



**HAL**  
open science

**Contribution au développement de composites 100% bio-sourcés : synthèse de polyépoxydes bio-sourcés, traitement de fibres de chanvre au CO2 supercritique et incidence sur les propriétés des matériaux**

Camille François

► **To cite this version:**

Camille François. Contribution au développement de composites 100% bio-sourcés : synthèse de polyépoxydes bio-sourcés, traitement de fibres de chanvre au CO2 supercritique et incidence sur les propriétés des matériaux. Eco-conception. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018. Français. NNT : 2018UBFCK041 . tel-02108203

**HAL Id: tel-02108203**

**<https://theses.hal.science/tel-02108203v1>**

Submitted on 24 Apr 2019

**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.

# SPIM

## Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques

U N I V E R S I T É D E B O U R G O G N E

Contribution au développement de composites 100% bio-sourcés : synthèse de polyépoxydes bio-sourcés, traitement de fibres de chanvre au CO<sub>2</sub> supercritique et incidence sur les propriétés des matériaux

■ CAMILLE FRANÇOIS



# SPIM

## Thèse de Doctorat



école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**  
UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

*Thèse présentée par*

**Camille François**

*pour obtenir le*

GRADE DE DOCTEUR

DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

spécialité : Sciences pour l'Ingénieur

**CONTRIBUTION AU DÉVELOPPEMENT DE COMPOSITES  
100% BIO-SOURCÉ : SYNTHÈSE DE POLYÉPOXYDES BIO-  
SOURCE, TRAITEMENT DE FIBRES DE CHANVRE AU CO<sub>2</sub>  
SUPERCRITIQUE ET INCIDENCE SUR LES PROPRIÉTÉS  
DES MATÉRIAUX**

*Soutenue le 13 septembre 2018 devant le jury composé de*

<b>Président du jury</b>	Yves Grohens	Professeur, Univ. Bretagne sud
<b>Rapporteurs</b>	Alain Bourmaud	Ingénieur de recherche (HDR), Univ. Bretagne sud
	Henri Cramail	Professeur, Univ. Bordeaux
<b>Examineur</b>	Johnny Beaugrand	Directeur de recherche, INRA
<b>Directeur</b>	Stéphane Fontaine	Professeur, Univ. Bourgogne
<b>Co-directeur</b>	Vincent Placet	Ingénieur de recherche (HDR), Univ. Franche-Comté
<b>Encadrants</b>	Laurent Plasseraud	Chargé de recherche, Univ. Bourgogne
	Sylvie Pourchet	Maître de conférences, Univ. Bourgogne



---

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le Conseil Régional de Bourgogne et le Fond Européen de Développement Régional pour le financement de ces travaux de thèse réalisés dans le cadre du dispositif Jeune Chercheur Entrepreneur (JCE) en collaboration avec trois laboratoires : l'institut ICMUB à Dijon, l'institut Femto-ST à Besançon et l'institut DRIVE à Nevers. Dans ce contexte, j'ai eu l'opportunité de rencontrer de nombreuses personnes qui m'ont soutenues et encouragées durant ces trois années de thèse et qui ont participées à cette aventure dont je garde de très bons souvenirs. Je souhaite donc leur adresser toute ma reconnaissance.

Je remercie les membres du jury ; Alain Bourmaud et Henri Cramail pour avoir accepté de rapporter cette thèse et d'en évaluer la pertinence ; et le président du jury Yves Grohens pour sa participation et son avis intéressé sur ce sujet. Un grand merci à Johnny Beaugrand d'avoir accepté d'examiner ces travaux mais également pour son investissement, son expertise sur la biochimie des fibres végétales et pour ses encouragements durant ces travaux de thèse.

Je remercie mon directeur de thèse Stéphane Fontaine qui m'a apporté son soutien tout au long de cette période. J'adresse également toute ma reconnaissance à mon co-directeur de thèse Vincent Placet, pour sa confiance, sa disponibilité et pour nos nombreux échanges enrichissants. Vincent, j'ai découvert la recherche et en particulier le domaine des bio-composites à tes cotés et travailler avec toi a été très formateur tant sur le plan professionnel que personnel. Je remercie chaleureusement mes encadrants, Laurent Plasseraud, Sylvie Pourchet ainsi que Gilles Boni. Vous avez su me former, notamment sur la chimie des matériaux dans une ambiance de travail toujours agréable. Sylvie, grâce à toi j'ai pu réaliser quelques enseignements dans le cadre de TP réalisés à l'IUT de Châlon, merci pour ces moments partagés ensemble et pour cette expérience très instructive.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux nombreuses personnes qui m'ont apporté leur soutien scientifique. Je remercie Christophe Thomas et Carine Robert pour notre collaboration et notamment pour la fourniture des durcisseurs bio-sourcés nécessaire à la réalisation de cette thèse. Un grand merci à Marie-Laure Léonard et Jean-Marc Dachicourt de l'ESIREM, Yoann Rousselin de l'ICMUB et Dominique Champion d'AgroSup pour leur aide et leur intérêt concernant mon sujet. Même si j'ai passé la majeure partie du temps à Dijon au sein de l'institut ICMUB, c'était

---

un plaisir de retourner dans ma terre natale, à Besançon, lors de courts séjours à l'institut Femto-ST. Merci à Yves Gaillard pour son aide lors de la réalisation des essais de nanoindentation. Je remercie profondément Xavier Gabrion, je n'aurai pas assez de mots pour décrire la façon dont tu m'a soutenu. J'ai toujours pu compter sur toi pour m'aiguiller dans ma démarche scientifique, pour tes conseils et pour me remonter le moral dans les moments difficiles.

Je tiens à remercier l'ensemble des post-docs, thésards et stagiaires que j'ai pu croiser tout au long de ces trois années de thèse dans les trois instituts ICMUB, FEMTO-ST et DRIVE. Pour le côté bisontin, merci à Alessandra, Abou, Pauline, Olivier, Romain, Kévin, Victor et tous ceux que je n'ai pas cités pour leur accueil toujours chaleureux. J'ai essayé d'être présente pour mes collègues de travail et surtout pour les moments de convivialité tels que les pôts de thèse et les différents évènements organisés par le labo! Pour le côté dijonnais, merci à mes collègues de bureau ; les anciens Nejmi, Guilène, Floriane et les nouveaux Joaquim et Quentin qui ont largement contribué à la bonne ambiance du bureau mais pas que. Tous ces moments passés ensemble à l'intérieur comme à l'extérieur du labo ont été indispensables. Merci à Rémi pour son soutien et pour nos discussions. Merci également aux stagiaires, Julien, Rodolphe et Jordan d'avoir participé à ces travaux. Je tiens également à remercier les doctorants de l'institut DRIVE et en particulier Gérémié et Mickaël pour les quelques bons moments passés ensemble.

Un immense merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans tout ce que j'ai entrepris. Votre fierté est ma plus belle récompense. Merci également à mon frère Charles pour cette complicité qu'il y a entre nous, pour ton soutien et ta patience (je pense notamment aux trois belles années passées en coloc!). Enfin, je remercie sincèrement l'ensemble de ma famille, et notamment ceux qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mes travaux de thèse et d'assister à la soutenance. Et bien évidemment, un grand merci à Thibaut, mon bulo. Notre complémentarité est notre force et ton soutien depuis maintenant plus de 8 ans, et en particulier lors de la période de rédaction a été essentiel.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Glossaire</b>	<b>9</b>
<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>1 Développement et caractérisation de polyépoxydes thermodurcissables 100% bio-sourcés</b>	<b>19</b>
1.1 Introduction . . . . .	20
1.2 Analyse bibliographique . . . . .	21
1.2.1 Propriétés et applications des polyépoxydes thermodurcissables	22
1.2.2 État de l’art des polyépoxydes thermodurcissables bio-sourcés	28
1.3 Matériels et méthodes . . . . .	35
1.3.1 Matériaux et synthèses . . . . .	35
1.3.1.1 Les prépolymères diépoxydiques . . . . .	35
1.3.1.2 Les durcisseurs anhydride d’acide . . . . .	40
1.3.1.3 Les catalyseurs . . . . .	41
1.3.1.4 Réticulation des polyépoxydes . . . . .	41
1.3.2 Techniques de caractérisation . . . . .	42
1.3.2.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN) . . . . .	42
1.3.2.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR) . . . . .	42
1.3.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG) . . . . .	42
1.3.2.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) . . . . .	43
1.3.2.5 Nanoindentation . . . . .	43
1.3.2.6 Essai de flexion 3 points . . . . .	45
1.4 Résultats et discussion . . . . .	45
1.4.1 Synthèse et suivi de la polymérisation . . . . .	45
1.4.2 Propriétés thermiques et mécaniques des résines polymérisées .	52
1.5 Conclusions . . . . .	59
<b>2 Influence du traitement au CO<sub>2</sub> supercritique sur les propriétés des fibres de chanvre</b>	<b>61</b>
2.1 Introduction . . . . .	62
2.2 Éléments contextuels et bibliographiques . . . . .	64
2.2.1 Présentation des fibres de chanvre . . . . .	64
2.2.1.1 Généralités . . . . .	64

TABLE DES MATIÈRES

---

2.2.1.2	Propriétés du renfort fibreux dans les matériaux composites . . . . .	68
2.2.2	Modification et amélioration des propriétés des fibres végétales	75
2.2.2.1	Procédés chimiques . . . . .	76
2.2.2.2	Procédés enzymatiques et biologiques . . . . .	78
2.2.2.3	Procédés physiques . . . . .	79
2.3	Matériels et méthodes . . . . .	80
2.3.1	Matériaux : Fibres de chanvre . . . . .	80
2.3.2	Traitement au CO <sub>2</sub> supercritique . . . . .	81
2.3.3	Techniques de caractérisation . . . . .	82
2.3.3.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) . . . . .	82
2.3.3.2	Analyse thermogravimétrique (ATG) . . . . .	82
2.3.3.3	Sorption de vapeur d'eau (DVS) . . . . .	83
2.3.3.4	Essais de traction sur fibres unitaires . . . . .	85
2.3.3.5	Analyse de la composition chimique . . . . .	87
2.3.3.6	Analyse des composés organiques volatils . . . . .	87
2.3.3.7	Analyse morphologique (MorFi) . . . . .	87
2.3.3.8	Diffraction des rayons X sur poudres (DRX) . . . . .	88
2.4	Résultats et discussion . . . . .	88
2.4.1	Aspects physiques des fibres . . . . .	88
2.4.2	Composition chimique et ultrastructure . . . . .	90
2.4.3	Niveau d'individualisation . . . . .	95
2.4.4	Pouvoir hygroscopique . . . . .	96
2.4.5	Résistance à la dégradation thermique . . . . .	102
2.4.6	Propriétés mécaniques . . . . .	105
2.4.7	Évaluation globale du traitement au CO <sub>2</sub> sc . . . . .	111
2.5	Conclusions . . . . .	113
<b>3</b>	<b>Élaboration et caractérisation de composites chanvre/epoxy UD</b>	<b>115</b>
3.1	Introduction . . . . .	116
3.2	Éléments contextuels et bibliographiques . . . . .	117
3.2.1	Les composites bio-sourcés : présentation et enjeux . . . . .	117
3.2.1.1	Définition et élaboration . . . . .	117
3.2.1.2	Facteurs influençant les performances des composites à renfort végétal . . . . .	118
3.2.1.3	Procédés de fabrication et applications . . . . .	124
3.2.2	Performances des composites à renfort végétal . . . . .	125
3.2.2.1	Propriétés mécaniques de l'interface fibre/matrice . . . . .	125
3.2.2.2	Propriétés mécaniques des composites à renfort végétal	129
3.2.2.3	Durabilité . . . . .	132
3.3	Techniques et matériaux de l'étude . . . . .	133
3.3.1	Matériaux . . . . .	133
3.3.1.1	Fibres végétales . . . . .	133
3.3.1.2	Matrice polyépoxyde . . . . .	135

---

3.3.2	Méthodes et techniques de caractérisation . . . . .	135
3.3.2.1	Caractérisation du comportement rhéologique . . . . .	135
3.3.2.2	Essais Pull-out . . . . .	136
3.3.2.3	Fabrication des composites bio-sourcés . . . . .	138
3.3.2.4	Essais IFBT . . . . .	140
3.3.2.5	Essai de flexion 3 points . . . . .	142
3.3.2.6	Essai de traction . . . . .	143
3.3.2.7	Sorption d'eau . . . . .	143
3.4	Élaboration et performances des composites bio-sourcés . . . . .	143
3.4.1	Comportement rhéologique de la matrice . . . . .	144
3.4.2	Propriétés mécaniques des fibres . . . . .	146
3.4.3	Résistance à l'interface fibre/matrice . . . . .	148
3.4.4	Propriétés en traction des composites . . . . .	151
3.4.5	Propriétés en flexion des composites . . . . .	154
3.4.6	Comportement hygroscopique des composites . . . . .	156
3.5	Conclusions . . . . .	158
	<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>161</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>165</b>
	<b>Listes des figures</b>	<b>192</b>
	<b>Listes des tableaux</b>	<b>196</b>
	<b>Listes des publications et conférences</b>	<b>199</b>



## GLOSSAIRE

**BPA** Bisphénol A, 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane.

**Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>** Bisulfate de tétrabutylammonium.

**CA** Anhydride camphorique.

**DCM** Dichlorométhane.

**DETA** Diéthylènetriamine.

**DETDA** Diamine diéthyltoluène.

**DFDA** 5,5'-methylenedifurfurylamine.

**DGE-Eu** Oxyde d'époxyeugényle et de glycidyle.

**DGE-isoEu** Oxyde d'époxyisoeugényle et de glycidyle.

**DGEBA** Diglycidyle éther de bisphénol A.

**DGEBF** Diglycidyle éther de bisphénol F.

**DGER** Diglycidyle éther de résorcinol.

**DPA** Anhydride diphénique.

**ECH** Épichlorhydrine, 1-chloro-2,3-époxypropane.

**FDCA** Unidirectionnel.

**GA** Anhydride glutarique.

**GP** Polyépoxyde (prépolymère : SR GreenPoxy 56, durcisseur : SD Surf Clear).

**HHPA** Anhydride hexahydrophthalique.

**IA** Anhydride itaconique.

**IFSS** Interfacial shear strength.

**IPDA** Isophorone diamine, 3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylamine.

**isoEu** Isoeugénol.

**MA** Anhydride maléïque.

**MCPBA** Acide métachloroperbenzoïque.



**MHHPA** Anhydride méthylhexahydrophthalique.

**MPA** Anhydride maléopimarique.

**NaHCO<sub>3</sub>** Bicarbonate de sodium.

**NaOH** Hydroxyde de sodium.

**PA** Anhydride phtalique.

**PACM** 4,4'-diaminodicyclohexyle méthane.

**RH** Humidité relative.

**RTM** Resin Transfer Molding.

**SA** Anhydride succinique.

**THPA** Anhydride tétrahydrophthalique.

**UD** Acide 2,5-Furandicarboxylique.

## INTRODUCTION

Aujourd'hui, et plus que jamais, la demande énergétique mondiale est colossale et continuera de s'intensifier au cours des prochaines décennies. Elle est étroitement liée au développement économique et en particulier à l'augmentation de nos besoins en mobilité. Ainsi, le secteur du transport, représentant environ 30% de la consommation d'énergie totale [Eurostat 18], est devenu un moteur puissant d'innovation et de développement social. Afin de prendre en compte les enjeux environnementaux actuels, de nombreuses avancées technologiques sont apportées, notamment dans le secteur de l'automobile. Les émissions de gaz à effet de serre ainsi que l'incertitude quant à la disponibilité des ressources fossiles, sont à l'origine d'un regain d'intérêt pour le développement de matériaux bio-sourcés, et en particulier des composites renforcés par des fibres végétales. L'utilisation de matériaux, issus de la biomasse, permet effectivement de préserver les ressources fossiles. D'autre part, leur utilisation peut permettre un allègement des structures et ainsi une baisse de consommation de carburants et donc d'émissions de gaz à effet de serre liée à l'exploitation des véhicules. Les composites à renfort végétal sont utilisés en remplacement des traditionnels composites à renfort synthétique (fibre de verre principalement) et destinés à des applications non structurales telles que l'habillage intérieur des véhicules par exemple. Pour ce type d'application, les composites sont le plus souvent renforcés par des fibres végétales courtes, imprégnées, sans orientation privilégiée, dans une matrice organique. Actuellement, de nombreux efforts de recherche sont consentis dans les domaines académiques et industriels, afin d'améliorer les propriétés des composites à renfort végétal et d'accéder à des produits et utilisations à plus forte valeur ajoutée. Pour atteindre un niveau de performance compatible avec le cahier des charges d'applications semi-structurales, les propriétés ainsi que l'architecture du renfort doivent être optimisées. Par ailleurs, la dynamique de développement durable dans laquelle s'inscrit l'élaboration de ces nouveaux matériaux favorise l'émergence de composites constitués d'un renfort végétal et également d'une matrice issue de la biomasse. Ainsi, ces travaux de thèse se proposent d'apporter une contribution au développement de composites totalement bio-sourcés renforcés par des fibres végétales en vue d'applications hautes performances.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un travail collaboratif réunissant deux laboratoires académiques avec des domaines d'expertises complémentaires. Une approche interdisciplinaire est indispensable pour appréhender de manière pertinente ce sujet. Les performances des composites à renfort végétal dépendent des propriétés

de chacun des deux constituants ainsi que de leur interface. Ainsi, pour parvenir au développement de composites hautes performances, les procédés de synthèse, de transformation et d'élaboration de chacun des deux constituants (renfort et matrice) doivent être maîtrisés. L'objectif de ces travaux de thèse s'intègrent donc dans cette démarche cohérente d'optimisation des différents constituants bio-sourcés (matrice et renfort) en vue de contribuer au développement de matériaux composites 100% bio-sourcés et d'évaluer leur potentiel pour une utilisation dans des applications hautes performances. La stratégie adoptée dans ces travaux de thèse pour adresser cet objectif s'appuie sur 3 axes d'étude, représentés sur la figure 1 :

- L'élaboration et la caractérisation de matrices polyépoxydiques 100% bio-sourcées
- L'étude de l'influence d'un traitement au CO<sub>2</sub> sc sur les propriétés des fibres de chanvre
- L'élaboration et la caractérisation des composites élaborés à partir des constituants précédemment décrits.

