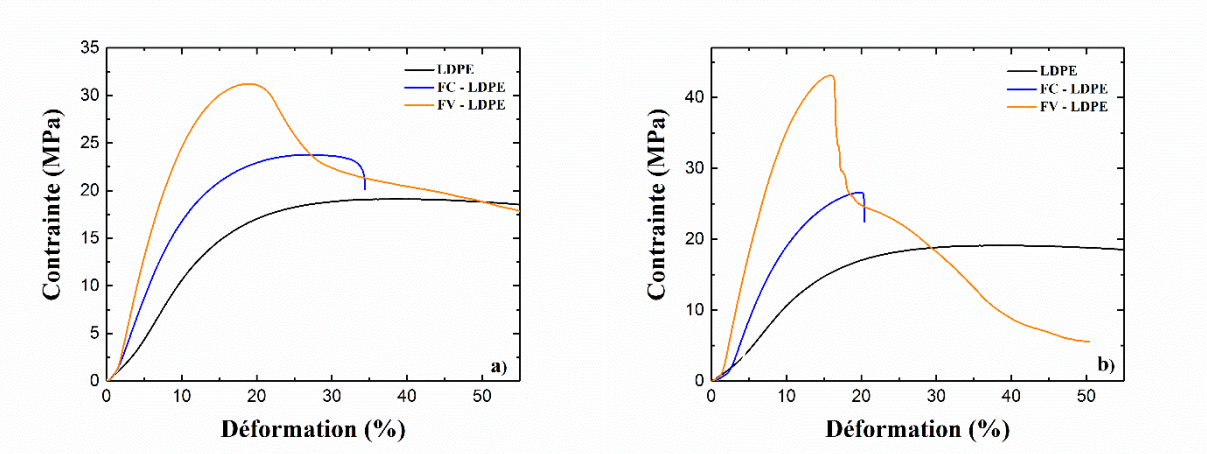


Figure 28 Courbes contrainte/déformation des composites FC-LDPE et FV-LDPE pour une teneur en renfort de : a) 10% et b) 20%

Les diagrammes présentant l'évolution de module de Young (figure 29) et de la résistance à la traction (figure 30), en fonction de la teneur en renfort, permettent de mieux visualiser ce phénomène de renforcement. En effet, l'ajout de FC ou FV améliore significativement la rigidité et la résistance des composites par rapport à la matrice LDPE. Un phénomène qui s'accentue lorsque la teneur en renfort augmente. Les FC et les FV sont des matériaux rigides qui vont contribuer à augmenter la rigidité générale du composite.

La rigidité des matériaux composites est augmentée avec l'ajout de FC (figure 29). Des augmentations du module de +56% et de +105% sont obtenues avec les FC pour respectivement 10% et 20% de filaments par rapport aux valeurs de la matrice seule. Ces gains très importants confirment les propriétés prometteuses des FC pour le renforcement des matériaux composites. Cependant, les valeurs obtenues avec les FC sont bien moindres que celles obtenues avec les FV. En effet, dans ce dernier cas, des gains de +149% et +256% sont obtenus à 10% et 20% de fibres par rapport à la matrice seule. Ceci s'explique par le fait que les FV sont mieux dispersées au sein de la matrice que ne le sont les FC. Elles possèdent également davantage d'affinité pour la matrice grâce au traitement chimique qu'elles ont subi.

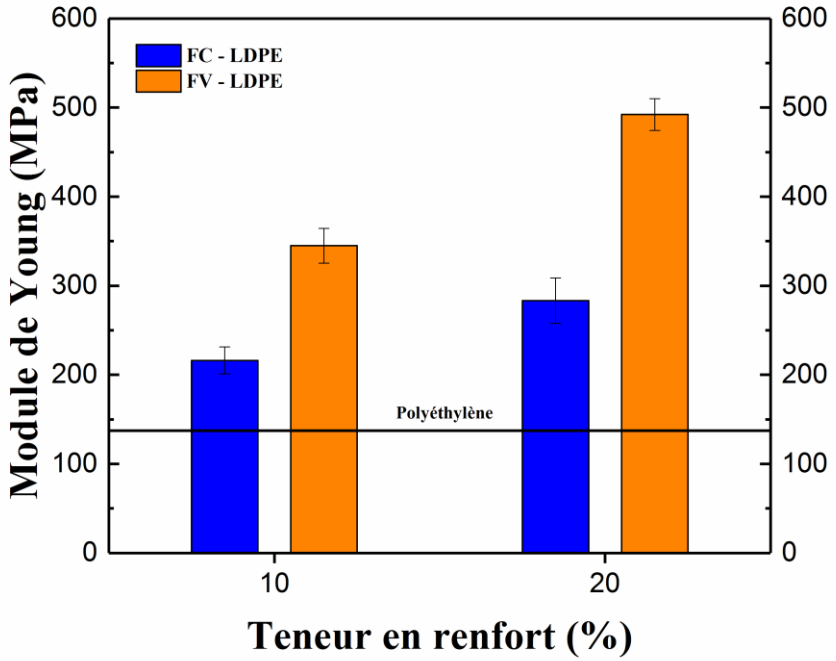


Figure 29 Evolution du module de Young des composites en fonction de la teneur en renfort

L’évolution de la résistance à la traction en fonction de la teneur en renfort (figure 30) confirme la tendance dégagée par l’évolution du module de Young. La résistance à la traction de tous les échantillons augmente en présence de renfort et s’accroit avec l’augmentation de sa teneur.

Pour une teneur en FC de 10%, un gain de la résistance à la traction de +24% est obtenu, cette valeur augmente jusqu’à +40% lorsqu’on incorpore 20% de FC. Malgré une interface filament/matrice perfectible, les propriétés mécaniques intrinsèques des FC permettent de renforcer la matrice. L’établissement d’un important réseau de FC permet d’accroitre la résistance des composites. Les augmentations observées sont cependant moins importantes que pour le module de Young, car l’évolution de la résistance à la traction est étroitement liée à la qualité de l’interface filament/matrice. Le caractère hydrophile des FC ne permet pas d’obtenir une bonne adhésion. Le gain observé est principalement dû aux seules propriétés mécaniques des FC.

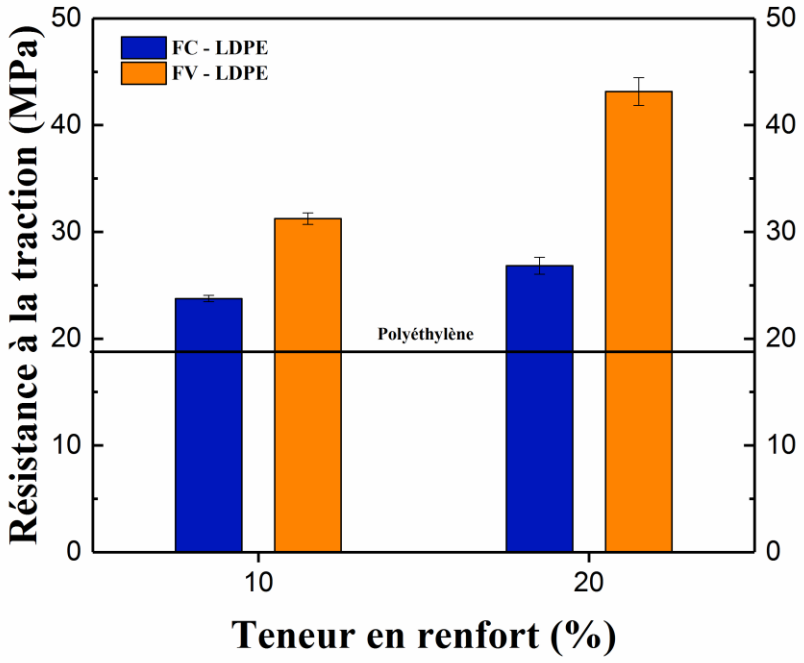


Figure 30 Evolution de la résistance à la traction des composites en fonction de la teneur en renfort

Les FV permettent d’obtenir un gain de résistance bien plus important qu’avec les FC. Des augmentations de +63% et +167% par rapport à la matrice seule sont observées pour une teneur en fibres de respectivement 10% et 20%. L’adhésion fibre/matrice, telle qu’observée par microscopie, est meilleure avec les FV qu’elle ne l’est avec les FC, ce qui se traduit par des performances mécaniques supérieures pour les composites à base de FV. Rappelons

cependant que cette amélioration est étroitement liée au fait que les FV ont été préalablement traitées par des agents hydrophobes, ce qui n'est pas le cas des FC. Il apparait tout de même essentiel de traiter chimiquement les FC, afin de les rendre plus compatible avec la matrice. Même si la dispersion des FC est satisfaisante, les interactions filament/matrice restent faibles et ne permettent pas de hautes performances mécaniques.

2.4.3 Absorption d'eau :

La tendance des fibres de cellulose à absorber l'humidité est un des freins majeurs au développement des composites renforcés par ce type de fibres. En présence d'humidité, les fibres gonflent, ce qui déstructure l'intérieur du composite et conduit à une chute des propriétés mécaniques et de la durabilité. Les FC présentent l'avantage d'absorber moins d'eau que les macrofibres, elles sont plus petites et plus cristallines, ce qui rend plus difficile la pénétration de l'eau. L'absorption d'eau des matériaux composites doit tendre le plus possible vers 0 pour envisager des applications industrielles viables.

Comme attendu, le polyéthylène et les FV n'absorbent pas l'eau, ce qui se traduit par un poids constant au fil du temps lorsque les composites FV-LDPE sont immergés dans l'eau (figure 31). Une tendance bien différente est observée avec les composites FC-LDPE étant donné le caractère hydrophile de la cellulose. Les différentes fonctions alcool de la cellulose vont être responsables de l'absorption d'eau des composites. Celle-ci s'accentue lorsque la teneur en FC augmente. Ainsi, après 4 jours d'immersion dans l'eau, les composites à base de FC ont absorbés 0,94% et 2,35% d'eau pour respectivement 10% et 20% de filaments.

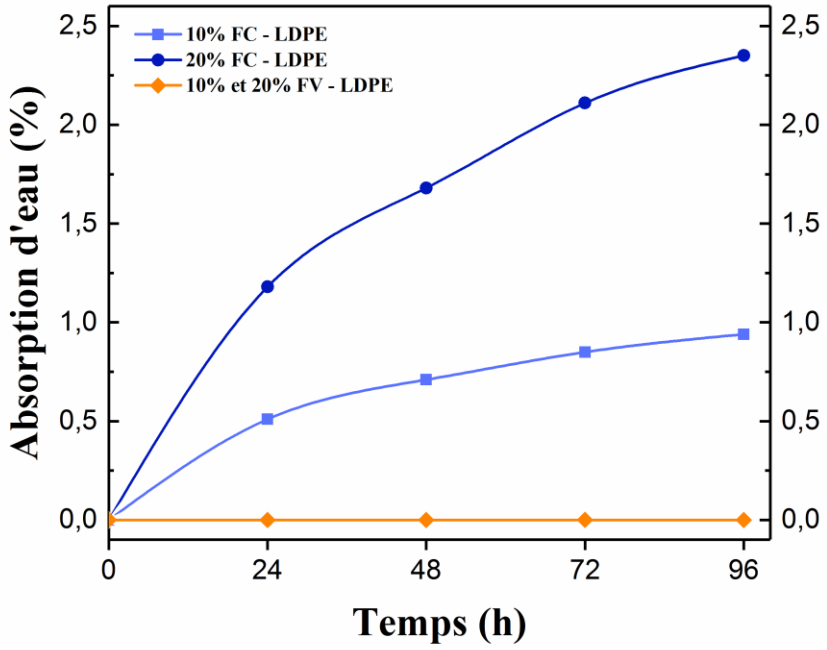


Figure 31 Evolution de l'absorption d'eau des composites en fonction du temps d'immersion dans l'eau

Les valeurs d'absorption d'eau obtenues avec les FC restent tout de même assez faibles. Comme énoncé précédemment, l'eau pénètre plus difficilement dans des FC que dans les macro-fibres. En améliorant l'enrobage du polyéthylène autour des filaments et en réduisant l'énergie de surface des FC, il est possible de limiter considérablement l'absorption d'eau des composites à renfort de FC. L'objectif est bien entendu de se rapprocher le plus possible d'une absorption d'eau nulle.

2.5 Conclusion :

Le séchage et la dispersion des FC humides fournis par notre partenaire industriel a été un point critique à optimiser. En effet, lors de leur séchage à l'étuve, les FC bruts forment des agglomérats inexploitables. Dans une optique respectueuse de l'environnement, nous avons développé une méthode permettant de disperser les FC en milieu aqueux. Pour ce faire, les FC sont traités par une solution aqueuse de chlorure de sodium conduisant à une perturbation des LH, facilitant ainsi la dispersion des filaments.

Les FC ont confirmé leur potentiel de renforcement en apportant des gains significatifs de rigidité et de résistance, par rapport à la matrice polyéthylène. Néanmoins, en dépit de leurs caractéristiques uniques, le comportement hydrophile des FC est un point négatif dans l'élaboration des composites. De ce fait, les propriétés mécaniques des composites à base de FC sont bien en deçà de la référence établie par les composites à base de FV. Ces dernières n'absorbent pas d'eau et possèdent d'excellentes propriétés mécaniques. Néanmoins, comme nous l'avons déjà présenté, les FV sont irritantes, corrosives et non recyclables, ce qui motive leur remplacement par des fibres biodégradables telles que les filaments de cellulose.

Au vu de cette étude, il apparait essentiel de réduire le caractère hydrophile des FC. La polarité des filaments conduit à une faible interface filament/matrice et à une faible résistance à l'humidité. A la manière des FV, le traitement chimique par des agents hydrophobes semble être une solution viable. Limiter l'énergie de surface des FC devrait permettre à la fois l'amélioration de la compatibilité avec la matrice (propriétés mécaniques) et la réduction des interactions avec l'eau (absorption d'eau).

Chapitre 3

Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose acétylés et de polyéthylène

3.1 Introduction :

Du fait de son caractère fortement hydrophile, la cellulose présente peu d'affinité avec des polymères apolaires tels que le polyéthylène. De plus, les nombreux groupements hydroxyles présents au sein de sa structure sont responsables de sa tendance à absorber l'eau. Autant de paramètres qui sont néfastes à son utilisation dans les matériaux composites. Néanmoins, comme dans le cas des FV, il est possible d'améliorer l'interface filament/matrice en modifiant chimiquement la structure de la cellulose, afin de la rendre plus hydrophobe.

La première modification chimique qui a retenu notre attention est la réaction d'acétylation. Cette réaction est rapide, simple à mettre en œuvre et peu couteuse. De plus, les acétates de cellulose sont connus pour avoir un comportement thermoplastique, ce qui facilitera leur intégration à la matrice polyéthylène [109]. En revanche, comme nous l'avons vu précédemment, les conditions d'acétylation en milieu acide couramment utilisées dans la littérature entrainent une dégradation marquée de la cellulose par hydrolyse des liaisons glycosidiques, ce qui est incompatible avec l'application finale désirée.

Il a déjà été observé, dans le cas d'acétylation de fibres Kraft en présence d'un catalyseur acide, qu'après 10 h de réaction, la longueur moyenne des fibres chute de moitié [110]. Il apparait donc essentiel de développer des conditions à la fois peu ou pas acide mais également offrant la meilleure cinétique de réaction. En limitant le temps de réaction et l'acidité du milieu, les FC ne devraient être dégradées que de manière superficielle et ainsi conserver l'intégralité de leur résistance mécanique. L'utilisation de différents types de catalyseurs permet d'éviter une acidité excessive du milieu. Le diiode apparait comme un très bon candidat pour ce genre de réactions, il permet d'accroitre significativement la cinétique de la réaction [111,112]. Le diiode joue le même rôle qu'un acide de Lewis, permettant d'activer le groupement carbonyle de l'anhydride, ce qui accélère la réaction (figure 32).

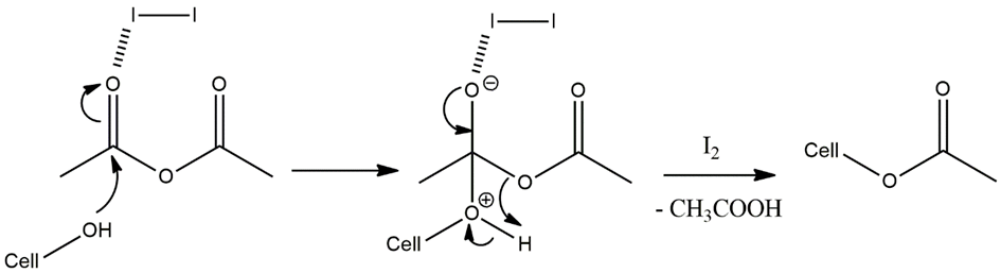


Figure 32 Mécanisme réactionnel de l'acétylation de la cellulose catalysée au diiode

L'utilisation d'anhydride acétique, plus réactif que l'acide acétique, et l'emploi de diiode comme catalyseur semble apporter le maximum de garanties. Memmi *et coll.* ont réussi, avec cette méthode, à acétyler entièrement de la cellulose microcristalline. Un degré de substitution (DS) de 3 est atteint après seulement 3 h de réaction [113]. Cette méthode a donc été retenue pour l'acétylation des FC. Notons tout de même que dans le cadre de cette étude, un DS élevé n'est pas nécessairement recherché. En effet, un DS trop élevé conduit à une destructuration des fibres de cellulose et donc à une perte de leurs propriétés mécaniques. Le but est d'obtenir un DS optimal avec un temps de réaction le plus court possible.

3.2 Acétylation des filaments de cellulose :

Différents essais d'acétylation ont été réalisés sur les FC traités ou non afin de déterminer les meilleures conditions. Le premier essai d'acétylation a été mené en utilisant comme substrat les FC bruts (70% d'eau), sans traitement, ni séchage. La présence d'une telle teneur en eau s'est vite révélée néfaste pour la réaction. En effet, dans ces conditions, l'anhydride acétique est rapidement hydrolysé en acide acétique et la catalyse au diiode devient inefficace. Le séchage des FC avant la réaction d'acétylation apparait donc comme une condition impérative. D'autant plus que les travaux de Biswas *et coll.* ont montrés que la catalyse à l'iode de la réaction d'acétylation n'est efficace qu'en absence de solvant [114].

Par la suite, la réaction d'acétylation a été étudiée en utilisant les FC secs préalablement traités au chlorure de sodium. La réaction nécessite un large excès d'anhydride acétique afin de permettre une agitation mécanique homogène. En effet, une quantité minimale de 25 mL d'anhydride acétique par gramme de FC est nécessaire pour travailler sous agitation mécanique. Dans ces conditions, l'acétylation des FC est un succès. Cependant, les quantités trop importantes d'anhydride acétique nécessaires ne sont pas intéressantes d'un point de vue économique et entraine une acidité marquée du milieu réactionnel qui dégrade prématurément les filaments.

Les conditions opératoires ont alors été optimisées afin d'utiliser un minimum d'anhydride acétique. Dans ces conditions, les filaments sont simplement imbibés par l'anhydride acétique. L'intérêt est d'éviter l'utilisation de solvant, de limiter la quantité d'anhydride acétique, mais également de faire abstraction de tout appareillage d'agitation. La quantité minimale d'anhydride acétique permettant d'imbiber les FC a été déterminée à 5,8 mL/g de cellulose. La teneur en diiode a pour sa part été fixée à 0,1 équivalent, tel qu'il est

décrit par Memmi *et coll.* [113]. L'influence du temps de réaction a été étudiée, celui-ci variant de 15 min à 3 h.

En fin de réaction, le diiode est neutralisé à l'aide d'une solution saturée de thiosulfate de sodium. Cette réaction d'oxydoréduction met en jeu les couples I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ selon l'équation suivante : $2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow\ S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$

Les filaments modifiés sont ensuite lavés successivement par une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, de l'eau et de l'éthanol avant d'être séchés dans une étuve à 60°C pendant une nuit puis analysés et incorporés aux composites.

Les réactions d'acétylation réalisées avec les FC séchés après traitement au chlorure de sodium conduisent à des acétates de cellulose bien dispersés. Aucune forme d'agglomération n'a été constatée.

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) des composés obtenus, à différents temps de réaction, révèle la présence d'une nouvelle bande à 1745,6 cm^{-1}, caractéristique du groupement carbonyle, et de deux bandes à 1368,8 cm^{-1} et 1231,6 cm^{-1}, assignées à la vibration des C-H portés par les groupements méthyle des acétyles (figure 33). On constate une augmentation de ces bandes avec l'augmentation du temps de réaction, ce qui semble indiquer une augmentation du taux d'acétylation.

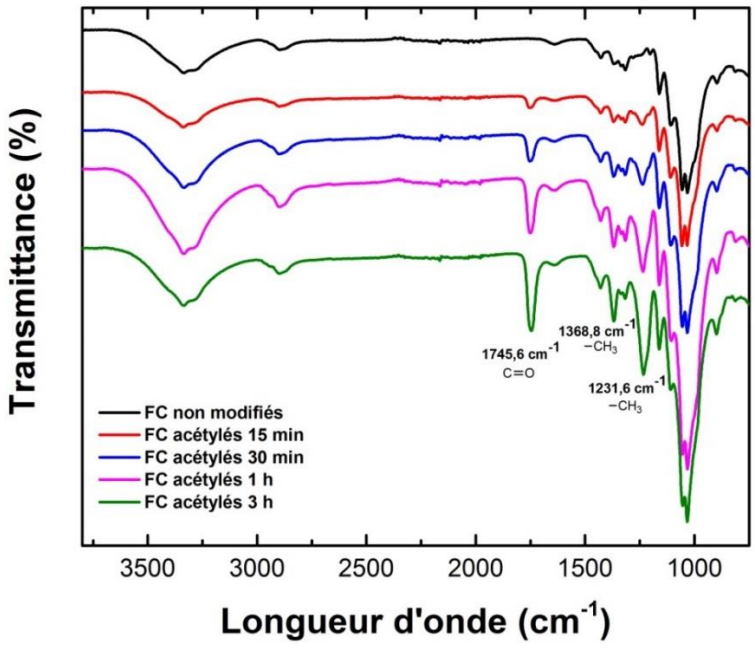


Figure 33 Spectres infrarouges des filaments de cellulose non modifiés et acétylés (15 min, 30 min, 1 h et 3 h)

La structure des FC acétylés a été confirmée par RMN ^{13}C du solide (figure 34). On constate l'apparition de deux signaux résonants à 170,13 ppm, caractéristique du carbonyle de l'acétyle, et à 20,78 ppm, correspondant au carbone du groupement méthyle de l'acétyle. L'augmentation de l'intensité de ces signaux au cours du temps confirme une augmentation du DS. On constate également que l'intensité du signal à 65,2 ppm caractéristique du C-6 des zones cristallines de la cellulose diminue en fonction du temps d'acétylation. Ceci indique une diminution du taux de cristallinité des FC pendant l'acétylation [112].

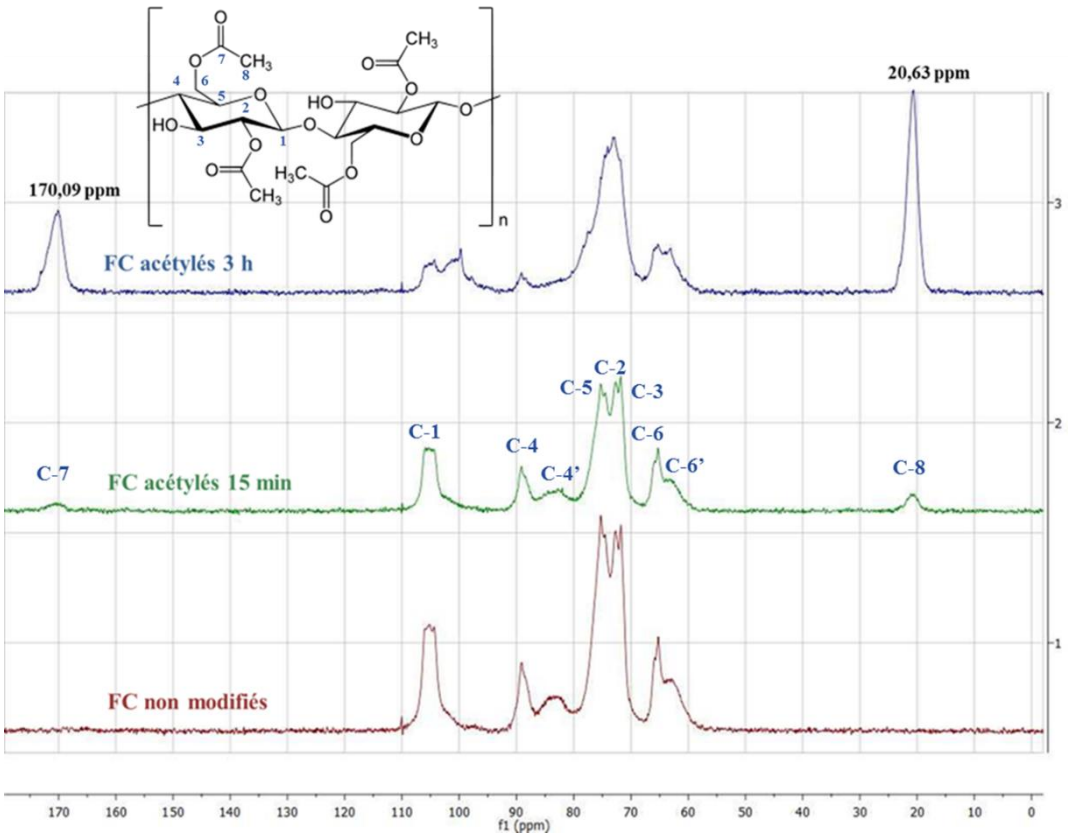


Figure 34 Spectres RMN 13C du solide des FC non modifiés et acétylés (15 min et 3 h)

Un essai réalisé avec un temps de réaction de 3 jours a conduit à un composé soluble dans le chloroforme. Le spectre RMN ^{1}H dans $CDCl_3$ (figure 35) montre l'apparition de trois singulets à 2,13 ppm, 2,01 ppm et 1,94 ppm, intégrant chacun pour 3 protons. Ces signaux sont caractéristiques des groupements méthyle des acétyles, ce qui confirme l'obtention d'un triacétate de cellulose. Le DS du composé a été déterminé à partir du spectre RMN du proton en utilisant les intégrations des différents signaux. Une valeur de 3,08 est obtenue, ce qui signifie que tous les hydroxyles de la cellulose ont été substitués. Ce DS légèrement supérieur à 3 s'explique par le fait que les extrémités des chaînes de la cellulose peuvent également réagir.

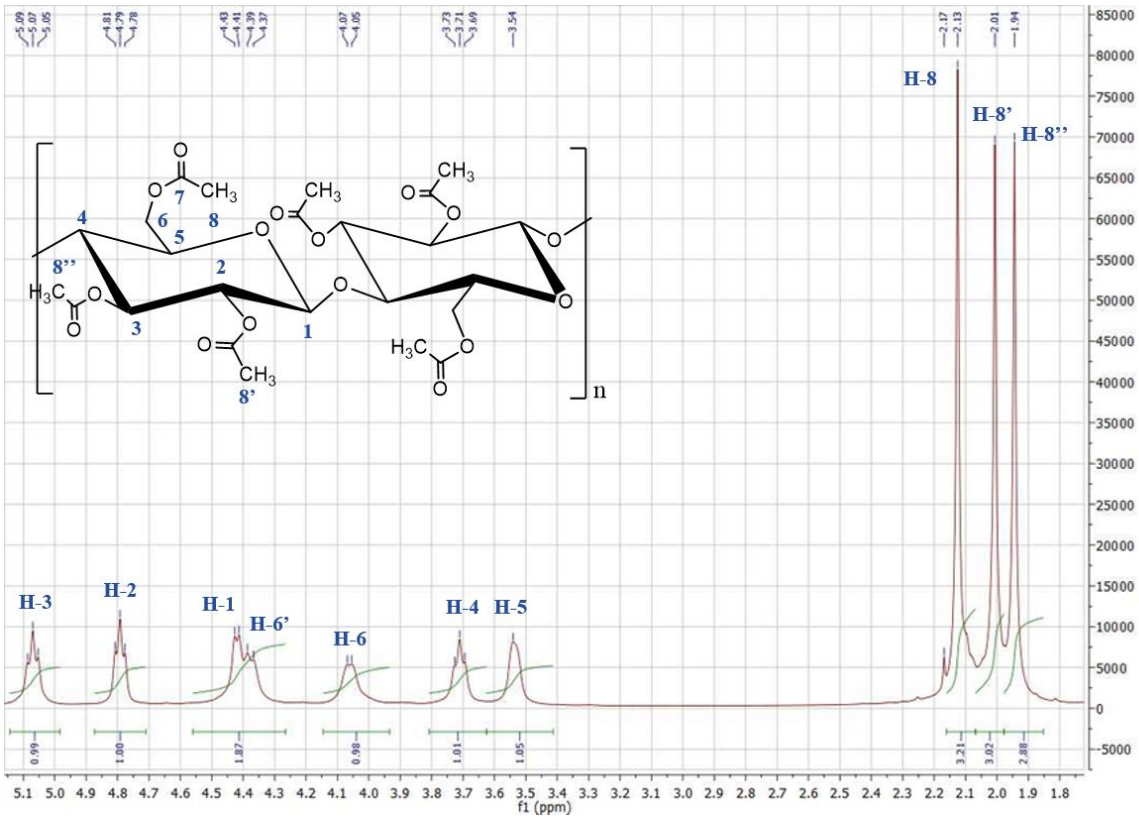


Figure 35 Spectre RMN ^{1}H des filaments de cellulose acétylés 72 h

Les DS ont également été déterminés par dosage en retour. Les filaments acétylés sont tout d'abord saponifiés par une solution éthanolique de soude (0,25 N) pendant 16 h, puis dosés par une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N). Ceci permet de déterminer la quantité de fonctions acétyle saponifiées de la cellulose estérifiée. Les résultats obtenus, pour les différents essais, sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6 Evolution du DS et du rendement massique en fonction du temps d'acétylation

Essais	Temps de réaction	D.S.	Rendement molaire*	Rendement massique
1	15 min	**0,18**	97,1 %	101 %
2	30 min	**0,24**	97,6 %	104 %
3	1 h	**0,37**	97,0 %	106 %
4	3 h	**0,61**	97,3 %	113 %
5	72 h	**3,09**	92,4 %	166 %

* : calculé à partir du DS déterminé expérimentalement.