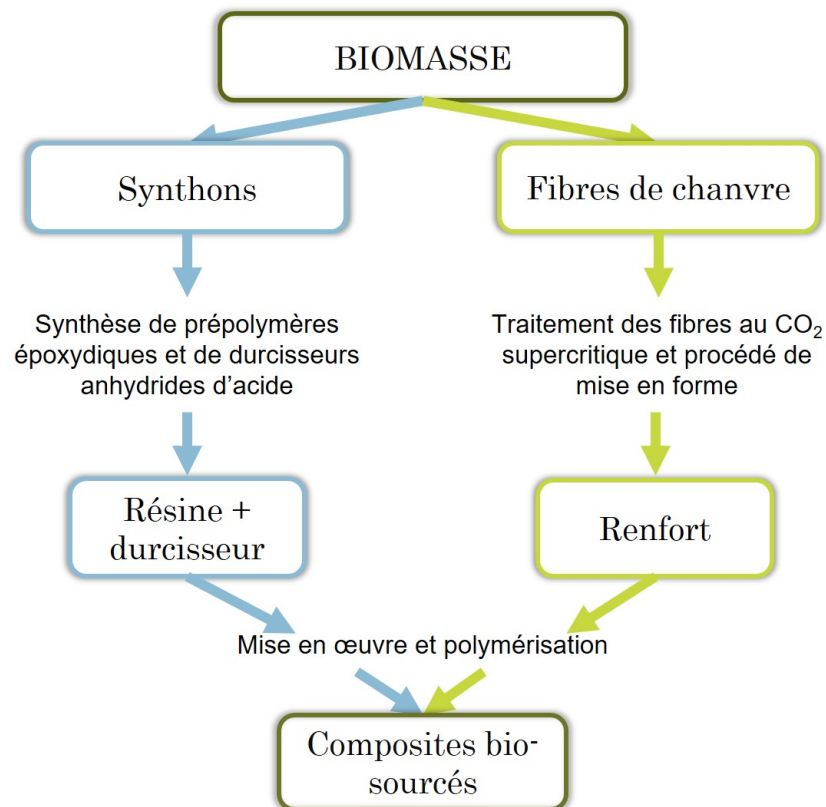


FIGURE 1 – Représentation schématique des différents axes de recherche développés dans cette étude.

Pour mener à bien cette étude, un choix judicieux des différents constituants a dû être réalisé. Pour atteindre les hautes performances thermo-mécaniques visées pour

---

des applications semi-structurales, tout en maintenant un coût économique modéré, l'utilisation de matrices thermodurcissables semble être pertinente. Elles sont généralement préférées aux polymères thermoplastiques en raison de leurs performances mécaniques élevées, leur bonne résistance chimique et pour leur facilité de mise en oeuvre qui généralement donne accès à davantage de techniques de fabrication permettant une plus grande versatilité dans le design des pièces et composants. Au sein de cette famille de polymère, nous avons choisi de travailler avec les matrices polyépoxydiques. Ces derniers représentent environ 30% du marché européen des thermodurcissables avec une production d'environ 260 000 tonnes par an [epoxy europe 18] contre 600 000 tonnes pour les polyesters insaturés [ciehgroup 18]. Comparés aux matrices polyesters insaturés, les polyépoxydes présentent de bonnes propriétés d'adhésion, indispensables pour une utilisation dans les matériaux composites à renfort fibreux. La résine diépoxydique DGEBA (Diglycidyle éther de bisphénol A), synthétisée à partir du bisphénol A, constitue plus de 90% de la production globale des résines époxydiques [Auvergne 13, Raquez 10]. Cependant, le bisphénol A est une substance chimique toxique pour la santé, classée parmi les perturbateurs endocriniens [Michałowicz 14, Fenichel 13, Auvergne 13]. De plus, la résine DGEBA est une molécule pétrosourcée et donc issue de ressources fossiles non renouvelables. Ainsi, pour être en accord avec la stratégie de développement durable adoptée, il convient de développer et de maîtriser la synthèse de matrices polyépoxydiques bio-sourcées afin de réduire leur impact environnemental [Miao 17]. Il existe actuellement sur le marché des résines époxydiques partiellement bio-sourcées telles que la GreenPoxy56 (56% bio-sourcée) ou encore l'Epobiox (70% bio-sourcée). Il est possible de noter que ces résines ne sont pas 100% bio-sourcées et que leurs propriétés mécaniques sont inférieures à celles des thermodurcissables à base de DGEBA. C'est pourquoi, depuis quelques années, de nombreuses études ont exploré des voies de synthèse à partir de ressources issues de la biomasse, soit par modification chimique d'un polymère extrait de la biomasse [Over 17], soit par utilisation d'un monomère obtenu par bioraffinerie [Galkin 14, Fache 14]. Dans ce travail, la priorité est axée sur l'utilisation d'une biomasse lignocellulosique, dont la disponibilité est avérée, sans que sa mobilisation ne viennent désorganiser les filières industrielles et agricoles. Les enjeux économiques liés à la valorisation des déchets favorisent particulièrement l'utilisation de la lignine comme source de molécules plateformes. Sachant que la rigidité d'une matrice organique thermodurcissable est liée au taux de réticulation et à la rigidité induite par la structure chimique (polarité, liaison hydrogène, cycle, composés aromatiques), cette étude s'est concentrée sur la synthèse de prépolymères diépoxydiques constitués de cycles aromatiques et de durcisseurs, possédant également des cycles, aromatiques ou non. Il est également important d'éviter la présence de chaînes aliphatiques, apportant de la souplesse au matériau final. Les polyamines et les anhydrides d'acide sont les durcisseurs les plus couramment utilisés. Nous avons choisi de travailler avec les durcisseurs anhydrides d'acide d'origine bio-sourcée [Robert 14]. Même si les anhydrides sont peu utilisés dans l'industrie, quelques études récentes ont présenté l'élaboration de polyépoxydes à base d'anhydride méthylhexahydrophthalique (MHHPA), durcisseur judicieusement choisi pour obtenir une température de transi-

tion élevée due à la conservation du cycle après réticulation [Ma 13, Miao 17, Qin 14]. Par ailleurs, plusieurs études ont montré une dégradation des systèmes époxy-amine après réticulation. Dans ce cas, les modifications du réseau tri-dimensionnel, suite à des réactions d'oxydation, entraînent la formation de zones de concentration de contraintes et de fissures à l'origine d'un vieillissement accéléré des polyépoxydes réticulés [Ernault 16b].

Aujourd'hui, l'enjeu majeur réside donc dans la synthèse et le développement de polymères thermodurcissables polyépoxydiques 100% bio-sourcés et à hautes propriétés. Pour atteindre ce niveau haute performance, ces matériaux, destinés à des applications composites à renfort végétal soumises à d'importantes sollicitations, doivent respecter un cahier des charges précis et exigeant regroupant à la fois les propriétés d'usage et également celles liées à la mise en œuvre. Il est également important de noter que l'origine bio-sourcée des différents matériaux n'est pas une condition nécessaire et suffisante pour accéder à une diminution de l'impact environnemental. D'autres paramètres tels que les différentes étapes de fabrication et de transformation, l'utilisation ainsi que la fin de vie du produit doivent également être pris en compte. Contrairement aux matériaux thermoplastiques dont la principale caractéristique est leur possibilité de transformation réversible, les matériaux thermodurcissables sont exclus des procédés de recyclage à isofonction. Cependant, une valorisation énergétique par incinération reste possible. Le traitement des composites à matrice thermodurcissable en fin de vie fait l'objet de nombreuses recherches. Nous pouvons donc raisonnablement penser qu'à moyen termes des solutions complémentaires de valorisation en fin de vie se mettent en place pour cette catégorie de matériaux.

Bien sûr, pour accéder à une solution composite 100% bio-sourcée, le renfort doit également être d'origine naturelle. Dans ce travail de thèse, notre choix s'est porté sur un renfort de fibres végétales, et plus exactement de fibres de chanvre. Celles-ci ont été choisies en raison de leurs propriétés mécaniques spécifiques élevées, de leur faible impact environnemental ainsi que de leur disponibilité notamment dans la région Bourgogne Franche-Comté. Actuellement, environ 30 000 tonnes de fibres de chanvre sont produites chaque année en France [Bertucelli 15]. Une augmentation significative de la production de plantes à fibres est estimée pour les prochaines années [Meirhaeghe 11]. D'un point de vue agronomique, la culture du chanvre présente de nombreux avantages. Cette plante est considérée comme une bonne tête d'assolement et sa culture, économe en eau, nécessite pas ou peu de produits phytosanitaires et d'engrais [Chabaud 15]. D'un point de vue économique et environnemental, un des avantages du chanvre réside dans la possibilité de valorisation de l'ensemble de ces constituants (fibres, chènevottes et poudres). Actuellement, il n'existe pas de renforts en chanvre compatibles avec les applications souhaitées et disponibles sur marché. Les fibres de chanvre, extraites des pailles, nécessitent une phase de transformation et d'architecture en un renfort à fibres orientées pour pouvoir être utilisées dans des applications composites hautes performances. Par ailleurs, un des principaux freins à l'utilisation des fibres végétales, quelle que soit leur origine, est leur dura-

---

bilité, ces matériaux étant biodégradables par nature. Leur sensibilité à l'humidité peut entraîner à plus ou moins long terme des dégradations à l'échelle du composite se traduisant par une diminution des propriétés mécaniques. Aujourd'hui de nombreux traitements ont été étudiés afin d'améliorer les propriétés des fibres végétales [Liu 17c]. Il s'agit de traitements physiques, chimiques ou encore enzymatiques agissant sur les propriétés telles que le pouvoir hygroscopique, la stabilité thermique, l'état de surface ou encore les propriétés mécaniques. Quel que soit la nature du traitement et pour rester en cohérence avec le contexte de développement durable et la compétitivité économique de ce type de renfort, pour permettre une production à l'échelle industrielle, il est indispensable de prendre en compte les coûts énergétiques nécessaires à la transformation des fibres végétales. En effet, de nombreux traitements impliquent une consommation élevée de ressources énergétiques comme c'est par exemple le cas pour les traitements enzymatiques. Pour ces raisons, un traitement innovant sous condition de fluide supercritique ( $\text{CO}_2$ ) est proposé et appliqué dans ce travail sur des fibres de chanvre pour optimiser leurs propriétés intrinsèques en vue d'applications composites.

Le  $\text{CO}_2$  supercritique ( $\text{CO}_2$  sc) est considéré comme un solvant vert car non toxique, non polluant et non inflammable. Les conditions de pression et de température nécessaires à appliquer pour atteindre l'état supercritique induisent un coût énergétique modéré (74 bar et  $31^\circ\text{C}$ ) [Clark 07]. En plus des faibles coûts énergétiques liés à son utilisation, le  $\text{CO}_2$  utilisé lors du procédé peut être recyclé. Le procédé de traitement au  $\text{CO}_2$  supercritique est bien connu et largement développé dans différents domaines industriels [Zhang 14, Serna 16]. Combinant une viscosité comparable à celle des gaz, une densité proche de celle des liquides et une diffusivité élevée, il permet notamment de nettoyer, d'extraire, ou encore d'encapsuler des principes actifs [Zhang 14]. Le  $\text{CO}_2$  supercritique est actuellement utilisé comme solvant pour le nettoyage à sec ou encore pour extraire la caféine du café par exemple. Récemment le  $\text{CO}_2$  supercritique a été appliqué sur des bouchons en liège afin d'extraire les molécules responsables du goût de bouchon dans les vins, les trichloroanisoles. Dans la littérature scientifique, il apparaît que le  $\text{CO}_2$  supercritique est actuellement largement utilisé dans le secteur des agro-ressources pour des applications de bio-raffinerie et plus précisément pour le traitement et le fractionnement de la matière ligno-cellulosique [Serna 16] ou encore pour l'extraction de molécules bio-sourcées [Attard 18, Patil 18]. À notre connaissance, et sur la base de la littérature ouverte, il apparaît, par contre, que ce procédé n'a été que très peu envisagé pour le développement de matériaux composites bio-sourcés, et plus exactement pour la préparation des fibres végétales en vue de leur intégration dans des matrices organiques. En effet, l'unique référence concernant cette application est celle de M. C. Gutiérrez [Gutiérrez 12]. Ces travaux décrivent le traitement de fibres de Curauá (*Ananas lucidus*) broyées en présence d'un flux de  $\text{CO}_2$  supercritique, et mettent en évidence une amélioration de la séparation des fibres. Récemment, une équipe de recherche chinoise a également déposé un brevet sur un traitement des fibres de chanvre associant  $\text{CO}_2$  supercritique et traitement conventionnel chimique ( $\text{NaOH}$ ) [Hao 09]. Ces

quelques résultats exploratoires montrent le potentiel de ce procédé de traitement des fibres végétales en vue d'applications composites.

Ainsi, l'objectif de cette thèse est le développement de composites 100% bio-sourcés à hautes performances mécaniques. Les trois axes proposés précédemment pour adresser cet objectif sont traités et décrits dans trois chapitres. Le manuscrit est ainsi constitué de ces trois chapitres principaux et d'une partie de conclusions générales et perspectives. La même structure, assez classique, est adoptée pour chacun des chapitres. Une première section propose un état de l'art et des généralités sur les thématiques respectives énoncées. Une seconde section présente les matériels, matériaux et méthodes expérimentales utilisés. La troisième section est réservée à la présentation, interprétation et discussion des résultats. Ces trois sections respectives sont précédées et suivies d'une introduction et une conclusion propre à chacun des chapitres. Le premier chapitre se concentre sur le développement de polyépoxydes totalement bio-sourcés conduisant au choix de la matrice retenue pour la fabrication de matériaux composites destinés à des applications hautes performances. Deux monomères époxydiques bio-sourcés issus de l'eugénol et de l'isoeugénol ont été étudiés. La synthèse de l'oxyde d'époxyeugényle et de glycidyle (DGE-Eu) s'inspire de celle décrite par Qin et al. [Qin 14]. L'oxyde d'époxyisoeugényle et de glycidyle (DGE-isoEu) a été préparé à partir de l'isoeugénol, extrait de la lignine par traitement sous condition de solvant organique, dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Joseph Samec [Galkin 14]. Les monomères époxydiques ont été réticulés à l'aide de durcisseurs anhydrides d'acide carboxylique cycliques issus de plantes végétales [Robert 14]. Dans cette étude, nous nous concentrerons sur l'étude des propriétés mécaniques (contrainte à rupture et module d'Young) et thermiques (température de transition vitreuse, la température à 5% de perte de masse) ainsi que de la teneur bio-sourcée des matériaux époxydiques élaborés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'évaluation de l'influence d'un traitement au CO<sub>2</sub> supercritique sur les propriétés morphologiques, hygroscopiques, thermique et mécaniques des fibres de chanvre et son positionnement vis-à-vis de l'état de l'art.

Dans le troisième chapitre, l'accent est mis sur le développement et la caractérisation de composites chanvre/époxy 100% bio-sourcés. Le comportement rhéocinétique de la matrice, essentiel lors de la mise en œuvre du matériau, est présenté dans ce chapitre. Enfin, l'influence du traitement à l'échelle de l'interface fibre/matrice et à l'échelle du composite est également détaillée.

# DÉVELOPPEMENT ET CARACTÉRISATION DE POLYÉPOXYDES THERMODURCISSABLES 100% BIO-SOURCÉS

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>20</b>
<b>1.2</b>	<b>Analyse bibliographique</b>	<b>21</b>
1.2.1	Propriétés et applications des polyépoxydes thermodurcissables	22
1.2.2	État de l'art des polyépoxydes thermodurcissables bio-sourcés	28
<b>1.3</b>	<b>Matériels et méthodes</b>	<b>35</b>
1.3.1	Matériaux et synthèses	35
1.3.2	Techniques de caractérisation	42
<b>1.4</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>45</b>
1.4.1	Synthèse et suivi de la polymérisation	45
1.4.2	Propriétés thermiques et mécaniques des résines polymérisées	52
<b>1.5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>59</b>

---

## PRÉAMBULE

Ce premier chapitre présente l'étude réalisée sur le développement de polyépoxydes thermodurcissables 100% bio-sourcés hautes performances. Dans cette partie, une première section décrit les éléments contextuels et bibliographiques nécessaires pour la compréhension de l'orientation de ces travaux de thèse. Par la suite, les résultats concernant l'évaluation des propriétés thermiques et mécaniques des polyépoxydes bio-sourcés seront présentés, interprétés puis positionnés par rapport à la bibliographie. Enfin, nous concluons quant à l'intérêt de ces nouveaux matériaux pour des applications composites à renfort végétal hautes performances.



## 1.1 INTRODUCTION

Ce premier chapitre est dédié au développement de solutions polyépoxydes bio-sourcées, en remplacement des traditionnels polyépoxydes pétrosourcés obtenus à partir de la résine DGEBA, utilisés pour des applications composites à renfort végétal. Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre consiste à synthétiser des polyépoxydes à partir de prépolymères époxydiques et de durcisseurs de type anhydride d'acide issus de ressources renouvelables. Parmi les différents types de ressources disponibles dans la nature, la lignine est particulièrement intéressante car c'est un polymère très abondant et dont la structure chimique offre tout un éventail de possibilités en terme de de synthon bio-sourcé [Llevot 16]. Par la suite, les propriétés thermiques et mécaniques des polyépoxydes synthétisés seront évaluées afin de vérifier leur adéquation avec le cahier des charges des matériaux polyépoxydes généralement utilisés pour des applications composites hautes performances (tableau 1.1).

Tableau 1.1 – Cahier des charges des polyépoxydes thermodurcissables pour des applications composites à renfort végétal hautes performances ( $T_g$  : température de transition vitreuse,  $E_F$  : module d'Young en flexion,  $\sigma_F$  : contrainte à rupture en flexion,  $T_{5\%}$  : température à 5% de perte de masse et  $T_P$  : température de mise en œuvre).

Description	Critères d'appréciation
Posséder de bonnes propriétés thermiques	$T_{5\%} > 200^\circ\text{C}$ $T_g > 100^\circ\text{C}$
Conditions de mise en œuvre	$T_P < 200^\circ\text{C}$
Posséder des propriétés mécaniques élevées	$E_F > 3 \text{ GPa}$ $\sigma_F > 100 \text{ MPa}$
Posséder une origine bio-sourcée	Teneur bio-sourcée égale à 100% Ressource renouvelable et peu coûteuse
Posséder de bonnes propriétés d'adhésion	Non quantifiées à ce jour
Posséder une écotoxicité faible	Non quantifiée à ce jour

Pour pouvoir prétendre à de telles applications, les matériaux thermodurcissables doivent respecter différents critères. La température à 5% de perte de masse ( $T_{5\%}$ ) caractérise la stabilité thermique et ne doit pas être inférieure à environ  $200^\circ\text{C}$ . La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est quant à elle un indicateur des propriétés mécaniques. Elle doit être supérieure à  $100^\circ\text{C}$  afin de garantir une bonne rigidité

pour le matériau à température ambiante. Les propriétés mécaniques avec un module d'élasticité et une contrainte à rupture supérieurs à 3 GPa et 100 MPa respectivement correspondent aux propriétés attendues pour la matrice en vue d'applications hautes performances. Par ailleurs, dans le contexte de cette thèse, la température de mise en œuvre ( $T_P$ ) est également un paramètre important à prendre en compte. En effet, l'utilisation de fibres végétales comme renfort dans les matériaux composites implique des températures de mise en œuvre inférieures à 180°C en raison de la dégradation des fibres. La synthèse de polyépoxydes à partir de prépolymères et de durcisseurs tous issus de la biomasse n'est pas suffisante. Pour prendre en compte le double enjeu environnemental et économique, il faut également considérer la nature, la disponibilité et le coût de la ressource renouvelable utilisée. Outre les différents aspects évoqués, d'autres critères, non détaillés dans ce chapitre, doivent également être pris en compte. Les polyépoxydes ont été choisis dans le cadre de cette thèse notamment pour leurs bonnes propriétés d'adhésion. Néanmoins, elles doivent être vérifiées car elles conditionnent la résistance à l'interface fibre/matrice et donc les performances du matériau final. Le dernier paramètre, relatif à l'écotoxicité, est également essentiel pour permettre la mise sur le marché de ce type de matériau.

Ces travaux se concentrent sur l'étude de deux prépolymères diépoxydiques bio-sourcés issus de l'eugénol et de l'isoeugénol, obtenus par conversion de la biomasse et notamment de la lignine dans le cas de l'isoeugénol, polymérisés avec des anhydrides synthétisés à partir de synthons cycliques provenant de différentes plantes végétales. Deux polyépoxydes commerciaux, l'un pétrosourcé (à base de DGEBA) et l'autre bio-sourcé (à base de DGER) seront également étudiés et utilisés comme références.

La première section de ce chapitre consiste à présenter une revue bibliographique concernant les polyépoxydes thermodurcissables et leurs propriétés ainsi que les solutions bio-sourcées étudiées et décrites dans la bibliographie. Les matériels, synthèses et techniques de caractérisation seront développés dans la deuxième section. La dernière partie se concentrera sur la description, l'interprétation et la discussion des résultats afin de les positionner par rapport aux travaux rapportés dans la littérature scientifique. Pour finir, nous évaluerons l'utilisation potentielle de ces matériaux pour des applications composites à renfort végétal hautes performances.

## 1.2 ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette section débute par une présentation générale des polyépoxydes thermodurcissables et leur disponibilité sur le marché. Nous détaillerons leurs performances mécaniques et thermiques ainsi que leurs applications. Dans un second temps, nous présenterons un état de l'art des polyépoxydes bio-sourcés.

### 1.2.1 PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DES POLYÉPOXYDES THERMODURCISSABLES

La première résine époxydique apparue sur le marché et actuellement la plus utilisée pour préparer des matériaux polyépoxydiques est la DGEBA. Cette résine, issue de ressources fossiles, résulte de la réaction entre le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane (bisphénol A, BPA) et le 1-chloro-2,3-époxypropane (épichlorhydrine, ECH) en présence de NaOH [Greenlee 48, Caston 38] (figure 1.1).

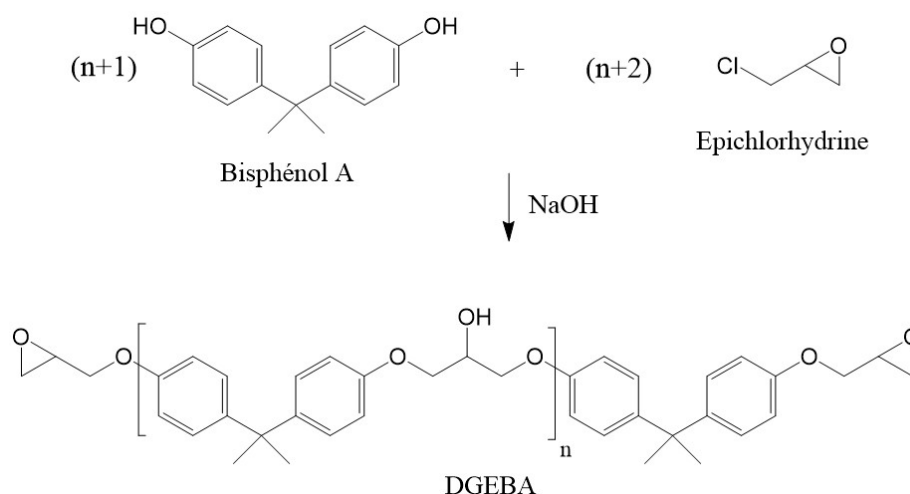


FIGURE 1.1 – Synthèse de la résine DGEBA.

La résine diépoxydique réagit avec un durcisseur pour former un réseau tridimensionnel. Plusieurs types de durcisseurs peuvent être utilisés, à savoir les polyamines [Mijovic 95, Eloundou 95], les anhydrides d'acide [Montserrat 95a, Montserrat 95b], les polyisocyanates [Kadurina 92] ou encore les polyphénols [Han 98, Barrere 97, Odian 04]. Parmi ces durcisseurs, les polyamines et les anhydrides d'acide sont les plus utilisés. Le choix du durcisseur est d'une importance cruciale en fonction des propriétés attendues pour le matériau final. Sa structure chimique, constituée ou non de structures rigides tels que des cycles, influence de façon importante les propriétés des polymères réticulés.

#### Système époxy-amine

Les amines et dérivés d'amines sont les durcisseurs les plus couramment employés lors de la réaction de réticulation des résines époxydiques. Leurs propriétés nucléophiles leur permettent de réagir à température ambiante [Stemmelen 11]. La figure 1.2 présente quelques exemples de durcisseurs de type polyamine. L'IPDA est une diamine cycloaliphatique, le DFDA est une diamine furanyle, le DETA est une triamine aliphatique et enfin le DETDA est une diamine aromatique.

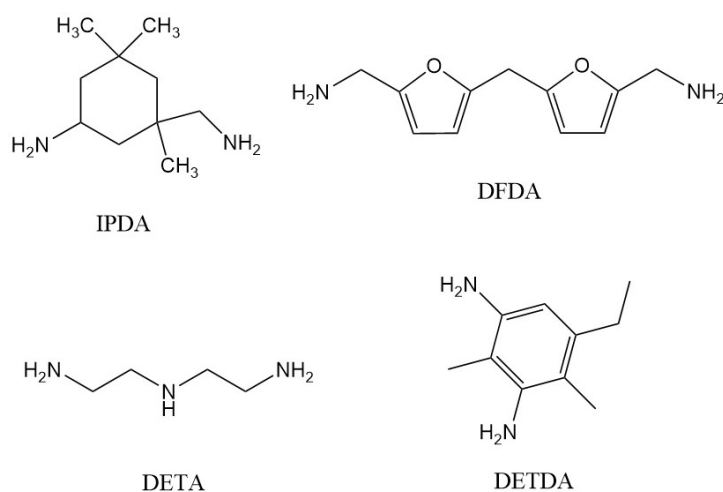


FIGURE 1.2 – Différents types d'amines utilisés comme durcisseurs lors de la réaction de réticulation des résines époxydiques. Pour le détail des acronymes, voir le glossaire.

La figure 1.3 illustre la réaction de réticulation d'une résine époxydique avec un durcisseur de type polyamine. La formation du réseau tridimensionnel résulte d'une polyaddition des molécules polyfonctionnelles. La réaction est basée sur une attaque nucléophile de l'amine sur l'atome de carbone époxydique. Les différents mécanismes réactionnels sont largement détaillés dans la bibliographie [Barrere 97, Chailleux 01]. Par ailleurs, dans certaines conditions, des réactions parallèles d'homopolymérisation interviennent, perturbant ainsi la réticulation [Dušek 86].

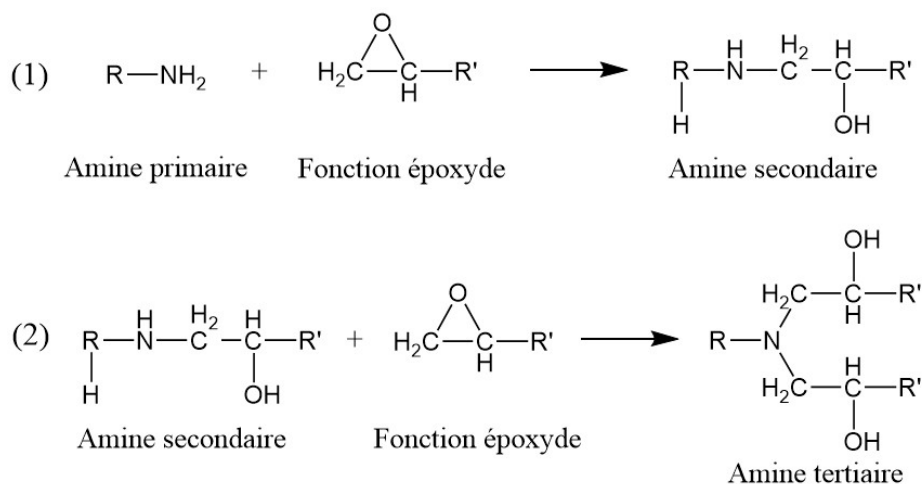


FIGURE 1.3 – Schéma réactionnel époxy/amine, d'après la thèse de E. Chailleux [Chailleux 01]. (1) Réaction de l'amine primaire et de la fonction époxyde pour former l'amine secondaire. (2) Réaction de l'amine secondaire et de la fonction époxyde pour former l'amine tertiaire.

Même si les durcisseurs de type polyamine sont les plus fréquemment utilisés, ils présentent néanmoins plusieurs inconvénients. D'une part, ils possèdent une toxicité

avérée [Greim 98, Weisburger 78]. D'autre part, les systèmes époxy-amine subissent un vieillissement thermo-oxydant engendrant une diminution des propriétés mécaniques des matériaux polymérisés. L'oxydation des réseaux époxy-amine implique majoritairement des coupures de chaînes mais peut également provoquer la recombinaison de radicaux libres [Ernault 16b]. Ces mécanismes dépendent de la structure chimique du durcisseur de type polyamine utilisé.

### Système époxy-anhydride

La réticulation des résines époxydiques peut également être réalisée à l'aide de durcisseurs de type anhydride d'acide. Les matériaux ainsi obtenus possèdent de bonnes propriétés d'isolant électrique et de résistance mécanique ainsi qu'une faible sensibilité à l'eau [Hamerton 96]. De la même manière que pour les durcisseurs de type polyamine, les anhydrides d'acide présentent parfois un caractère toxique [Venables 89]. La figure 1.4 représente différents anhydrides d'acide utilisés notamment dans le cadre de cette thèse comme durcisseur pour la réaction de réticulation des polyépoxydes. La présence de cycles (aromatiques ou non) subsistant après polymérisation, confère aux polyépoxydes de bonnes propriétés mécaniques.

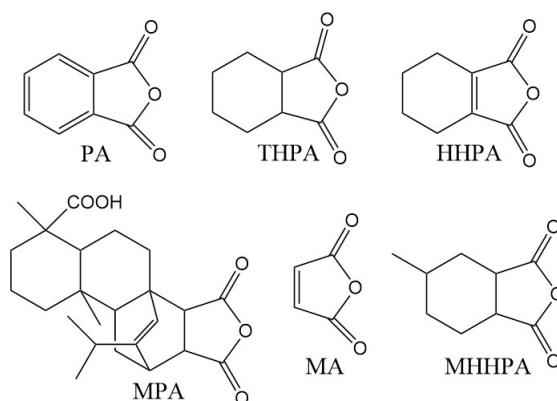


FIGURE 1.4 – Différents types d'anhydrides d'acide utilisés comme durcisseurs lors de la réaction de réticulation des résines époxy. Pour le détail des acronymes voir le glossaire.

La réaction entre les anhydrides et les époxydes est lente et implique donc l'utilisation d'un catalyseur facilitant l'ouverture du cycle époxydique (figure 1.5) [Mallick 97, Dušek 86, Montero 13]. Les catalyseurs nucléophiles sont communément utilisés. Ils réagissent sur le carbone de l'époxyde conduisant à l'ouverture du cycle. L'alcoolate résultant s'additionne sur l'anhydride pour donner un carboxylate qui réagit à son tour avec un nouvel époxyde. L'ensemble de ce mécanisme est une polyaddition anionique par ouverture de cycle (figure 1.5).

Selon ce mécanisme, le monomère diépoxydique est tétrafonctionnel et le durcisseur anhydride est difonctionnel. Cependant, il faut également prendre en compte

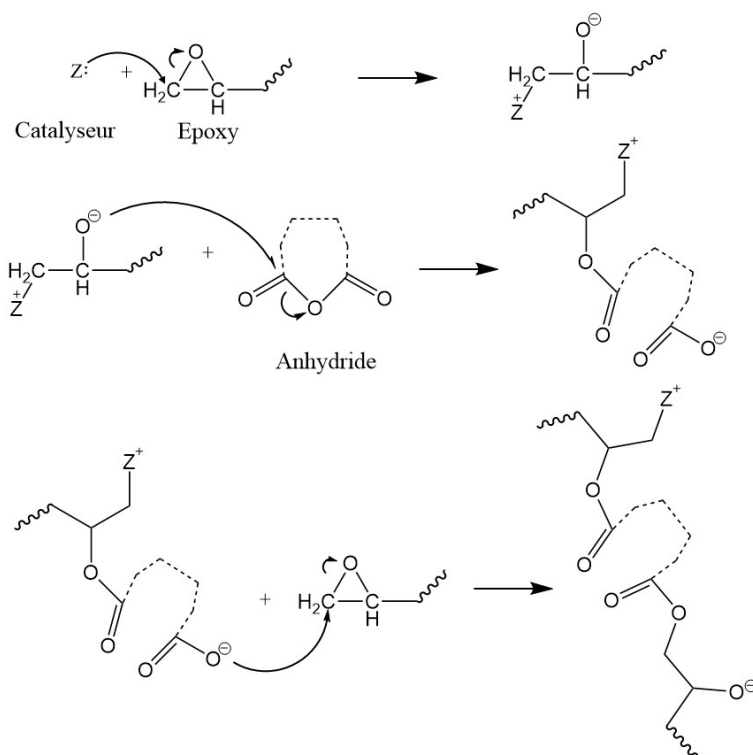


FIGURE 1.5 – Schéma réactionnel époxy/anhydride avec catalyseur.

les réactions secondaires susceptibles de se produire, telle que la polyétherification du monomère époxy (figure 1.6b) ou la réaction de protonation des alcoolates due à la présence de protons labiles (figure 1.6a) [Paramarta 16, Fache 15]. Le rapport molaire résine/durcisseur optimisé n'est donc pas celui prévu par les conditions stœchiométriques [Dušek 86, Paramarta 16, Pin 15]. Ainsi, dans le contexte de cette thèse, un travail préliminaire a dû être mené afin d'optimiser le rapport molaire époxy/durcisseur.