Notons tout d'abord que le DS obtenu pour l'essai à 72 h est de 3,09, ce qui est conforme au DS obtenu par RMN ^{1}H (3,08) et nous conforte dans le choix de cette méthode de dosage

pour déterminer le taux d'acétylation. Après seulement 15 min de réaction, un DS de 0,18 est obtenu. Cette valeur augmente linéairement en fonction du temps de réaction et atteint 0,61 après 3 h. Le temps de réaction a été limité à 3 h car au-delà, une dégradation des FC est observée.

3.3 Morphologie et propriétés physiques des filaments de cellulose acétylés :

Une étude de la morphologie des FC avant et après acétylation a été réalisée par MEB. On observe une dégradation des filaments au cours du temps (figure 36). Après 15 min d'acétylation, la morphologie est relativement similaire aux filaments non modifiés. En revanche, après 3 h d'acétylation, on note une dégradation, la surface des fibres apparait plus rugueuse que celle de l'échantillon non modifié. Ceci s'explique par l'hydrolyse acide des liaisons osidiques de la cellulose due à l'acide acétique généré pendant la réaction. Il apparait essentiel de limiter le temps de réaction pour éviter une dégradation excessive des filaments.

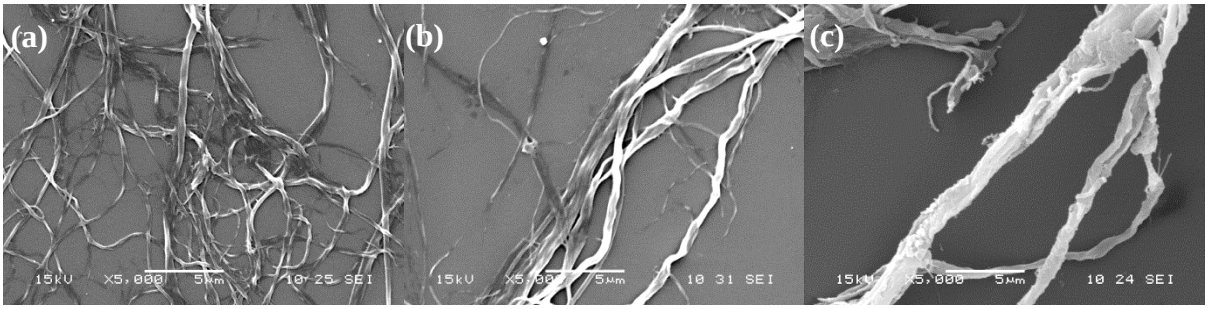


Figure 36 Images de microscopie électronique à balayage des filaments de cellulose a) non modifiés, b) acétylés 15 min et c) acétylés 3 h

La dégradation des FC au cours du temps d'acétylation a également été mise en évidence par une étude de la longueur moyenne des filaments avant et après réaction (figure 37), à l'aide d'un analyseur de qualité de fibre (FQA). La longueur moyenne des FC non modifiés a été déterminée comme étant de 0,68 mm. Au cours du temps d'acétylation, cette valeur décroit jusqu'à atteindre 0,57 mm après 3 h d'acétylation. Ce résultat est la conséquence de la dépolymérisation de la cellulose induite par hydrolyse acide. La longueur des filaments étant un paramètre primordial dans l'effet de renforcement, une diminution n'est pas désirée. Néanmoins, dans les conditions opératoires que nous avons utilisées, cette dégradation est moins importante que ce qui est décrit dans la littérature lors de l'emploi d'un catalyseur acide [110]. En effet les auteurs ont observé une diminution de 40% de la longueur moyenne de fibres Kraft après 4 h d'acétylation, celles-ci passent de 1,25 mm à 0,75 mm.

Des essais d'acétylation ont été réalisés en présence de triéthylamine afin de neutraliser le milieu réactionnel au fur et à mesure de la formation d'acide acétique. Cependant, dans ces conditions, il n'a pas été possible d'obtenir le composé attendu. La triéthylamine perturbe le mécanisme de catalyse au diiode.

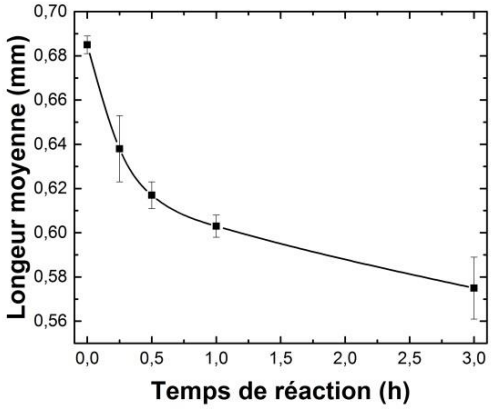


Figure 37 Evolution de la longueur moyenne des filaments de cellulose en fonction du temps d'acétylation

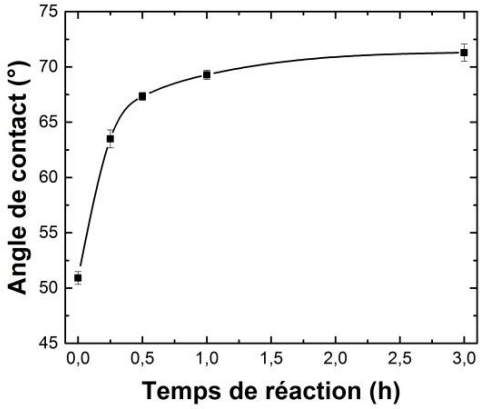


Figure 38 Evolution de l'angle de contact à l'eau des filaments de cellulose en fonction du temps d'acétylation

L'hydrophobie des échantillons modifiés a été déterminée par la mesure de l'angle de contact avec l'eau (figure 38). Plus la valeur de l'angle de contact est importante, plus le matériau est hydrophobe. En effet, un matériau hydrophobe aura tendance à répulser l'eau, alors qu'un matériau hydrophile l'absorbera facilement. Dans la théorie, un matériau est dit hydrophobe si son angle de contact à l'eau est supérieur à 90°. Comme attendu, la valeur de l'angle de contact augmente en fonction du temps d'acétylation. L'augmentation du DS conduit à un comportement hydrophobe de plus en plus marqué. Ainsi, après 15 min d'acétylation, l'angle de contact est passé de 50,91 ± 0,58° à 63,49 ± 0,81°. La valeur maximale d'angle de contact est obtenue après 3 h d'acétylation, celle-ci est de 71,29 ± 0,78°. Le comportement hydrophobe des filaments modifiés peut également être observé en plongeant les échantillons dans l'eau (figure 39). Après agitation, on observe dans le cas des filaments non modifiés, une dispersion dans l'eau due à l'hydrophilie très marquée des FC. Alors que pour les échantillons acétylés, on constate que les filaments flottent à la surface de l'eau, ce qui témoigne de leur manque d'affinité dû à leur caractère hydrophobe accru.

Figure 39 Photos des filaments de cellulose non modifiés et acétylés (15 min et 3 h) plongés dans l'eau

Le challenge de la modification chimique des FC repose dans le fait d'augmenter fortement leur hydrophobicité sans pour autant les dégrader. Comme nous avons pu le constater, l'augmentation du temps d'acétylation a conduit à une hydrophobicité plus marquée, mais également à une dégradation des FC. Afin de déterminer les conditions opératoires possédant le meilleur compromis entre dégradation des filaments et hydrophobicité, des tests mécaniques ont été réalisés sur les composites préparés à partir de FC acétylés et de polyéthylène.

3.4 Propriétés des composites FC acétylés-LDPE :

Précisons que le LDPE utilisé au cours de ce chapitre (indice de fluidité : 1,0 g/10 min, densité : 0,92 $g.cm^{-3}$) est différent de celui utilisé dans les autres chapitres (indice de fluidité : 5,2 g/10 min, densité : 0,932 $g.cm^{-3}$). De ce fait, les valeurs obtenues ne pourront être comparées directement avec les autres résultats, on se basera davantage sur l'évolution des propriétés en %.

3.4.1 **Propriétés mécaniques** :

L'évolution du module de Young en fonction du pourcentage de filaments montre un effet de renforcement pour tous les échantillons à l'exception de celui concernant l'acétylation de 3 h (figure 40). Les meilleures valeurs sont obtenues pour les filaments acétylés pendant 15 min, avec un module de Young de 410 MPa pour une teneur en filament de 30%. Ce qui correspond à une augmentation de 79% par rapport à la matrice seule. Un résultat similaire est obtenu avec les FC non modifiés. Le gain du module de Young décroit à 64% après 30 min d'acétylation et chute à 44% après 1 h. L'échantillon acétylé pendant 3 h possède un module de Young similaire à celui de la matrice seule. La diminution du module de Young en fonction de temps d'acétylation illustre bien l'effet néfaste d'un séjour prolongé des FC en présence d'acide acétique, formé *in situ* lors de la réaction. Les essais à 15 min et 30 min restent malgré tout satisfaisants avec des valeurs de module de Young relativement proches de celles obtenues avec les filaments non modifiés et un gain de rigidité notable apporté à la matrice polyéthylène.

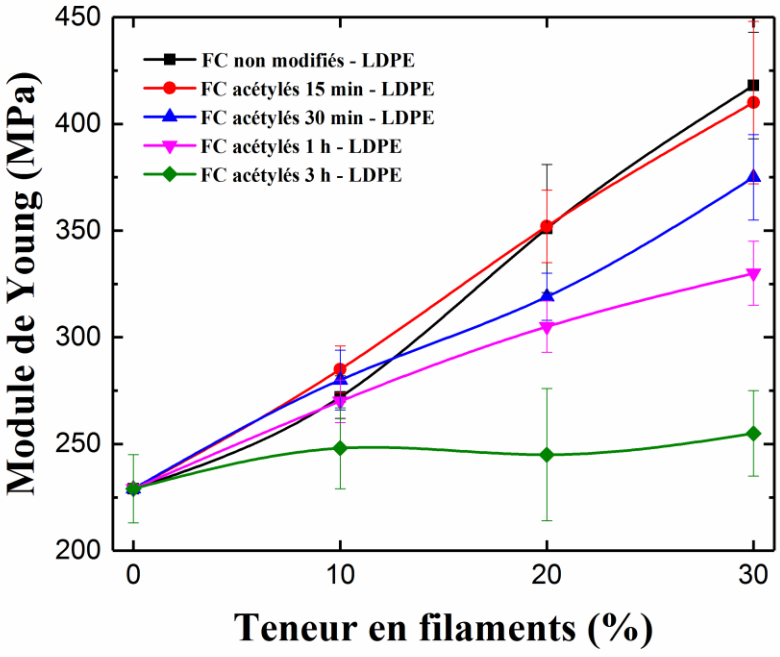


Figure 40 Evolution du module de Young des composites en fonction du pourcentage de filaments

L'évolution de la résistance à la traction en fonction de la teneur en filaments suit la même tendance que celle observée pour le module de Young (figure 41). L'augmentation de la quantité de filaments dans les composites conduit à un renforcement de la matrice, sauf dans le cas des filaments acétylés pendant 3 h qui conservent malgré tout une résistance mécanique proche de celle de la matrice. La résistance à la traction des composites testés décroit en fonction du temps d'acétylation. Pour une teneur en fibres de 30%, la résistance à la traction la plus importante est obtenue pour les FC non modifiés avec une valeur de 29,3 MPa, ce qui correspond à un renforcement de la matrice de 53%. Cependant, des valeurs relativement proches sont obtenues après 15 min et 30 min d'acétylation avec respectivement 45% et 40% de renforcement comparé à la matrice de polyéthylène seule. Après 1 h d'acétylation, un gain modeste de 17% est observé.

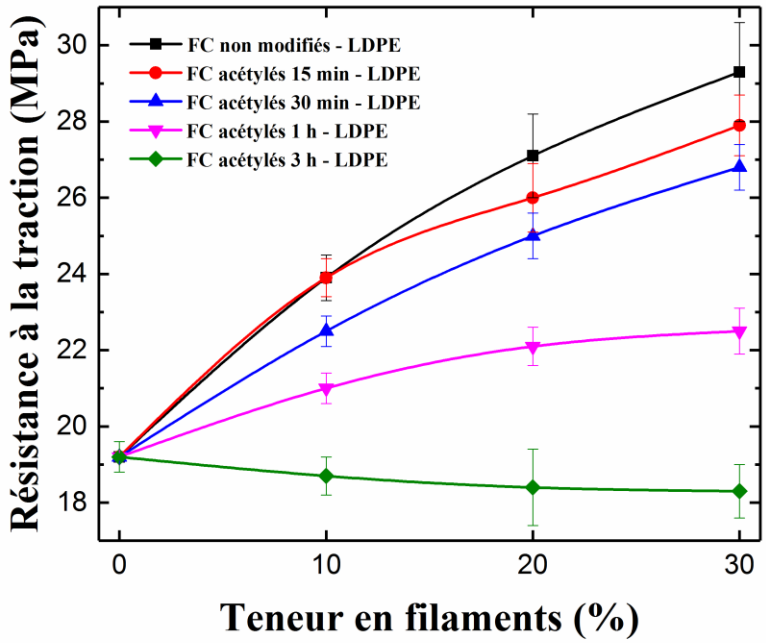


Figure 41 Evolution de la résistance à la traction des composites en fonction du pourcentage de filaments

Au vu des propriétés mécaniques, il apparait que les temps de réaction de 15 min et de 30 min sont les plus intéressants. Un effet de renforcement significatif est observé par rapport à la matrice, au-delà de ces durées, la dégradation des filaments entraine une chute importante des performances mécaniques des composites.

3.4.2 Absorption d'eau :

Comme nous l'avons décrit précédemment, un des inconvénients majeurs limitant l'utilisation de la cellulose dans les matériaux composites est sa tendance à absorber l'eau. Ceci est néfaste à la résistance mécanique du composite et compromet également sa durabilité. C'est pour cela qu'il est important d'avoir une valeur d'absorption d'eau qui tend le plus possible vers 0. La fonctionnalisation des hydroxyles de la cellulose par des groupements acétyles devrait permettre une diminution de cette hydrophilie indésirable. Après le test de la goutte d'eau qui a montré une augmentation du caractère hydrophobe des FC, nous avons étudié l'influence de l'acétylation sur l'absorption d'eau des composites.

Les tests d'absorption d'eau sont réalisés en plongeant les éprouvettes dans l'eau et en suivant l'évolution de leur poids en fonction du temps d'immersion. On observe une réduction de l'absorption d'eau des composites en fonction du temps d'acétylation, ce qui est conforme à nos attentes (figure 42). Les absorptions d'eau les plus élevées sont obtenues avec les filaments non modifiés. Sans surprise, les valeurs d'absorption d'eau décroissent au fur et à mesure que le temps d'acétylation augmente. Ainsi les valeurs les plus faibles sont observées pour les composites renforcés par les FC acétylés pendant 3 h. Pour une acétylation de seulement 15 min, une réduction de l'absorption d'eau de 20% est obtenue par rapport aux filaments non modifiés. Une diminution de 30% est observée après 30 min, puis l'absorption diminue de moitié après 1 h d'acétylation. L'absorption d'eau des composites à base de filaments acétylés 3 h est quatre fois plus faible que celle obtenue avec les filaments non modifiés.

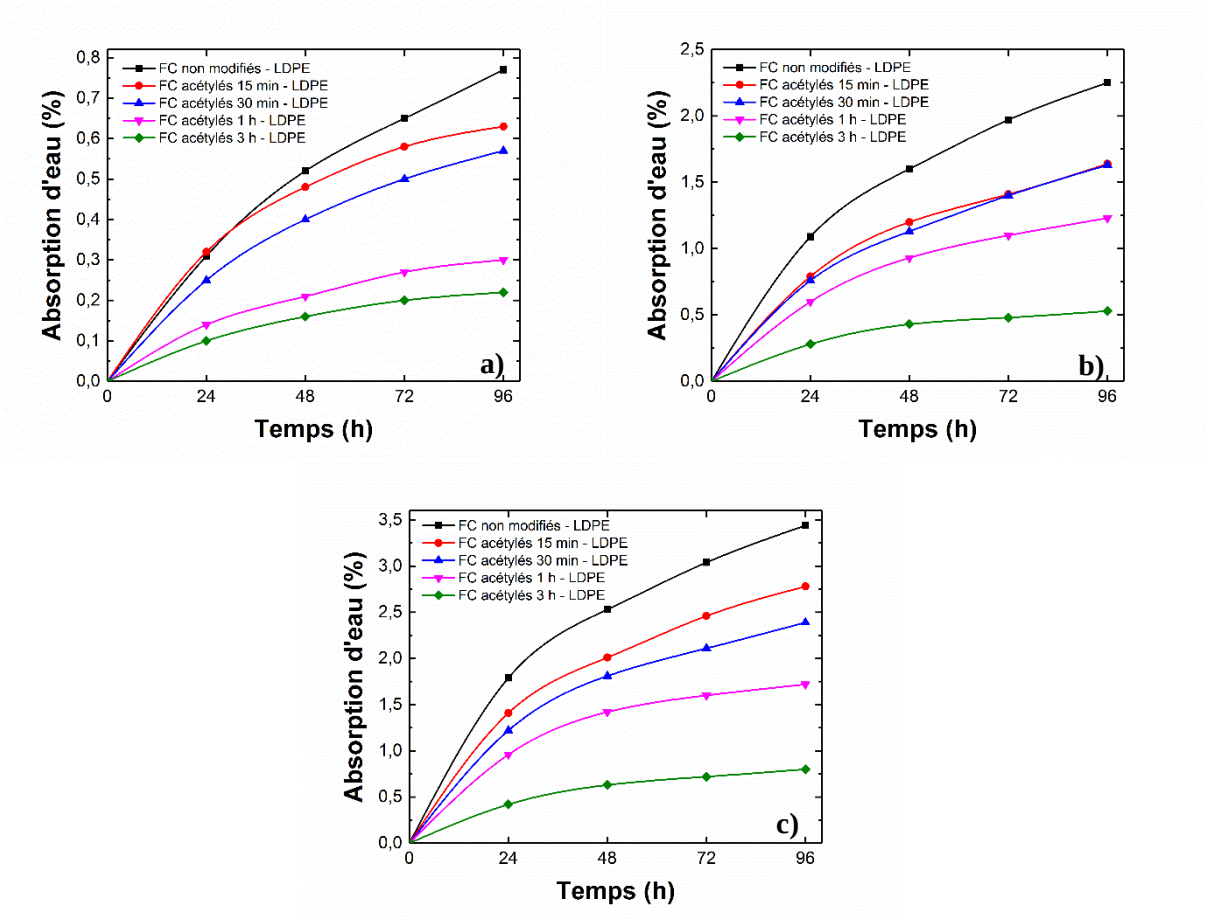


Figure 42 Absorption d'eau des composites en fonction du temps pour a) 10%, b) 20% et c) 30% de FC

L'évolution des propriétés mécaniques et de l'absorption d'eau suivent donc des tendances opposées. Dans ces conditions, l'acétylation de 15 min semble être la plus prometteuse. En effet, les propriétés mécaniques obtenues sont relativement proches de celles observées avec les filaments non modifiés, tandis que les valeurs d'absorption d'eau sont 20% plus basses. L'acétylation de 30 min reste une alternative intéressante du fait des propriétés intermédiaires obtenues : les propriétés mécaniques sont légèrement moins importantes, mais l'absorption d'eau des composites décroit de 30%.

Enfin, les filaments de cellulose obtenus après 3 h d'acétylation peuvent trouver leur place comme agent de remplissage dans les matériaux composites. Un agent de remplissage est un élément utilisé pour réduire la teneur en matière pétrolifère. Son rôle est de maintenir les propriétés mécaniques de la matrice. Les matériaux composites à base de filaments acétylés pendant 3 h ont des propriétés mécaniques semblables à celles de la matrice et ils possèdent une absorption d'eau quatre fois moins importante que les filaments non modifiés.

3.5 Conclusion :

L'acétylation des FC bruts s'est révélée délicate du fait de l'importante teneur en eau (70%) de ces derniers. Le recours au prétraitement développé dans le chapitre 2 a été nécessaire. L'utilisation de FC séchés après traitement au chlorure de sodium a permis de mener à bien la réaction d'acétylation, selon un procédé simple d'imprégnation dans un mélange d'anhydride acétique et de diiode. Des DS variant de 0,18 à 0,61 ont été obtenus pour des temps d'acétylation variant entre 15 min et 3 h.

L'étude de l'influence du temps de réaction sur la morphologie des FC a mis en évidence une dégradation de ces derniers au cours du temps de réaction. Il a été observé que la longueur moyenne des filaments diminue en fonction du temps de réaction. Ceci a eu des répercussions directes sur les performances mécaniques des composites à base de FC acétylés. Si pour des temps de réaction faibles, 15 min et 30 min, les propriétés mécaniques des composites sont relativement proches de ceux à base de FC non modifiés. Pour des temps plus longs, 1 h et plus, les propriétés mécaniques chutent drastiquement. En revanche, l'absorption d'eau des composites s'est avérée plus basse avec les FC acétylés, un phénomène de plus en plus marqué que le temps d'acétylation est long. Ainsi, en fonction des propriétés désirées, le temps d'acétylation peut être modulé pour privilégier soit la résistance mécanique soit la résistance à l'eau.

Cette étude met très clairement en avant l'importance des conditions opératoires utilisées sur les propriétés mécaniques des composites. La difficulté repose dans le fait de développer des réactions efficaces en utilisant des conditions les plus douces possible. L'utilisation ou la formation de substances acides ne semble pas être propice pour modifier des fibres de cellulose quand la finalité est de renforcer des matrices polymères. De ce fait, cette étude oriente nos recherches vers l'optimisation de réactions en conditions neutres ou basiques afin d'éviter tout contact avec des substances acides dégradant les FC.

Chapitre 4

Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose alkylés et de polyéthylène

4.1 Introduction :

Les réactions d'alkylation sont classiquement réalisées en utilisant des halogénures d'alkyle par le biais de réactions de substitution nucléophile. Le choix de l'halogène est déterminant pour la cinétique de réaction. En effet, on privilégiera davantage des composés iodés ou bromés car ces atomes sont de bons nucléofuges. En ce qui concerne le motif de la chaîne alkyle, il est modulable en fonction de l'application souhaitée. La faible réactivité des fonctions alcool de la cellulose nécessite l'emploi d'agents pour augmenter la cinétique. En milieu organique, la pyridine ou l'hydrure de sodium sont couramment utilisés, alors que la soude est classiquement employée en milieu aqueux [115]. La large palette d'halogénures d'alkyle disponibles dans le commerce rend attrayante l'optimisation de la réaction d'alkylation. En maitrisant la cinétique de cette réaction, il sera possible de fonctionnaliser la cellulose à notre guise. Pour rendre cette réaction intéressante d'un point de vue industriel il est essentiel d'éviter au maximum l'emploi de solvants et réactifs toxiques.

Récemment, différents travaux se sont intéressés à la réaction de propargylation de la cellulose en milieu aqueux [116,117]. La finalité des travaux était de coupler par liaison covalente, en utilisant la cycloaddition 1,3-dipolaire, la cellulose à différentes molécules d'intérêts afin de synthétiser des composés à forte valeur ajoutée. L'intermédiaire de réaction que représente la cellulose propargylée s'est révélée être un composé doté d'une résistance mécanique accrue. En effet, les feuilles réalisées à partir de pâte Kraft propargylée ont montré de meilleures propriétés physico-mécaniques que les feuilles réalisées à partir de pâte Kraft non modifiée comme le montre le tableau 7 [89,118].

Tableau 7 Propriétés mécaniques des feuilles réalisées à partir de pâte Kraft non modifiée et propargylée

Propriétés	Fibres non modifiées	Fibres propargylées (système $NaOH/H_2O$)	Fibres propargylées (système $NaCl/H_2O$)
Indice de déchirement	4,04 $mN.m^2.g^{-1}$	+13,2%	+157,4%
Indice d'éclatement	0,91 $kPa.m^2.g^{-1}$	+13,3%	+14,1%

Cette fonctionnalisation a tout particulièrement retenu notre attention pour le présent projet dont l'objectif est d'augmenter la résistance des composites à base de FC. De plus, les conditions réactionnelles développées sont attrayantes d'un point de vue environnemental et transférable à l'échelle industrielle.

4.2 Optimisation de la réaction de propargylation :

La réaction de propargylation est réalisée en utilisant les FC bruts, la réaction se déroulant en milieu aqueux, il n'est pas utile d'avoir recours à un prétraitement pour les sécher. Les premiers essais ont été réalisés en reprenant les conditions opératoires développées au sein de notre laboratoire [89]. Les FC sont mis en suspension dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 13%, puis placés au congélateur à -18 °C pendant 24 h. Cette étape de congélation a pour but de perturber l'établissement des LH au sein de la cellulose afin d'accroitre la disponibilité et la réactivité des fonctions alcool. L'échantillon est ensuite décongelé puis dilué avec de l'eau pour atteindre une suspension à 7,5%. Le bromure de propargyle (10 éq) est alors ajouté et la réaction est maintenue sous agitation mécanique pendant 7 jours. Les essais ont également été réalisés sans l'étape de congélation.

L'analyse par spectroscopie IR des composés obtenus n'a pas permis de mettre en évidence la présence de la fonction alcyne caractéristique du groupement propargyle (figure 43). Les spectres IR étant en tout point identique à celui des FC non modifiés, on en conclu que la propargylation des FC dans le système $NaCl/H_2O$ n'a pas fonctionné.

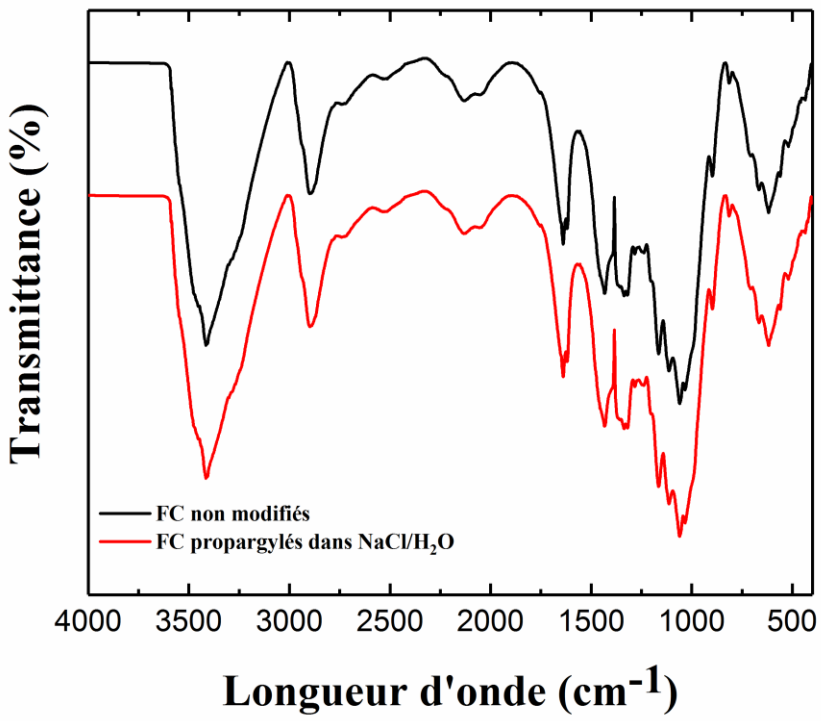


Figure 43 Spectres IR des FC non modifiés et FC propargylés dans le système $NaCl/H_2O$

La différence de réactivité constatée entre ces essais et ceux décrits dans littérature provient certainement de la différence de matière première. En effet, la pâte Kraft est plus amorphe que les FC, elle gonfle donc plus facilement et ses fonctions alcool sont plus disponibles, d'où une meilleure réactivité. Le système $NaCl/H_2O$ ne permettant pas de propargyler les FC, on s'est alors orienté vers le système $NaOH/H_2O$ déjà utilisé dans le cas de la propargylation des fibres de pâte Kraft (tableau 7).

Les FC sont mis en suspension dans une solution aqueuse de soude à 8,5 % avant d'être placés au congélateur à -18°C pendant 24 h. Le milieu est ensuite décongelé puis dilué jusqu'à obtention d'une suspension à 5%. Le bromure de propargyle (10 éq) est alors ajouté et la réaction est maintenue sous agitation mécanique pendant 7 jours. Comme précédemment, la réaction a également été étudiée sans l'étape de congélation. Dans tous les cas, les rendements obtenus sont inférieurs à 100% et bien en deçà de ceux décrit dans la littérature pour la propargylation de pâte Kraft (tableau 8).