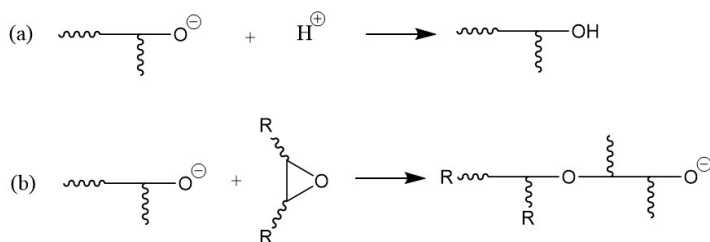


FIGURE 1.6 – Réactions secondaires mises en jeu lors de la réaction des époxy et des anhydrides. (a) Réaction de protonation de l'alcoolate. (b) Réaction de polyétherification.

## Propriétés thermiques et mécaniques

Le tableau 1.2 synthétise les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux polyépoxydes thermodurcissables pétrosourcés présents sur le marché. Les résultats proviennent tous de polyépoxydes à base de DGEBA, commercialisée sous différents noms tels que Araldite, Epolite, DER, etc. et réticulée à l'aide de durcisseurs de type polyamines ou anhydrides d'acide, issus du commerce également. Les polyépoxydes, d'une manière générale, se caractérisent par d'excellentes propriétés mécaniques avec une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure à 120°C, une contrainte à rupture supérieure à 100 MPa et un module d'Young de l'ordre de 3 GPa (tableau 1.2). Certains travaux ont montré des valeurs de  $T_g$  supérieures à 150°C notamment pour des mélanges à base de prépolymères issus de la vanilline et de durcisseurs de type polyamine [Hernandez 16, Llevot 16, Wang 17]. La stabilité thermique des matériaux est évaluée au moyen de la température à 5% de perte de masse ( $T_{5\%}$ ). Les polyépoxydes thermodurcissables présentent une forte résistance à la chaleur avec  $T_{5\%}$  environ égale à 350°C. Par ailleurs, la température du pic de polymérisation ( $T_P$ ) est un paramètre important à prendre en compte lors du procédé de mise en œuvre. Elle traduit la température pour laquelle la vitesse de réaction de polymérisation est maximale. Le tableau 1.2 illustre également l'influence du durcisseur sur les propriétés des polyépoxydes réticulés. En effet, pour un même prépolymère à base de DGEBA, les propriétés du matériau final varient en fonction du type de durcisseur. Il semble que les durcisseurs IPDA, MHPA et HHPA influencent de façon positive les propriétés mécaniques des polyépoxydes. Cette différence peut s'expliquer par la structure chimique de ces durcisseurs, constitués d'un ou deux cycles leur conférant une rigidité plus importante que pour les durcisseurs de type polyamines tels que le DETA par exemple. Les propriétés mécaniques et thermiques des polyépoxydes thermodurcissables présentées dans cette section constituent la cible à atteindre lors de l'élaboration de matériaux diépoxydiques bio-sourcés.

Tableau 1.2 – Propriétés des polyépoxydes thermodurcissables avec  $T_g$  : température de transition vitreuse,  $T_P$  : température au pic de polymérisation,  $T_{5\%}$  : température à 5% de perte de masse,  $\sigma$  : contrainte à rupture,  $E$  : module d'Young et  $\varepsilon$  : déformation à rupture.

Résine	Durcisseur	$T_P$ (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_g$ (°C)	$\sigma$ (MPa)	$E$ (GPa)	$\varepsilon$ (%)	Référence
DGEBA	HY 925 <sup>g</sup>	-	-	110 - 125 <sup>b</sup>	70 - 80 <sup>c</sup> 110 - 130 <sup>d</sup>	10,2 <sup>c</sup> -	1 - 1,5 <sup>c</sup> 1,2 - 1,7 <sup>d</sup>	[Bardonnnet 92]
DGEBA	MHHPA	190	323 <sup>e</sup>	110 <sup>a</sup>	68 <sup>c</sup> 135 <sup>d</sup>	- 3,5 <sup>d</sup>	5 <sup>c</sup> -	[Ma 13]
DGEBA	MHHPA	140 - 170	350 <sup>f</sup>	110 <sup>b</sup>	140 <sup>d</sup>	3,1 <sup>d</sup>	-	[Miao 17]
DGEBA, DGEBF	HHPA	135 - 150	340 <sup>e</sup>	106 <sup>b</sup>	-	2,9 <sup>b</sup>	-	[Qin 14]
DGEBA	DETDA	-	-	134 - 220 <sup>b</sup>	110 - 115 <sup>d</sup>	2,6 - 3,1 <sup>d</sup>	6,1 - 7,1 <sup>d</sup>	[Guo 17]
DGEBA	DETA	-	-	122 <sup>b</sup>	-	-	-	[Guo 17]
DGEBA	IPDA	-	-	166 <sup>a</sup>	-	-	-	[Ernault 16a]
DGEBA	IPDA	-	319	150	-	-	-	[Janvier 17]

Le détail des acronymes est décrit dans le glossaire. <sup>a</sup>DSC, <sup>b</sup>DMA, <sup>c</sup>Traction, <sup>d</sup>Flexion, <sup>e</sup>ATG sous air, <sup>f</sup>ATG sous azote, <sup>g</sup>Durcisseur anhydride commercial



## Applications

Les polyépoxydes sont principalement utilisés dans les secteurs de l'énergie, de la construction, des transports, de l'alimentation, du logement et loisir, pour diverses applications telles que le revêtement des sols, les colles et adhésifs ainsi que la fabrication d'éléments pour les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et des sports (planches à voiles, skis, etc.) [Hao 13, Katariya 13, Gergely 13]. Sur les 260 000 tonnes produites chaque année en Europe, 70 000 tonnes soit 27% sont dédiées au secteur de l'énergie tandis que la part relative au secteur des transports s'élève à 50000 tonnes (19%) [epoxy europe 18]. Du fait de leurs propriétés mécaniques, thermiques mais également d'adhésion élevées, les polyépoxydes sont utilisés pour de nombreuses applications hautes performances. Par exemple, ils sont utilisés comme revêtement de protection pour les pales d'éolienne, ce qui leur confère une meilleure rigidité et durabilité et permet d'alléger la structure. Dans le domaine de l'automobile, les polyépoxydes permettent de diminuer le poids des pièces et d'améliorer les propriétés mécaniques.

### 1.2.2 ÉTAT DE L'ART DES POLYÉPOXYDES THERMODURCISSABLES BIO-SOURCÉS

Pour remplacer les matériaux polyépoxydes pétrosourcés et en particulier ceux obtenus à partir de la DGEBA, les secteurs industriels et académiques proposent depuis quelques temps des solutions pour la synthèse de prépolymères et de durcisseurs issus de la biomasse. Dans cette section, un premier paragraphe est consacré à décrire les principaux produits commerciaux bio-sourcés utilisés pour la préparation de polyépoxydes thermodurcissables. Dans un second paragraphe, une revue de la bibliographie sera réalisée en mettant l'accent sur les travaux effectués sur les polyépoxydes thermodurcissables bio-sourcés et potentiellement candidats aux applications hautes performances.

#### Les polyépoxydes commerciaux

Depuis peu, le secteur industriel de la plasturgie propose des solutions alternatives partiellement bio-sourcées en remplacement des traditionnelles résines pétrosourcées. Le tableau 1.3 présente les propriétés des matériaux réticulés à partir de résines époxydiques bio-sourcées disponibles sur le marché (GreenPoxy 56, Epobiox STR, 1070 Eco et 1800 Eco, Super Sap CPM). De manière générale, la détermination de la teneur bio-sourcée d'un composé peut se faire selon deux méthodes : le calcul du pourcentage d'atomes de carbone bio-sourcés ou bien le calcul de la masse d'atomes bio-sourcés contenus dans le produit par rapport au contenu organique total. Traditionnellement, ces valeurs sont déterminées par la méthode de datation au carbone 14 (ASTM D6866-18). Cette méthode s'appuie sur des techniques de spectrométrie de masse couplée à un accélérateur ou bien des méthodes de comptage par scintillations liquides. Depuis 2016, une nouvelle norme (EN.16785-1-2015

et ISO 16620-4-2016) propose une méthode combinant la mesure du carbone 14 et la détermination des éléments organiques afin d'apporter une réponse plus complète sur la teneur en atomes de carbone bio-sourcés. Ainsi, par exemple pour la résine époxydique GreenPoxy 56, 56% des atomes de carbones proviennent de ressources issues de la biomasse. Lorsque celle-ci est mélangée à un durcisseur, le polyépoxyde résultant possède un taux de carbones issus de la biomasse compris entre 34% et 42%.

Tableau 1.3 – Propriétés des thermodurcissables élaborés à partir de monomères époxydiques bio-sourcés commerciaux (données issues des fiches techniques produits).

Résines époxydiques (%)	Teneur bio-sourcée des polyépoxydes (%)	$T_g$ (°C)	Technique de caractérisation	Rigidité (GPa)	Résistance (MPa)	Déformation à rupture (%)
GreenPoxy 56	34 - 42%	84	Flexion	2,7	95	-
			Traction	2,8	67	5,2
Epobiox	70	80	-	2,5	-	15
1070 ECO	37	74	Flexion	3,5	111	5,3
1800 ECO	40	94	Flexion	3,2	95	3,1
Super SAP	31	69	Flexion	2,8	93	-
			Traction	3	62	6

Actuellement, il n'existe pas sur le marché de résines époxydiques totalement bio-sourcées avec des caractéristiques hautes performances. La résine Epobiox commercialisée par la société AMROY possède le taux de carbones bio-sourcés le plus élevé. Cette résine, préparée à partir de déchets d'huile de pin, atteint 70% de teneur bio-sourcée. Elle ne permet cependant pas de s'affranchir des problèmes de toxicité liés à l'utilisation du BPA. Les autres résines époxydiques synthétisées à partir de plantes présentent un taux d'atomes de carbone issus de ressources végétales compris entre 31% et 56%. Par ailleurs, comme cela a été vu précédemment (Section 1.2.1), la plupart des prépolymères époxydiques sont synthétisées à l'aide d'épichlorhydrine (ECH) pétrosourcée. Un nouveau protocole pour la synthèse de cette molécule a été mis au point par la société SOLVAY. L'ECH 100% bio-sourcée, commercialisée sous le nom d'épicerol, est obtenue à partir du glycérol issu de l'oléochimie [Bell 08]. La figure 1.7 présente les deux schémas réactionnels de la synthèse de l'ECH, à gauche à partir de ressources fossiles et à droite à partir de la biomasse.

La voie de synthèse bio-sourcée nécessite deux étapes tandis que celle pétrosourcée requiert quatre étapes. La résine DGEBA devient ainsi bio-sourcée à 25% avec l'utilisation de l'ECH bio-sourcée [Auvergne 13]. Les températures de transition vitreuse des matériaux polyépoxydes bio-sourcés sont significativement inférieures ( $T_g < 100^\circ\text{C}$ ) à celles obtenues avec leurs homologues pétrosourcés disponibles sur le marché ( $T_g > 120^\circ\text{C}$ , tableau 1.2). Cet écart indique un niveau de propriétés mécaniques des polyépoxydes bio-sourcés inférieur à celui des thermodurcissables à base de DGEBA. Ce résultat peut s'expliquer par des différences au niveau de la structure chimique et en particulier par la présence de cycles aromatiques, responsables de la rigidité des polyépoxydes de type DGEBA. Cette hypothèse n'est pas valable pour le polyépoxyde Epobiox puisque la résine est également synthétisée à partir du

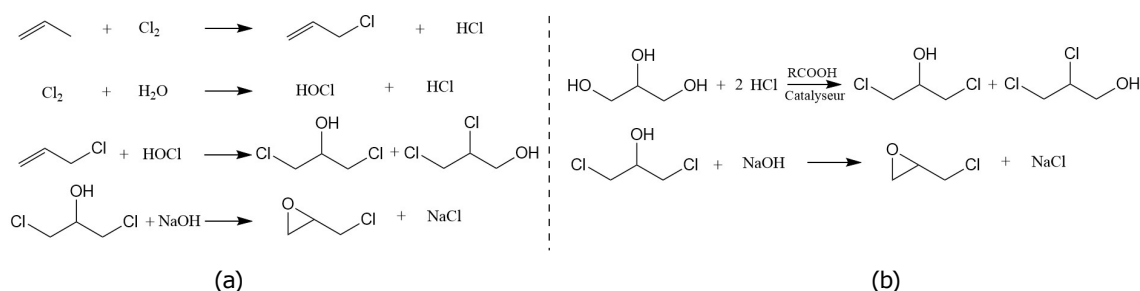


FIGURE 1.7 – Schéma réactionnel de la synthèse de l'ECH. (a) A partir de la pétrochimie. (b) A partir de la biomasse.

BPA. Les propriétés, plus faibles pour l'Epobiox que pour les polyépoxydes à base de DGEBA, peuvent être dues à la structure chimique du durcisseur utilisé. Bien souvent, les sociétés privées ne révèlent pas la nature des durcisseurs fournis avec la résine, néanmoins l'écart des propriétés pourrait s'expliquer par l'utilisation d'une amine aliphatique. Bien que les niveaux de rigidité des polyépoxydes thermodurcissables bio-sourcés et pétrosourcés commerciaux soient du même ordre de grandeur (compris entre 2,5 et 3 GPa), la résistance mécanique caractérisée par la contrainte à rupture (en traction ou en flexion) révèle des valeurs inférieures à environ 110 MPa pour les polyépoxydes bio-sourcés tandis que pour les thermodurcissables à base de DGEBA, cette propriété peut atteindre 140 MPa. Les industriels proposent ainsi des produits partiellement bio-sourcés et donc en adéquation avec les enjeux environnementaux actuels, cependant, les propriétés des polyépoxydes disponibles sur le marché ne permettent pas de remplacer les polymères de type DGEBA. Une voie possible est d'agir sur la structure chimiques des composés, une autre solution consiste à jouer sur le taux de réticulation.

### Récents développements de polyépoxydes issus de la biomasse

Au cours de cette dernière décennie, de nombreuses études académiques ont été consacrées au développement de monomères époxydiques et de durcisseurs d'origine végétale afin de remplacer les thermodurcissables pétrosourcés [Ng 17, Llevot 16, Baroncini 16, Ma 16, Thakur 16, Ding 14, Auvergne 13]. La recherche en matière de valorisation et de conversion de la biomasse a permis d'accéder à une large gamme de synthons bio-sourcés. Dans ce paragraphe, nous présenterons différentes solutions explorées pour obtenir des polyépoxydes bio-sourcés à partir de monomères, sans néanmoins détailler complètement les voies de synthèse.

La biomasse est une source de molécules valorisables dont certaines peuvent conduire, après transformation, à des monomères époxydiques (figure 1.8). L'eugénol est issu du clou de girofle, la vanilline est issue de la gousse de vanille et l'isoeugénol est obtenu à partir de la lignine. La vanilline peut également être synthétisée à partir de la lignine. Plusieurs polymères tels que les polysaccharides ou encore la lignine sont disponibles à l'état naturel. Parmi ces différents polymères, la lignine, polymère

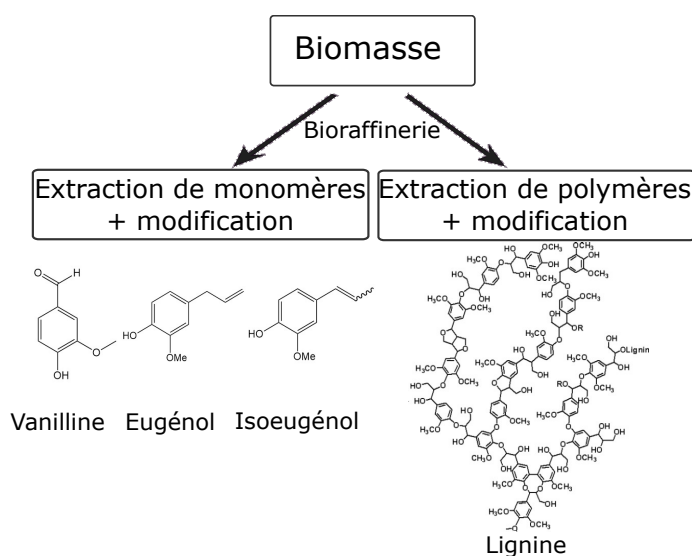


FIGURE 1.8 – Schéma de différentes possibilités de conversion de la biomasse.

tridimensionnel amorphe de structure complexe, constitue le composant majeur de la ligno-cellulose qui est générée en grande quantité par l'industrie et les activités forestières et agricoles [Sun 18]. Il s'agit du deuxième polymère renouvelable le plus abondant après la cellulose, avec une production de 50 à 70 millions de tonnes par an [Duval 15]. La disponibilité de cette ressource renouvelable à l'origine de nombreux synthons aromatiques traduit le potentiel de la lignine pour synthétiser des matériaux bio-sourcés hautes performances. Parmi les différents synthons disponibles à partir de la lignine, nous détaillerons principalement ceux dont la structure chimique confère au matériau réticulé des propriétés mécaniques et thermiques élevées.