Tableau 8 Résultats obtenus pour la propargylation des FC dans les systèmes $NaCl/H_2O$ et $NaOH/H_2O$

Essais	Congélation	NaOH	NaCl	Rendement	Aspect
1	Oui	Non	Oui	94%	Filament
2	Non	Non	Oui	95%	Filament
3	Oui	Oui	Non	90%	Poudre
4	Non	Oui	Non	93%	Filament

L'analyse IR des deux produits obtenus en milieu alcalin (figure 44) montre cependant qu'une légère bande caractéristique de l'alcyne se dégage vers 2100 cm^{-1}. Cette bande est déjà présente sur le spectre de la cellulose non modifiée, mais elle s'affine et s'intensifie lorsqu'il y a présence d'une triple liaison carbone-carbone. Si l'utilisation de chlorure de sodium n'a pas permis de mener à bien la réaction, les conditions basiques semblent offrir davantage de garanties. Notons tout de même que la propargylation dans le système $NaOH/H_2O$ utilisant l'étape de congélation a conduit à l'obtention d'une poudre indiquant une dégradation des FC. Pour cette raison, nous avons décidé de faire abstraction de l'étape de congélation par la suite.

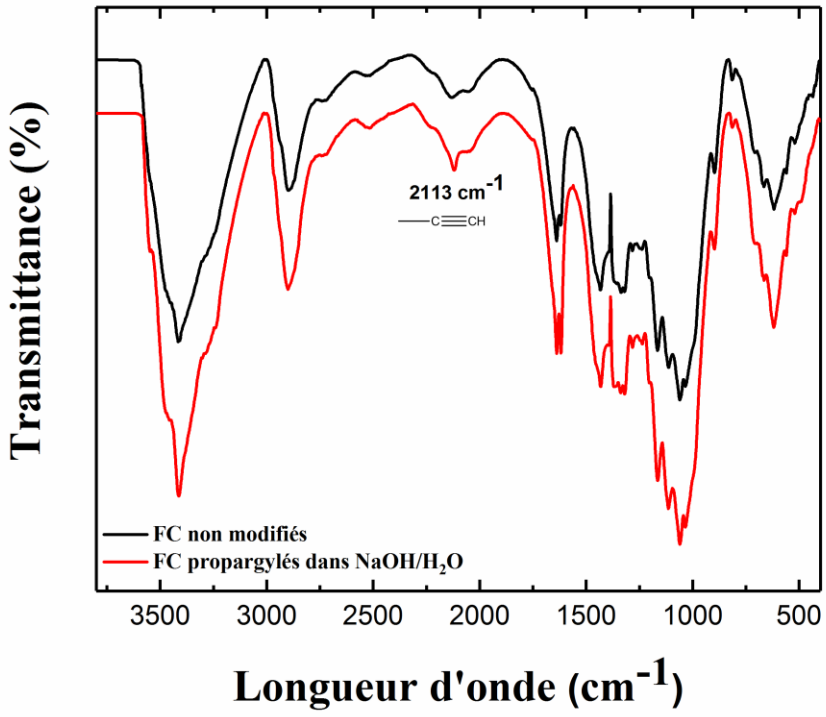


Figure 44 Spectres IR des FC non modifiés et propargylés dans le système NaOH/H_2O sans congélation

Dans les conditions opératoires préalablement utilisées, la soude était en excès par rapport au bromure de propargyle. Il est donc possible qu'elle rentre en compétition avec les fonctions alcool de la cellulose pour réagir avec le bromure de propargyle, formant ainsi de l'alcool propargylique. Afin de remédier à cette compétition, la quantité de soude a dès lors été fixée à 3 équivalents par unité anhydroglucose (UAG), ce qui est suffisant pour faire gonfler les FC et activer les fonctions alcool de la cellulose, qui sont rappelons-le au nombre de trois par UAG. La concentration du milieu réactionnel a également été revue à la hausse car ce dernier était trop dilué dans l'eau, or la cinétique des substitutions nucléophiles d'ordre 2 dépend étroitement de la concentration en réactifs. Le milieu a donc été concentré à son maximum en réduisant le plus possible la quantité d'eau tout en gardant un volume suffisant pour obtenir un gonflement optimal des filaments. La quantité de bromure de propargyle est maintenue à 10 éq/UAG afin de se placer en large excès. Le temps de réaction a été fixé à 4 jours.

L'analyse IR (figure 45) du composé obtenu avec les nouvelles conditions témoigne de l'efficacité des changements apportés. En effet, il est observé une bande alcyne à 2113 cm^{-1} bien plus intense que précédemment. Le rendement massique de la réaction est d'ailleurs passé de 93% à 112%, ce qui témoigne d'un taux de greffage plus important.

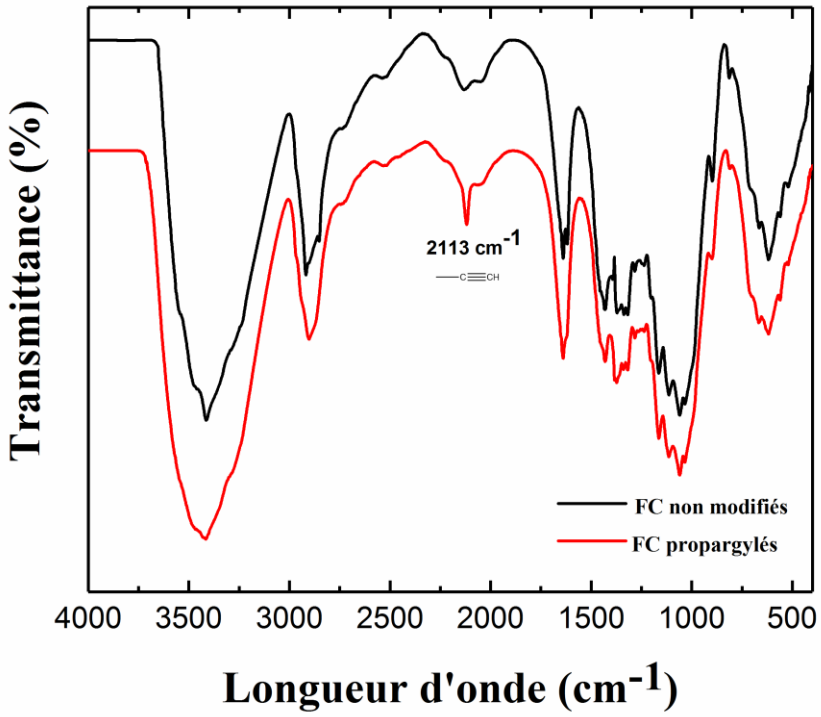


Figure 45 Spectres IR des FC non modifiés et propargylés

L'analyse par RMN ^{13}C n'a en revanche pas permis de mettre en évidence la modification chimique (figure 46). En effet, les carbones de la fonction alcyne étant des carbones quaternaires ou tertiaires, leur temps de relaxation relativement long ne permet pas de les détecter sur le spectre final.

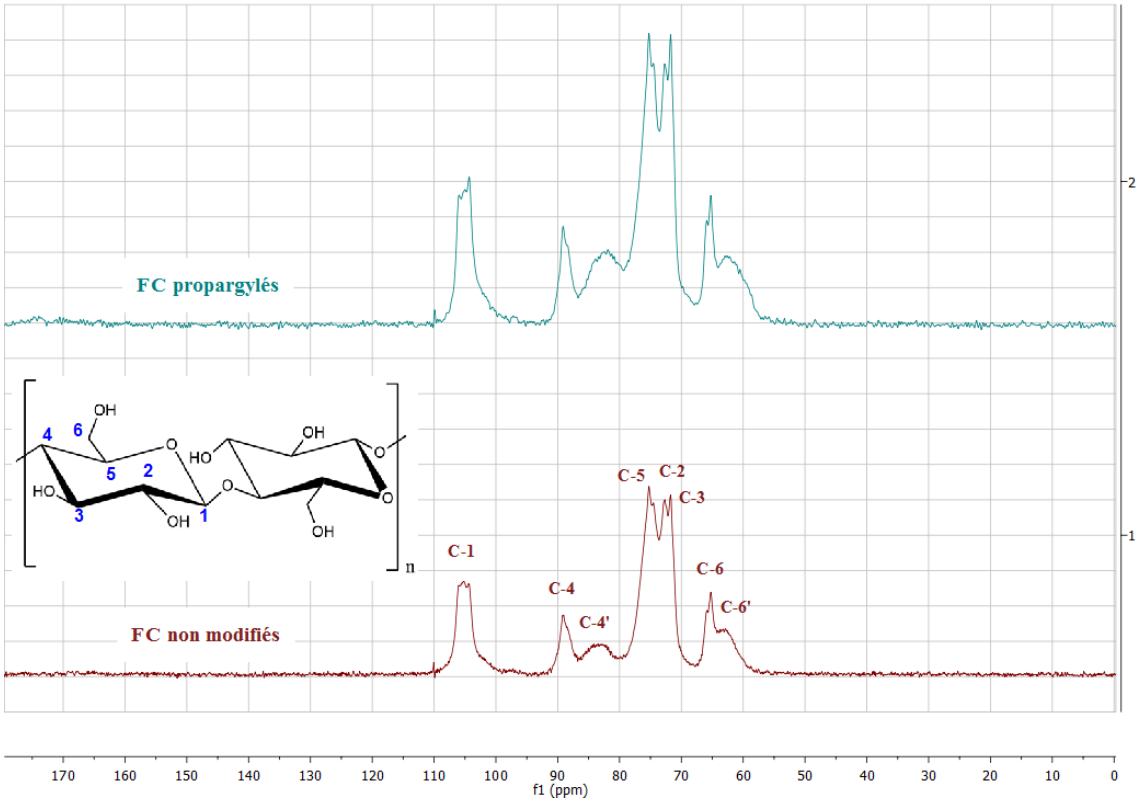


Figure 46 Spectres RMN ^{13}C du solide des FC non modifiés et propargylés

L'analyse par spectroscopie photoélectronique X (XPS) a permis de déterminer le DS des FC propargylés. Cependant, l'analyse de la surface basée sur les signaux du carbone et de l'oxygène peut être faussée par des contaminations de surface [119]. Il a été montré que les contaminants présents à la surface des fibres de cellulose contiennent du carbone, ce qui conduit à un désaccord entre la vraie composition élémentaire des fibres de cellulose et celle obtenue par analyse XPS [120]. Afin de corriger l'incertitude apportée par les contaminations de surface, nous avons opté pour une approche simplifiée. Pour ce faire, un blanc est réalisé en utilisant les FC non modifiés soumis aux mêmes conditions opératoires que les FC propargylés, à l'exception du réactif.

L'analyse XPS des FC propargylés montre que le rapport C/O est plus important que celui du témoin, ce qui confirme le greffage de la chaîne propargyle (tableau 9). En effet, le

groupement propargyle étant exclusivement composé de carbone, son greffage conduit à une augmentation de la teneur en carbone dans l'échantillon. Un DS de 0,33 a ainsi été déterminé.

Tableau 9 Résultats XPS des FC non modifiés et propargylés

	[%C]	[%O]	C/O	DS
FC non modifiés	57,09 %	42,91 %	1,33	0
FC propargylés	60,46 %	39,54 %	1,53	0,33

Au cours de la réaction, il a été noté que l'agitation mécanique semblait peu utile étant donné que le milieu réactionnel est très concentré et que les filaments gonflés forment une pâte assez dense. Des résultats similaires ont été obtenus avec et sans agitation mécanique. On a donc décidé de s'affranchir de l'agitation mécanique et de laisser la réaction se dérouler par simple imbibition. Le fait de s'affranchir de l'agitation est un plus dans l'optique d'un transfert industriel, ceci permet de limiter les coûts énergétiques du procédé.

4.3 Propriétés des composites FC propargylés-LDPE :

4.3.1 Morphologie :

L'analyse MEB de la zone de fracture des composites à base de FC non modifiés ou propargylés (figure 47) permet d'évaluer la qualité de la dispersion des FC au sein de la matrice mais également celle de l'adhésion filament/matrice. Comme observé précédemment, les FC se dispersent de manière très homogène au sein du composite, en revanche l'interface filament/matrice n'est pas optimal comme en témoigne l'apparition de plusieurs trous au niveau de la surface de fracture. Les FC hydrophiles ne sont pas suffisamment retenus par la matrice hydrophobe. Après la réaction de propargylation, l'interface filament/matrice semble quelque peu améliorée. Le groupement propargyle greffé à la surface de la cellulose offre une augmentation du caractère hydrophobe qui se traduit par une meilleure compatibilité avec la matrice. Au niveau de la zone de fracture, il y a moins de trous qui apparaissent avec les FC propargylés et ces derniers sont davantage fracturés qu'extirpés, ce qui témoigne d'une augmentation des interactions filament/matrice.

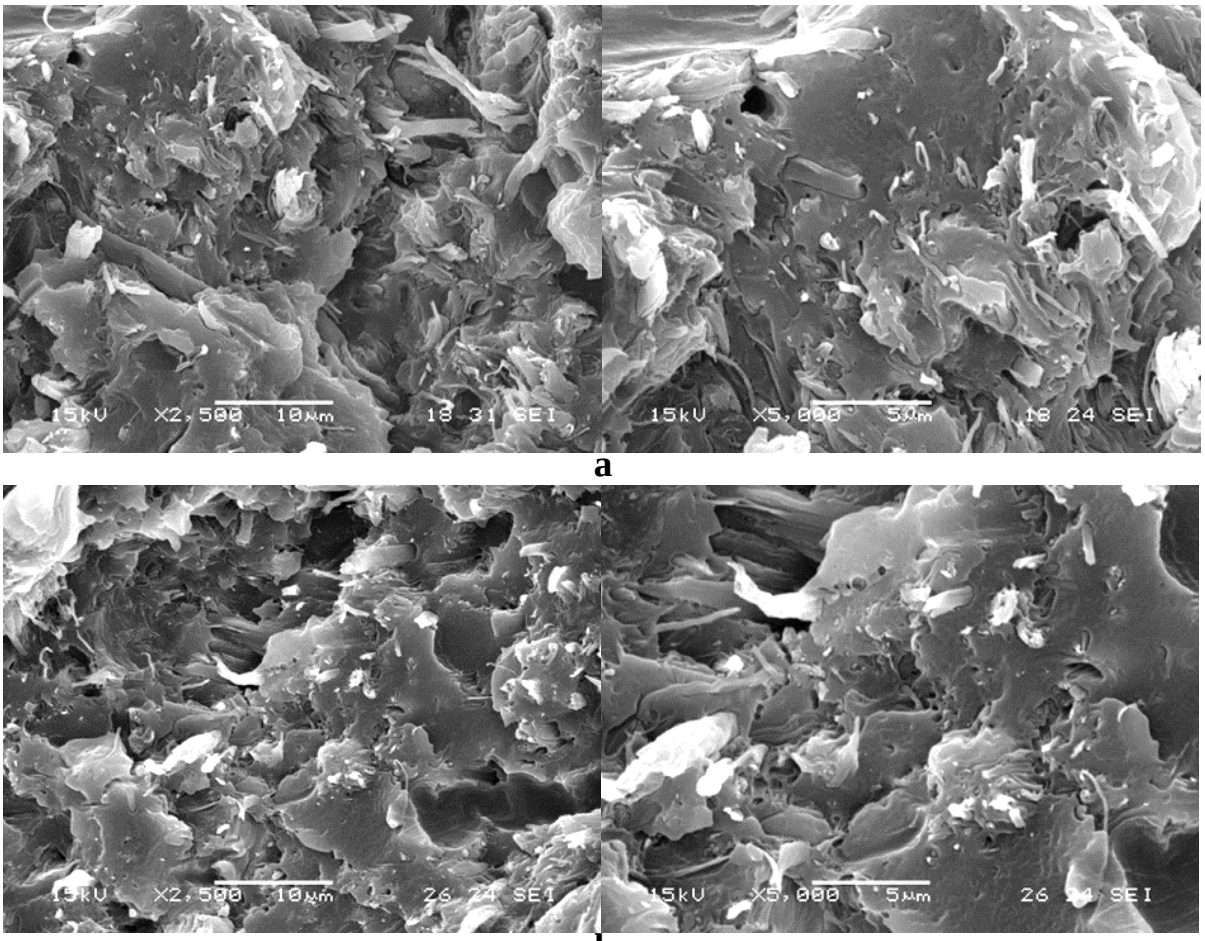


Figure 47 Clichés MEB de la zone de fracture des composites : a) 20% FC non modifiés + LDPE et b) 20% FC propargylés + LDPE

4.3.2 **Propriétés mécaniques** :

La figure 48 montre le comportement en traction des composites à base de FC non modifiés ou propargylés. Dans les deux cas, on constate que l'ajout de FC augmente la contrainte à la rupture et diminue l'allongement à la rupture. Une tendance qui se confirme lorsqu'on passe d'une teneur en FC de 10% à 20%, la zone de plasticité des matériaux se réduit et entraine une augmentation de la rigidité. La réaction de propargylation semble tout particulièrement apporter un renforcement mécanique aux composites comme le prouve les valeurs de contraintes à la rupture plus importantes pour les composites à base de FC propargylés que pour ceux à base de FC non modifiés.

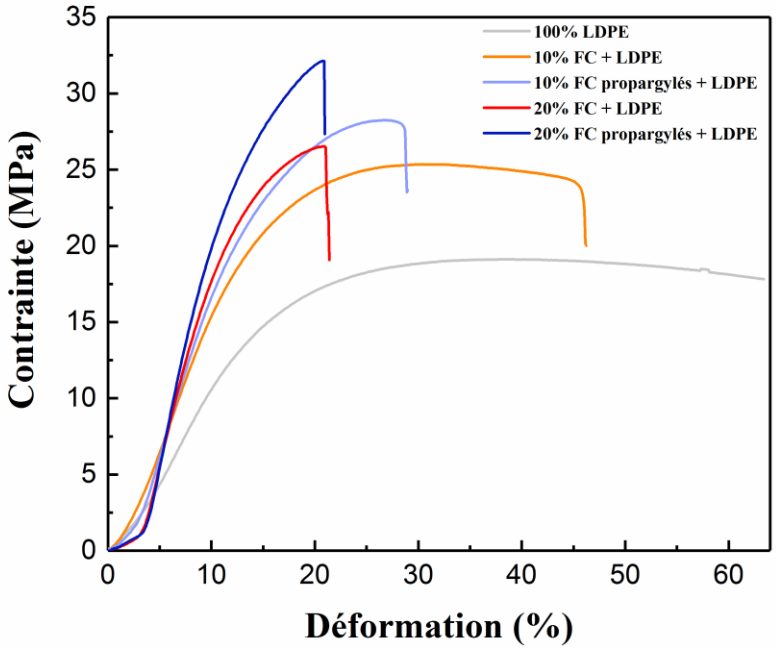


Figure 48 Courbes contrainte-déformation des composites à base de FC non modifiés et propargylés

L’évolution du module de Young des composites en fonction de leur teneur en filaments est présentée figure 49. Tous les essais montrent un effet de renforcement par rapport à la matrice LDPE seule et cet effet s’accroit en fonction de la teneur en filaments.

Les composites à base de FC propargylés possèdent une rigidité accrue par rapport aux composites à base de FC non modifiés, comme en témoigne l’augmentation de l’ordre de 20% des valeurs du module de Young. En effet, le groupement propargyle greffé à la surface des FC permet une meilleure dispersion des filaments au sein de la matrice. Il en résulte des matériaux composites plus homogènes, possédant de meilleures performances mécaniques.

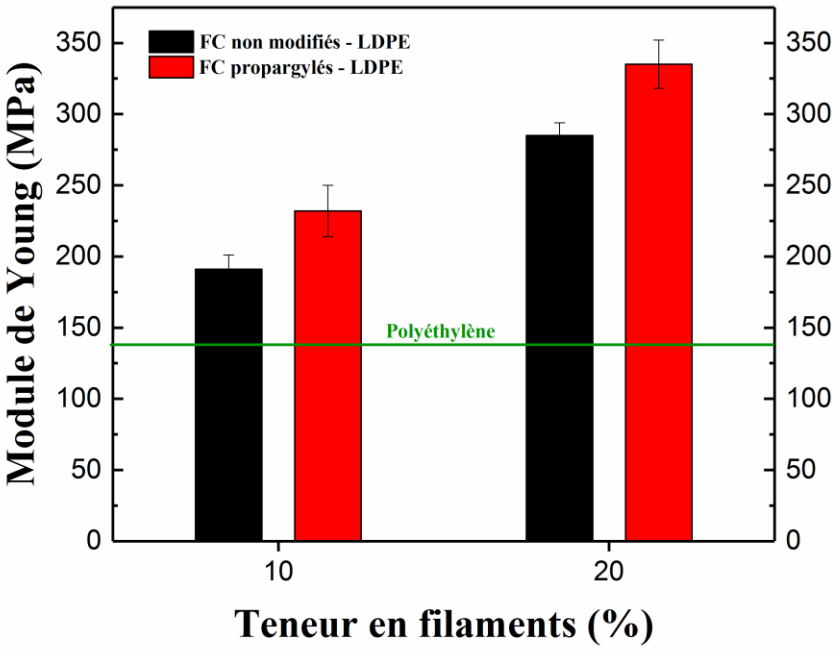


Figure 49 Evolution du module de Young en fonction de la teneur en filaments

Une tendance qui est confirmée par l'évolution de la résistance à la traction en fonction de la teneur en filaments (figure 50). Tous les composites à base de FC possèdent une résistance accrue par rapport à la matrice LDPE et ce sont les composites renforcés par les FC propargylés qui ont les meilleures propriétés. En effet, il est observé une augmentation de la résistance à la traction de l'ordre 10% à 20% par rapport aux composites à base de FC non modifiés. Ceci indique que la gestion des flux d'effort au sein du composite est améliorée par la réaction de propargylation. Cette dernière permet en effet d'accroitre l'hydrophobicité des FC qui interagissent de ce fait plus efficacement avec la matrice. Un effet qui se distingue encore plus pour une teneur en filaments de 20% car le nombre d'interactions filament/matrice y est beaucoup plus important.

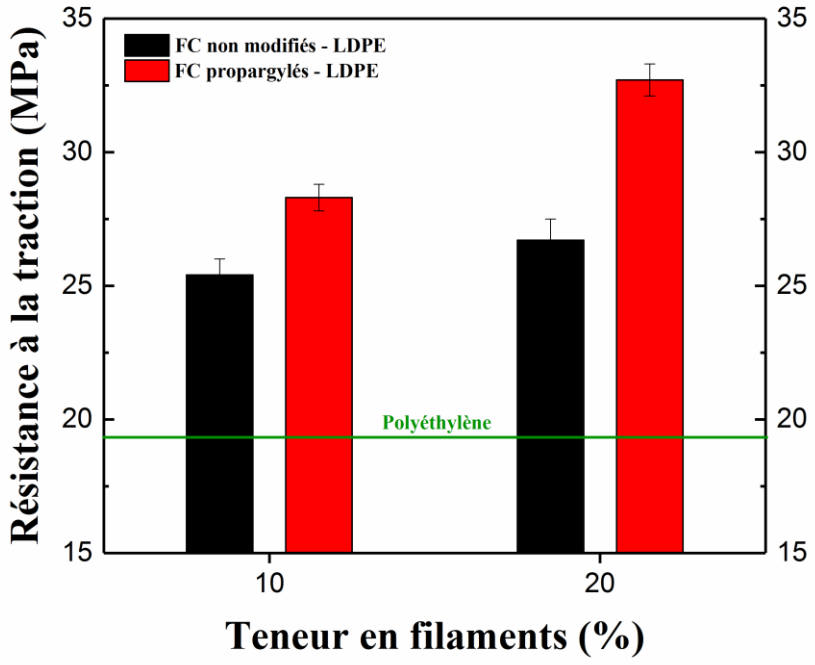


Figure 50 Evolution de la résistance à la traction en fonction de la teneur en filaments

4.3.3 Absorption d'eau :

La propargylation des FC a permis d'accroitre les performances mécaniques des matériaux composites. Il est important d'évaluer l'influence de ce traitement sur le comportement à l'eau des composites. L'évolution de l'absorption d'eau des différents composites en fonction du temps d'immersion est présentée figure 51.

Comme attendu, ce sont les composites à base de FC non modifiés qui absorbent le plus l'eau du fait de leur caractère hydrophile marqué. Il a été observé que la propargylation des FC permet de réduire de moitié l'absorption d'eau des composites. En effet, ce traitement chimique permet non seulement de réduire l'hydrophilie des FC, mais permet également d'améliorer l'enrobage par le polyéthylène. Il en résulte un nombre inférieur de fonctions alcool à la surface du composite se traduisant par une absorption d'eau beaucoup plus basse.

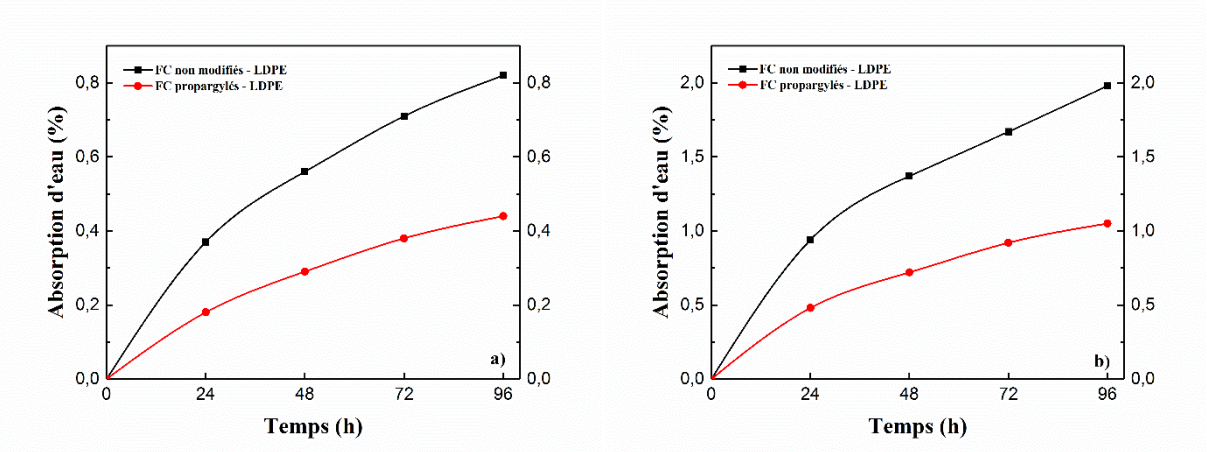


Figure 51 Evolution de l'absorption d'eau dans les composites en fonction du temps d'immersion dans l'eau

La propargylation des FC en milieu aqueux permet non seulement d'obtenir un bon taux de greffage, mais également des propriétés très intéressantes pour les composites qui en découlent, que ce soit en termes de performance mécanique que de résistance à l'eau. En comparaison avec l'acétylation décrite dans le chapitre précèdent, aucune dégradation n'a été observée après propargylation ce qui a conduit à des propriétés mécaniques supérieures. La diminution de l'absorption d'eau est pour sa part comparable avec ce qui avait été obtenu dans le cas de l'acétylation pendant 1 h. Afin de déterminer si l'amélioration des propriétés est due à la présence de la chaîne hydrophobe ou plus spécifiquement de la fonction alcyne, nous avons utilisé deux autres chaînes à 3 carbones comme dans le cas de la propargylation : une chaîne propyle et une chaîne allyle.

4.4 Transfert des conditions aux réactions d'allylation et de propylation :

Les meilleures conditions développées pour la réaction de propargylation ont été appliquées aux réactions d'allylation et de propylation. Le bromure de propargyle fût remplacé respectivement par du bromure d'allyle et du bromure de propyle. Le procédé sans agitation mécanique a été retenu, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 10. La réaction d'allylation conduit à un meilleur rendement que la réaction de propylation, un rendement massique de 109% est obtenu pour la première contre seulement 97% pour la deuxième. Le résultat de l'allylation est comparable à celui obtenu lors de la propargylation.

Tableau 10 Résultats obtenus pour les réactions d'alkylation des FC

Réaction	*Rendement massique*
Propargylation	112%
Allylation	109%
Propylation	97%

L'analyse des spectres IR des deux composés obtenus (figure 52) ne nous renseigne guère sur la structure chimique des composés attendus. Dans le cas de l'allylation, au niveau de la longueur d'onde attendue de la fonction allyle vers 1645 cm^{-1} il y a présence d'une bande sur le spectre des FC non modifiés. En cas de présence de la double liaison carbone-carbone, le signal serait probablement masqué par cette bande. Dans le cas de la propylation, le spectre IR ne permet pas de déterminer le greffage du groupement propyle.

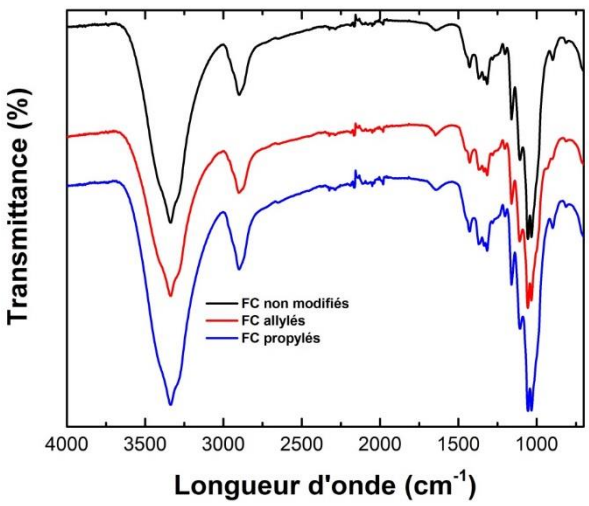


Figure 52 Spectres IR des FC non modifiés, allylés et propylés

Les composés allylés et propylés ont alors été analysés par spectroscopie de RMN ^{13}C du solide afin d'élucider leur structure (figure 53). Pour ce qui est des filaments allylés, le spectre RMN nous confirme l'obtention du produit attendu avec l'apparition de deux signaux à 135,59 ppm et 117,24 ppm, caractéristiques des deux carbones de la double liaison. En revanche, aucune preuve de modification chimique n'a été observée pour les filaments propylés, le spectre obtenu étant en tout point similaire à celui des FC non modifiés, ceci pourrait s'expliquer par l'obtention d'un DS trop faible.

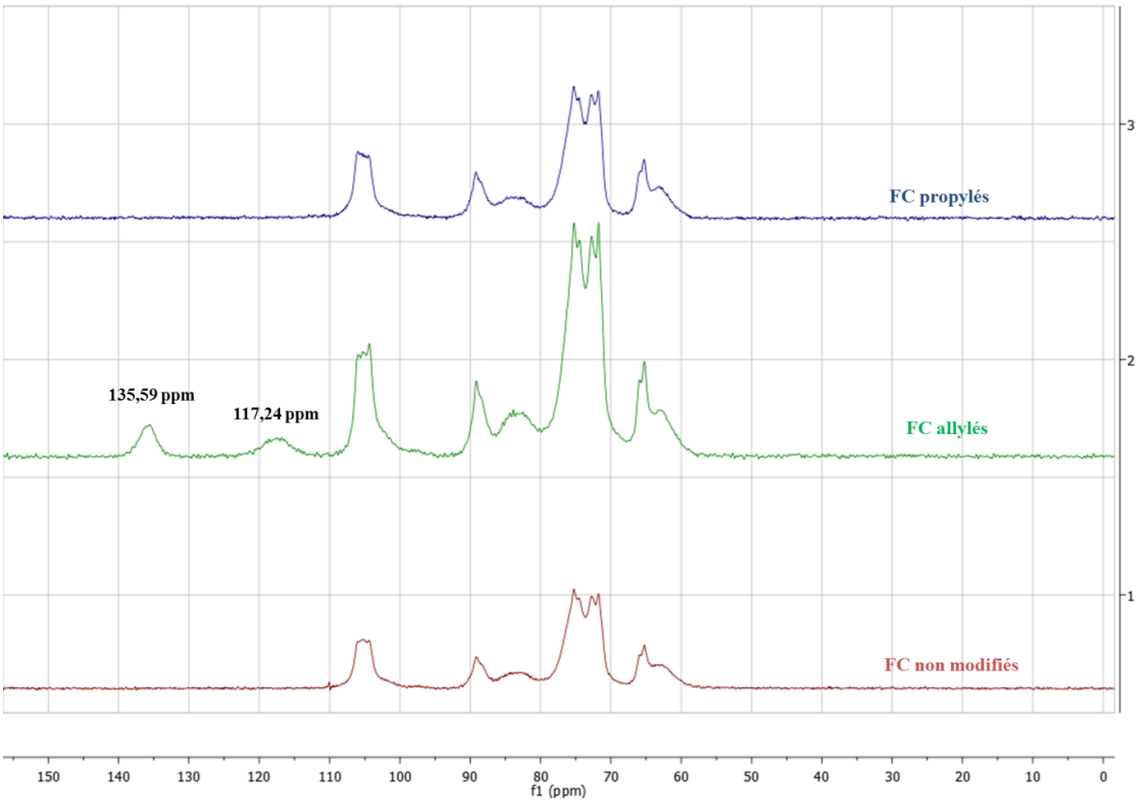


Figure 53 Spectres RMN 13C du solide des FC non modifiés, allylés et propylés

Nous avons par la suite procédé à la détermination des DS par XPS, les résultats sont présentés dans le tableau 11. Notons tout d'abord que les trois échantillons possèdent un rapport C/O plus important que celui du témoin, ce qui confirme le greffage des chaînes alkyles. Les meilleurs DS sont obtenus pour les réactions de propargylation et d'allylation, avec respectivement 0,33 et 0,29. Le DS de la propylation est pour sa part de seulement 0,12, soit quasiment trois fois moins que pour les deux autres réactions. Ce faible DS tend à expliquer l'absence de signal caractéristique en IR et en RMN ^{13}C du solide.

Tableau 11 Résultats XPS des FC non modifiés et alkylés

	C (%)	O (%)	C/O	DS	Rendement molaire
Blanc	57,09%	42,91%	1,33	0	-
FC propylés	58,44%	41,56%	1,41	**0,12**	94%
FC allylés	60,05%	39,95%	1,50	**0,29**	100%
FC propargylés	60,46%	39,54%	1,53	**0,33**	100%

La mesure des angles de contact à l'eau des FC alkylés a révélé une nette augmentation du caractère hydrophobe pour les FC allylés et propargylés. En effet, les valeurs d'angle passent de 50,91 ± 0,58° pour les FC non modifiés à 73,92 ± 3,96° et 80,67 ± 1,17° pour les FC allylés et propargylés. A DS équivalent, le groupement propargyle apporte un caractère hydrophobe plus marqué que le groupement allyle. Concernant les FC propylés, un angle de contact relativement faible de 58,32 ± 0,78° est obtenu en raison de leur faible DS.

4.5 Propriétés des composites FC alkylés-LDPE :

Les matériaux composites à base de FC propylés et allylés ont été réalisés à 10% et 20% avec du LDPE. Le même protocole que celui décrit précédemment est utilisé. Les résultats seront comparés à ceux obtenus pour les composites à base de FC non modifiés et propargylés.

4.5.1 Morphologie :

L'interface filament/matrice au sein des composites est étudiée par MEB en observant la zone de fracture des éprouvettes (figure 54). L'aspect des différentes surfaces est relativement proche, les modifications chimiques ne semblent que très peu influencer l'interface. En effet, les différentes interfaces filament/matrice sont assez faibles comme le montre l'apparition de plusieurs cavités résultant de l'étirement et de l'arrachement des filaments. On constate tout de même que, sur les images 54c et 54d, les zones de fracture possèdent moins de défauts. Les FC allylés et propargylés semblent avoir plus d'affinité pour le polyéthylène qu'en ont les FC non modifiés et propylés. Ceci s'explique par un DS plus important pour les réactions de propargylation et d'allylation, il y a ainsi davantage d'interactions hydrophobe/hydrophobe. Les modifications chimiques conduisent à une diminution de l'énergie de surface des FC et donc à un meilleur mélange des FC au sein de la matrice polyéthylène. Néanmoins, l'absence de liens forts entre les filaments modifiés et la matrice entraine des comportements proches de

celui des filaments non modifiés lors de l'étirement du composite. En revanche, on constate que les FC sont très bien dispersés au sein de la matrice. Avant comme après modification, les FC sont bien séparés les uns des autres et aucun agrégat majeur n'est observé, ce qui conduit à un matériau relativement homogène. De plus, aucune dégradation des FC n'est observée après modification chimique, ce qui confirme que le traitement développé préserve l'intégrité des filaments.

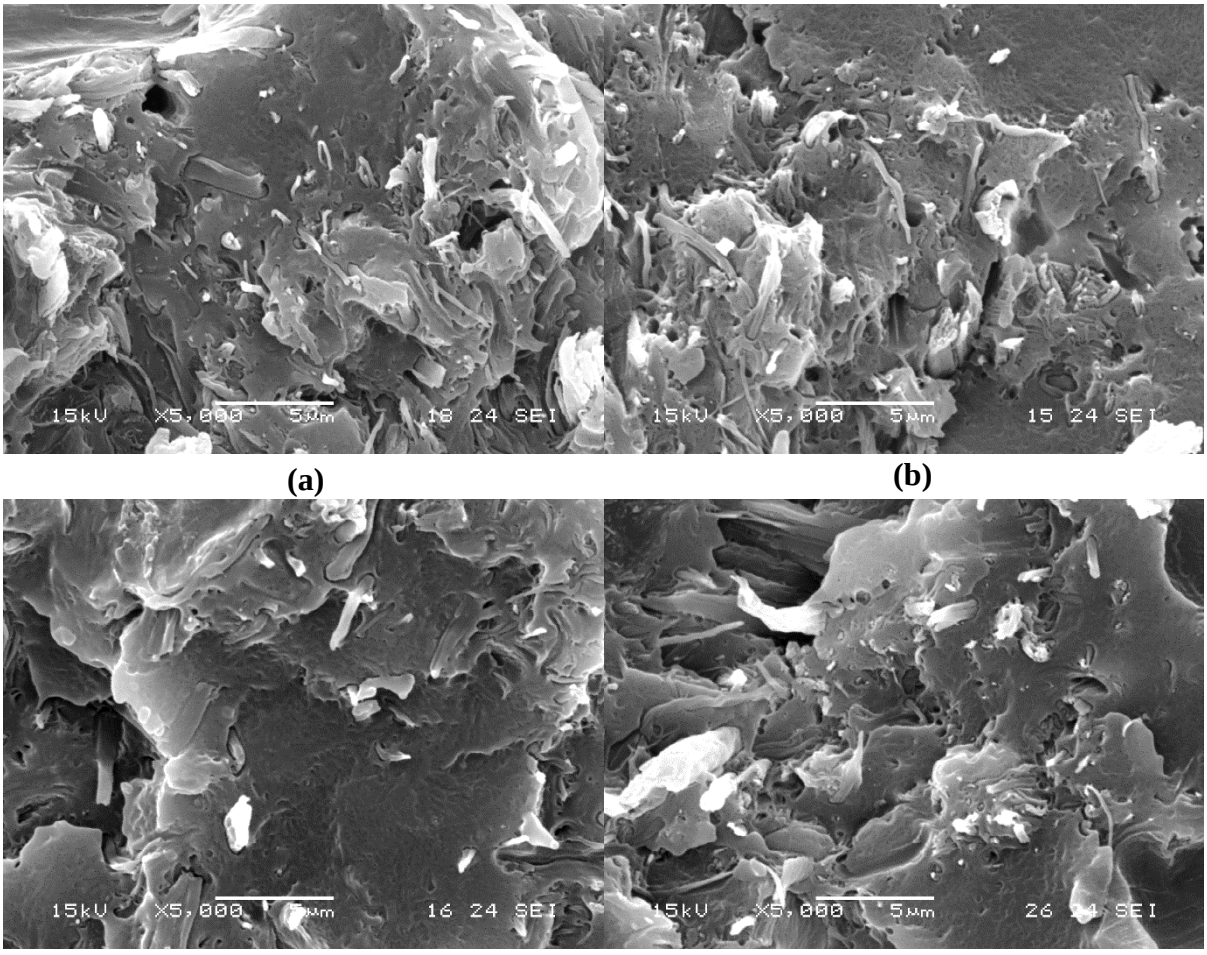


Figure 54 Observations MEB des zones de fracture des composites : a) 20% FC non modifiés + LDPE, b) 20% FC propylés + LDPE, c) 20% FC allylés + LDPE et d) 20% FC propargylés + LDPE

4.5.2 Propriétés thermiques :

Les propriétés thermiques des différents composites à base de FC alkylés ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Tous les échantillons présentent un pic endothermique caractéristique de la fusion des régions cristallines de la matrice polyéthylène. Les caractéristiques thermiques obtenues sont présentées dans le tableau 12.

Tableau 12 Enthalpie de fusion (ΔH_m), degré de cristallinité (X_c) et température de fusion (T_m) des composites à base de FC non modifiés ou alkylés et de LDPE obtenus à partir des courbes de DSC

Essai	Teneur en filaments (%)	ΔH_m (J.g^{-1})	X_c (%)	T_m (°C)
LDPE	-	138,7	49	118
FC non modifiés - LDPE	20	115,5	51	118
FC propylés - LDPE	20	113,0	50	117
FC allylés - LDPE	20	113,2	50	118
FC propargylés - LDPE	20	112,3	49	118

L'ajout de 20% de FC au sein du composite n'influe pas sur la température de fusion ni sur la cristallinité du matériau final. De la même façon, les réactions d'alkylation n'ont pas d'effet sur les propriétés thermiques des composites. En effet, quel que soit l'essai, la température de fusion reste aux alentours de 118°C, alors que le degré de cristallinité se maintient à environ 50%. Ces différentes observations nous renseignent sur le fait que les FC n'ont pas un rôle d'agent nucléant pour la matrice LDPE.

4.5.3 **Propriétés mécaniques** :

La figure 55 présente les résultats obtenus en traction pour les différents composites. Comme on peut le constater, les résultats obtenus sont assez proches. On retrouve l'allure générale d'une courbe contrainte/déformation avec une zone linéaire (correspondant au domaine de déformation élastique) suivie d'une zone de déformation plastique s'étendant jusqu'à la rupture du composite. Cependant, la modification chimique apporte un gain de renforcement comparé aux FC non modifiés. En effet, les valeurs de contrainte à la rupture sont plus importantes après modification. Les composites à base de FC allylés possèdent les meilleures performances mécaniques.

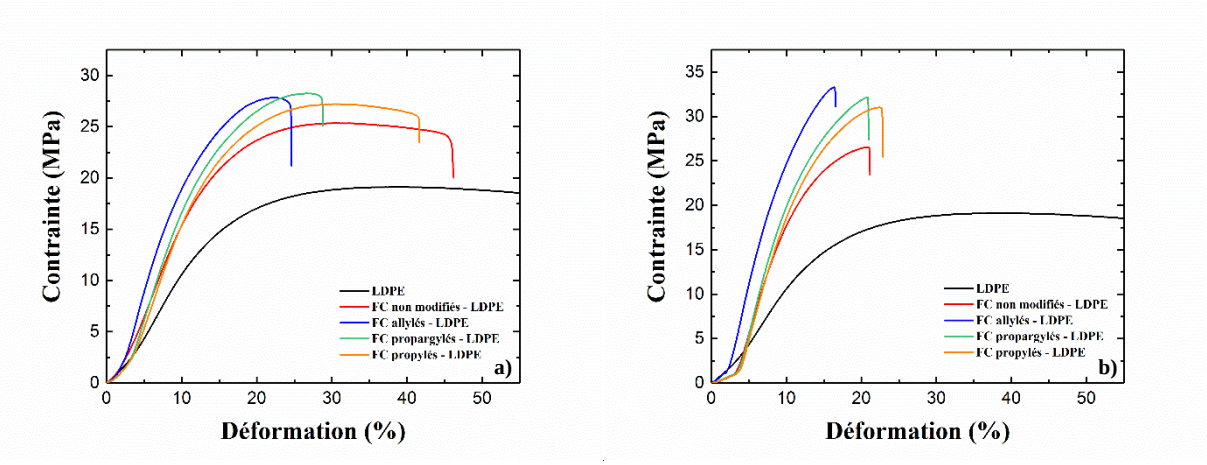


Figure 55 Courbes contrainte/déformation des composites à base de FC non modifiés et alkylés pour une teneur en filaments de : a) 10% et b) 20%

L'alkylation des FC a un effet positif sur les propriétés mécaniques des composites comme le prouve l'évolution du module de Young en fonction de la teneur en filaments (figure 56). Après alkylation, le module de Young augmente de +14% à +45% pour 10% de FC et de +8% à +31% pour 20% de FC par rapport aux composites à base de FC non modifiés. La structure du groupement greffé semble avoir une influence significative sur la rigidité des composites. En effet, le greffage du groupement allyle engendre une nette augmentation de la rigidité des composites. Un phénomène qui peut être expliqué par la création de liens covalents entre les FC allylés et la matrice lors de la préparation des composites à 170°C. En effet, certains articles relatent la formation de radicaux libres à la surface de la matrice, lors de l'étape de formulation des composites, par dégradation thermique [93]. Les radicaux formés sont susceptibles de réagir avec des entités chimiquement réactives telles que les allyles pour former des liens covalents. La création de liens covalents entre le renfort et la matrice permet d'améliorer significativement la gestion des flux d'efforts au sein du composite, ce qui se traduit par une amélioration générale des performances mécaniques.

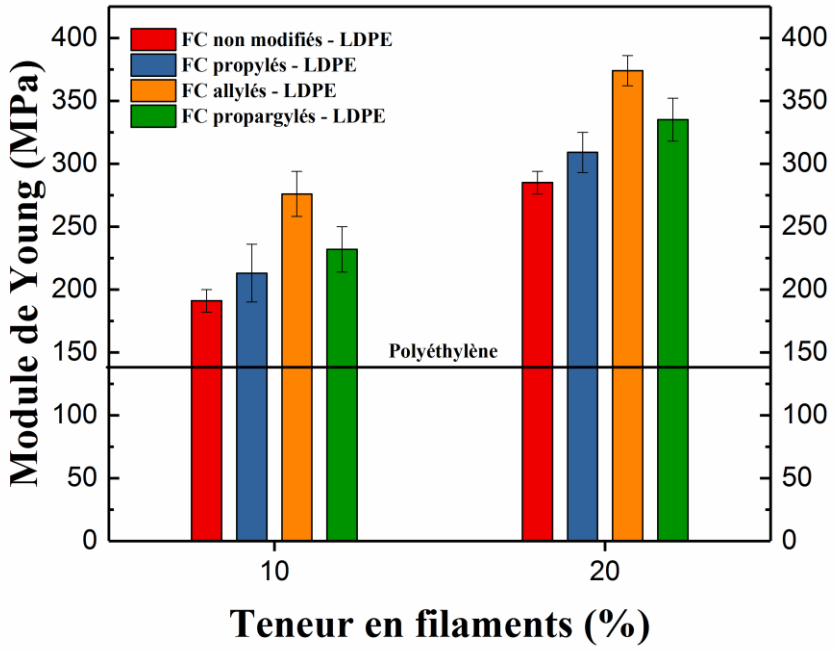


Figure 56 Evolution du module de Young des composites en fonction de la teneur en filaments

L’évolution de la résistance à la traction (figure 57) suit une tendance assez similaire à celui de module de Young. Un gain de résistance significatif est observé après modification chimique, les FC allylés se détachant des autres. Les performances mécaniques des composites à base de FC propylés sont légèrement en retrait par rapport à celles des composites utilisant les FC propargylés et allylés, une tendance qui peut être attribuée à la différence de DS entre les deux réactions (0,12 pour 0,33). A DS égal, les FC allylés apporte un gain de résistance légèrement supérieur à celui des FC propargylés. Un phénomène qui peut être expliqué par la création de liens covalents entre les FC allylés et la matrice comme décrit précédemment.

Les FC alkylés ont apporté un gain de résistance mécanique de +7% à +11% pour 10% de FC et de +13% à +26% pour 20% de FC par rapport aux composites utilisant les FC non modifiés. L’augmentation de la quantité de filaments dans les composites offre des propriétés mécaniques plus importantes, surtout après modification chimique. Ce qui confirme que l’adhésion filament/matrice est améliorée. Notons également que l’utilisation de la soude lors des réactions d’alkylation n’a semble-t-il pas détérioré la qualité des filaments comme nous aurions pu le craindre.

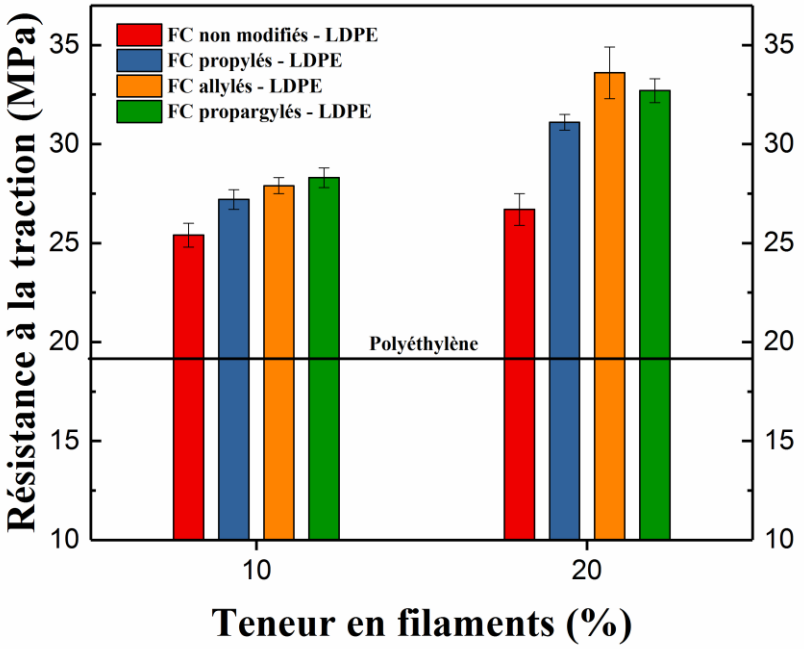


Figure 57 Evolution de la résistance à la traction des composites en fonction de la teneur en filaments

Au vu des résultats des tests mécaniques, la nature de l'insaturation semble jouer un rôle sur les performances mécaniques des composites. De manière générale, le greffage d'une chaine alkyle hydrophobe permet quelle que soit sa structure d'augmenter les interactions avec la matrice. Cependant, l'utilisation de FC allylés pourrait conduire à des réactions radicalaires permettant de former des liens covalents avec la matrice, ce qui expliquerait leurs performances mécaniques accrues.

4.5.3 Absorption d'eau :

L'évolution de l'absorption d'eau des différents composites est présentée en figure 58. Les réactions opérées sur les FC ont eu pour conséquence de limiter le nombre d'hydroxyles présents à leur surface en les substituant par des groupements plus hydrophobes. Comme attendu, on observe une diminution de l'absorption d'eau des composites à base de FC propargylés et allylés. Cependant, les résultats observés pour les FC propargylés sont de manière étonnante bien meilleurs que ceux obtenus pour les FC allylés à DS équivalent (0,33 contre 0,29). En effet, on relate une baisse de l'absorption d'eau de l'ordre de 15% après allylation pour quasiment 50% après propargylation. Ce phénomène s'explique par le fait que les FC propargylés possèdent un caractère hydrophobe plus important que les FC allylés, comme nous l'avons montré précédemment avec la mesure des angles de contact à l'eau.

De manière très surprenante, le composite à base de FC propylés à 10% possède une absorption d'eau supérieure à celui possédant des FC non modifiés. Même si cette valeur reste faible, car l'absorption est de l'ordre de 1% après 4 jours d'immersion, ce résultat est étonnant. La seule explication serait que ces filaments se soient moins bien dispersés au sein de la matrice et que davantage de cellulose se soit retrouvée en périphérie. Cette hypothèse semble confirmée par les résultats à 20% qui sont similaires aux fibres non modifiées, ce qui n'est pas étonnant étant donné le faible DS de la réaction.

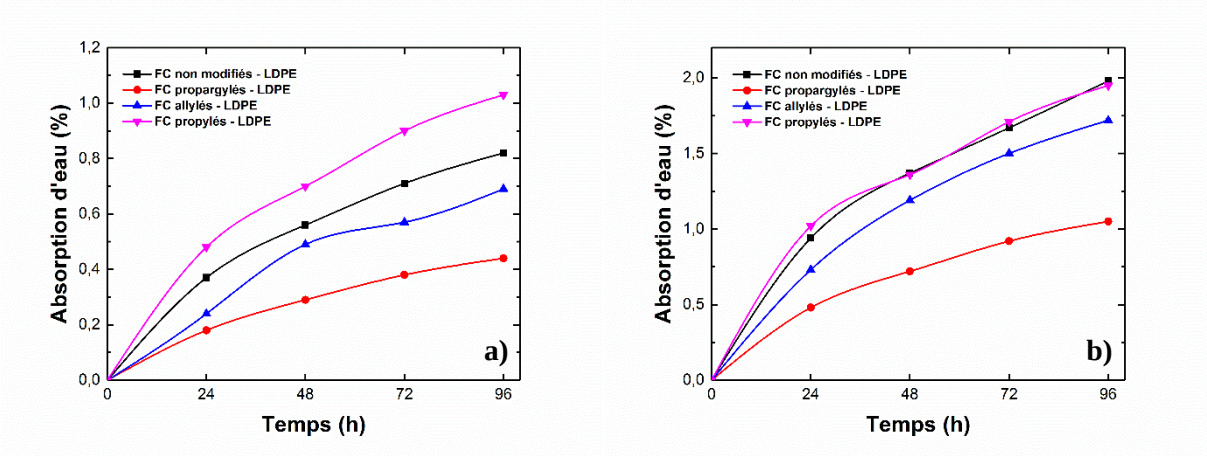


Figure 58 Absorption d'eau des composites en fonction du temps pour a) 10% et b) 20% de FC

Au vu de ces différents résultats, il semblerait que l'insaturation joue un rôle sur les interactions avec la matrice et l'eau. En effet, le greffage d'une fonction alcène permettrait d'induire des réactions radicalaires avec la matrice, ceci se traduisant par un gain de performance mécanique. Le greffage d'un groupement alcyne permet pour sa part de réduire considérablement les interactions avec l'eau, ce qui se traduit par une plus faible absorption d'eau. Le faible DS obtenu pour le greffage de la chaine alkyle ne permet pas de comparer directement les résultats obtenus avec les autres modifications. Plusieurs essais de propylation ont été réalisés afin d'obtenir des FC propylés avec un DS plus élevé, comparable à celui de la propargylation et allylation. L'augmentation de la quantité de bromure de propyle ou du temps de réaction n'a pas permis d'amélioration.

4.6 Conclusion :

Au cours de ce troisième chapitre, nous avons mis en évidence la faisabilité des réactions d'alkylation des FC en milieu aqueux et plus particulièrement les réactions de propylation, d'allylation et de propargylation. Malgré la faible réactivité des fonctions alcool de la cellulose, des DS prometteurs allant de 0,12 à 0,33 ont été obtenus. De plus, les conditions opératoires développées sont facilement transférables à l'échelle industrielle.

Les trois éthers de cellulose synthétisés possèdent une chaîne alkyle à trois carbones différenciée par le degré d'insaturation de la liaison carbone-carbone terminale. L'étude menée sur l'influence de cette insaturation a montré que l'introduction d'une double liaison carbone-carbone permet d'augmenter davantage les propriétés mécaniques des composites. En effet, la possibilité d'établissement de liens covalents entre les FC allylés et la matrice permet d'améliorer la gestion des contraintes au sein du composite. L'utilisation de FC propylés et propargylés a également permis de renforcer les composites par rapport aux FC non modifiés mais de manière moins significative. Dans ces cas-là, l'effet de renforcement est principalement attribué à l'augmentation des interactions hydrophobes entre les FC et la matrice.

Au niveau de l'absorption d'eau des composites, différents profils ont été observés avec les FC alkylés. L'utilisation des FC propylés n'a pas conduit à une réduction de l'absorption d'eau, sûrement en raison de son faible DS. En revanche, les composites à base de FC allylés et propargylés ont vu leur absorption d'eau décroitre significativement par rapport aux composites à base de FC non modifiés. Ainsi, l'intégration de FC propargylés a permis de réduire de moitié l'absorption d'eau alors que les FC allylés ont conduit à une réduction d'environ 15% à DS équivalent. Au vu des résultats obtenus, il semblerait que les groupements propargyles présentent un caractère hydrophobe plus important que les groupements allyles.

Les dérivés allylés et propargylés apparaissent comme de très bons candidats pour le renforcement de matrices thermoplastiques étant donné qu'ils ont permis d'augmenter significativement les propriétés mécaniques des composites et qu'ils absorbent moins l'eau que leurs homologues non modifiés.

Les réactions d'alkylation ont permis d'obtenir un gain appréciable au niveau des propriétés mécaniques alors que la réaction d'acétylation développée dans le chapitre 3 avait

conduit à une réduction significative de l'absorption d'eau des composites (tableau 13). Il apparait que les conditions douces ainsi que le greffage d'une chaîne allyle sont intéressants pour augmenter les performances mécaniques des composites, alors que le greffage d'une fonction ester semble offrir aux filaments un caractère hydrophobe marqué. Il apparait intéressant de combiner ces deux éléments afin d'en cumuler les effets positifs, pour obtenir des matériaux composites dotés de propriétés uniques.

Tableau 13 Evolution des propriétés des composites en fonction du type de traitement, par rapport aux composites à base de FC non modifiés

Propriétés	*FC acétylés (3 h)*	*FC allylés*
Module de Young	-30%	**+31%**
Résistance à la traction	-32%	**+26%**
Absorption d'eau	**-79%**	-15%

Pour une teneur en filaments de 20%.

Chapitre 5

Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose encollés et de polyéthylène

5.1 Introduction :

L'encollage des fibres de cellulose (« paper sizing ») est une méthode permettant d'obtenir des fibres hydrophobes [121,122]. Il s'agit d'un traitement de surface utilisé dans l'industrie des pâtes à papier afin de réguler le taux de pénétration des liquides dans le papier et d'améliorer la résistance à l'eau. Pour ce faire, l'utilisation d'agents de collage permet de créer une barrière hydrophobe à la surface des fibres de cellulose. Il existe trois grandes catégories d'agents de collage : les résines de colophane[1], les dimères d'alkyle cétène (AKD) et les anhydrides alcénylsucciniques (ASA) (figure 59).