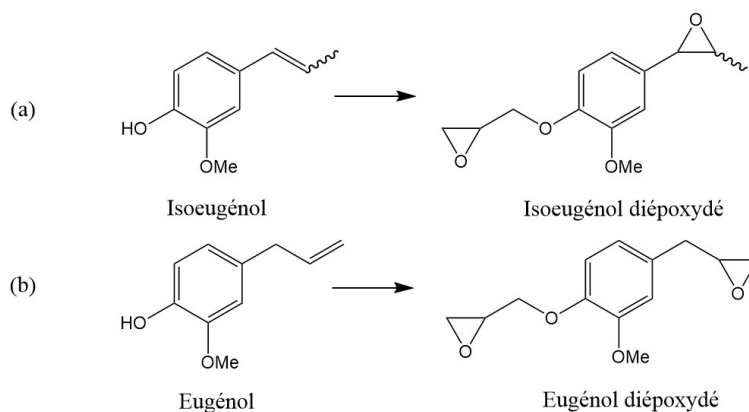


FIGURE 1.9 – Synthons bio-sourcés eugénol et isoeugénol ainsi que leur dérivé diépoxydé.

Les structures chimiques de l'eugénol et de l'isoeugénol ainsi que leur dérivé diépoxydé sont présentés sur la figure 1.9. Les schémas des réactions chimiques seront présentés dans la Section 1.3.1. Plusieurs travaux antérieurs ont étudié les propriétés

des polyépoxydes thermodurcissables à base d'eugénol [Liu 15a, Qin 14, Miao 17]. L'eugénol est transformé en dérivé diépoxydé selon trois étapes. Les propriétés décrites dans le tableau 1.4 montrent, pour les polyépoxydes à base de diépoxyde issu de l'eugénol, des valeurs de  $T_g$  pouvant s'élever jusqu'à 150°C ainsi que des valeurs de module d'élasticité de l'ordre de 3 GPa. Ces propriétés mécaniques et thermiques élevées sont attribuées à la présence de cycles dans la structure chimique des résines et des durcisseurs anhydrides utilisés pour la réticulation. Les propriétés de ces polyépoxydes répondent au cahier des charges des applications structurales. Les matériaux synthétisés à partir de l'eugénol sont donc potentiellement de bons candidats pour remplacer les polyépoxydes pétrosourcés. L'intérêt de ce synthon issu de la biomasse est nuancé par l'origine de sa ressource naturelle à savoir le clou de girofle. Avec une production de 130000 tonnes par an, le clou de girofle est peu compétitif face à des ressources issues de la biomasse lignocellulosique. En effet, en plus d'être un déchet de l'industrie papetière et agricole, la lignine est une ressource particulièrement intéressante au vu de sa production annuelle. Le diépoxyde issu de l'isoeugénol, obtenu en deux étapes à partir de l'isoeugénol, semble donc être un meilleur candidat puisqu'il provient de la lignine. Les structures chimiques semblables, excepté une fonction époxyde terminale pour l'eugénol diépoxydé laissent penser que des propriétés mécaniques équivalentes seront obtenues. L'évaluation des propriétés des polyépoxydes issus de l'isoeugénol et l'eugénol et réticulés à l'aide d'anhydrides d'acide cycliques fera l'objet de cette étude et sera détaillée par la suite.

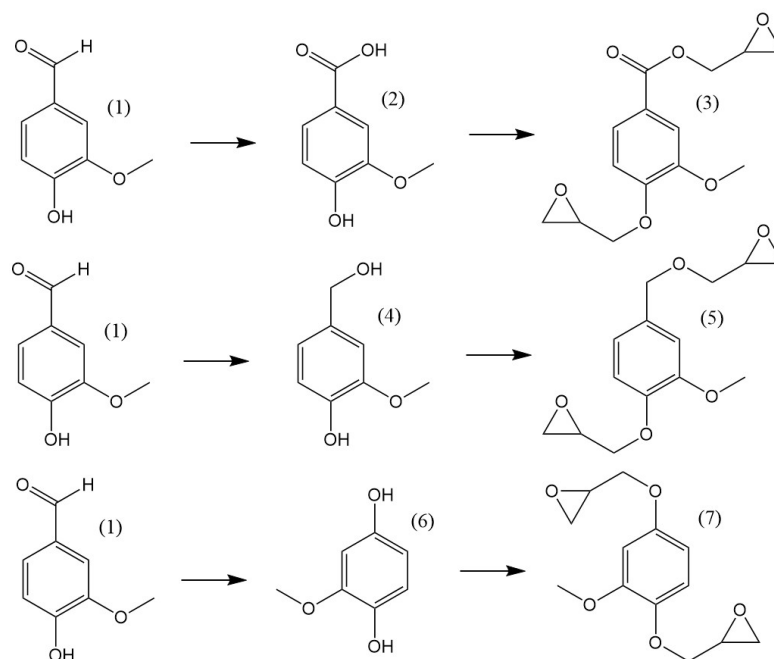


FIGURE 1.10 – Monomères diépoxydiques issus de la vanilline, d'après Fache et al. [Fache 14].

D'autres synthons bio-sourcés peuvent également être obtenus à partir des trois

types de ressources, qui sont essentiellement les huiles végétales, les ressources lignocellulosiques et les glucides. Le cardanol [Caillol 18] ou encore la vanilline [Fache 14, Llevot 16] sont utilisés pour la synthèse de monomères époxydés. Les travaux de recherche de l'équipe de Caillol [Fache 14] ont notamment permis de synthétiser différents monomères diépoxydés à partir de la vanilline. Les prépolymères glycidyl éther (3, 5 et 7) obtenus à partir de la vanilline (1) sont représentés sur la figure 1.10. La transformation de la vanilline permet d'obtenir les composés 2,4 et 6 qui subissent ensuite une réaction de glycidylation pour obtenir les monomères époxydiques. Les propriétés physico-chimiques des polyépoxydes issus de la vanilline sont du même ordre de grandeur que celles issues des matériaux à base d'eugénol (Section 1.3.1). Ce résultat n'est pas surprenant étant donné leur structure chimique relativement proche. Cette approche synthétique basée sur la transformation chimique de monomères issus de la biomasse permet d'obtenir de petites molécules dont la structure chimique est maîtrisée permettant ainsi une faible dispersion des propriétés des thermdurcissables élaborés. De nombreux synthons constitués de cycles aromatiques peuvent être synthétisés à partir de la lignine. Les monomères époxydiques obtenus se différencient notamment par la présence ou non de groupements méthoxy sur les cycles aromatiques. Récemment, une étude a décrit l'influence de ces groupements sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des polyépoxydes réticulés avec le DETA [Zhao 18]. Les résultats montrent une diminution significative de la  $T_g$  et de la stabilité thermique ( $T_{5\%}$ ) lorsque le nombre de groupements méthoxy augmente. Il est donc important de privilégier les composés comportant le minimum de groupements chimiques de ce type.

Après avoir décrit quelques exemples de synthons bio-sourcés obtenus par bioraffinerie, nous nous intéresserons dans le paragraphe suivant aux polyépoxydes obtenus à partir de polymères naturels comme par exemple la lignine. Cette autre solution consiste à fonctionnaliser directement le polymère afin de le doter de fonctions époxydiques. Les travaux de recherche de Over et al. [Over 17] vont dans ce sens. Ils décrivent la synthèse d'une lignine modifiée impliquant la transformation des groupements hydroxyle en éther glycidyle. L'ECH réagit avec le polymère pour former le précurseur époxy (figure 1.11). La complexité et la variabilité de la structure et

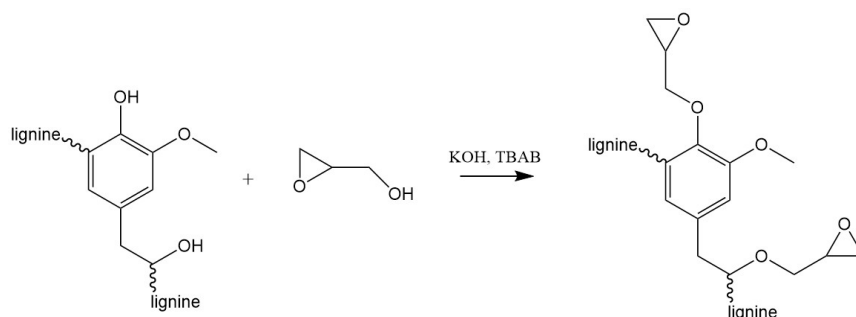


FIGURE 1.11 – Glycidylation de la lignine avec l'ECH, d'après Over et al. [Over 17].

de la composition de la lignine impliquent une forte dispersion des propriétés des

thermodurcissables synthétisés. Les propriétés de la lignine dépendent de son origine naturelle, de la méthode d'extraction et des procédés utilisés lors de la synthèse et de la fonctionalisation [Over 17, Sun 18]. Malgré la structure variable de la lignine, une étude récente a montré des propriétés élevées pour des polyépoxydes à base de lignine [Zhao 17]. Les prépolymères à base de lignine modifiée ont été réticulés avec un durcisseur de type triamine et possèdent une  $T_g$  de l'ordre de 135°C (tableau 1.4) favorisée par le nombre de cycles aromatiques au sein de la structure de la lignine.

Tableau 1.4 – Propriétés mécaniques et physiques des thermodurcissables époxy bio-sourcés.  $T_g$  : température de transition vitreuse,  $T_d$  : température de dégradation,  $T_{5\%}$  : température à 5% de perte de masse et  $T_{max}$  : température à vitesse de dégradation maximale.

Synthon bio-sourcé	Durcisseur	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	Module (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Référence
Eugénol	HHPA	114 <sup>b</sup>	$T_{5\%}$ : 321 <sup>e</sup>	2,8	-	[Qin 14]
Eugénol	MPA	155 <sup>b</sup>	$T_{5\%}$ : 317 <sup>e</sup>	2,9	-	[Qin 14]
Eugénol - FDCA	MHHPA	153 <sup>b</sup>	$T_{max}$ : 375 <sup>f</sup>	3,3	129	[Miao 17]
Vanilline	IPDA	97 - 152	$T_{max}$ : 315 - 361	-	-	[Llevot 16]
Vanilline	DDM	166 - 214 <sup>a</sup>	$T_{5\%}$ : 286 - 356 <sup>e</sup>	1,9 ± 0,1 <sup>c</sup>	76 ± 6 <sup>c</sup>	[Wang 17]
Vanilline - guaiacol	PACM	100 - 158 <sup>b</sup>	$T_{max}$ : 352 - 392 <sup>f</sup>	-	-	[Hernandez 16]
Vanilline - guaiacol	DFDA	81 - 103 <sup>b</sup>	$T_{5\%}$ : 345 - 365 <sup>g</sup>	-	-	[Mauck 17]
Lignine modifiée	DETA	130 - 141 <sup>b</sup>	$T_{5\%}$ : 273 - 297 <sup>f</sup>	-	-	[Zhao 17]

Le détail des acronymes est décrit dans le glossaire. <sup>a</sup>DSC, <sup>b</sup>DMA, <sup>c</sup>Traction, <sup>d</sup>Flexion, <sup>e</sup>ATG sous air, <sup>f</sup>ATG sous azote, <sup>g</sup>ATG sous argon

Plusieurs équipes de recherche ont élaborés des durcisseurs à partir de la biomasse [Ding 14]. Les amines bio-sourcées, développées pour la synthèse de polyépoxydes, sont décrites dans la revue de Froidevaux et al. [Froidevaux 16]. Par exemple, les travaux de Fache et al. [Fache 15] ont décrit la synthèse en trois étapes de l'amine vanillyle (4) à partir de la vanilline (1) (figure 1.12). Les amines peuvent être obtenues à partir de polymères tels que le polylysine [Lin 16] ou encore de l'isosorbide [van Es 13, Thiyagarajan 16, Hayes 03, Gillet 08].

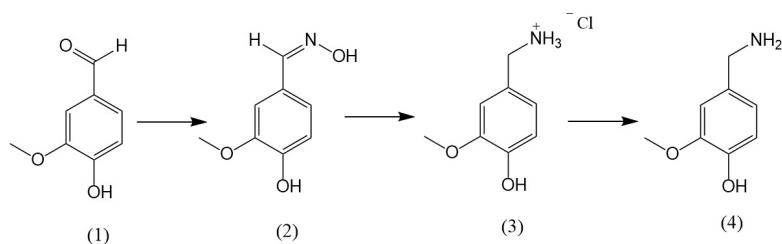


FIGURE 1.12 – Synthèse du durcisseur amine vanillyle à partir de la vanilline, d'après Fache et al. [Fache 15].

Des anhydrides d'acide dérivés de ressources végétales ont également été mis au point par différentes équipes de recherche [Thiyagarajan 16, Mahmoud 14, Hu 11]. Les travaux de Robert et al. [Robert 14] proposent une voie de synthèse en une seule

étape qui permet d'obtenir des anhydrides cycliques à partir d'acides dicarboxyliques issus de plantes végétales (figure 1.13).

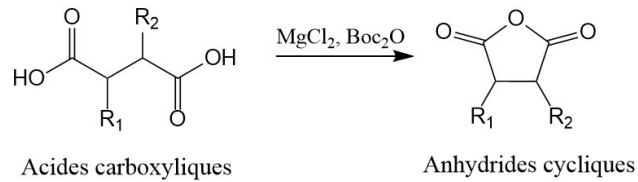


FIGURE 1.13 – Synthèse de durcisseurs anhydride à partir d'acides carboxylique, d'après Robert et al. [Robert 14].

L'anhydride MPA peut être synthétisé à partir de la colophane qui est une ressource abondante issue des exsudats de pins et de conifères [Liu 09]

Le choix du durcisseur lors de la préparation des polyépoxydes thermodurcissables est un paramètre déterminant pour atteindre des propriétés mécaniques élevées. La présence de cycle(s) provenant du durcisseur permet d'améliorer la rigidité du matériau réticulé. Cela a été mis en évidence par les travaux de Gerbase et al. [Gerbase 02] qui ont révélé des  $T_g$  plus élevées pour les thermodurcissables réticulés à l'aide de durcisseurs présentant des cycles (HHPA, PA, etc.) comparés à ceux composés d'une chaîne aliphatique.

Au regard des performances mécaniques et thermiques des polyépoxydes bio-sourcés, les monomères époxydiques issus de la biomasse semblent être de bons candidats pour le remplacement des thermodurcissables pétrosourcés à base de DGEBA. Ce constat est particulièrement vrai pour les prépolymères issus de la lignine en raison de sa disponibilité, de sa structure composée de cycles aromatiques et de son coût. C'est dans ce contexte de développement de polyépoxydes 100% bio-sourcés pour des applications composites hautes performances que nous nous sommes intéressés particulièrement à l'isoeugénol, synthon issu de la lignine ainsi qu'aux anhydrides d'acide bio-sourcés apportant de la rigidité au matériau final par la présence d'un cycle subsistant après polymérisation.

La section suivante propose une description des matériels et méthodes expérimentales utilisés pour la synthèse, l'élaboration des polyépoxydes thermodurcissables ainsi que leur caractérisation.

## 1.3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 1.3.1 MATÉRIAUX ET SYNTHÈSES

#### 1.3.1.1 LES PRÉPOLYMÈRES DIÉPOXYDIQUES

Ces travaux de thèse concernent l'étude de la réticulation de quatre résines diépoxydées (figure 1.14). Parmi ces résines, trois sont issues de ressources renouvelables



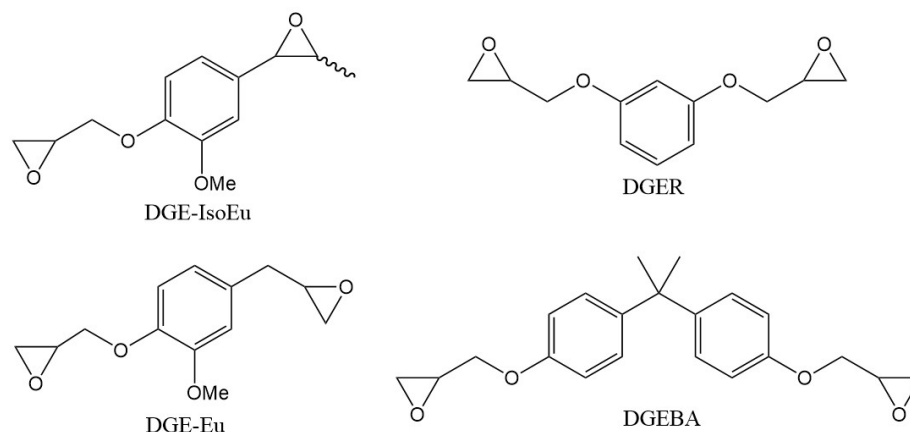


FIGURE 1.14 – Présentation des prépolymères époxydiés étudiés.

(DGE-isoEu, DGE-Eu, et DGER) et deux sont des produits commerciaux (DGEBA et DGER). Les résines Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA) et Diglycidyl Ether de Résorcinol (DGER) proviennent du fournisseur Sigma-Aldrich. Nous avons choisi de travailler avec ces différents monomères car leur structure chimique composée de cycle(s) aromatique(s) apporte aux matériaux réticulés des propriétés mécaniques élevées avec notamment une bonne rigidité. À l'inverse, les composés aliphatiques présentant une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée et ouverte, entraîne une baisse des propriétés mécaniques des polyépoxydes [Gerbase 02]. La DGEBA et la DGER constituent nos deux références commerciales, la première majoritairement utilisée et issue de ressources non renouvelables et la deuxième 100% bio-sourcée (dérivée du résorcinol).

### Synthèse du DGE-isoEu

L'isoeugénol (isoEu, 2-Methoxy-4(1-propenyl) phénol) a été obtenu catalytiquement à partir de la lignine traitée dans des conditions dites "organosolv" (fractionnement par des solvants organiques) [Galkin 14]. La conversion de l'isoeugénol en son dérivé diépoxydé nécessite plusieurs réactifs. L'ECH (pureté > 99%),  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$  (pureté : 97%) et l'hydrogénopersulfate de potassium (Oxone<sup>®</sup>) ont été fournis par Sigma-Aldrich et utilisés sans étape de purification supplémentaire.  $\text{NaHCO}_3$  (qualité analytique) provient de Fisher Scientific.

La synthèse du DGE-isoEu se compose de deux étapes (figure 1.15). La première consiste à ajouter une solution de NaOH (4,5 mL, 14 mol/L, 63 mmol) au mélange constitué d'isoeugénol (10 g, 61 mmol) et d'épichlorhydrine (19 mL, 242 mmol). Ce mélange est ensuite chauffé à 80°C pendant 3 heures. Une fois le mélange réactionnel refroidi, le produit est extrait avec du toluène (70 mL) puis lavé avec de l'eau (20 mL) et de la saumure (20 mL). Le produit est ensuite séché sur du  $\text{MgSO}_4$  et filtré. L'huile jaunâtre récupérée après évaporation est purifiée à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice afin d'obtenir le produit intermédiaire sous la forme

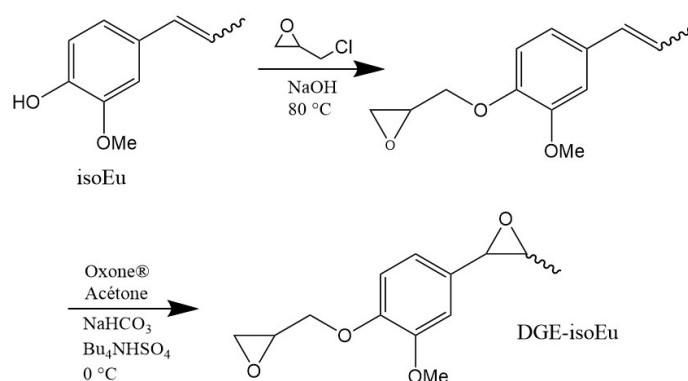


FIGURE 1.15 – Transformation chimique de l'isoEu en DGE-isoEu.

d'un solide blanc (9,35 g, 42 mmol) avec un rendement de 70%.

Lors de la seconde étape, cet intermédiaire (0,30 g, 1,3 mmol) est dissous dans une solution contenant 5 mL d'eau et 5 mL de dichlorométhane (DCM) et refroidi à 0°C. Les produits NaHCO<sub>3</sub> (0,57 g, 6,7 mmol), Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> (23 mg, 0,068 mmol), l'acétone (1 mL, 1,3 mmol) et l'Oxone<sup>®</sup> (aq) (10 mL, 0,4 M, 4 mmol) sont ensuite ajoutés lentement puis le mélange réactionnel est laissé à température ambiante sous agitation pendant trois heures. Le mélange réactionnel est traité en ajoutant 5 mL de DCM, et la phase organique est récupérée et lavée avec de l'eau (10 mL) et de la saumure (10 mL). Le produit est alors séché avec MgSO<sub>4</sub> et filtré. L'évaporation des solvants permet d'obtenir le produit final (280 mg, 1,2 mmol) sous forme d'huile transparente avec un rendement de 92%. Les quantités de DGE-isoEu obtenues sont très faibles, de l'ordre du gramme pour une réaction.

La structure chimique des composés isoeugénol et DGE-isoEu a été vérifiée par RMN (figure 1.16). La figure 1.16b montre une disparition des pics caractéristiques des protons H<sub>d</sub> et H<sub>e</sub> de la double liaison et du pic relatif au proton de la fonction alcool présentes dans l'isoeugénol. Le spectre du DGE-isoEu se caractérise également par l'apparition des pics des protons H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,87 (m, 1H, Ar), 6,81 (m, 1H, Ar), 6,73 (m, 1H, Ar), 4,21 (dd, *J* = 11,4 et 3,5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>O), 4,00 (dd, *J* = 11,4 et 5,6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>O), 3,84 (s, 3H, Me), 3,51 (d, *J* = 2,1 Hz, 1H, CH(O)CHMe), 3,35 (m, 1H), 2,99 (qd, *J* = 5,1 et 2,1 Hz, 1H, CH(O)CHMe), 2,86 (dd, *J* = 4,9 and 4,2 Hz, 1H), 2,70 (dd, *J* = 4,9 and 2,7 Hz, 1H), 1,41 (d, *J* = 5,1 Hz, 3H, Me); cis isomer (incomplet) : 3,85 (s, 3H, Me), 3,28 (m, 1H), 1,07 (d, *J* = 5,5 Hz, 3H, Me); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 149,8, 147,8, 131,4, 118,2, 114,0, 108,6, 70,3, 59,4, 58,8, 55,8, 50,1, 44,8, 17,7; MS (EI) (*m/z*) (rel. intensity) : 236 (M<sup>+</sup>, 45%), 207 (18%), 193 (55%), 151 (14%), 137 (100%), 122 (10%), 107 (8%), 91 (10%), 77 (10%); IR (neat, cm<sup>-1</sup>) : ν<sub>max</sub> 3000, 2964, 2930, 1609, 1593, 1515, 1461, 1417, 1378, 1352, 1319, 1269, 1247, 1229, 1195, 1162, 1137, 1081, 1022, 971, 928, 912, 862, 840, 803, 757, 720.

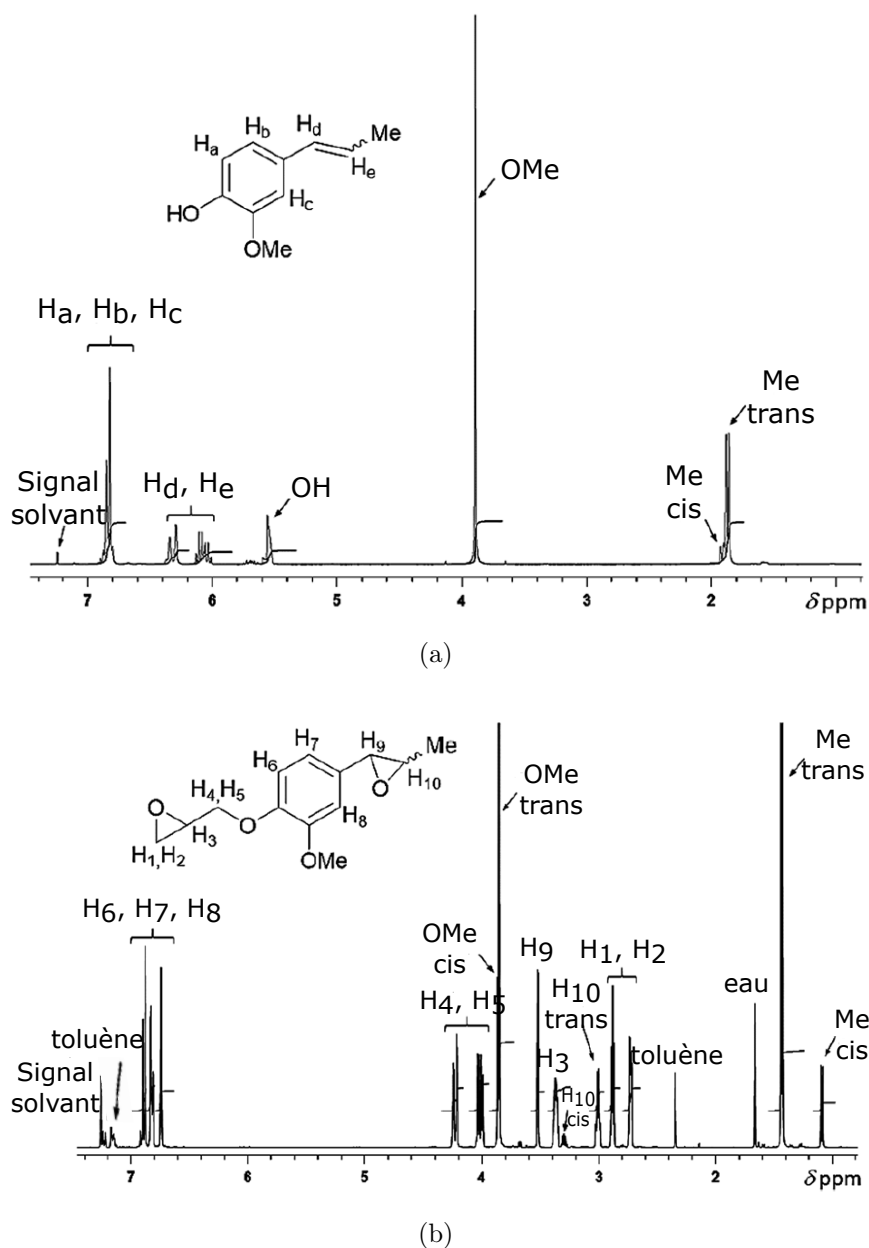


FIGURE 1.16 – (a) Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de l'isoEu. (b) Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du DGE-isoEu.

### Synthèse du DGE-Eu

L'eugénol (Eu, 2-Methoxy-4-(2-propenyl)phenol, pureté : 99%), l'épichlorhydrine (pureté > 99%), l'anhydride acétique (pureté > 98%) et l'acide métachloroperbenzoïque MCPBA (pureté : 77%) proviennent du fournisseur Sigma-Aldrich.  $\text{NaHCO}_3$  (qualité analytique) a été acheté chez Fisher Scientific.

La synthèse du DGE-Eu a été adaptée de la publication de Qin et al. [Qin 14].

Elle se déroule en trois étapes (figure 1.17). La première étape consiste à protéger le groupe hydroxyle de l'eugénol. Pour obtenir l'acétylation de l'eugénol, l'anhydride acétique (15,3 g, 150 mmol) est ajouté à l'eugénol (16,4g, 100 mmol) et le mélange est chauffé à reflux à 85°C sous agitation pendant 4 jours. Après refroidissement, le produit est lavé avec une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturée puis avec une solution de NaCl saturée. Le premier intermédiaire obtenu est alors l'acétate d'eugényle avec un rendement de 80%.

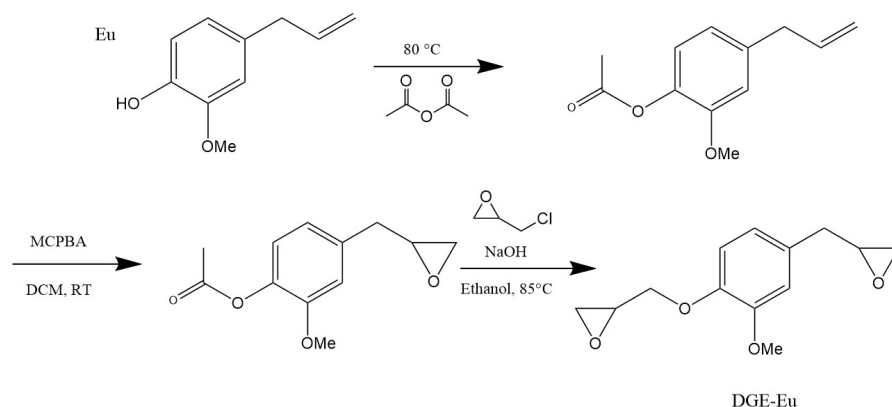


FIGURE 1.17 – Transformation chimique de l'Eugénol en DGE-Eugénol.

La seconde étape est une époxydation de la double liaison C=C de l'acétate d'eugényle. Une solution de MCPBA (17,2 g, 100 mmol) en excès dans du dichlorométhane (DCM) (180 mL) est ajoutée lentement à l'acétate d'eugényle. La réaction s'effectue à température ambiante pendant 4 jours. La réaction est traitée en ajoutant 20 mL de DCM, et la phase organique est récupérée et lavée avec une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturée et de la saumure (10 mL). Le produit est alors séché avec MgSO<sub>4</sub> et filtré. L'évaporation des solvants permet d'obtenir le deuxième intermédiaire, l'acétate d'eugényle époxydé (8,3 mg, 1,2 mmol) avec un rendement de 75%.

La troisième et dernière étape correspond à la désacétylation et à la glycidylation de l'acétate d'eugényle époxydé. L'ECH (13 g, 140 mmol) et une solution de NaOH (2,6 g, 65 mmol) dissoute dans l'éthanol (20 mL, 340 mmol) sont ajoutées lentement au second intermédiaire (8 g) à 0°C. Une fois le mélange revenu à température ambiante, il est chauffé à reflux à 85°C pendant 4 heures. Le solide obtenu est ensuite rincé à l'éther puis lavé avec de l'eau. Le produit de couleur jaunâtre récupéré après évaporation est purifié sur colonne chromatographique de gel de silice en utilisant un mélange d'hexane et d'acétate d'éthyle 3/2 (300 mL d'hexane et 200 mL d'acétate d'éthyle) afin d'obtenir le produit intermédiaire sous la forme d'une poudre (2,7 g, 12 mmol) avec un rendement de 23%.

### 1.3.1.2 LES DURCISSEURS ANHYDRIDE D'ACIDE

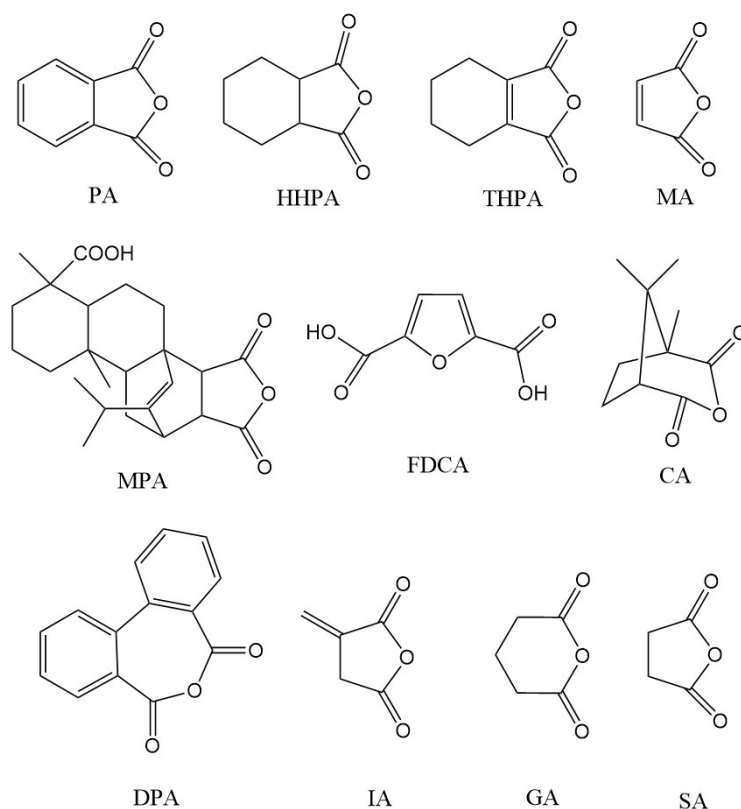


FIGURE 1.18 – Présentation des durcisseurs de type d'anhydride d'acide et acide étudiés.