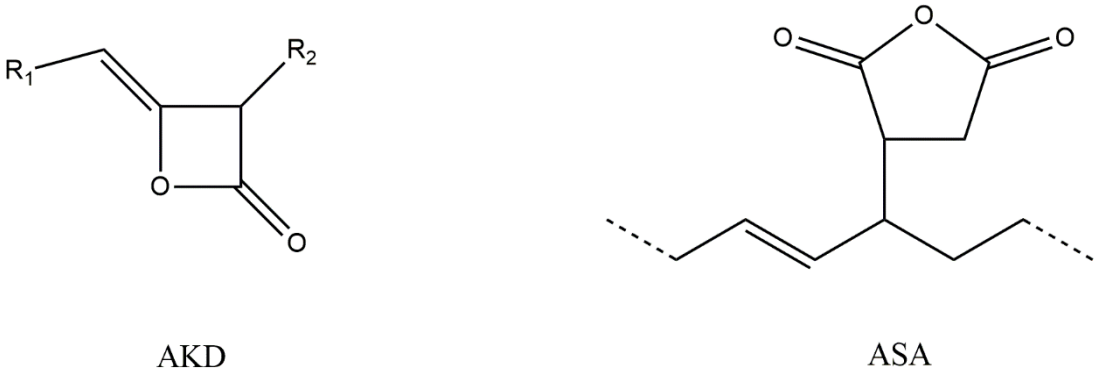


Figure 59 Structures chimiques des AKD et ASA.

Même si l'utilisation des résines de colophane reste la plus répandue, leur remplacement progressif par les AKD et les ASA s'est intensifié ces dernières années. Les fonctions alcool de la cellulose réagissent avec les carbonyles de l'AKD ou de l'ASA pour former un lien covalent et produire de la cellulose hydrophobe [123]. Dans les usines de pâtes à papier, le collage est réalisé en ajoutant une émulsion d'AKD ou d'ASA dans la pâte de bois. Ainsi, une partie de l'émulsion est retenue dans le réseau de papier permettant l'établissement de liens covalents lors de l'étape de séchage du papier à 100-120°C [124]. Les ASA sont plus intéressants car ils sont plus réactifs que les AKD vis-à-vis de la cellulose. Néanmoins, ils peuvent s'hydrolyser en diacides (ASAcide) défavorables au collage. Il est donc nécessaire d'utiliser l'émulsion juste après l'avoir formée. De plus, certains additifs peuvent être ajoutés afin de stabiliser l'émulsion et d'optimiser l'effet de collage. L'utilisation d'amidon cationique ainsi que de divers surfactants est couramment décrit dans la littérature pour ce genre d'application [122]. Les fibres encollées ont un caractère hydrophobe plus ou moins marqué en fonction de la quantité d'ASA utilisée.

[1] La colophane est composée à 90 % d'un mélange d'acides organiques de la famille des diterpènes appelés acides résiniques. La proportion des différents acides résiniques dans la colophane est variable suivant l'espèce de résineux à partir de laquelle la colophane a été obtenue.

Cette stratégie d'hydrophobation est également très intéressante pour des applications dans le domaine des matériaux composites.

Récemment, Wang *et coll.* se sont intéressés au collage de nano-celluloses et à leur intégration dans des composites à matrice epoxy [125]. La réaction de la cellulose avec l'ASA a été réalisée dans le DMF en présence de 4-diméthylaminopyridine (DMAP), comme agent activant, pendant 4 h à 85°C. Le collage a permis d'améliorer les performances mécaniques des composites par rapport aux fibres non traitées. Les mêmes observations ont été obtenues par Sato *et coll.* en renforçant du polyéthylène haute densité (HDPE) par des nanofibres de cellulose [126]. L'augmentation de l'hydrophobicité de la cellulose après collage permet d'améliorer l'interface fibre/matrice, d'où les performances mécaniques accrues.

Ces études très récentes montrent l'utilité du collage des fibres de cellulose pour des applications dans le domaine des composites. Néanmoins, les conditions opératoires développées dans les travaux de la littérature ne sont pas attrayantes d'un point de vue industriel et environnemental du fait de l'utilisation de solvants et réactifs toxiques.

En se basant sur la méthodologie utilisée dans le domaine des pâtes à papier, notre approche a consisté à développer un procédé simple et efficace de collage des FC en milieu aqueux. Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un agent de la famille des ASA, car ce dernier permet de fixer une liaison ester comme dans le cas de l'acétylation (chapitre 3) et permettra de fixer une chaine portant une double liaison comme dans le cas de l'allylation (chapitre 4).

5.2 Encollage des filaments de cellulose :

Les premiers essais ont été réalisés en utilisant les conditions développées dans le chapitre 3, avec le diiode comme catalyseur. Cependant, ces conditions se sont vite révélées insatisfaisantes. En effet, le diiode est très peu soluble dans l'ASA et ce dernier est trop visqueux pour bien imprégner les filaments, même après chauffage. L'ajout d'un solvant est alors nécessaire, ce qui n'est pas attrayant d'un point de vue industriel. De plus, il a été démontré que la catalyse au diiode n'est efficace qu'en absence de solvant [114].

On s'est alors orienté vers la réalisation d'émulsion d'ASA dans l'eau (figure 60). En plus d'être attrayantes d'un point de vue environnemental, ces conditions ont déjà fait preuve de leur efficacité dans le domaine des pâtes à papier afin de produire de la cellulose hydrophobe.

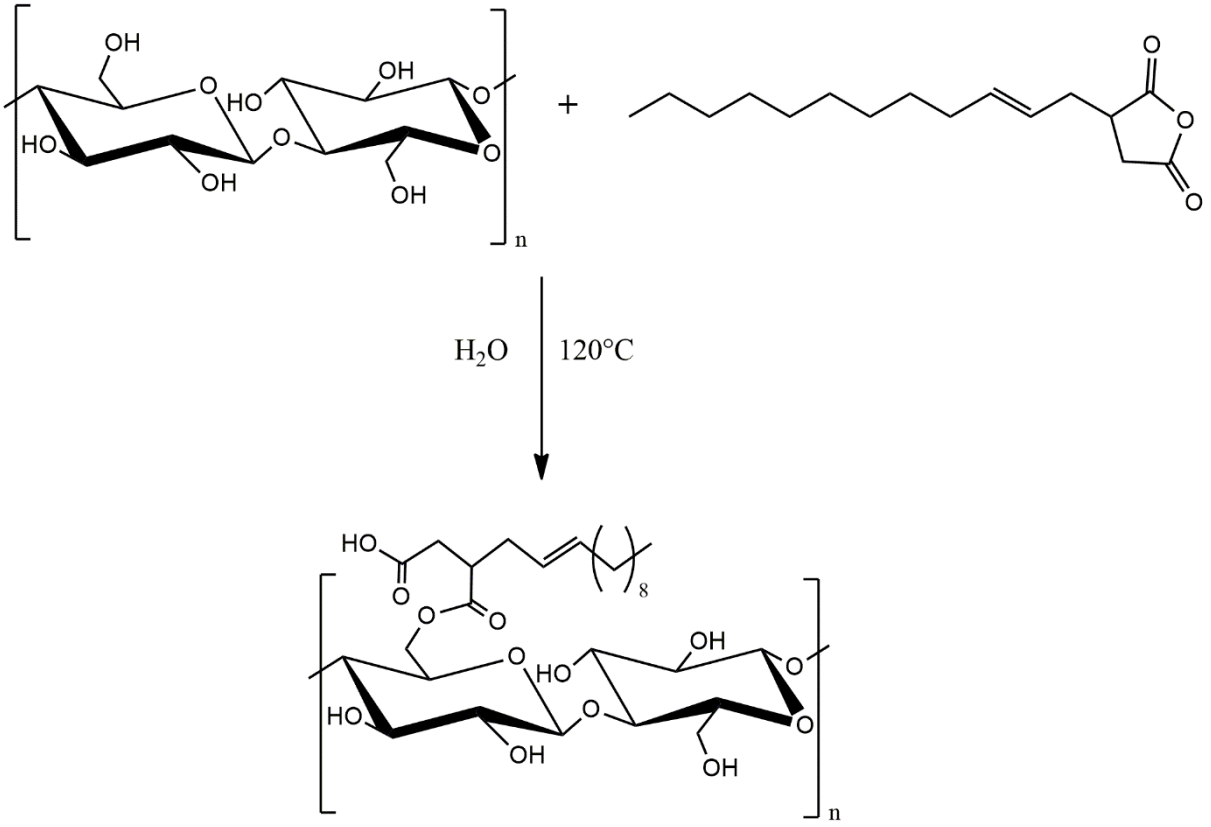


Figure 60 Schéma réactionnel de l'encollage des FC par un ASA

Dans un premier temps, les tests d'émulsion ont été réalisés sur 1,5 g de FC en présence ou non de tensio-actif et en faisant varier les quantités d'ASA et d'eau (tableau 14).

Tableau 14 Résultats obtenus pour l'encollage des FC (1)

Essais*	Tensio-actif	ASA (mL)	H_2O (mL)	Rendement massique
1	**oui**	**10**	**10**	**106%**
2	oui	15	5	102%
3	oui	5	15	99%
4	non	10	10	102%

* Conditions opératoires : 1,5 g de FC, 3 h à 120°C, 5 gouttes de tensio-actifs (liquide vaisselle)

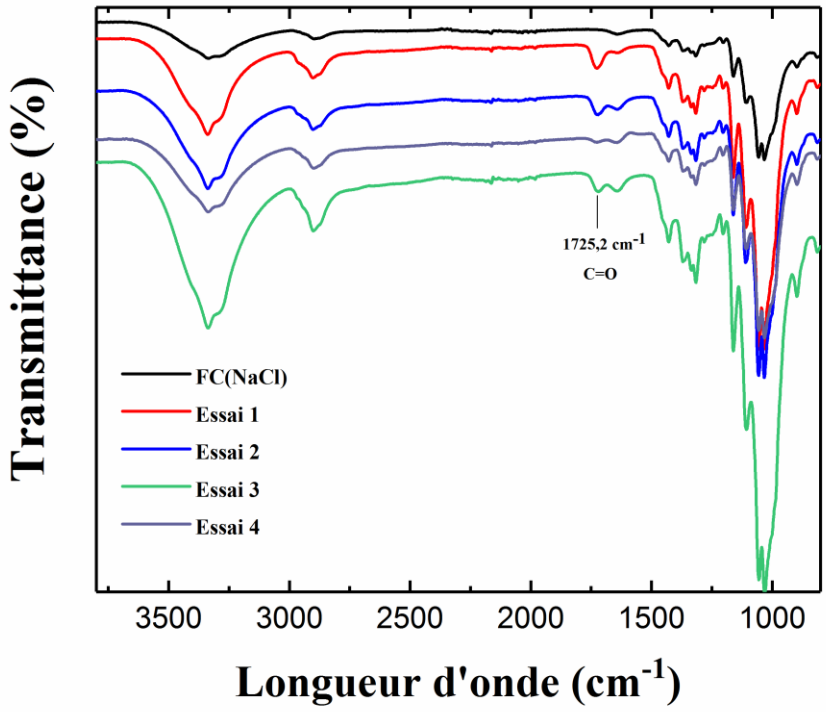


Figure 61 Spectres IR des FC (NaCl) et des essais 1 à 4

Il en ressort que la présence du tensio-actif permet d'augmenter le rendement de la réaction. Il contribue à améliorer la stabilité de l'émulsion ainsi que l'effet de collage. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un ratio 50/50 (ASA/Eau) en présence de tensio-actif, comme le montre le spectre IR de l'essai 1 où une bande caractéristique du carbonyle est apparue à 1725,2 cm^{-1} (figure 61). Pour une quantité plus importante en eau, l'ASA a tendance à s'hydrolyser ce qui est néfaste à la réaction. A l'inverse, une quantité trop faible en eau ne permet pas une bonne imprégnation de l'émulsion au sein des FC.

Le pH de l'émulsion est légèrement acide (pH = 5-6) et contribue à la dégradation des FC. Pour remédier à cela, une étude sur l'influence d'une base faible en présence et en absence de tensio-actif a été réalisée. L'hydrogénocarbonate de sodium a été utilisé car c'est une base faible non nucléophile qui permet de ramener le pH de la réaction à 7. Les résultats sont présentés dans le tableau 15.

Tableau 15 Résultats obtenus pour l'encollage des FC (2)

Essais*	Tensio-actif	$NaHCO_3$ (sat.)	Rendement massique
1	Oui	Non	106%
5	Oui	Oui	112%
6	**Non**	**Oui**	**112%**

* Conditions opératoires : 1,5 g de FC, 10 mL d'ASA, 10 mL d'eau ou d'une solution saturée de $NaHCO_3$, avec ou sans tensio-actifs (5 gouttes de liquide vaisselle) pendant 3 h à 120°C

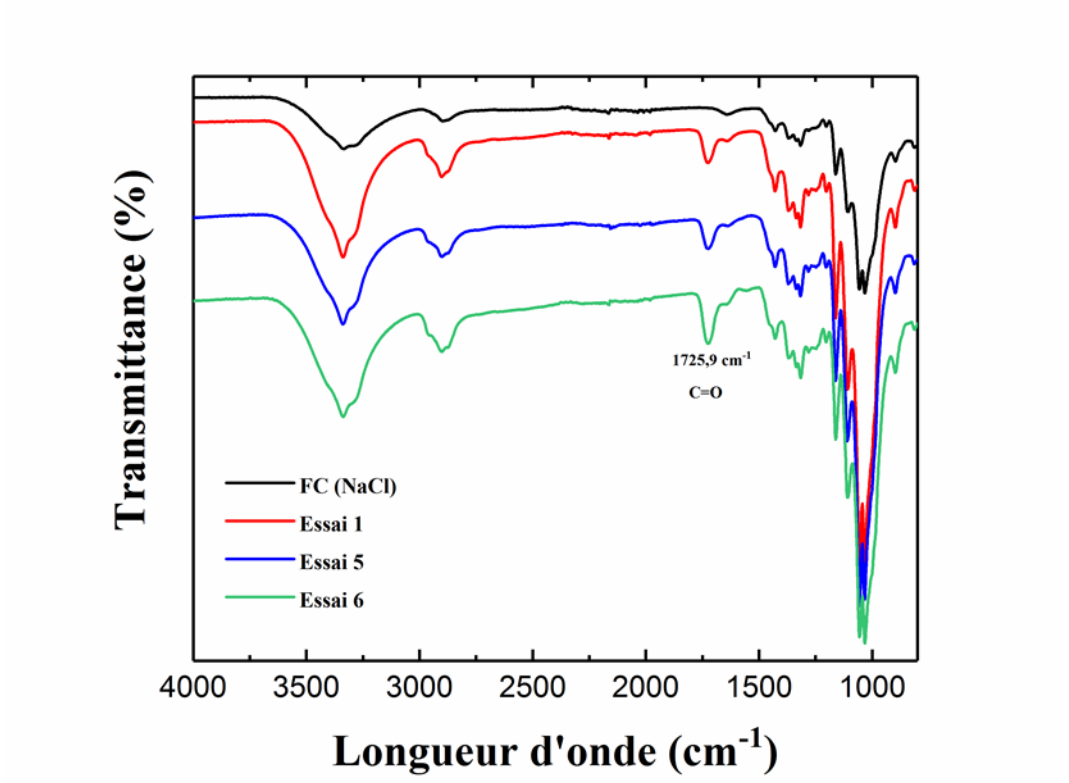


Figure 62 Spectres IR des FC (NaCl), de l'essai 1 et des essais 5 et 6

Le tableau 15 montre que la seule présence de la base dans le milieu réactionnel permet une augmentation du rendement de la réaction. L'ajout à ce même milieu d'un tensio-actif n'a pas influencé le rendement. L'analyse des spectres IR montre une bande carbonyle comparable entre l'essai 1 et l'essai 5. L'essai 6 est le plus satisfaisant, avec une belle bande

carbonyle à 1725,9 cm^{-1} (figure 62). Nous avons donc choisi de conserver les conditions de l'essai 6 pour la suite de cette étude.

Les hautes températures pouvant également conduire à la dégradation des FC, nous avons travaillé à des températures moins élevées de 100°C et 80°C en étudiant l'influence sur le rendement de la réaction (tableau 16).

Tableau 16 Effet de la température sur la réaction d'encollage des FC

Essais*	Température	Rendement massique
6	**120°C**	**112%**
7	100°C	111%
8	80°C	98%

* Conditions opératoires : 1,5 g de FC, 10 mL d'ASA et 10 mL de $NaHCO_3$ (sat.) pendant 3 h

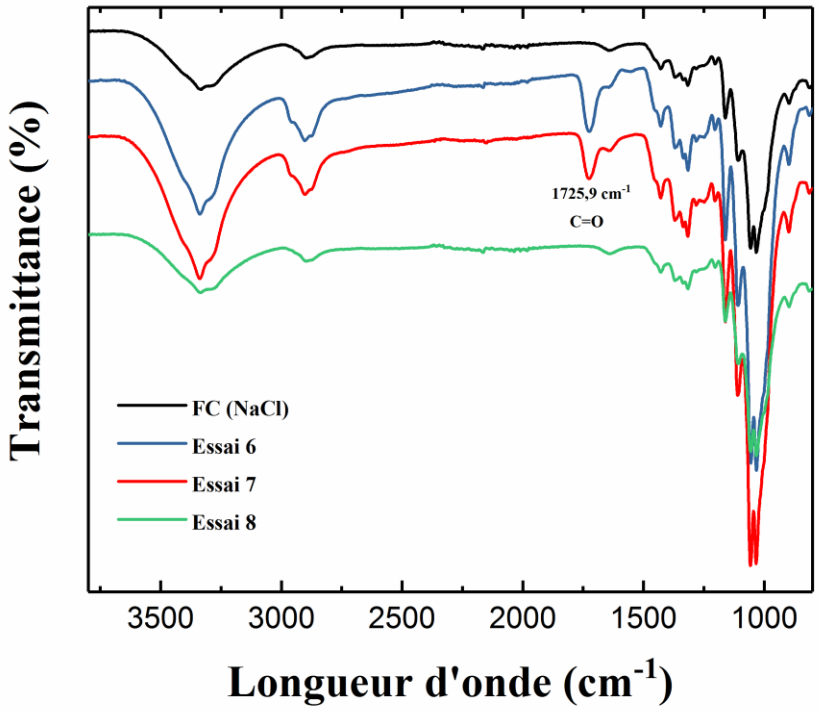


Figure 63 Spectres IR des FC (NaCl) et des essais 6 à 8

Il se révèle que la réaction est amorcée par l'évaporation de l'eau. Ainsi, une température inférieure à 100°C semble trop faible pour permettre le bon déroulement de la réaction. La réaction s'amorce à 100°C et une température optimale de 120°C fut déterminée (figure 63). Au-delà de 120°C, le processus de dégradation des FC est initié.

Afin de valider les conditions opératoires développées, un transfert sur 4,5 g puis 9 g de FC a été réalisé (tableau 17 et 18).

Tableau 17 Effet du temps de réaction et de la température sur l'encollage des FC

Essais*	Temps de réaction	Température	Rendement massique
9	3 h	100°C	99%
10	3 h	120°C	101%
11	5 h	100°C	99%
12	**5 h**	**120°C**	**109%**

* Conditions opératoires : 4,5 g de FC, 30 mL d'ASA et 30 mL d'une solution saturée de $NaHCO_3$

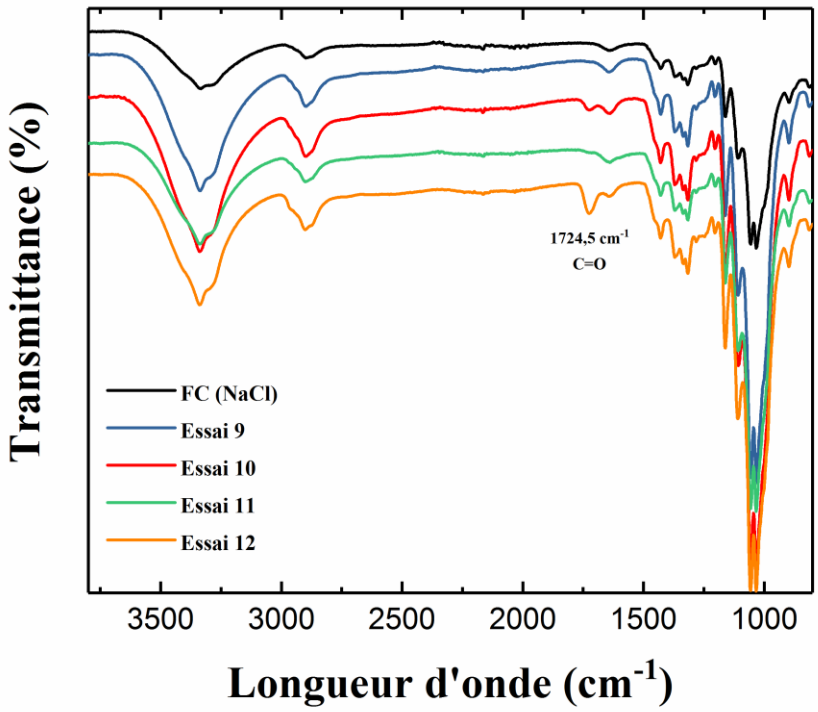


Figure 64 Spectres IR des FC (NaCl) et des essais 10 à 13

Sur 4,5 g de FC, il est apparu que le temps de réaction doit être rallongé pour obtenir des résultats similaires à ceux obtenus avec 1,5 g (figure 64). Cela peut s'expliquer par le fait qu'il y a plus d'eau dans le milieu réactionnel, elle met donc plus de temps à s'évaporer et à amorcer la réaction. De plus, le choix du bécher comme « contenant » réactionnel ne semble pas judicieux, il aurait été préférable d'utiliser un contenant au diamètre plus important.

Afin de faciliter l'évaporation de l'eau et augmenter le contact ASA/filament, les essais sur 9 g de FC ont été réalisés en utilisant un grand plat en pyrex, d'un diamètre de 40 cm (figure 65). Ces essais nous ont permis d'étudier l'influence du temps de réaction sur le taux de greffage.

Figure 65 Réaction d'encollage des FC

Après imprégnation de l'émulsion par les FC, le milieu réactionnel est dispersé dans le plat qui est ensuite placé dans une étuve à 120°C pendant différents temps de réaction allant de 1 h à 5 h (tableau 18). Le DS des différents essais a été déterminé par dosage direct des fonctions acide carboxylique libres par une solution de soude à 0,05 M.

Tableau 18 Conditions opératoires et rendements des réactions d'encollage sur 9,0 g de FC

Essais*	Temps de réaction	Rendement massique	Rendement molaire	DS
13	1 h	107%	100%	0,04
14	2 h	123%	100%	0,14
15	3 h	127%	100%	0,16
16	4 h	131%	100%	0,18
17	5 h	134%	100%	0,20

* Conditions opératoires : 9 g de FC, 60 mL d'ASA et 60 mL de $NaHCO_3$ (sat.) à 120°C

De manière étonnante, le rendement massique de la réaction d'une durée de 5 h est passé de 109% dans le cas de 4,5 g de FC, à 134% dans le cas de 9,0 g de FC. L'utilisation d'un plat a permis d'accroitre la surface de réaction, ce qui facilite l'imprégnation des fibres par l'émulsion, ainsi que l'évaporation de l'eau. La réaction met cependant un certain temps à

s'amorcer comme en témoigne le faible DS de 0,04 obtenu après 1 h de réaction. En revanche au-delà d'une heure, la cinétique de réaction est plus rapide puisqu'un DS de 0,14 est obtenu après 2 h de réaction. Le DS augmente ensuite très lentement en fonction du temps et atteint sa valeur maximale de 0,20 après 5 h de réaction. Au-delà de 5 h, le DS n'évolue plus et le risque de dégradation des FC augmente.

Les FC modifiés ont été caractérisés par différentes méthodes. Dans un premier temps, l'analyse IR des filaments encollés montre l'apparition d'une nouvelle bande à 1728,6 cm^{-1} caractéristique du carbonyle de la fonction ester (figure 66). L'intensité de cette bande augmente en fonction du temps, ce qui témoigne de l'augmentation du DS au cours du temps. Tout d'abord une augmentation importante de la bande carbonyle est observée entre 1 h et 2 h, puis au-delà de 2 h, une augmentation plus lente est constatée, comme en témoigne l'évolution du DS (tableau 18). Un signal caractéristique des C-H aliphatiques apparait à partir de 2 h de réaction à 2866,2 cm^{-1}. Les autres signaux obtenus sont conformes à ceux des FC non modifiés. Le spectre IR des FC encollés pendant 5 h est en tout point similaire à celui des FC encollés pendant 4 h.

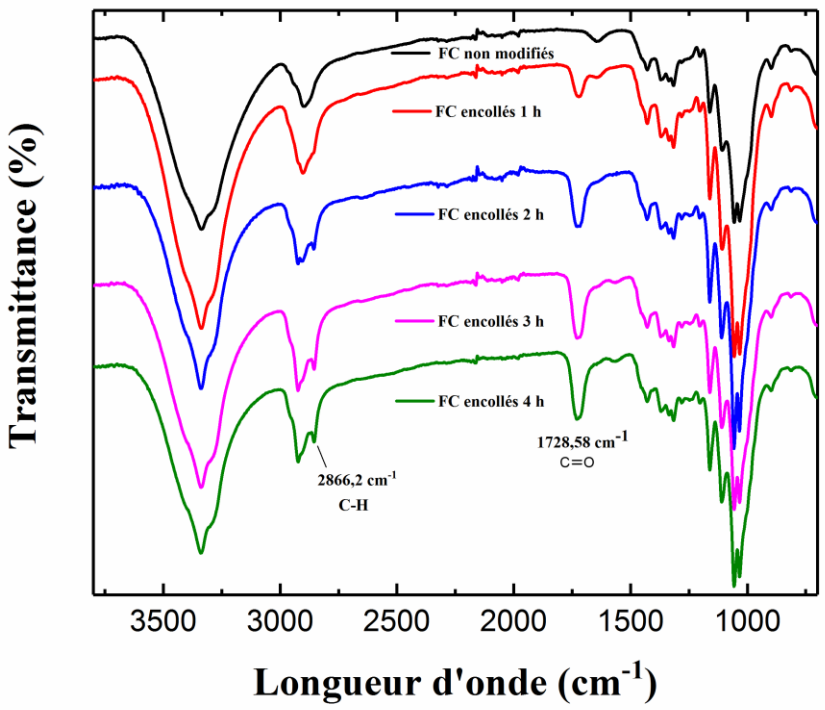


Figure 66 Spectres Infra-Rouge des filaments de cellulose non modifiés et encollés (1 h, 2 h, 3 h et 4 h)

L'analyse par RMN ^{13}C du solide des FC encollés nous permet de confirmer la structure du produit attendu (figure 67). On observe l'apparition de plusieurs nouveaux signaux :

- 176,8 ppm caractéristique du carbonyle de la fonction ester ;
- 134,5 ppm et 127,2 ppm caractéristiques des carbones de la double liaison -C=C- ;
- 32,7 ppm, 30,3 ppm, 23,3 ppm et 14,6 ppm attribuables aux carbones de la chaine alkyle de l'ASA.

L'intensité de ces signaux augmente en fonction du temps, ce qui confirme également l'évolution du DS au cours du temps. Les autres signaux sont conformes à ceux des FC non modifiés.

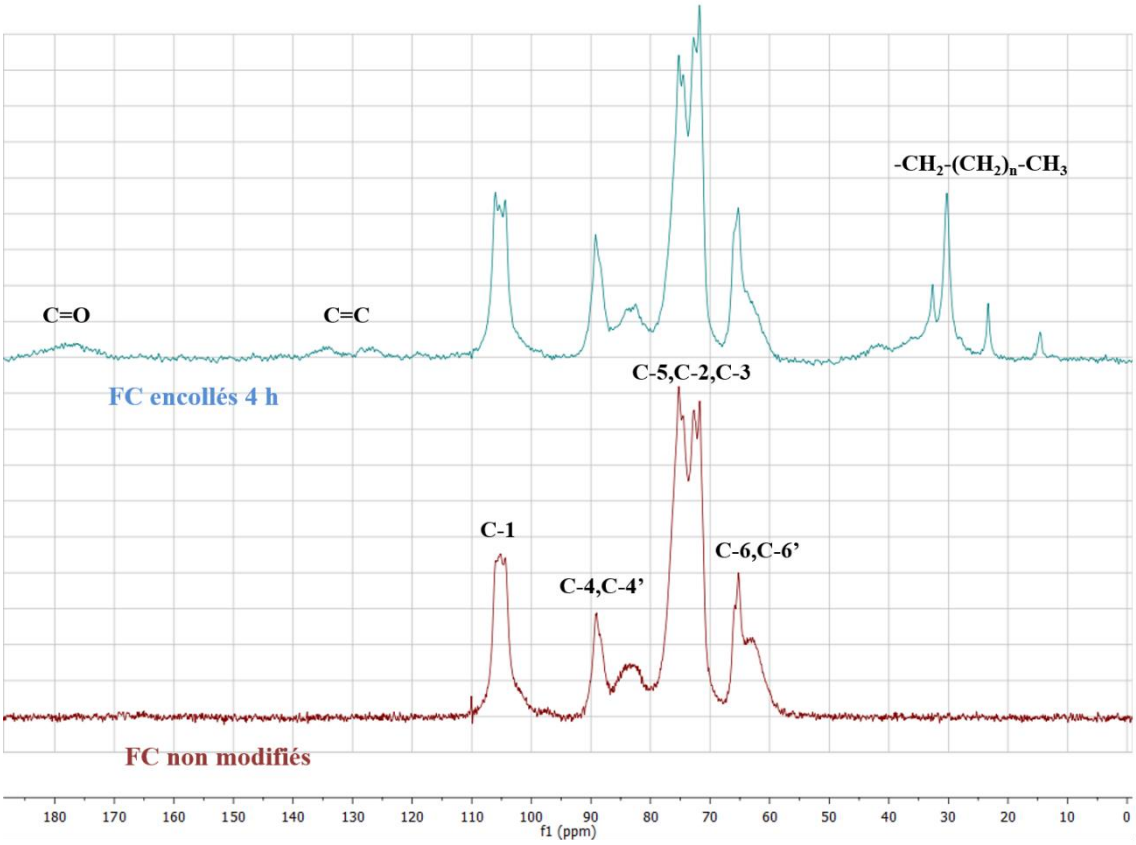


Figure 67 Spectres RMN 13C du solide des FC non modifiés et encollés 4 h

L'hydrophobicité des FC encollés a été évaluée par la mesure de l'angle de contact à l'eau (figure 68). Rappelons que dans la théorie, un matériau est dit hydrophobe lorsque son angle de contact à l'eau dépasse les 90°. Les FC non modifiés possèdent un angle de contact à l'eau de 50,91 ± 0,58° du fait de leur caractère hydrophile. Après seulement 1 h de réaction, la valeur d'angle de contact augmente significativement jusqu'à 88,30 ± 2,46°. Une augmentation qui se confirme après 2 h de réaction avec une valeur de 106,02 ± 1,22°. Cette

nette augmentation indique une hydrophobicité relativement marquée grâce au greffage de l'ASA à la surface des filaments. Par la suite, l'angle de contact atteint son maximum vers 110-120° à partir de 3 h de réaction. Pour des temps de réaction plus long, le DS n'évolue que très faiblement et ne permet pas d'augmenter davantage l'hydrophobie des fibres. Néanmoins, avec une valeur maximale d'angle de contact à l'eau de 120°, les FC encollés possèdent un caractère hydrophobe très important, bien supérieur à la barrière symbolique des 90°. Les valeurs obtenues sont d'ailleurs supérieures à celles observées dans la littérature par Sato *et coll.* qui ont atteint un maximum de 100° [126]. Les filaments obtenus devraient donc avoir une affinité beaucoup plus importante avec le polyéthylène, mais également une absorption d'eau considérablement réduite par rapport aux filaments non modifiés.

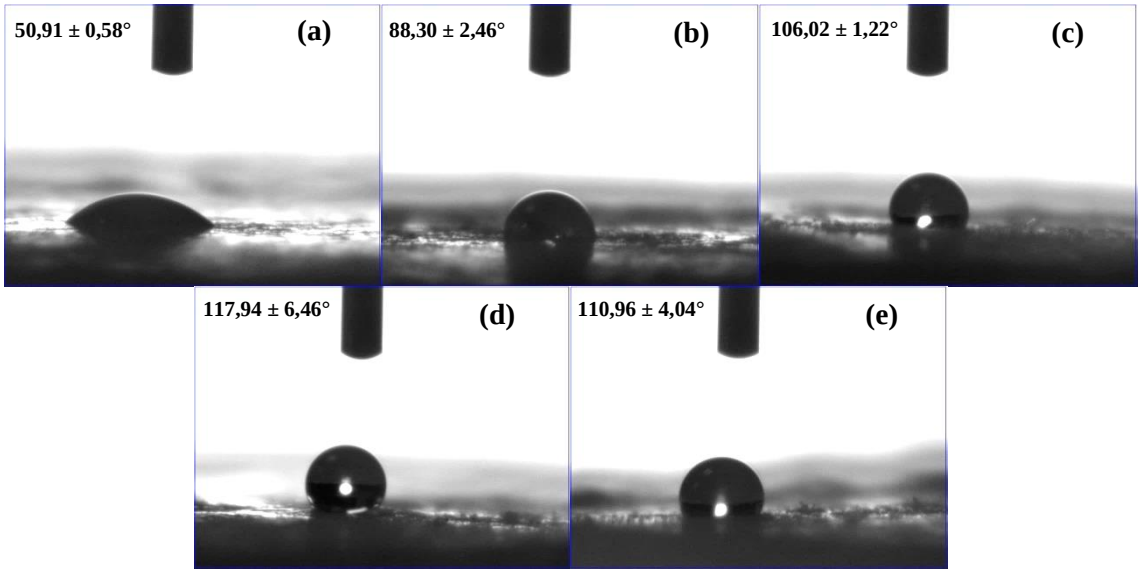


Figure 68 Photos des angles de contact à l'eau des FC : a) non modifiés, b) encollés 1 h, c) encollés 2 h, d) encollés 3 h et e) encollés 4 h

5.3 Propriétés des composites FC encollés-LDPE :

5.3.1 Morphologie :

En augmentant significativement l'hydrophobicité des FC, l'interface filament/matrice devrait être grandement améliorée. En effet, les FC encollés possèdent davantage d'affinité pour le polyéthylène apolaire, ce qui devrait conduire à une meilleure mouillabilité mais surtout à davantage d'interactions filament/matrice. La zone de fracture des différents composites a été étudiée par MEB. Comme observé précédemment, les FC non modifiés se dispersent bien dans la matrice mais l'interface filament/matrice est assez faible, comme en témoigne l'apparition de nombreux trous au niveau de la zone de fracture (figure 69a). Après encollage, l'interface s'améliore progressivement en fonction du temps de réaction (figure

69b/c/d). Même si cette dernière n'est pas parfaite, il subsiste encore des microcavités, on constate une amélioration de l'interface. En effet, les filaments sont davantage rompus qu'étirés, ce qui témoigne du renforcement des interactions filament/matrice. On remarque également que la zone de fracture semble plus homogène car la matrice englobe mieux les FC encollés. La gestion des contraintes au sein du matériau se voit améliorée et devrait se traduire par des performances mécaniques supérieures après le traitement chimique.

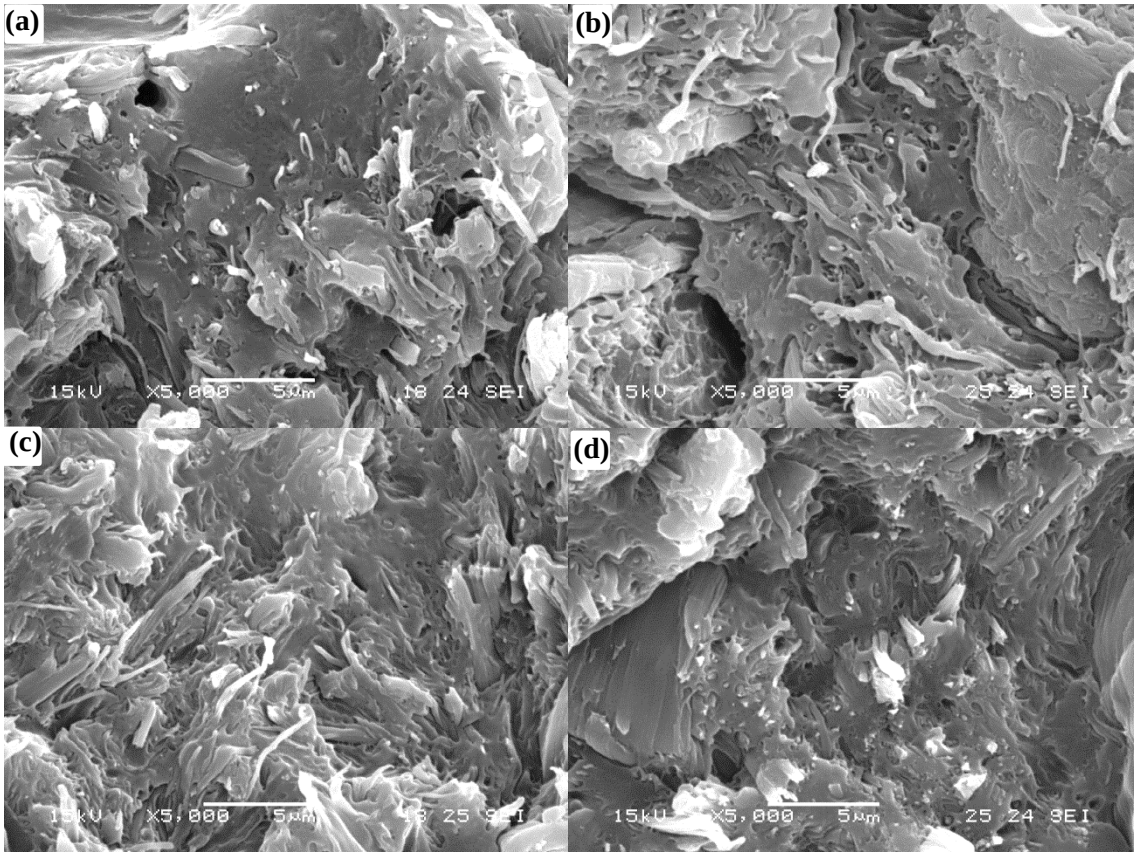


Figure 69 Observations MEB des zones de fracture des composites : a) 20% FC non modifiés + LDPE, b) 20% FC encollés 1 h +LDPE, c) 20% FC encollés 2 h +LDPE et d) 20% FC encollés 3 h + LDPE

5.3.2 **Propriétés thermiques** :

Une étude de l'influence des FC sur les propriétés thermiques du composite a été réalisée par DSC. Tous les échantillons présentent un pic endothermique caractéristique de la fusion des régions cristallines de la matrice polyéthylène. Les caractéristiques thermiques obtenues sont présentées dans le tableau 19.

Tableau 19 Enthalpie de fusion (ΔH_m), degré de cristallinité (X_c) et température de fusion (T_m) des composites FC-LDPE obtenus à partir des courbes de DSC

Essai	Teneur en filaments (%)	ΔH_m (J.g^{-1})	X_c (%)	T_m (°C)
LDPE	-	138,7	49	118
FC non modifiés - LDPE	20	115,5	51	118
FC encollés 1 h - LDPE	20	113,4	50	118
FC encollés 2 h - LDPE	20	111,0	49	118
FC encollés 3 h - LDPE	20	112,8	49	119
FC encollés 4 h - LDPE	20	110,4	48	118

L'ajout de FC, qu'ils soient modifiés ou non, n'influe pas sur la température de fusion et sur la cristallinité des composites. En effet, la température de fusion reste constante à 118°C, tout comme la cristallinité à environ 49% pour tous les échantillons. On peut donc en conclure que les FC ne jouent pas un rôle d'agent nucléant pour la matrice polyéthylène, comme nous l'avons déjà énoncé dans le chapitre 4.

5.3.3 **Propriétés mécaniques** :

Le comportement en traction des composites à base de FC encollés est présenté figure 70. Les courbes possèdent l'allure générale d'une courbe de contrainte/déformation avec tout d'abord une augmentation linéaire dans la zone élastique puis une stagnation dans la zone plastique avant rupture. On constate que la zone plastique est drastiquement réduite après ajout de 20% de FC car l'allongement à la rupture est réduit de moitié. L'encollage des FC conduit à un renforcement des composites, plus particulièrement pour des temps de réaction de 3 h et 4 h. En effet, les composites utilisant ces filaments possèdent une contrainte à la déformation plus importante ainsi qu'une pente plus importante dans la région élastique traduisant un gain de rigidité (Module de Young). Ces phénomènes sont décrits plus en détail dans les figures 71 et 72.

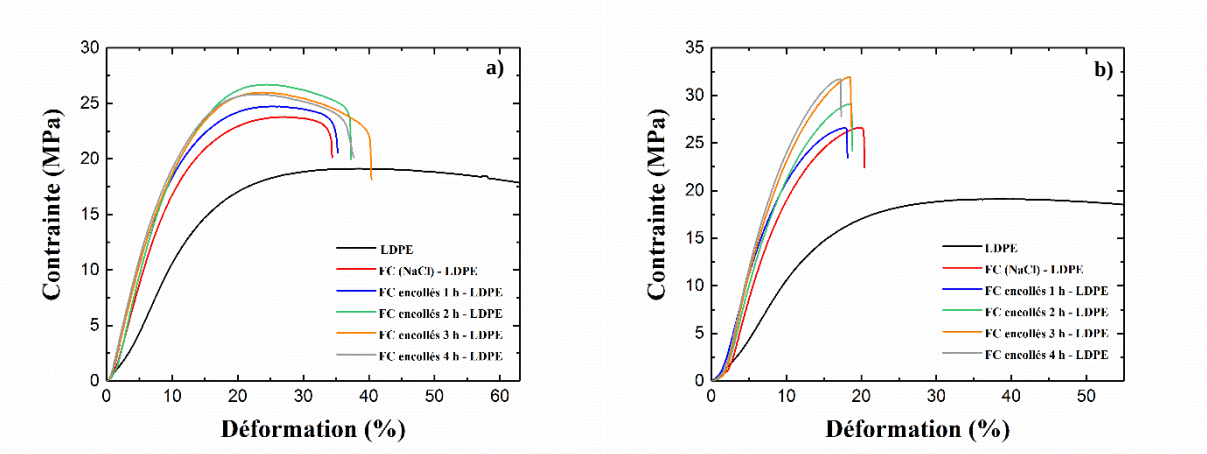


Figure 70 Courbes contrainte/déformation des composites à base de FC non modifiés et encollés pour une teneur en filaments de : a) 10% et b) 20%

La figure 71 présente l'évolution du module de Young en fonction de la teneur en filaments. Tous les composites à base de FC possèdent un effet de renforcement de la matrice LDPE. Cet effet de renforcement s'accroit lorsqu'on augmente la quantité de filaments. On constate par ailleurs que les composites à base de FC encollés possèdent des valeurs de module de Young supérieures à celles des composites utilisant les FC non modifiés. Les valeurs semblent assez proches pour une teneur en fibres de 10%, du fait d'un nombre de contact plus restreint entre les FC et la matrice, mais cette tendance se dégage particulièrement à 20%. En effet, il y a deux fois plus de contacts filament/matrice à 20% qu'à 10% et la qualité de l'interface filament/matrice influe directement sur les propriétés mécaniques des composites. Ainsi, 1 h de traitement permet d'améliorer de +7% le module de Young. Cette amélioration s'accroit en fonction du temps de réaction, on arrive ainsi à +12% après 2 h et le maximum est atteint après 4 h de réaction avec un gain de +22% du module de Young. L'amélioration de l'adhésion avec la matrice conduit à une meilleure dispersion des FC au sein des composites se traduisant par des composites plus compacts dont la rigidité est accrue.

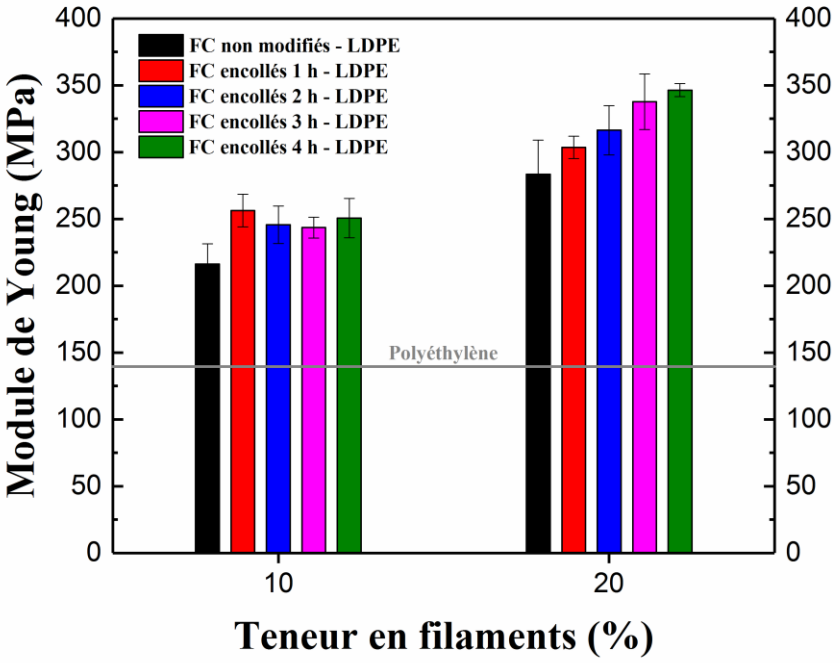


Figure 71 Evolution du module de Young des composites en fonction de la teneur en filaments

Une tendance assez similaire se dégage pour l'évolution de la résistance à la traction. Tous les essais possèdent un effet de renforcement et l'encollage des FC améliore significativement la résistance des composites (figure 72). On observe dès 10% de filaments une amélioration qui s'intensifie pour une teneur de 20%. L'encollage pendant 1 h des FC ne semble avoir qu'un effet modeste sur la résistance du composite avec des valeurs de résistance à la traction proches de celles obtenus avec les FC non modifiés. Le faible DS de ces FC encollés ne permet pas d'améliorer suffisamment la gestion des flux d'efforts au sein du composite. En revanche, dès 2 h de réaction, les composites présentent un gain de +10% comparés aux FC non modifiés. Une tendance qui se confirme après 3 h de réaction avec un gain appréciable de +20%. Pour des temps de réaction supérieurs à 3 h, les valeurs de résistance à la traction stagnent, ce qui témoigne que l'interface filament/matrice n'évolue plus et que le transfert des contraintes de la matrice vers les filaments est à son maximum.

Un temps d'encollage de 3 h semble optimal pour atteindre les propriétés maximales en termes d'hydrophobicité et de performances mécaniques. Au-delà de ce temps, les propriétés mécaniques stagnent.

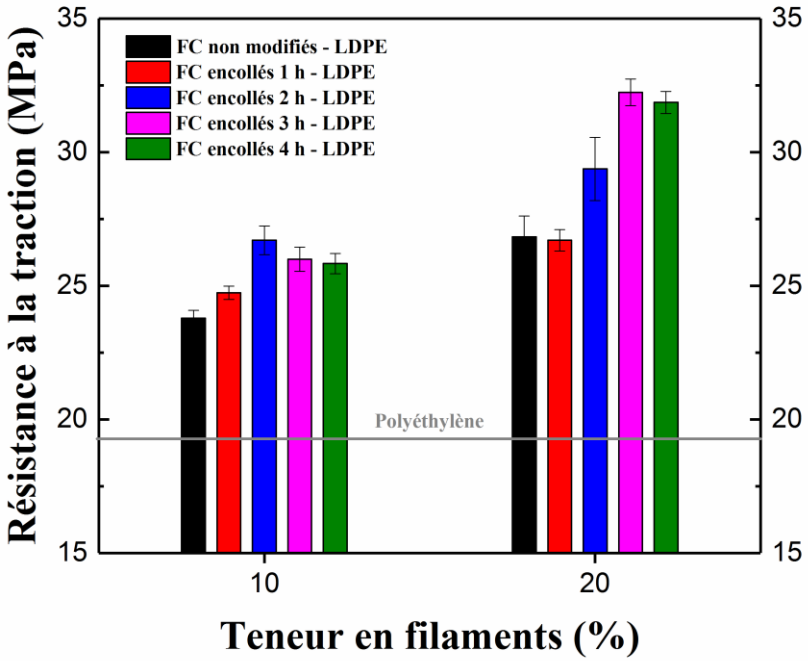


Figure 72 Evolution de la résistance à la traction des composites en fonction de la teneur en filaments

5.3.4 Absorption d'eau :

L'encollage des fibres de cellulose est une technique bien connue permettant de produire des fibres hydrophobes. Nous avons pu le vérifier par la mesure de l'angle de contact à l'eau avec des valeurs maximales atteignant les 120°. Dans ces conditions, il apparait évident que l'absorption d'eau des composites utilisant les FC encollés devrait chuter significativement comparé à ceux utilisant les FC non modifiés (figure 73). Comme attendu, on observe une nette diminution des valeurs d'absorption d'eau. Plus les FC possèdent un DS élevé, plus l'absorption d'eau du composite est basse. Les FC encollées les moins hydrophobes (1 h de réaction) permettent néanmoins au composite d'absorber 30% moins d'eau que les composites à base de FC non modifiées. Cette tendance s'accentue de manière impressionnante en fonction du temps de réaction. Ainsi, les composites à base de FC encollés avec un temps de réaction de 2 h absorbent 4 fois moins d'eau que les composites utilisant les FC non modifiés. Des réductions maximum d'un facteur 6 et 7 sont obtenues après 3 h et 4 h de réaction. A 20% de filaments, ces composites absorbent moins de 0,5% d'eau en 4 jours d'immersion, des valeurs tout à fait remarquables pour des microfibrilles de cellulose.

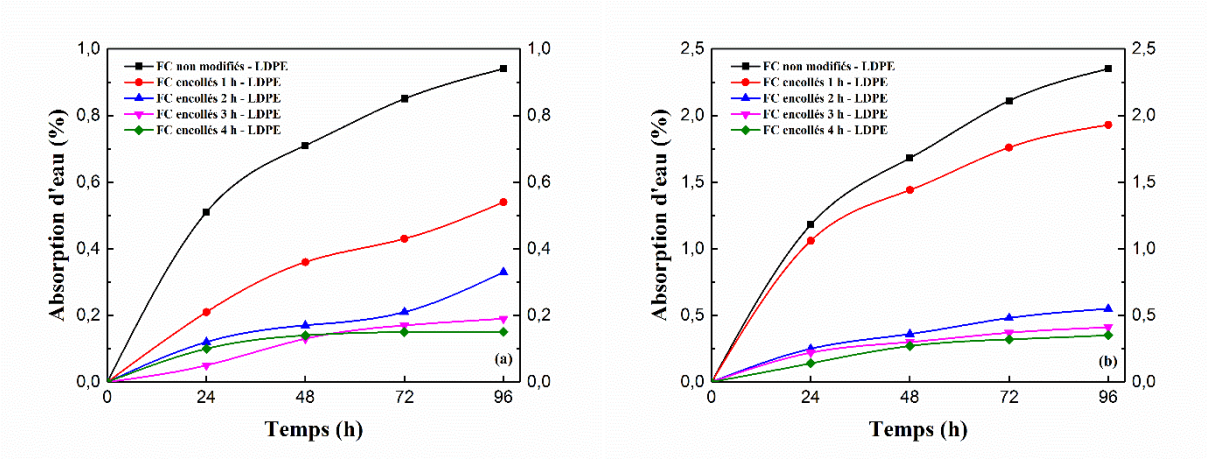


Figure 73 Absorption d'eau des composites en fonction du temps d'immersion dans l'eau

5.4 Conclusion :

L'encollage des FC par un ASA en milieu aqueux a été développé et optimisé avec succès. Une gamme de DS allant de 0,04 à 0,20 a été obtenue pour des temps de réaction de 1 h à 5 h. Tous les FC encollés ont vu leur caractère hydrophobe augmenter de manière significative avec des valeurs d'angles de contact à l'eau allant de 88° à 120°. L'augmentation du taux de greffage conduit à une meilleure interface filament/matrice au sein du composite. Ceci s'est répercuté directement sur les performances mécaniques des composites. Si un temps de réaction d'une heure s'est avéré trop court pour obtenir un gain de performance appréciable, un temps de réaction de 3 h s'est révélé être optimal. En effet, les composites utilisant les FC encollées pendant 3 h ont vu leur module de Young augmenter de +19% et leur résistance à la traction de +20% comparé aux composites utilisant les FC non modifiés. De plus, ces composites absorbent 6 fois moins d'eau que ceux à base de FC non modifiés.

Le traitement d'encollage des FC nous a ainsi permis d'améliorer les performances mécaniques de composites à matrice polyéthylène, tout en réduisant drastiquement l'absorption d'eau de ces derniers. Le tout en utilisant des conditions intéressantes d'un point de vue environnemental et une méthodologie simple à transférer sur plus grande échelle.

Conclusion générale :

L'objectif principal de ce travail était de développer une alternative crédible aux fibres de verre utilisées pour le renforcement de matériaux composites. Pour ce faire, notre approche a consisté à utiliser des filaments de cellulose (FC) fourni par notre partenaire industriel Kruger pour renforcer des matériaux composites à matrice polyéthylène. Les FC sont des microfibrilles de cellulose (MFC) possédant une structure particulièrement allongée, ce qui leur confère un rapport d'aspect bien supérieur à celui des MFC classiquement utilisées et donc un important potentiel de renforcement.

Dans un premier temps, les FC ont été incorporés au polyéthylène afin de confirmer leur potentiel de renforcement. Pour ce faire, il nous a d'abord fallu trouver une méthode pour sécher les FC bruts (70% d'eau) sans qu'ils ne s'agglomèrent. L'utilisation d'un prétraitement en milieu salin nous a permis après séchage de disperser les FC sans formation d'agrégats. Après avoir mélangé les FC secs avec la matrice, les tests mécaniques en traction ont permis de mettre en avant un effet de renforcement des composites suite à l'ajout de FC. En effet, la rigidité des composites ainsi que la résistance à la traction furent augmentées. Cependant, les performances mécaniques des composites à base de FC se sont révélées être en deçà de celles obtenues avec les fibres de verre. De plus, les FC ont tendance à absorber l'humidité, ce qui est néfaste à la durabilité des composites. Nos travaux se sont alors orientés vers la modification chimique des FC afin d'accroitre leur affinité avec la matrice et réduire leur absorption d'eau.

La première modification qui a retenu notre attention est l'acétylation. Cette réaction bien connue, permet d'obtenir de très bons rendements dans des temps assez courts. De plus, les acétates de cellulose (le triacétate de cellulose en particulier) sont des composés thermoplastiques au caractère hydrophobe très marqué. Le développement d'un procédé d'acétylation par imprégnation dans un mélange d'anhydride acétique et de diiode nous a permis de nous affranchir de l'emploi de solvants organiques ainsi que d'une quantité excessive de réactif. L'acétylation de FC secs préalablement traités en milieu salin a conduit à des DS variant entre 0,18 et 0,61 pour respectivement 15 min et 3 h d'acétylation. Si le caractère hydrophobe des FC est augmenté en fonction du temps de réaction, leur dégradation a également été observée à cause de l'acide acétique généré au cours de la réaction. Cette dégradation a eu un impact direct sur les performances mécaniques des composites qui ont chuté par rapport à celles obtenues avec les FC non modifiés. En revanche, l'acétylation a

permis de réduire drastiquement l'absorption d'eau des composites. Cette étude a mis en évidence l'importance des conditions opératoires utilisées pour modifier les FC. Il apparait essentiel d'utiliser des conditions les plus douces possibles.

Par la suite, une étude de l'alkylation des FC a été réalisée. Si l'alkylation en milieu salin n'a pas donné de résultats satisfaisants, l'utilisation d'un système $NaOH/H_2O$ nous a permis de réaliser les réactions de propargylation, d'allylation et de propylation avec un DS maximal de 0,33. Les conditions basiques n'ont pas entrainé de dégradation des FC comme on aurait pu le craindre et la réaction d'allylation a même entrainé une augmentation d'environ 30% des performances mécaniques des composites, tout en réduisant de 13% leur absorption d'eau. Des résultats relativement proches furent obtenus après propargylation. Le greffage d'une chaîne alkyle permet d'augmenter les interactions filament/matrice et réduit les interactions filament/eau.

Le greffage d'une fonction ester ayant montré un impact positif sur la résistance à l'humidité et celui d'une fonction allyle sur les propriétés mécaniques, on s'est orienté vers le greffage d'une longue chaine insaturée via une fonction ester. Pour ce faire, l'utilisation d'anhydrides alcénylsucciniques (ASA) a été envisagée afin d'encoller les FC. Cette méthode est classiquement utilisée dans le domaine des pâtes à papier afin de produire de la cellulose hydrophobe. Pour ce faire, l'ASA est mis en présence d'eau afin de former une émulsion qui est ensuite ajoutée à la pâte sous haute température afin d'initier la réaction. Ce procédé a été adapté avec succès aux FC en utilisant une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium afin de ramener le milieu à un pH de 7 pour éviter la dégradation des filaments. Un DS maximal de 0,20 est obtenu après 5 h de réaction à 120 °C. L'encollage des FC a conduit à des filaments hydrophobes permettant d'accroitre l'affinité avec la matrice et de réduire l'absorption d'eau des filaments. Il en résulte des composites possédant des performances mécaniques supérieures de 20% à celles obtenues avec les FC non modifiés et une absorption d'eau réduite d'un facteur 7. L'encollage des FC a ainsi cumulé la faible absorption d'eau des FC acétylés (chapitre 3) et les bonnes propriétés mécaniques des FC alkylés (chapitre 4), le tout en utilisant des conditions attrayantes d'un point de vue environnemental et industriel (tableau 20).

Tableau 20 Evolution des propriétés des composites en fonction du type de traitement, par rapport aux composites à base de FC non modifiés

	Acétylation	*Allylation*	*Encollage*	*FV*
Module de Young	-30%	**+31%**	+19%	+73%
Résistance à la traction	-32%	**+26%**	+20%	+62%
Absorption d'eau	-79%	-15%	**-83%**	-100%

Pour une teneur en renfort de 20%.

Les FC bruts ne semblent pas être en mesure de concurrencer directement les fibres de verre pour le renforcement de matrices hydrophobes, en dépit de leurs avantages en termes d'écologie, de coût et de mise en œuvre. En revanche, le développement de procédés de modifications chimiques tels que l'encollage, permet d'augmenter significativement l'intérêt des FC comme alternative aux fibres de verres. D'autant plus que du fait de leur faible densité, davantage de filaments peuvent être incorporés à poids égal par rapport aux fibres de verre, ce qui peut permettre de rattraper la différence en termes de propriétés mécaniques.