Une large gamme de durcisseurs de type anhydride d'acide a été utilisée pour la polymérisation des diépoxydes thermodurcissables (figure 1.18). Les anhydrides maléique (MA, pureté : 99%), 3,4,5,6-tétrahydrophthalique (THPA, pureté : 95%), 1,2-cyclohexanedicarboxylique (HHPA, pureté : 95%) et l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA, pureté : 97%) proviennent de la société Sigma-Aldrich. Parmi ces durcisseurs commerciaux, les anhydrides MA, MPA et l'acide FDCA sont issus de la biomasse. Les anhydrides diphénique (DPA), glutarique (GA), phtalique (PA), camphorique (CA), succinique (SA) et itaconique (IA) ont été synthétisés par l'équipe de recherche de C. M. Thomas de l'institut ChimieParisTech selon le protocole décrit dans la bibliographie [Robert 14]. Ils proviennent d'acides dicarboxyliques d'origines renouvelables. Ce procédé à fort rendement met en œuvre du chlorure de magnésium comme catalyseur et du dicarbonate de dialkyle. Afin d'éliminer le chlorure de magnésium résiduel, une étape de purification a été réalisée avant l'utilisation des anhydrides. Les durcisseurs (PA, HHPA, THPA, MPA, DPA, CA) ont été choisis notamment en raison de la présence de cycles après polymérisation, favorisant la rigidité des matériaux. Pour les autres durcisseurs, l'ouverture de l'anhydride va entraîner la formation d'une chaîne linéaire. De plus, d'après Paramarta et Webster [Paramarta 16], les durcisseurs anhydrides sont préférés aux diamine pour la réticu-

lation du DGE-isoEu en raison de sa fonction époxyde interne, moins réactive que dans le cas d'une fonction époxyde terminal.

### 1.3.1.3 LES CATALYSEURS

Deux catalyseurs ont été utilisés pour accélérer la réaction de réticulation des époxydes par les anhydrides. Le 2-ethyl-4-méthylimidazole (EMID, pureté : 95%) et le 1,2-diméthylimidazole (DMID, pureté : 95%) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. La figure 1.19 montre la représentation moléculaire des catalyseurs utilisés pour ces travaux de thèse. Au cours de l'avancement des travaux de thèse, nous avons opté pour l'utilisation du DMID plutôt que du EMID afin d'éviter la présence de protons labiles provoquant des réactions secondaires (Section 1.2.1).

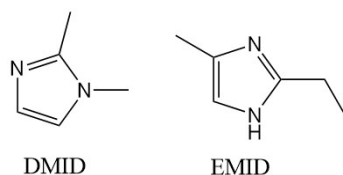


FIGURE 1.19 – Catalyseurs de type dérivé d'imidazole.

### 1.3.1.4 RÉTICULATION DES POLYÉPOXYDES

Une étude préliminaire, inspirée de celle de Qin et al. [Qin 14] sur le diépoxyde issu de l'eugénol, a permis d'étudier la réticulation du DGE-isoEu et des anhydrides d'acide commerciaux (MA, MPA, HHPA, THPA, FDCA). Ces mélanges ont été préparés selon le rapport molaire 1/0,8 pour la combinaison monomère/durcisseur. Ce rapport de 1/0,8, plutôt que 1/2 en considérant les conditions stœchiométriques, se justifie par la présence de réactions secondaires consommant une partie des fonctions époxydiques (figure 1.6). Le catalyseur a été ajouté avec un taux différent selon le type d'anhydride (tableau 1.5).

Tableau 1.5 – Tableau récapitulatif des combinaisons prépolymère/durcisseur/catalyseur étudiées et leur rapport molaire.

Monomère époxy/durcisseur anhydride/catalyseur	DMID						EMID				
	DPA	GA	CA	IA	SA	PA	MPA	HHPA	THPA	MA	FDCA
DGE-isoEu							1/0,8/0,12				1/0,8/0,08
DGE-Eu											
DGER											
DGEBA											

Dans un second temps, les combinaisons monomère/durcisseur/catalyseur réalisées avec les anhydrides bio-sourcés ont été réticulées à l'aide du catalyseur DMID afin de s'affranchir des réactions secondaires pouvant survenir en raison de la présence de protons labiles sur le catalyseur EMID. Les réactifs ont été introduits avec un rapport molaire optimisé de 1/1,2/0,05. L'optimisation de ce ratio sera développée par

la suite (Section 1.4.1). La préparation des échantillons de polyépoxydes est la même pour chaque combinaison résine/durcisseur/catalyseur et s'appuie sur le protocole décrit par Qin et al. [Qin 14]. L'ensemble des réactifs sont des poudres plus ou moins compactes. Le prépolymère diépoxydé et le durcisseur anhydride ont été introduits dans un mortier et broyés à température ambiante afin d'obtenir un mélange homogène. Le catalyseur a ensuite été ajouté selon les rapports molaires décrits ci-dessus (tableau 1.5). Une partie du mélange a été utilisée pour l'étude de la polymérisation par DSC et une autre a été réticulée à 150°C pendant 1h afin d'évaluer les propriétés mécaniques locales.

### 1.3.2 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

#### 1.3.2.1 RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

La spectroscopie RMN est une technique basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux. Sur le spectre, la position des différents pics de résonance apporte des informations structurales. Les analyses RMN à l'état liquide ont été menées sur un spectromètre Varian UNITY ( $^1\text{H}$  : 399,5 MHz,  $^{13}\text{C}$  : 100,6 MHz). Les déplacements chimiques ont été indexés en utilisant le tétraméthylsilane comme référence principale et les résidus des solvants deutérés comme références secondaires ( $^1\text{H}$  :  $\text{CHCl}_3$  à 7,26 ppm,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  :  $\text{CDCl}_3$  à 77,0 ppm).

#### 1.3.2.2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration d'une liaison présente dans la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité transmise. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure données va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques.

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre Bruker Vector 22 équipée d'un Specac MKII Golden Gate Diamond. Les analyses ont été réalisées en mode ATR (attenuated Total Reflexion ou réflexion totale atténuée) entre 4000 et 500  $\text{cm}^{-1}$  (20 balayages avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### 1.3.2.3 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)

La technique de la thermogravimétrie permet de mesurer les variations de masse d'un matériau soumis à un programme de température sous atmosphère contrôlée. La thermogravimétrie permet de quantifier la perte de masse du matériau (polymères, huiles, plastifiant, etc.) lorsqu'il est chauffé et rend compte de sa stabilité thermique. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un thermogravimètre TGA Q600 (TA instruments). Les échantillons dont la masse est comprise entre 5 et 10 mg ont été placés dans des capsules en alumine puis chauffés jusqu'à 800°C à partir de la température ambiante avec une rampe de chauffage de 20°C/min sous atmosphère oxydante

(Air, 60mL/min). Les thermogrammes ont été exploités grâce au logiciel TA Universal Analysis 2000, les pourcentages de perte de masse ainsi que les vitesses de dégradation en fonction de la température ont été déterminés.

#### 1.3.2.4 CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle est une technique d'analyse thermique. L'appareil mesure la différence de puissance fournie pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. En l'absence de réaction endo/exothermique de l'échantillon, la différence de puissance mesurée est proportionnelle à la capacité thermique du matériau à une température donnée. Les réactions endothermiques ou exothermiques (par exemple la réticulation) sont aisément repérées sur le thermogramme. On mesure donc l'enthalpie de polymérisation ainsi que la température au sommet du pic de polymérisation ( $T_P$ ). La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est également mesurée sur le matériau réticulé.

Pour étudier la réticulation des résines époxydiques synthétisées lors de ces travaux, la procédure employée débute par une montée en température de 0°C jusqu'à 250°C avec une rampe de chauffage de 5°C/min. Cette première chauffe permet d'étudier la polymérisation avec l'observation du pic exothermique de réticulation. Puis une deuxième montée de 0°C à 180°C avec une rampe de chauffage de 20°C/min révèle la  $T_g$  du matériau réticulé. Cette analyse est réalisée avec l'appareil TA MDSC 2920 sous un flux d'azote (60 mL/min). Les échantillons d'une masse d'environ 10 mg et mesurée de façon précise, sont placés dans des capsules en aluminium fermées hermétiquement avant la mise en œuvre de l'essai.

#### 1.3.2.5 NANOINDENTATION

La nanoindentation est une technique expérimentale permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux. Cette technique de mesure de précision repose sur le principe d'un essai de dureté et consiste à enfoncer un indenteur de géométrie connue dans un matériaux. La force appliquée et la profondeur sont alors enregistrées en continu. Ces paramètres ainsi que l'empreinte formée lors de l'indentation permettent de déterminer des duretés et des modules d'élasticité.

Les essais de nanoindentation ont été réalisés avec un ultra nanoindentateur (Anton Paar). Un indenteur Berkovitch pyramidal à base triangulaire en diamant a été utilisé pour cette étude. La calibration de l'indenteur est basée sur des indentations effectuées sur de la silice fondue dont le module d'Young et le coefficient de poisson sont connus. L'état de surface de l'échantillon à analyser est un paramètre important pour la détermination des propriétés mécaniques par nanoindentation. Les échantillons ont été polis avec du papier au carbure de silicium (SiC), de la poudre d'alumine 0,3  $\mu\text{m}$  et enfin de la silice colloïdale.

La dureté ( $H$ ) et le module instantané ( $E_I$ ) sont déterminés à l'aide d'indentations multicycles, les courbes de chargement et de déchargement correspondantes sont présentées dans la figure 1.20a. Chaque indentation comprend 15 cycles et trois indentations ont été réalisées par échantillon. La figure 1.20b montre un essai de



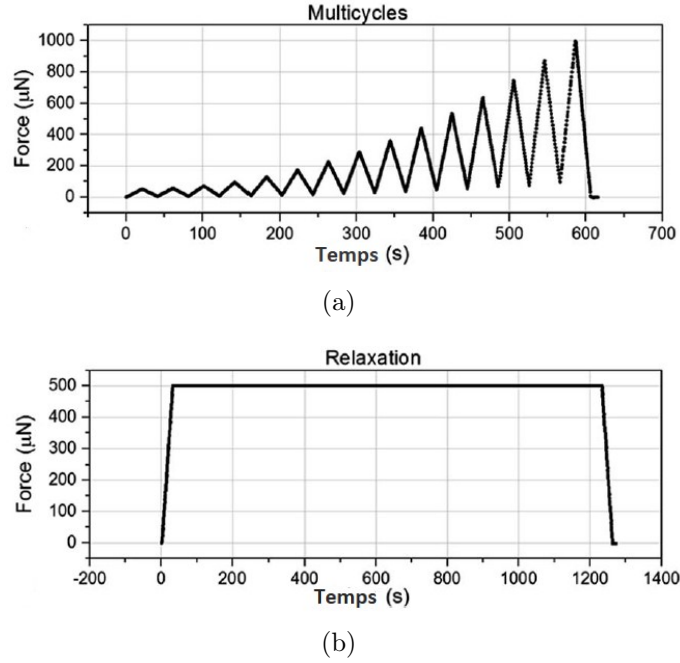


FIGURE 1.20 – Profile de chargement/déchargement des essais de nanoindentations.

nanoindentation avec le maintien de la force constante à  $500\mu N$  pendant 1200 secondes. Cet essai permet de déterminer le module relaxé ( $E_R$ ). Pour un indenteur Berkovitch, la vitesse de déformation est donnée par la relation :

$$\frac{\dot{h}}{h} = \left(\frac{1}{h}\right) \left(\frac{dh}{dt}\right) \quad (1.1)$$

Le coefficient de dépendance à la vitesse de déformation ( $m$ ) est évalué à l'aide d'essais de nanoindentations avec  $\frac{\dot{h}}{h}$  constant. En considérant que les polyépoxydes suivent la loi de G'Sell-Jonas :

$$\sigma = \sigma_0 e^{h_g \epsilon^u} \dot{\epsilon}^m \quad (1.2)$$

avec  $\sigma_0$  la limite élastique,  $\dot{\epsilon}$  la vitesse de déformation,  $h_g$  et  $u$  les paramètres caractéristiques de l'écroutissage. La formule suivante permet de calculer la sensibilité à la vitesse de déformation :

$$m = \frac{d \log F|_h}{d \log \frac{\dot{h}}{h}} \quad (1.3)$$

avec  $F|_h$  la force appliquée pour une profondeur d'enfoncement constante (150nm) et  $\frac{\dot{h}}{h}$  compris entre  $0.001 s^{-1}$  et  $0.5 s^{-1}$ . Le coefficient  $m$  est un indicateur du comportement visqueux des matériaux [Gaillard 13].

### 1.3.2.6 ESSAI DE FLEXION 3 POINTS

L'essai de flexion trois points permet d'évaluer les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique. Pour cette analyse en particulier, seule la combinaison DGE-isoEu/CA a été testée. Deux échantillons ont été étudiés avec une vitesse de déplacement de  $10 \mu\text{m}/\text{sec}$  et une distance entre appuis valant  $10 \text{ mm}$ . La figure 1.21 présente le principe de l'essai de flexion trois points.

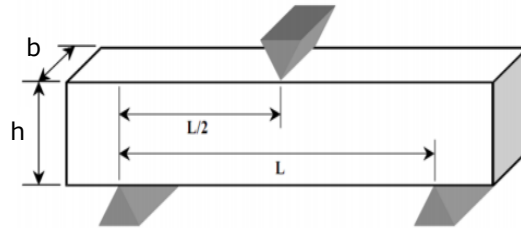


FIGURE 1.21 – Schéma du principe de l'essai de flexion 3 points [Eve 03].

Les courbes force-déplacement obtenues à l'issue des tests de flexion ont permis de mesurer la contrainte à rupture ( $\sigma_{max}$  en MPa), le module d'Young (E en GPa) ainsi que la déformation ( $\varepsilon$  sans unité). Ces grandeurs physiques sont calculées selon les équations suivantes :

$$\sigma_{max} = \frac{3F_{max}L}{2bh^2} \quad (1.4)$$

$$\varepsilon = \frac{6hf}{L^2} \quad (1.5)$$

Avec  $F_{max}$  la force maximale appliquée, L la longueur entre appuis, b la largeur de l'éprouvette, h la hauteur de l'éprouvette et f la flèche. Le module E correspond à la pente de la courbe contrainte-déformation dans l'intervalle de déformation 0,05-0,15%.

## 1.4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 1.4.1 SYNTHÈSE ET SUIVI DE LA POLYMÉRISATION

La polymérisation anionique époxy/anhydride a lieu par ouverture du cycle époxy sous l'action du catalyseur (figure 1.5). Dans cette étude, un catalyseur de type nucléophile (dérivé d'imidazole) a été ajouté au mélange afin d'accélérer la réaction. Ce mécanisme a déjà été étudié et décrit par Dušek puis par Montero [Dušek 86, Montero 13]. La figure 1.22 représente les spectres infrarouge du durcisseur HHPA, du prépolymère DGE-isoEu et du mélange réticulé. La réaction de polymérisation est mise en évidence par l'apparition du pic relatif aux liaisons C=O de l'ester à

$1730\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ) et par la disparition des pics époxy du DGE-isoEu situés vers  $915\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  (spectre (b)) et des pics de l'anhydride HHPA à  $1856$ ,  $1788\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ) et  $903\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-O-C}$ ) (spectre (a)). Pour chacune des combinaisons prépolymère/durcisseur étudiées, le spectre obtenu pour le mélange réticulé est comparable au spectre (c) de la figure 1.22.

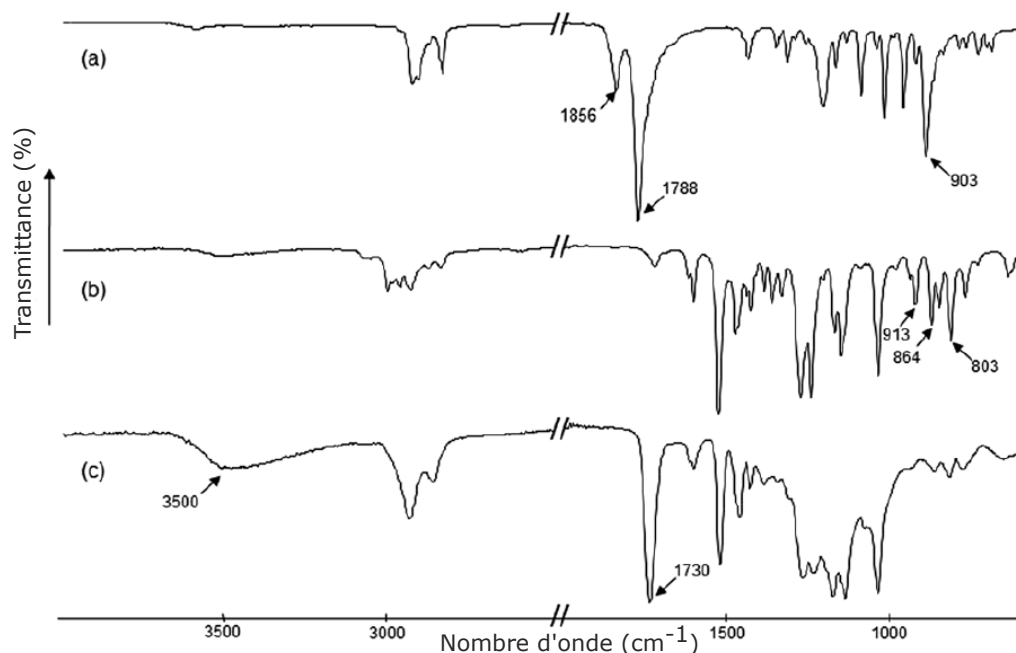


FIGURE 1.22 – Spectre Infrarouge (ATR) (a) HHPA, (b) DGE-isoEu et (c) Polyépoxyde DGE-isoEu/HHPA.