Par ailleurs, dans le cas d'autres applications à plus faible valeur ajoutée, l'objectif principal est de substituer des matières plastiques sans nécessairement renforcer le matériau final. Ainsi, les FC peuvent être intégrés à différents objets du quotidien tels que des emballages, des jouets ou encore des fournitures scolaires afin de réduire la teneur en matières plastiques. L'optimisation du ratio coût/performance est un aspect essentiel à prendre en compte pour développer des solutions viables en fonction de l'application ciblée.

Cette étude s'est concentrée exclusivement sur le renforcement du polyéthylène, mais il est évident que les FC peuvent être utilisés pour renforcer bien d'autres matrices comme le polypropylène, l'acide polylactique ou encore les polyuréthanes. Ces recherches sont actuellement poursuivies à l'UQTR pour étudier le renforcement de nombreuses matrices polymères par les FC.

Chapitre 6

Partie expérimentale

Matériels et méthodes :

6.1 Matériaux :

6.1.1 Renforts fibreux :

Les FC utilisés au cours de ce travail ont été fournis par Kruger Biomaterials (Trois-Rivières, Canada). Ils sont obtenus à partir de fibres Kraft, selon un traitement mécanique qui n'utilise ni agent chimique ni enzymatique (Brevet US 20110277947 A1). Une fibre Kraft est pellée en environ 1 000 FC, ces derniers possèdent une longueur de l'ordre de 500-1000 µm, une largeur de 80-300 nm et une épaisseur de 40-100 nm.

Les FV ont pour leur part été fournies par Owens Corning. Elles possèdent un diamètre de 13,4 µm pour une longueur de 4 mm. Un traitement préalable, du fournisseur, aux silanes permet de les rendre compatibles avec le polyéthylène.

6.1.2 Matrices polymères :

Deux spécificités de polyéthylène basse densité (LDPE) ont été utilisés au cours de cette thèse. Les travaux sur l'acétylation ont été réalisés avec un LDPE fournis par NOVA Chemicals et possédant un indice de fluidité de 1,0 g/10 min pour une densité de 0,92 $g.cm^{-3}$.

Les autres essais ont été réalisés avec du LDPE de chez ExxonMobil possédant un indice de fluidité de 5,2 g/10 min et une densité de 0,932 $g.cm^{-3}$.

6.1.3 Réactifs et solvants :

La liste des réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail est présentée ci-dessous (tableau 21 et 22) :

Tableau 21 Liste des solvants utilisés

Solvants	Pureté	Origine
Éthanol dénaturé	95%	Fisher
Chloroforme	>98%	Fisher

Tableau 22 Liste des réactifs utilisés

Réactifs	Pureté	Origine
Anhydride acétique	>99%	VWR
Anhydride dodécényle succinique	90%	Sigma Aldrich
Bromure d'allyle	97%	Sigma Aldrich
Bromure de propargyle (80% dans le toluène)	97%	Sigma Aldrich
Bromure de propyle	99%	Sigma Aldrich
Chlorure de sodium	99,8%	Alfa Aesar
Diiode	>99,8%	Sigma Aldrich
Hydrogénocarbonate de sodium	99%	Alfa Aesar
Hydroxyde de sodium (microperles)	99%	Alfa Aesar
Thiosulfate de sodium	99%	Alfa Aesar

6.2 Analyses :

6.2.1 Analyseur de qualité de fibre :

L'analyseur de qualité de fibre permet entre autres de mesurer la longueur moyenne de fibres présentes dans une solution diluée. La solution est entrainée dans une cellule d'écoulement soumise à un rayonnement lumineux permettant de détecter les fibres. La longueur des différentes fibres est alors déterminée par diffusion de la lumière à l'aide d'une caméra. Les mesures de la longueur moyenne des FC ont été réalisées en utilisant un analyseur de qualité de fibre (FQA, Optest Equipment). Les FC sont dispersés dans l'eau, puis l'appareil mesure la longueur moyenne d'environ 7000 filaments. Les valeurs obtenues sont la moyenne de trois analyses.

6.2.2 Spectroscopie de RMN :

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) permet de connaître l'enchaînement des atomes entre eux, ainsi que les différents groupements fonctionnels présents dans une molécule. Son principe repose sur l'excitation des noyaux atomiques sous l'effet d'un champ magnétique. Il en résulte différentes orientations et différents niveaux d'énergie des spins nucléaires, qui par acquisition vont renseigner sur la structure de l'échantillon. Les spectres de RMN ^{1}H ont été réalisés sur un appareil Bruker DPX-400 avec une fréquence de 400 MHz. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm, en prenant le tétraméthylsilane (TMS) comme étalon interne.

Les spectres de RMN ^{13}C du solide ont pour leur part été obtenus avec un appareil Bruker Avance 600 à une vitesse de rotation de 14 kHz. La polarisation croisée à l'angle magique (CPMAS) est effectuée avec un temps de contact de 1,5 msec et un temps de répétition de 3 sec. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.

6.2.3 Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique permettant de déterminer les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Cette méthode mesure la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le rayonnement infrarouge apporte suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs. Il est possible de réaliser des analyses sur des produits solides, liquides ou gazeux. Les spectres infrarouges ont été réalisés avec un appareil Perkin Elmer 1000 sur des pastilles conditionnées au bromure de potassium (KBr) ou avec un appareil Thermo Scientific Smart iTR par analyse direct de l'échantillon. Un total de 16 scannes est effectué pour chaque échantillon avec une résolution de 0,1 cm^{-1}. Les longueurs d'onde sont exprimés en cm^{-1}.

6.2.4 Spectroscopie photoélectronique X :

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) est une technique d'analyse de surface qui renseigne sur la composition atomique d'un échantillon à une profondeur de quelques nanomètres. Elle mesure le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des atomes. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, il est possible de déterminer la proportion de chaque atome présent dans une molécule. Un spectromètre Kratos Axis Ultra a été utilisé pour réaliser ces analyses. La détermination des concentrations atomiques se fait par intégration de chaque pic élémentaire. Les échantillons sont pastillés, de manière à obtenir une surface plane et homogène, à l'aide d'une presse hydraulique (10 kPa) et les valeurs obtenues sont la moyenne de trois mesures effectuées à différents endroits de l'échantillon.

Le DS des FC alkylés a été déterminé à partir des résultats XPS. Afin de corriger l'incertitude apportée par les contaminations de surface, un blanc est réalisé en utilisant les FC non modifiés soumis aux mêmes conditions opératoires que les FC alkylés, à l'exception du réactif. Le DS est obtenu selon les équations suivantes :

Une UAG étant constituée de 5 atomes d'oxygène, elle peut être représentée par le pourcentage suivant :

$$\%[1\ UAG] = \%[O] / 5 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Une UAG est également constituée de 6 atomes de carbone, ces derniers pouvant être exprimés par le pourcentage suivant :

$$\%[C_{UAG}] = 6 \times \%[1\ UAG] \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Le pourcentage d'atomes de carbone dans une unité propyle/allyle/propargyle est :

$$\%[C_{prop}] = \%[C] - \%[C_{UAG}] \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Le pourcentage d'unités propyle/allyle/propargyle est :

$$\%[Prop] = \%[C_{prop}] / 3 \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Finalement, le DS de la réaction de propylation/allylation/propargylation s'obtient en divisant le pourcentage d'unités propyle/allyle/propargyle par le pourcentage d'une UAG :

$$DS = \%[Prop] / \%[1\ UAG] \qquad \text{(Eq. 5)}$$

6.2.5 Mesure d'angle de contact :

Les mesures d'angle de contact à l'eau ont été réalisées afin d'évaluer le caractère hydrophobe des FC avant et après modification. Dans la théorie, un angle de contact à l'eau inférieur à 90° témoigne d'un comportement hydrophile, alors qu'au-delà de 90° on parle de surface hydrophobe. Les mesures sont effectuées avec un appareil FTA4000 Microdrop device (First TenAngstroms). Chaque échantillon est pastillé à l'aide d'une presse hydraulique (15 kPa) afin d'obtenir une surface plane et lisse. L'angle de contact entre la goutte d'eau et la surface est monitoré par une caméra. Chaque valeur obtenue est la moyenne de quatre mesures.

6.2.6 Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de fournir des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle permet de visualiser d'éventuelles modifications à la surface des filaments, ainsi que d'évaluer la qualité de l'adhésion filament/matrice au niveau de la zone de fracture des composites. Cette méthode consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons, qui en réponse vont émettre certaines particules. L'acquisition de ces particules permet de reconstituer une image en trois dimensions de la surface analysée. Les clichés ont été obtenus grâce à un microscope JEOL JSM T300 opérant en mode d'électrons secondaires avec un courant de faisceau de 100 µA et une tension d'accélération de 15 kA. La surface des échantillons à analyser est métallisée par une fine couche de nanoparticules d'or. Les composites à analyser sont préalablement gelés dans l'azote liquide puis cassés à la main afin d'observer la zone de fracture.

6.2.7 Détermination du DS par dosage :

Le DS des FC acétylés a été déterminé par la méthode du dosage en retour. Pour ce faire, les FC (0,3 g) sont saponifiés dans 20 mL d'une solution alcoolique de soude (0,25 M) pendant 16 h à 30°C sous agitation magnétique. Le milieu est ensuite titré par une solution d'acide chlorhydrique (0,1 M). Deux équivalences sont obtenues au cours du dosage, la première correspond à la neutralisation de la soude non consommée alors que la deuxième correspond au dosage des acétates libérés pendant la réaction. A la deuxième équivalence, le nombre de moles d'acide chlorhydrique ajouté est égal au nombre de moles d'acide acétique présent dans l'échantillon de FC acétylés.

Donc : $n_{\text{acide acétique}} = (V_{éq2} - V_{éq1}) \times [HCl]$

Le DS peut donc être obtenu comme suit :

$DS = n_{\text{acide acétique}} / n_{\text{cellulose acétylée}}$

Si on exprime cette équation en fonction de la masse de l'échantillon saponifié, on obtient :

$DS = (n_{\text{acide acétique}} \times M_{\text{cellulose acétylée}}) / m_{\text{échantillon}}$ **(1)**

Or la masse molaire moyenne de l'unité glucose acétylée est conditionnée par la valeur du degré de substitution. En effet, on a :

$M_{cellulose\ acétylée} = M_{cellulose} + DS \times (M_{acide\ acétique} - M_{H2O})$

Après réarrangement de l'équation **(1)**, on obtient :

$DS = M_{cellulose} / [(m_{échantillon}/n_{acide\ acétique}) - (M_{acide\ acétique} - M_{H2O})]$

Soit : $DS = 162 / [(0,3 / n_{acide\ acétique}) - 42,03]$

La détermination du DS des FC encollés a pour sa part été réalisée par dosage direct des fonctions acide carboxylique libres. Pour ce faire, les FC modifiés (0,3 g) sont dispersés dans 50 mL d'une solution d'éthanol (75%) sous agitation magnétique. Il s'en suit un dosage par une solution de soude (0,05 M). A l'équivalence, le nombre de moles de soude est égal au nombre de moles de fonction acide présent dans l'échantillon. Le DS s'obtient donc directement en appliquant l'équation suivant :

$DS = n_{(COOH)} / n_{(cellulose)} = ([NaOH] \times V_{éq}) / (m_{échantillon}/M_{cellulose})$

Soit : $DS = (0,05 \times V_{éq}) / 1,85.10^{-3}$

6.2.8 Calorimétrie à balayage différentiel :

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est une méthode permettant de déterminer les propriétés thermiques (température de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation) d'un polymère. D'autres propriétés peuvent être obtenues à partir de l'analyse DSC, comme le taux de cristallinité du matériau étudié. Le principe de la DSC repose sur la mesure de la différence de flux de chaleur qui s'établit entre l'échantillon et une référence inerte, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement. Ce flux de chaleur est proportionnel à la capacité calorifique du matériau étudié. Les phénomènes endothermiques et exothermiques se manifestent par une variation du flux conduisant à un pic sur le thermogramme.

Les thermogrammes DSC ont été enregistrés avec un appareil TA Instrument DSC Q1000 en utilisant environ 10 mg d'échantillon a analysé dans une capsule scellée d'aluminium. Une capsule vide est également utilisée pour servir de référence. Chaque échantillon a été chauffé de 40°C à 170°C à une vitesse de chauffage de $10°C.min^{-1}$, sous un flux d'azote ($50\ mL.min^{-1}$). La température de fusion (T_m) est déterminée par le pic endotherme de fusion, tandis que la chaleur de fusion (ΔH_m) est calculée à partir de l'air de ce pic. Le degré de cristallinité (X_c) des composites à base de polyéthylène est déterminé selon la relation suivante :

$$Xc = (\Delta H_m/\Delta H^0_m) \times (100/w)$$

Avec $\Delta H^0_m = 285\ J.g^{-1}$ [127] correspondant à la chaleur de fusion du polyéthylène 100% cristallin et *w* la fraction massique de la matrice polymère dans le composite.

6.3 Procédé de mise en forme des matériaux composites :

Les matériaux composites sont réalisés en mélangeant différentes teneurs en filaments (10% à 30%) avec la matrice LDPE en utilisant un appareil Thermotron-C.W Brabender (Model T-303). La matrice est fondue à 170°C à 60 tours/min, puis les FC sont progressivement ajoutés et mélangés pendant 7 min, le produit chaud obtenu est alors remélangé pendant 3 min et cela 5 fois de suite. La mixture obtenue est ensuite moulée sous la forme d'éprouvettes, à l'aide d'une presse chauffante. Une pression de 15 MPa est maintenue pendant 10 min à 170°C. Après refroidissement du moule par de l'eau froide circulant à l'intérieur de l'appareil, les pièces sont démoulées. Les éprouvettes obtenues possèdent une largeur de 0,28-0,30 cm et une épaisseur de 0,32-0,34 cm.

6.4 Tests physico-mécaniques :

6.4.1 Test de traction :

Les propriétés mécaniques des composites sont mesurées en traction. Cette méthode consiste à étirer le matériau jusqu'à sa rupture. Plusieurs grandeurs physiques vont ainsi être obtenues : la résistance à la traction, le module d'Young, l'allongement à la rupture, la limite d'élasticité, ainsi que le coefficient de Poisson. Ces différentes grandeurs caractérisent les contraintes maximales d'étirement que peut endurer un matériau. Les tests de tractions ont été réalisés à l'aide d'un appareil Instron (Model 4201) à une vitesse de 10 mm/min dans une pièce à 23°C avec un taux d'humidité relatif de 50%. La charge de l'appareil est fixée à 5 kN. Chaque échantillon est préalablement conditionné pendant 24 h dans cette pièce avant les tests. Pour chaque lot, un total de 5 échantillons est testé en accord avec la norme ASTM D638.

6.4.2 Absorption d'eau :

Les tests d'absorption d'eau permettent d'évaluer la barrière hydrophobe des composites. Chaque échantillon est découpé en un rectangle de dimensions 21 mm x 9,5 mm x 2,9 mm puis immergé dans un pilulier rempli d'eau à température ambiante. Les échantillons sont sortis de l'eau, séchés à l'air comprimé, pesés puis ré-immergés dans l'eau toutes les 24 h.

L'absorption d'eau (W_{uptake}) au temps *t* est déterminée comme suit :

$$W_{uptake}\ (w\%) = [(W_t - W_0)/W_0] \times 100$$

Où W_0 est le poids initial de l'échantillon et W_t le poids de l'échantillon au temps *t*.

6.5 Synthèses :

6.5.1 Pré-traitement des FC :

Les FC bruts (140 g) sont mis à gonfler dans 640 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (31,12 g), pendant 15 minutes sous forte agitation mécanique. Il s'en suit un ajout d'eau chaude (600 mL) avant filtration de la mixture obtenue. Les FC sont ensuite lavés à l'eau chaude (1 L) deux fois, puis une fois à l'éthanol dénaturé (500 mL). Les FC sont ensuite placés dans une étuve à 60°C pendant 4 h puis concassés à l'aide d'un mixeur (pales non coupantes) avant d'être remis à l'étuve pendant 24 h.

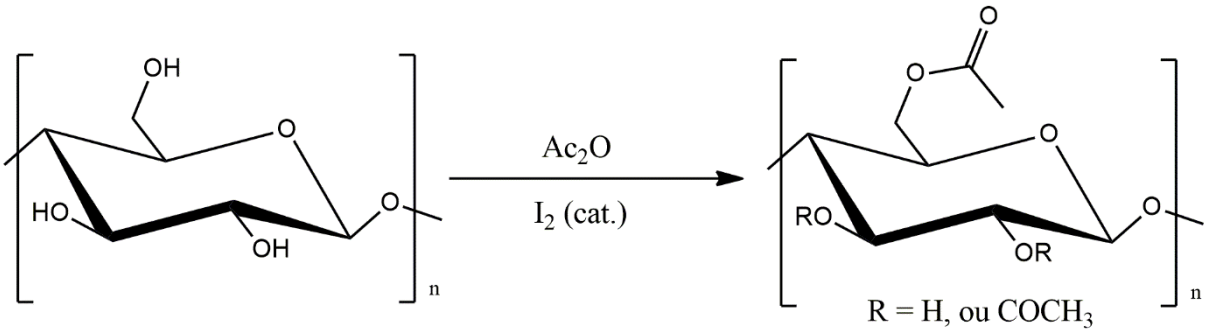
Rendement massique : 98%

IR : 3332,3 cm^{-1} (OH), 2897,7 cm^{-1} (C-H), 1160,8 cm^{-1} (C-O), 1056,3 cm^{-1} (C-O-C)

RMN ^{13}C : 106,2 ppm (C-1), 89,1 ppm (C-4 zone cristalline), 83,5 ppm (C-4' zone amorphe), 75,3 ppm (C-5), 72,7 ppm (C-2, C-3), 65,2 ppm (C-6 zone cristalline), 62,9 ppm (C-6' zone amorphe)

XPS : 531,00 eV (O_{1s}, 42,91%), 285,00 eV (C_{1s}, 57,09%)

6.5.2 **Acétylation des FC** :



Les FC secs (30 g), préalablement traités dans une solution de chlorure de sodium (cf 6.5.1), sont imprégnés d'une solution contenant de l'anhydride acétique (174 mL, 10 éq/UAG) et du diiode (4,68 g, 0,1 éq/UAG). La réaction est réalisée dans un bécher fermé, sans agitation, à température ambiante pendant différents temps de réaction allant de 15 min à 3 h. En fin de réaction, le diiode est neutralisé par une solution saturée de thiosulfate de sodium, le milieu réactionnel passe ainsi d'une couleur orange à une couleur blanche. De l'éthanol (600 mL) est ensuite ajouté sous agitation mécanique, puis le milieu est filtré. Il s'en suit un lavage avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium (1 L), deux lavages à l'eau (1 L), puis un lavage à l'éthanol dénaturé (500 mL). Le produit final obtenu sous la forme de filaments blancs est placé à l'étuve à 60°C pendant 24 h.

Temps de réaction	Rendement massique	Rendement molaire	DS
15 min	101%	97,1 %	0,18
30 min	104%	97,6 %	0,24
1 h	106%	97,0 %	0,37
3 h	113%	97,3 %	0,61
72 h	164%	92,4 %	3,09

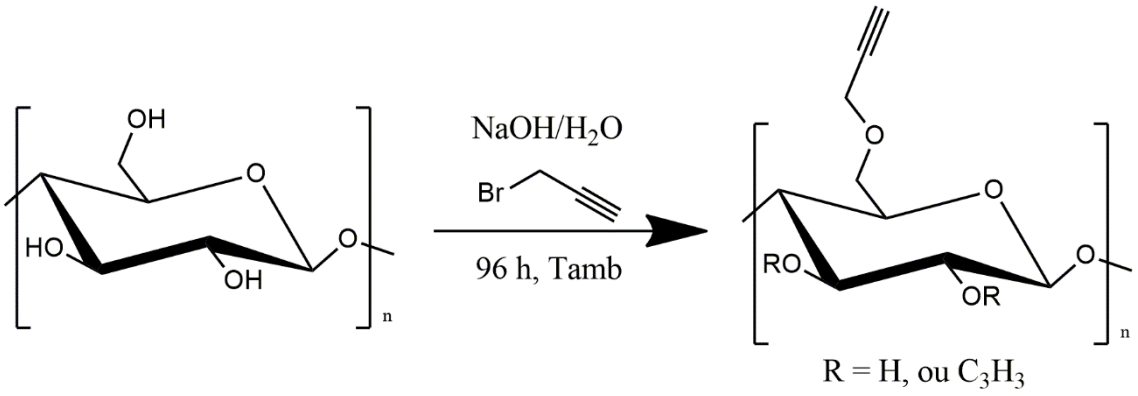
IR : 3335,7 cm^{-1} (OH), 2898,4 cm^{-1} (C-H), 1745,6 cm^{-1} (C=O), 1368,8 cm^{-1} (C-H, CH_3), 1231,6 cm^{-1} (C-H, CH_3), 1161,2 cm^{-1} (C-O), 1053,3 cm^{-1} (C-O-C)

RMN ^{13}C : 170,09 ppm (C=O), 106,2 ppm (C-1), 89,1 ppm (C-4 zone cristalline), 83,5 ppm (C-4' zone amorphe), 75,3 ppm (C-5), 72,7 ppm (C-2, C-3), 65,2 ppm (C-6 zone cristalline), 62,9 ppm (C-6' zone amorphe), 20,63 ppm (**C**H_3)

RMN ^{1}H : 5,07 ppm (t, J = 9 Hz, 1 H, H-3), 4,80 ppm (t, J = 8,3 Hz, 1 H, H-2), 4,42 ppm (m, J = 7,5 Hz, 17 Hz, 2 H, H-1, H-6), 4,09 ppm (d, J = 7,8 Hz, 1 H, H-6'), 3,71 ppm (t, J = 8,9

Hz, 1 H, H-4), 3,55 ppm (m, 1 H, H-5), 2,13 ppm (s, 3 H, CH_3), 2,01 ppm (s, 3 H, CH_3), 1,94 ppm (s, 3 H, CH_3)

6.5.3 **Propargylation des FC** :



Les FC bruts (105 g) sont mis à gonfler dans 480 mL d'une solution aqueuse de soude (23,34 g) pendant 15 min sous forte agitation mécanique. Une fois que les FC sont suffisamment gonflés, l'agitation est retirée puis le bromure de propargyle (184 mL, 10 éq/UAG) est ajouté et mélangé à l'aide d'une spatule pour bien imprégner les FC. La réaction se poursuit pendant 4 jours, dans un bécher fermé à température ambiante, sans agitation.

En fin de réaction, 600 mL d'eau tiède sont ajoutés. Le milieu est alors filtré puis lavé trois fois avec de l'eau chaude (1,5 L) et une fois avec de l'éthanol dénaturé (500 mL). Le produit obtenu sous la forme de filaments blancs est placé à l'étuve à 60°C pendant 24 h.

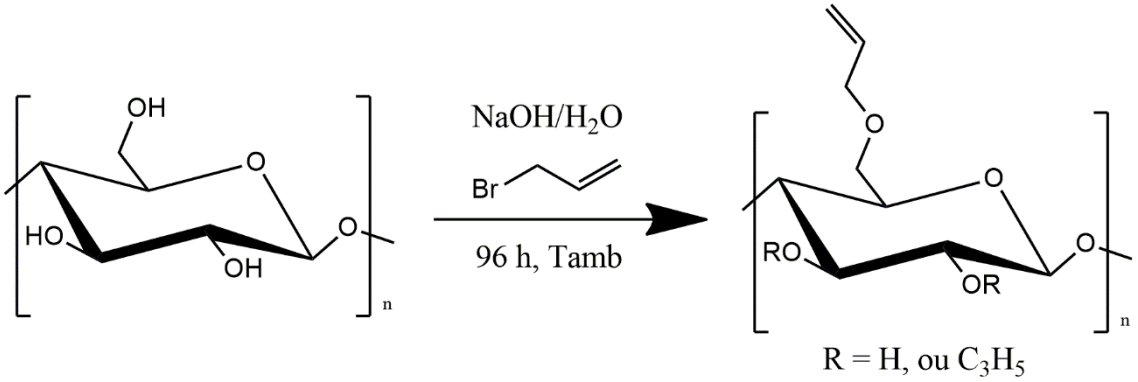
Rendement massique : 112% ; rendement molaire : 100% ; DS = 0,33

IR : 3414,7 cm^{-1} (OH), 2902,4 cm^{-1} (C-H), 2113,0 cm^{-1} (C≡C), 1163,4 cm^{-1} (C-O), 1059,9 cm^{-1} (C-O-C)

RMN ^{13}C : 106,2 ppm (C-1), 89,1 ppm (C-4 zone cristalline), 83,5 ppm (C-4' zone amorphe), 75,3 ppm (C-5), 72,7 ppm (C-2, C-3), 65,2 ppm (C-6 zone cristalline), 62,9 ppm (C-6' zone amorphe)

XPS : 531,00 eV (O_{1s}, 39,54%), 285,00 eV (C_{1s}, 60,46%)

6.5.4 **Allylation des FC :**



Les FC bruts (105 g) sont mis à gonfler dans 480 mL d'une solution aqueuse de soude (23, 34 g) pendant 15 min sous forte agitation mécanique. Une fois que les FC sont suffisamment gonflés, l'agitation est retirée puis le bromure d'allyle (168 mL, 10 éq/UAG) est ajouté et mélangé à l'aide d'une spatule pour bien imprégner les FC. La réaction se poursuit pendant 4 jours, dans un bécher fermé à température ambiante, sans agitation.

En fin de réaction, 600 mL d'eau tiède sont ajoutés. Le milieu est alors filtré puis lavé trois fois avec de l'eau chaude (1,5 L) et une fois avec de l'éthanol dénaturé (500 mL). Le produit obtenu sous la forme de filaments blancs est placé à l'étuve à 60°C pendant 24 h.

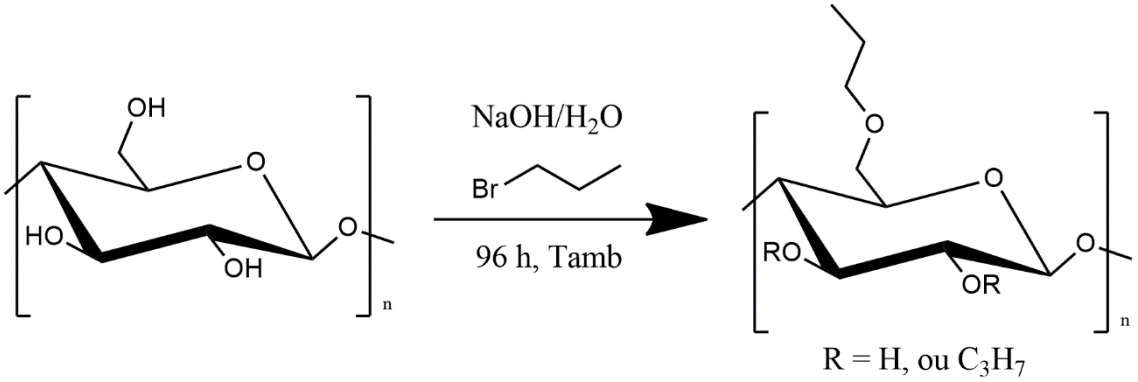
Rendement massique : 105% ; rendement molaire : 100% ; DS = 0,29

IR : 3414,3 cm^{-1} (OH), 2902,3 cm^{-1} (C-H), 1163,6 cm^{-1} (C-O), 1060,2 cm^{-1} (C-O-C)

RMN ^{13}C : 135,59 ppm (C=C), 117,24 ppm (C=C), 106,2 ppm (C-1), 89,1 ppm (C-4 zone cristalline), 83,5 ppm (C-4' zone amorphe), 75,3 ppm (C-5), 72,7 ppm (C-2, C-3), 65,2 ppm (C-6 zone cristalline), 62,9 ppm (C-6' zone amorphe)

XPS : 531,00 eV (O_{1s}, 39,95%), 285,00 eV (C_{1s}, 60,05%)

6.5.5 **Propylation des FC :**



Les FC bruts (105 g) sont mis à gonfler dans 480 mL d'une solution aqueuse de soude (23, 34 g) pendant 15 min sous forte agitation mécanique. Une fois que les FC sont suffisamment gonflés, l'agitation est retirée puis le bromopropane (177 mL, 10 éq/UAG) est ajouté et mélangé à l'aide d'une spatule pour bien imprégner les FC. La réaction se poursuit pendant 4 jours, dans un bécher fermé à température ambiante, sans agitation.

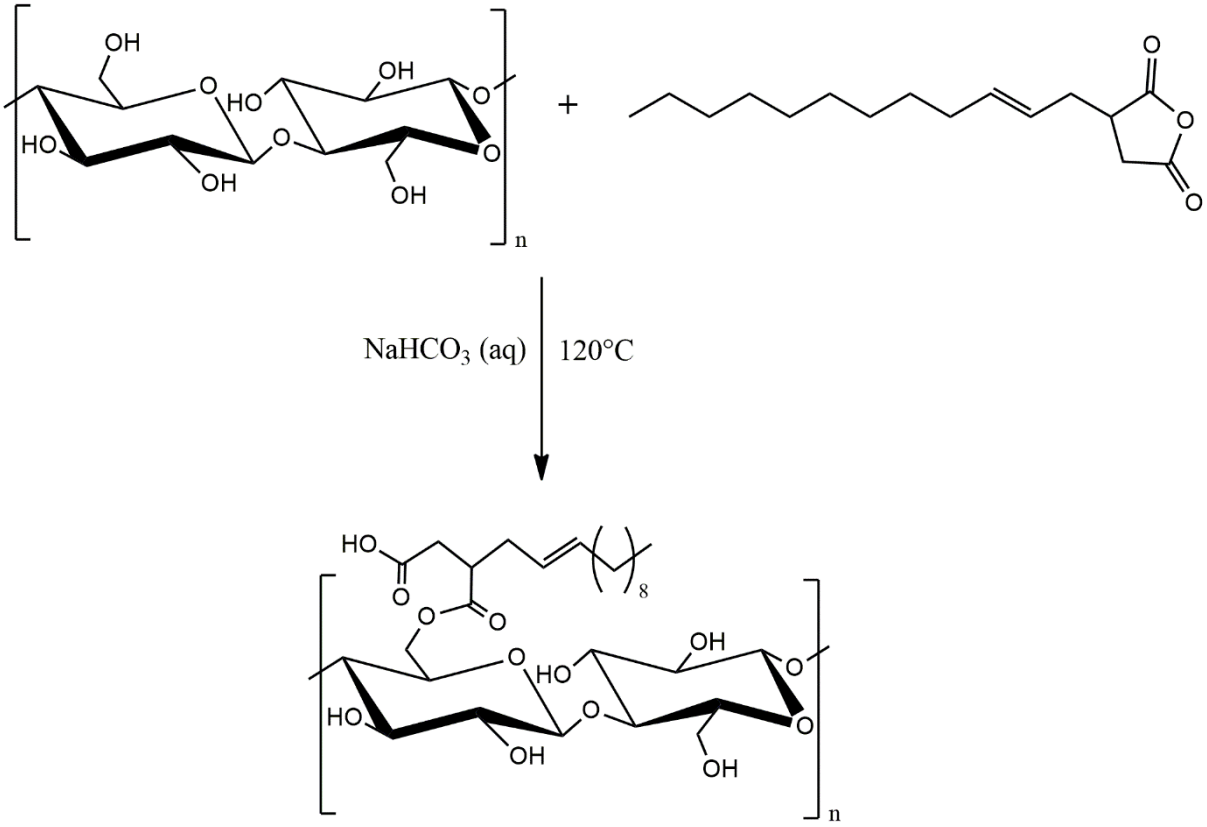
En fin de réaction, 600 mL d'eau tiède sont ajoutés. Le milieu est alors filtré puis lavé trois fois avec de l'eau chaude (1,5 L) et une fois avec de l'éthanol dénaturé (500 mL). Le produit obtenu sous la forme de filaments blancs est placé à l'étuve à 60°C pendant 24 h.

Rendement massique : 97% ; rendement molaire : 94% ; DS = 0,12

IR : 3332,3 cm^{-1} (OH), 2897,7 cm^{-1} (C-H), 1160,8 cm^{-1} (C-O), 1056,3 cm^{-1} (C-O-C)

XPS : 531,00 eV (O_{1s}, 41,56%), 285,00 eV (C_{1s}, 58,44%)

6.5.6 **Encollage des FC** :



Une émulsion d'anhydride dodécényle succinique (60 mL, 4,1 éq/UAG) dans une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à 4,3 % (60 mL) est réalisée à 55°C sous forte agitation magnétique. Cette émulsion est ensuite versée sur les FC secs (9 g) afin de les imprégner. La mixture est étalée dans un grand plat en pyrex puis placée à l'étuve à 120°C pendant différents temps de réaction allant de 1 h à 5 h. En fin de réaction, les filaments sont lavés deux fois au chloroforme (300 mL), une fois à l'eau tiède (300 mL), puis une fois à l'alcool dénaturé (200 mL). Le produit obtenu sous la forme de filaments blancs est placé à l'étuve à 60°C pendant 24 h.

Temps de réaction	Rendement massique	Rendement molaire	DS
1 h	107%	100%	0,04
2 h	123%	100%	0,14
3 h	127%	100%	0,16
4 h	130%	100%	0,18
5 h	134%	100%	0,20

IR : 3337,5 cm^{-1} (OH), 2902,0 cm^{-1} (C-H), 1728,6 cm^{-1} (C=O), 1160,8 cm^{-1} (C-O), 1055,7 cm^{-1} (C-O-C)

RMN ^{13}C : 176,8 ppm (C=O), 134,5 ppm (C=C), 127,2 ppm (C=C), 106,2 ppm (C-1), 89,1 ppm (C-4 zone cristalline), 83,5 ppm (C-4' zone amorphe), 75,3 ppm (C-5), 72,7 ppm (C-2, C-3), 65,2 ppm (C-6 zone cristalline), 62,9 ppm (C-6' zone amorphe), 32,7 ppm (HOOC-**C**H_2-), 30,3 ppm (-(**C**H_2)$_n$-CH_2-CH_3), 23,3 ppm (-**C**H_2-CH_3), 14,6 ppm (-**C**H_3)

Références bibliographiques

[1] P. Henrique, F. Pereira, M.D.F. Rosa, M. Odila, H. Cioffi, K. Cristina, et al., Vegetal fibers in polymeric composites : a review, Polimeros. 25 (2015) 9–22.

[2] H. Staudinger, Über polymerization, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53 (1920) 1073-1085.

[3] C.L. Mccormick, B.H. Hutchinson, Solution Studies of Cellulose in Lithium Chloride and N,N-Dimethylacetamide, Macromolecules. 18 (1985) 2394–2401.

[4] E.S.P.B. V, 107 13C-N.M.R. Spectroscopic Study of the Homogeneous Sulpha- Tion of Cellulose and Xylan in the N,O,-Dmf System*, 164 (1987).

[5] FAUGERAS Pierre-Antoine. Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier. Thèse de doctorat : chimie appliquée – chimie des substances naturelles. Limoges : Université de Limoges, 2012.

[6] J.-L. Wertz, Les hémicelluloses, Note de synthèse, ValBiom (2011).

[7] What is Lignin ?, http://www.icfar.ca/lignoworks/content/what-lignin.html.

[8] W.G. Glasser, V. Davé, C.E. Frazier, Molecular Weight Distribution of (Semi-) Commercial Lignin Derivatives, J. Wood Chem. Technol. 13 (1993) 545–559.

[9] C. Pouteau, P. Dole, B. Cathala, L. Averous, N. Boquillon, Antioxidant properties of lignin in polypropylene, Polym. Degrad. Stab. 81 (2003) 9–18.

[10] Y. Wu, S. Zhang, X. Guo, H. Huang, Adsorption of chromium(III) on lignin, Bioresour. Technol. 99 (2008) 7709–7715.

[11] J.-L. Wertz, La lignine, Note de synthèse, ValBiom (2010).

[12] H. Tran, E.K. Vakkilainnen, The Kraft Chemical Recovery Process, TAPPI Kraft Recover. Course. (2012) 1–8.

[13] Fabrication de la pâte à papier par le procédé au bisulfite, http://ied.ineris.fr/sites/default/interactive/brefpap/bref_pap/francais/bref_fr_sulfite.htm.

[14] T.N. Kleinert, Organosolv pulping and recovery process, Brevet US 3585104 A (1968).

[15] ELCHINGER Pierre-Henri. Réticulation de fibres lignocellulosiques et d'amidon : Vers de nouveaux matériaux pour l'industrie papetière. Thèse de doctorat : chimie appliquée - chimie des substances naturelles. Limoges : Université de Limoges, 2013.

[16] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications, Polymers (Basel). 2 (2010) 728–765.

[17] A.F. Turbak, F.W. Snyder, K.R. Sandberg, Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential, J. Appl. Polym. Sci: Appl. Polym. Symp. 37 (1983) 815-827.

[18] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, Chem. Soc. Rev, 40 (2011) 3941-3994.

[19] F.W. Herrick, R.L. Casebier, J.K. Hamilton, K.R. Sandberg, Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility, J. Appl. Polym. Sci: Appl. Polym. Symp. 37 (1983) 797-813.

[20] T. Saito, Y. Nishiyama, J.L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose, Biomacromolecules. 7 (2006) 1687–1691.

[21] T. Saito, M. Hirota, N. Tamura, S. Kimura, H. Fukuzumi, L. Heux, et al., Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions, Biomacromolecules. 10 (2009) 1992–1996.

[22] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications, Chem. Rev. 110 (2010) 3479–3500.

[23] S. Wang, Q. Cheng, T.G. Rials, S.H. Lee, Cellulose microfibril/nanofibril and its nanocompsites, Proc. 8th Pacific Rim Bio-Based Compos. Symp. (2006) 20–23.

[24] P. Wambua, J. Ivens, I. Verpoest, Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?, Compos. Sci. Technol. 63 (2003) 1259–1264.

[25] Source: Kruger.

[26] X. Hua, M. Laleg, T. Owston, Cellulose nanofilaments and method to produce same, Brevet US 20110277947 A1 (2011).

[27] GFRP Composites market by resin type, http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/glass-fiber-reinforced-plastic-composites-market-142751329.html.

[28] Fibres de carbone, http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/fibres/texfib.htm.

[29] I.N. de recherche et de Sécurité, Fibres d'aramide : éléments pour l'évaluation des risques, (2003) 295–306.

[30] D. Nabi Saheb, J.P. Jog, Natural fiber polymer composites: A review, Adv. Polym. Technol. 18 (1999) 351–363.

[31] Polyéthylène, http://www.societechimiquedefrance.fr/polyethylene.

[32] J. Li, Z. Song, D. Li, S. Shang, Y. Guo, Cotton cellulose nanofiber-reinforced high density polyethylene composites prepared with two different pretreatment methods, Ind. Crops Prod. 59 (2014) 318–328.

[33] SCHULTZ Nathalie. Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité PEhd et PEbd. Rapport de DUT chimie. Université de Strasbourg, 2010.

[34] O. Faruk, A.K. Bledzki, H.P. Fink, M. Sain, Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010, Prog. Polym. Sci. 37 (2012) 1552–1596.

[35] N.M. Barkoula, S.K. Garkhail, T. Peijs, Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate, Ind. Crops Prod. 31 (2010) 34–42.

[36] N. Graupner, A.S. Herrmann, J. Müssig, Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 40 (2009) 810–821.

[37] K. Oksman, M. Skrifvars, J.F. Selin, Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, Compos. Sci. Technol. 63 (2003) 1317–1324.

[38] D. Rusu, S.A.E. Boyer, M.-F. Lacrampe, P. Krawczak, Bioplastics in Automotive Applications, Bioplastic magazine 01 (2012) 1-3.

[39] M. John, S. Thomas, Biofibres and biocomposites, Carbohydr. Polym. 71 (2008) 343–364.

[40] K.G. Satyanarayana, G.G.C. Arizaga, F. Wypych, Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview, Prog. Polym. Sci. 34 (2009) 982–1021.

[41] A. Shalwan, B.F. Yousif, In State of Art: Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres, Mater. Des. 48 (2013) 14–24.

[42] H.P.S. Abdul Khalil, a. H. Bhat, a. F. Ireana Yusra, Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review, Carbohydr. Polym. 87 (2012) 963–979.

[43] Y. Habibi, W.K. El-Zawawy, M.M. Ibrahim, A. Dufresne, Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues, Compos. Sci. Technol. 68 (2008) 1877–1885.

[44] F. Zhang, T. Endo, W. Qiu, L. Yang, T. Hirotsu, Preparation and mechanical properties of composite of fibrous cellulose and maleated polyethylene, J. Appl. Polym. Sci. 84 (2002) 1971–1980.

[45] M. Belgacem, A. Gandini, Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Elsevier (2008).

[46] S. Ben Brahim, R. Ben Cheikh, Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 140–147.

[47] J.M. Felix, P. Gatenholm, Nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene, J. Appl. Polym. Sci. 42 (1991) 609–620.

[48] A. Alawar, A.M. Hamed, K. Al-Kaabi, Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement, Compos. Part B Eng. 40 (2009) 601–606.

[49] I. Siró, D. Plackett, Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review, Cellulose. 17 (2010) 459–494.

[50] Q. Cheng, S. Wang, T.G. Rials, S.H. Lee, Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fibers, Cellulose. 14 (2007) 593–602.

[51] S. Iwamoto, S. Yamamoto, S.-H. Lee, T. Endo, Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 59 (2014) 26–29.

[52] K. Suzuki, Y. Homma, Y. Igarashi, H. Okumura, T. Semba, F. Nakatsubo, et al., Investigation of the mechanism and effectiveness of cationic polymer as a compatibilizer in microfibrillated cellulose-reinforced polyolefins, Cellulose. 23 (2016) 623–635.

[53] S. Tanpichai, W.W. Sampson, S.J. Eichhorn, Stress-transfer in microfibrillated cellulose reinforced poly(lactic acid) composites using Raman spectroscopy, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 43 (2012) 1145–1152.

[54] L. Suryanegara, A.N. Nakagaito, H. Yano, The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites, Compos. Sci. Technol. 69 (2009) 1187–1192.

[55] Y. Song, K. Tashiro, D. Xu, J. Liu, Y. Bin, Crystallization behavior of poly(lactic acid)/microfibrillated cellulose composite, Polym. (United Kingdom). 54 (2013) 3417–3425.

[56] R. Sengupta, S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. Auddy, et al., A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties, Engineering. 47 (2007) 21–25.

[57] SNEP, Notions pratiques sur l'extrusion des thermoplastiques (1993).

[58] M. Marchetti, S. Laurenzi, Advanced Composite Materials by Resin Transfer Molding for Aerospace Applications, (2012) 197–226.

[59] J.K. Pandey, H. Takagi, A.N. Nakagaito, D.R. Saini, S.-H. Ahn, An overview on the cellulose based conducting composites, Compos. Part B Eng. 43 (2012) 2822–2826.

[60] Traitement de surface CORONA direct (classique), http://www.usinenouvelle.com/expo/traitement-corona-classique-traitement-p13826.html.

[61] D. Zhang, Q. Sun, L.C. Wadsworth, Mechanism of corona treatment on polyolefin films, Polym. Eng. Sci. 38 (1998) 965–970.

[62] T. Uehara, H. Nishimura, T. Furuno, S. Jodai, I. Sakata, Effect of Corona Discharge Treatment on Beech Wood Meal, Mokuzai Gakkaishi. 39 (1993) 729–733.

[63] M.N. Belgacem, G. Czeremuszkin, S. Sapieha, A. Gandini, Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography, Cellulose. 2 (1995) 145–157.

[64] J. Gassan, V.S. Gutowski, Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre expoxy composites, Compos. Sci. Technol. 60 (2000) 2857–2863.

[65] M. Ragoubi, D. Bienaimé, S. Molina, B. George, A. Merlin, Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof, Ind. Crops Prod. 31 (2010) 344–349.

[66] S. Dong, S. Sapieha, H.P. Schreiber, Mechanical properties of corona-modified cellulose/polyethylene composites, Polym. Eng. Sci. 33 (1993) 343–346.

[67] S. Marais, F. Gouanvé, A. Bonnesoeur, J. Grenet, F. Poncin-Epaillard, C. Morvan, et al., Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: Effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 36 (2005) 975–986.

[68] Y. Seki, K. Sever, The influence of oxygen plasma treatment of jute fibres on mechanical properties of jute fibre reinforced thermoplastic composites, 5th Int. Adv. Technol. Symp. (2009).

[69] M.S. Sreekala, S. Thomas, Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres, Compos. Sci. Technol. 63 (2003) 861–869.

[70] Haydaruzzaman, R.A. Khan, M.A. Khan, A.H. Khan, M.A. Hossain, Effect of gamma radiation on the performance of jute fabrics-reinforced polypropylene composites, Radiat. Phys. Chem. 78 (2009) 986–993.

[71] K. Kato, V.N. Vasilets, M.N. Fursa, M. Meguro, Y. Ikada, K. Nakamae, Surface Oxidation of Cellulose Fibers, (1998) 357–361.

[72] R. Chollakup, W. Smitthipong, W. Kongtud, R. Tantatherdtam, Polyethylene green composites reinforced with cellulose fibers (coir and palm fibers): effect of fiber surface treatment and fiber content, J. Adhes. Sci. Technol. 27 (2013) 1290–1300.

[73] M.S. Sreekala, M.G. Kumaran, S. Joseph, M. Jacob, S. Thomas, Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance, Appl. Compos. Mater. 7 (2000) 295–329.

[74] S. Kalia, A. Dufresne, B.M. Cherian, B.S. Kaith, L. Avérous, J. Njuguna, et al., Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review, Int. J. Polym. Sci. 2011 (2011).

[75] S. Sapieha, P. Allard, Y.H. Zang, Dicumyl Peroxide-Modified Cellulose/ LLDPE Composites, 41 (1990) 2039–2048.

[76] C. Vaca-garcia, S. Thiebaud, M.E. Borredon, G. Gozzelino, Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide medium, 75 (1998) 315-319.

[77] B. Verneuil, P. Branland, R. Granet, P. Krausz, J. Rozier, C. Petit, Rapid homogeneous esterification of cellulose induced by microwave irradiation, Carbohydr. Polym. 49 (2002) 3–6.

[78] H. Sehaqui, T. Zimmermann, P. Tingaut, Hydrophobic cellulose nanopaper through a mild esterification procedure, Cellulose. 21 (2014) 367–382.

[79] A.K. Mohanty, A. Wibowo, M. Misra, L.T. Drzal, Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 35 (2004) 363–370.

[80] A.C. Wibowo, M. Misra, H.M. Park, L.T. Drzal, R. Schalek, A.K. Mohanty, Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate: Mechanical, morphological, and thermal properties, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 37 (2006) 1428–1433.

[81] T.B. Mbarek, L. Robert, H. Sammouda, B. Charrier, J.-J. Orteu, F. Hugot, Effect of acetylation and additive on the tensile properties of wood fiber-high-density polyethylene composite, J. Reinf. Plast. Compos. 32 (2013) 1646–1655.

[82] C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, M.N. Belgacem, a. Gandini, Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties, J. Appl. Polym. Sci. 100 (2006) 1093–1102.

[83] C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, A. Gandini, L. Martin, I. Mondragon, Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties, Compos. Sci. Technol. 68 (2008) 3358–3364.

[84] D. Pasquini, E.D.M. Teixeira, A.A.D.S. Curvelo, M.N. Belgacem, A. Dufresne, Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites, Compos. Sci. Technol. 68 (2008) 193–201.

[85] D.M. Hall, J.R. Horne, Model compounds of cellulose: Trityl ethers substituted exclusively at C-6 primary hydroxyls, J. Appl. Polym. Sci. 17 (1973) 2891–2896.

[86] T. Erdmenger, C. Haensch, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Homogeneous tritylation of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, Macromol. Biosci. 7 (2007) 440–445.

[87] P. Faugeras, P. Elchinger, F. Brouillette, D. Montplaisir, R. Zerrouki, Advances in cellulose chemistry - microwave-assisted synthesis of propargylcellulose in aqueous medium, Green Chem. 14 (2012) 598.

[88] P.-H. Elchinger, P.-A. Faugeras, C. Zerrouki, D. Montplaisir, F. Brouillette, R. Zerrouki, Tosylcellulose synthesis in aqueous medium, Green Chem. 14 (2012) 3126.

[89] H. Awada, P.H. Elchinger, P.A. Faugeras, C. Zerrouki, D. Montplaisir, F. Brouillette, et al., Chemical modification of kraft cellulose fibres: Influence of pretreatment on paper properties, BioResources. 10 (2015) 2044–2056.

[90] C. Chen, M. Cho, B.W. Kim, J. Do Nam, Y. Lee, Thermo plasticization and characterization of kenaf fiber by benzylation, J. Ind. Eng. Chem. 18 (2012) 1107–1111.

[91] Y. Hirai, H. Hamada, J.-K.J.K. Kim, Impact response of woven glass-fabric composites - I. Effect of fibre surface treatment, Compos. Sci. Technol. 58 (1998) 91–104.

[92] M. Abdelmouleh, S. Boufi, A.B. Salah, M.N. Belgacem, A. Gandini, Interaction of silane coupling agents with cellulose, Langmuir 18 (2002) 3203-3208.

[93] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne, Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 1627–1639.

[94] J. George, R. Janardhan, J.S. Anand, S.S. Bhagawan, S. Thomas, Melt rheological behaviour of short pineapple fibre reinforced low density polyethylene composites, Polymer (Guildf). 37 (1996) 5421–5431.

[95] R.G. Raj, B. V Kokta, D. Maldas, C. Daneault, Use of wood fibers in thermoplastic composites: VI. Isocyanate as a bonding agent for polyethylene-wood fiber composites, Polym. Comp. 9 (1988) 404–411.

[96] D. Roy, M. Semsarilar, J.T. Guthrie, S. Perrier, Cellulose modification by polymer grafting: a review., Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 2046–64.

[97] S. Kalia, M.W. Sabaa, Polysaccharide based graft copolymers, Springer (2013).

[98] Y.F. Huang, B.N. Zhao, G.Z. Zheng, S.J. He, J. Gao, Graft-Copolymerization of Methyl-Methacrylate on Stone Ground Wood Using the H2o2-Fe2+ Method, J. Appl. Polym. Sci. 45 (1992) 71–77.

[99] S. Kalia, V.K. Kaushik, R.K. Sharma, Effect of Benzoylation and Graft Copolymerization on Morphology, Thermal Stability, and Crystallinity of Sisal Fibers, J. Nat. Fibers. 8 (2011) 27–38.

[100] V.K. Thakur, M.K. Thakur, R.K. Gupta, Graft copolymers of natural fibers for green composites, Carbohydr. Polym. 104 (2014) 87–93.

[101] O. Paquet, M. Krouit, J. Bras, W. Thielemans, M.N. Belgacem, Surface modification of cellulose by PCL grafts, Acta Mater. 58 (2010) 792–801.

[102] A.J. de Menezes, D. Pasquini, A.A. da S. Curvelo, A. Gandini, Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 1. Characterization of the materials obtained with different types of fibers, Carbohydr. Polym. 76 (2009) 437–442.

[103] R. Huisgen, Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions, Angew. Chem. Int. Ed. 2 (1963) 633–645.

[104] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions, Angew. Chemie - Int. Ed. 40 (2001) 2004–2021.

[105] M. Krouit, J. Bras, M.N. Belgacem, Cellulose surface grafting with polycaprolactone by heterogeneous click-chemistry, Eur. Polym. J. 44 (2008) 4074–4081.

[106] S. Migneault, A. Koubaa, F. Erchiqui, A. Chaala, K. Englund, C. Krause, et al., Effect of Fiber Length on Processing and Properties of Extruded Wood-Fiber/HDPE Composites, J. Appl. Polym. Sci. 110 (2008) 1085-1092.

[107] Performance BioFilaments, http://www.performancebiofilaments.com/fr/product/.

[108] D.M. Laura, H. Keskkula, J.W. Barlow, D.R. Paul, Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6, Polymer (Guildf). 43 (2002) 4673–4687.

[109] H. Warth, R. Mülhaupt, J. Schätzle, R. Mu, Thermoplastic cellulose acetate and cellulose acetate compounds prepared by reactive processing, J. Appl. Polym. Sci. 64 (1997) 231–242.

[110] M. El Boustani, F. Brouillette, G. Lebrun, A. Belfkira, Solvent-free acetylation of lignocellulosic fibers at room temperature: Effect on fiber structure and surface properties, J. Appl. Polym. Sci. 132 (2015) 42247.

[111] A. Biswas, G. Selling, M. Appell, K.K. Woods, J.L. Willett, C.M. Buchanan, Iodine catalyzed esterification of cellulose using reduced levels of solvent, Carbohydr. Polym. 68 (2007) 555–560.

[112] J. Li, L.P. Zhang, F. Peng, J. Bian, T.Q. Yuan, F. Xu, et al., Microwave-assisted solvent-free acetylation of cellulose with acetic anhydride in the presence of iodine as a catalyst, Molecules. 14 (2009) 3551–3566.

[113] A. Memmi, R. Granet, Y. Champavier, P. Krausz, A highly efficient, solvent-free and energy-effective method of cellulose acetylation, E-Polymers. (2005) 1–5.

[114] A. Biswas, R.L. Shogren, J.L. Willett, Solvent-free process to esterify polysaccharides, Biomacromolecules. 6 (2005) 1843–1845.

[115] S.C. Fox, B. Li, D. Xu, K.J. Edgar, Regioselective esterification and etherification of cellulose: A review, Biomacromolecules. 12 (2011) 1956–1972.

[116] P. Faugeras, R. Zerrouki, F. Brouillette, Selective crosslinking of Kraft pulp fibres by click chemistry – Characterisation of the properties of reaction intermediates and final product, Nord. Pulp Pap. Res. J. 29 (2014) 673–678.

[117] P.-H. Elchinger, D. Montplaisir, R. Zerrouki, Starch–cellulose crosslinking—Towards a new material, Carbohydr. Polym. 87 (2012) 1886–1890.

[118] P.H. Elchinger, H. Awada, C. Zerrouki, D. Montplaisir, R. Zerrouki, Kraft pulp-starch covalent linking: A promising route to a new material, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 7604–7610.

[119] D. Gilles, D. Gray, The surface analysis of paper and wood fibers by ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis). I. Application to cellulose and lignin, Cellulose Chem. Technol. 12 (1978) 9-23.

[120] M.N. Belgacem, G. Czeremuszkin, S. Sapieha, A. Gandini, Surface characterization of cellulose fibres by XPS and inverse gas chromatography, Cellulose. 2 (1995) 145–157.

[121] C. Hagiopol, J.W. Johnston, Chemistry of modern papermaking, CRC Press (2011).

[122] M.A. Hubbe, Paper's resistance to wetting - A review of internal sizing chemicals and their effects, BioResources. 2 (2007) 106–145.

[123] J. Lindfors, J. Salmi, J. Laine, P. Stenius, AKD and ASA model surfaces: Preparation and characterization, BioResources. 2 (2007) 652–670.

[124] H. Zhang, D. Kannangara, M. Hilder, R. Ettl, W. Shen, The role of vapour deposition in the hydrophobization treatment of cellulose fibres using alkyl ketene dimers and alkenyl succinic acid anhydrides, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 297 (2007) 203–210.

[125] W.J. Wang, W.W. Wang, Z.Q. Shao, Surface modification of cellulose nanowhiskers for application in thermosetting epoxy polymers, Cellulose. 21 (2014) 2529–2538.

[126] A. Sato, D. Kabusaki, H. Okumura, T. Nakatani, F. Nakatsubo, H. Yano, Surface modification of cellulose nanofibers with alkenyl succinic anhydride for high-density polyethylene reinforcement, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 83 (2016) 72–79.

[127] B. Ellis, Polymers – a property database, Boca Raton (FL): CRC Press (2000).

Publications scientifiques

Article 1 :

Effect of acetylation on the properties of microfibrillated cellulose-LDPE composites
Amaury Lepetit, Richard Drolet, Balázs Tolnai, Rachida Zerrouki, Daniel Montplaisir
J. Appl. Polym. Sci. **2017**, *134*, 44933.

Solvent-free acetylation of microfibrillated cellulose (MFC) was carried out in order to improve their hydrophobicity. All the samples were filled with low-density polyethylene (LDPE). The morphology, mechanical properties and water uptake of the ensuing composites were investigated. An excessive reaction time leads to degradation of the fibers, which was observed by scanning electron microscopy (SEM) and fiber quality analysis (FQA). The acetylation treatment did not improve the mechanical properties of composites but extensively decreased the moisture absorption of the composites.

Article 2 :

Microfibrillated cellulose with sizing for reinforcing composites with LDPE
Amaury Lepetit, Richard Drolet, Balázs Tolnai, Daniel Montplaisir, Romain Lucas, Rachida Zerrouki
Cellulose **2017**, DOI 10.1007/s10570-017-1429-0.

Microfibrillated cellulose (MFC) fibers were acylated by the sizing agent, alkenyl succinic anhydride (ASA) reagent in an aqueous medium, by simple impregnation. The chemical modification was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and solid-state 13C NMR. All the samples were combined with low-density polyethylene (LDPE) and the morphology, thermal properties, mechanical properties and water absorption behavior of the ensuing composites were investigated. The chemical modification of the MFC with ASA improved the interfacial adhesion with the matrix and hence the mechanical properties of the composites while decreasing their water uptake capacity. In addition, it was shown that the degree of substitution (DS) strongly influenced the performance of the composites.

Article 3 :

Alkylation of microfibrillated cellulose – A green and efficient method for use in fiber-reinforced composites

Amaury Lepetit, Richard Drolet, Balázs Tolnai, Daniel Montplaisir, Rachida Zerrouki
Polymer **2017**, *126*, 48.

Microfibrillated cellulose (MFC) fibers were alkylated by propargyl bromide, allyl bromide and propyl bromide in an aqueous medium without any stirring. The chemical modifications were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), solid-state 13C nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and X-ray photoelectron spectrometry (XPS). The alkylated MFC fibers were obtained with degrees of substitution (DS) ranging from 0.12 to 0.33. All the samples were combined with low-density polyethylene (LDPE), and then the morphology, mechanical properties and water absorption behavior of the ensuing composites were investigated. Study of the morphology of the composites by Scanning Electron Microscopy (SEM) shows a slight improvement of the MFC/LDPE interface after allylation and propargylation. Moreover, the mechanical properties of the composites were significantly improved and the moisture absorption was reduced compared to unmodified MFC fibers.