Les conditions stoechiométriques imposent qu'une mole de monomère diépoxy réagisse avec deux moles de durcisseur anhydride. Néanmoins, compte tenu des réactions de polyéthérification (figure 1.6b) et des réactions de terminaison dues à la présence de molécules d'eau (protons labiles)(figure 1.6a), une moindre quantité d'anhydride est nécessaire. La présence de ces deux types de réactions secondaires a été confirmée par analyse IR et par DSC. Les réactions secondaires de terminaison, liées à la présence de protons labiles, se caractérisent par la présence d'un pic à environ  $3500\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre (c) de la figure 1.22, caractéristique des liaisons O-H.

Par ailleurs, les réactions de polyéthérification, déjà mentionnées par Dušek [Dušek 86] et Paramarta et Webster [Paramarta 16], ont été mises en évidence au cours de cette étude par analyse DSC. Le mélange DGEBA/DMID (prépolymère/catalyseur), a été utilisé pour observer la polyéthérification. Le thermogramme DSC (figure 1.23) révèle un pic exothermique à  $134^{\circ}\text{C}$  lors de la première montée en température. Ce pic exothermique caractérise la présence de réactions de polyéthérification. L'absence de pic exothermique lors de la deuxième montée en température indique que la réaction de polyéthérification n'a plus lieu.

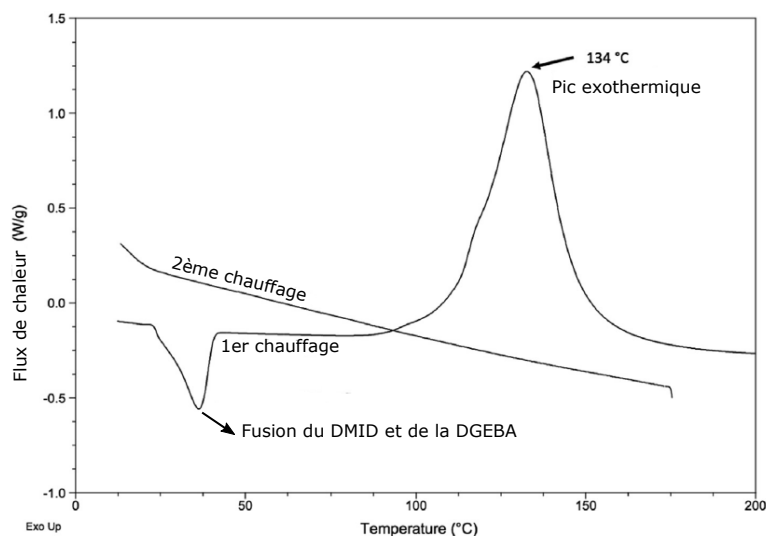


FIGURE 1.23 – Courbes de DSC du mélange DGEBA/DMID

Par conséquent, le rapport molaire prépolymère/durcisseur doit être optimisé afin de prendre en compte ces réactions secondaires. Cette optimisation du rapport est une étape indispensable pour parvenir au développement des thermodurcissables époxydiques hautes performances visés dans le cadre de ces travaux de thèse.

### Optimisation et suivi de la polymérisation des polyépoxydes thermodurcissables

Le degré de réticulation influe sur les propriétés mécaniques et thermiques du matériau thermodurci. Ainsi, l'optimisation du rapport molaire monomère époxy/durcisseur anhydride est nécessaire. Celle-ci a été menée sur le mélange DGEBA/PA en faisant varier le rapport du mélange prépolymère/durcisseur entre 1/0,8 et 1/1,5. Cette combinaison résine/durcisseur a été choisie car ce sont des produits commerciaux et donc disponibles en quantité suffisante mais également pour leur analogie fonctionnelle avec les différentes combinaisons bio-sourcées étudiées. L'optimisation du rapport molaire a été réalisée à l'aide des techniques IR et DSC.

Le tableau 1.6 résume les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge ainsi que les valeurs de  $T_g$  déterminées par DSC pour les trois mélanges réalisés avec des proportions molaires prépolymère/durcisseur différentes (1/0,8, 1/1,2 et 1/1,5). Pour chaque mélange le catalyseur est ajouté avec un taux molaire de 0,05% par rapport au monomère diépoxydé. La proportion de catalyseur a été fixée à une quantité minimum, en-dessous de laquelle il devient difficile de réaliser la pesée. À ce jour, seul le catalyseur est d'origine non bio-sourcée mais des alternatives sont également à l'étude.

Sur le spectre IR correspondant au rapport 1/1,5, la bande à  $915\text{ cm}^{-1}$  témoigne de la présence d'un excès d'époxyde. À l'inverse, sur le spectre IR du rapport 1/0,8,

Tableau 1.6 – Analyse FTIR et valeurs de  $T_g$  pour différents rapports molaires du mélange monomère epoxy/durcisseur anhydride/catalyseur

Rapport molaire du mélange résine/durcisseur/catalyseur	FTIR	$T_g$ (°C)
1/0,8/0,05	Présence des fonctions époxy restantes ( $915\text{ cm}^{-1}$ ) et des fonctions ester formées ( $1723\text{ cm}^{-1}$ )	90
1/1,2/0,05	Présence des fonctions ester formées ( $1723\text{ cm}^{-1}$ ), absence des fonctions époxy et anhydride	125
1/1,5/0,05	Présence des fonctions anhydride restantes ( $895$ , $1774$ et $1850\text{ cm}^{-1}$ ) et des fonctions ester formées ( $1723\text{ cm}^{-1}$ )	135

les pics caractéristiques de l'anhydride phtalique (PA) à  $1774$  et  $1850\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ) et à  $895\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-O-C}$ ) montrent un excès d'anhydride. Le spectre IR du mélange 1/1,2 révèle l'unique présence de la fonction ester à  $1723\text{ cm}^{-1}$  (figure 1.24). De plus, les valeurs élevées de  $T_g$  obtenues pour les différents rapports molaires ( $T_g > 110^\circ\text{C}$ ) sont compatibles avec les applications composites envisagées. L'écart de  $T_g$  de  $10^\circ\text{C}$ , favorable au mélange 1/1,5 (comparé au rapport 1/1,2), peut en partie être attribué à l'incertitude sur la valeur de  $T_g$ .

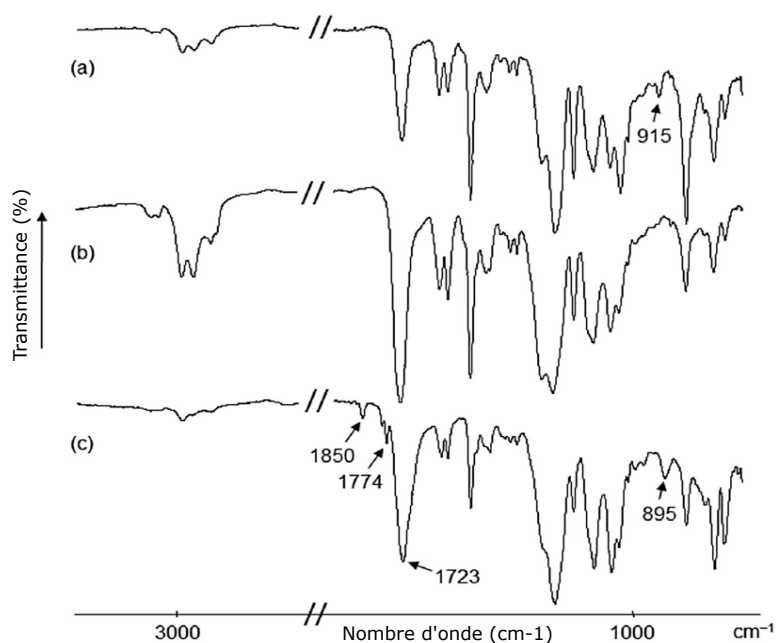


FIGURE 1.24 – Spectres IR réalisés sur les échantillons de DGEBA/PA/DMID avec les ratios 1/0,8 1/1,2 et 1/1,5

Le rapport molaire optimal pour la préparation des échantillons de polyépoxydes s'est donc porté sur la composition molaire suivante : 1/1,2/0,05 (monomère dié-

poxy/durcisseur anhydride/catalyseur). La fonctionnalité des résines et des anhydrides d'acide (excepté FDCA et MPA) étant identique pour tous les composés étudiés, le même rapport a été utilisé pour l'ensemble des combinaisons résines/durcisseur/catalyseur.

### Polymérisation des polyépoxydes : cinétique et aspect physique

La polymérisation des polyépoxydes a été réalisée en chauffant les mélanges pré-polymère/durcisseur/catalyseur. La consistance du mélange avant polymérisation est un paramètre important à prendre en compte en vue d'une application dans le domaine des composites. En fonction de la nature de l'anhydride et de la résine, les mélanges ont un aspect plutôt liquide, de pâte cireuse (WP) ou encore de poudre compacte (CP) ou non (P), plus ou moins visqueuse à température ambiante. La consistance des mélanges avant polymérisation est rapportée dans la tableau 1.7. À température ambiante, la majeure partie des mélanges se trouvent sous la forme d'une pâte cireuse, excepté pour les mélanges obtenus avec le DGE-isoEu ou ceux réalisés avec le DPA, qui sont le plus souvent sous la forme de poudres compactes. Il est à noter que la totalité des combinaisons monomères epoxy/durcisseur anhydride/catalyseur deviennent liquides à 60°C. Par ailleurs, une analyse a permis de vérifier qu'aucun phénomène physique inhérent aux réactifs (en particulier la sublimation des anhydrides d'acide) ne vient perturber la polymérisation. Aucune perte de masse n'a été enregistrée sur la gamme des températures de polymérisation.

Dès que le mélange est homogène, la cinétique de la réaction de polymérisation est suivie par DSC selon le protocole de la Section 1.3.2.4. Le tableau 1.7 présente les valeurs des températures ainsi que de l'enthalpie de polymérisation pour les différentes combinaisons analysées. Le pic exothermique de la réaction de polymérisation est le plus souvent enregistré entre 60 et 150-190°C. Cependant, dans certains cas, deux voire trois pics exothermiques caractérisent la polymérisation, comme par exemple pour les mélanges DGE-isoEu/IA ou encore DGE-isoEu/MPA. La présence de plusieurs pics peut s'expliquer par le fait qu'il se produit différents types de réaction entre l'époxy et l'anhydride [Qin 14]. En effet, les fonctions époxy mises en jeu dans ces réactions possèdent des réactivités différentes (résines DGE-isoEu et DGE-Eu). Un grand nombre de valeurs d'enthalpie de polymérisation ne sont pas rapportées car le chevauchement du pic endothermique de fusion de la résine et du catalyseur avec le pic de polymérisation rend impossible le calcul de l'enthalpie de polymérisation. De plus, comme cela a déjà été décrit précédemment, plusieurs réactions secondaires ont lieu sur cet intervalle de température. Il est donc impossible d'attribuer la valeur de la variation d'enthalpie seulement à la réaction de polymérisation souhaitée.

L'utilisation de tels polyépoxydes bio-sourcés pour des applications composites nécessite de tenir compte des températures de polymérisation et plus particulièrement de la température de début de polymérisation ( $T_{inf}$ ) ainsi que celle correspondante au maximum du pic exothermique de polymérisation ( $T_p$ ). Lors de la fabrication des composites à renfort végétal, les fibres doivent être imprégnées avant que la polymé-

risation ne démarre ou plus précisément avant que la viscosité ne soit trop élevée. Ainsi, le mélange DGE-isoEu/IA ne convient pas car la réaction de polymérisation débute à température ambiante. À l'inverse, le durcisseur CA semble être le meilleur candidat puisque les mélanges possèdent les températures de début de polymérisation les plus élevées (100°C pour DGE-isoEu/CA). De plus, la température de réticulation ne doit pas excéder la température de dégradation des fibres afin de ne pas altérer leurs propriétés. En comparant les températures du/des pics de polymérisation ( $T_p$ ), le DGE-isoEu correspond le plus souvent au prépolymère réagissant aux températures les plus basses, inférieures à la température de début de dégradation des fibres ( $\simeq 180^\circ\text{C}$ ), quelque soit le durcisseur. Par ailleurs, les températures du/des pics de polymérisation des polyépoxydes réticulés à l'aide de résines et de durcisseurs commerciaux, de l'ordre de 140 - 170°C, décrits dans les travaux de Qin et al. et Miao et al. [Qin 14, Miao 17], sont supérieures à celle obtenue pour le mélange DGE-isoEu/CA ( $T_p$  environ égale à 129°C). Ainsi, pour des applications composites à renfort végétal, il est préférable d'utiliser des polymères dont la température de polymérisation est largement inférieure à la température de début de dégradation des fibres végétales (environ 180°C). Le DGE-isoEu est donc un bon candidat pour la fabrication de composites renforcés par des fibres végétales.

Tableau 1.7 – Aspect et valeurs de l'enthalpie/températures de polymérisation des différents mélanges avant polymérisation

	DPA	GA	CA	IA	SA	PA	MPA	HHPA	THPA	MA	FDCA
<b>DGE-isoEu/anhydride</b>											
Aspect du mélange	CP	WP	CP	WP	CP	CP	CP	WP	WP	liquide	P
Polymérisation											
$T_{inf} - T_{sup}$ (°C)	60 - 150	60-160	100 - 190	25 - 145	65 - 150	60 - 190	45 - 180	45 - 160	50 - 150	45 - 180	45 - 170
$T_p$ (°C)	108	103	129	41, 136	98	91	53, 130	75, 110, 125	95, 123	58, 120, 135	53, 123
Enthalpie (kJ.mol-1)	(kJ.mol-1)	/	157	/	/	/	/	/	/	/	/
<b>DGE-Eu/anhydride</b>											
Aspect du mélange	CP	WP	WP	WP	WP	WP	CP <sup>a</sup>	WP <sup>a</sup>			
Polymérisation											
$T_{inf} - T_{sup}$ (°C)	50 - 160	60 - 150	80 - 190	50 - 180	75 - 210	70 - 160	80 - 210 <sup>a</sup>	85 - 200 <sup>a</sup>			
$T_p$ (°C)	105, 119	132	137	116, 151	125	122	106, 127, 139 <sup>a</sup>	119, 130 <sup>a</sup>			
Enthalpie (kJ.mol-1)	/	/	131	/	214	156	/	/			
<b>DGER/anhydride</b>											
Aspect du mélange	CP	WP	WP	liquide	WP	WP					
Polymérisation											
$T_{inf} - T_{sup}$ (°C)	50 - 170	50 - 170	70 - 180	60 - 170	70 - 170	60 - 180					
$T_p$ (°C)	106, 116	116, 131	126	109, 122	120	112					
Enthalpie (kJ.mol-1)	/	/	/	/	/	/					
<b>DGEBA/anhydride</b>											
Aspect du mélange	CP	WP	WP	WP	WP	WP					
Polymérisation											
$T_{inf} - T_{sup}$ (°C)	60 - 170	50 - 210	80 - 200	80 - 160	80 - 150	60 - 180					
$T_p$ (°C)	121	127	133	124	131	118					
Enthalpie (kJ.mol-1)	/	/	/	/	/	/					

<sup>a</sup>Valeurs issues de Qin et al. [Qin 14].



### 1.4.2 PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET MÉCANIQUES DES RÉSINES POLYMÉRISÉES

#### Température de transition vitreuse

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des matériaux résultant des mélanges résine/durcisseur/catalyseur sont rapportées dans le tableau 1.8. Les incertitudes sur les mesures de  $T_g$  sont de l'ordre de la dizaine de degrés celsius. La  $T_g$  doit être suffisamment élevée ( $> 100^\circ\text{C}$ ) pour répondre au cahier des charges des applications dans le domaine des composites hautes performances (tableau 1.1). Elle dépend de la structure chimique du polymère et de son taux de réticulation. La présence de groupes chimiques rigides volumineux tels que les groupes phényles par exemple, gêne le mouvement des chaînes et donc augmente la valeur de la  $T_g$ . Ainsi, les polyépoxydes polymérisés avec les anhydrides incorporant des cycles aromatiques ou des structures rigides tels que DPA, CA, PA, THPA, MPA et HHPA révèlent des  $T_g > 100^\circ\text{C}$  tandis que des  $T_g$  plus faibles sont observées pour les mélanges avec les anhydrides SA, MA, FDCA, IA et GA. Pour ces derniers, l'ouverture du cycle de l'anhydride lors de la réaction de polymérisation engendre la formation d'une chaîne carbonée linéaire et flexible rendant le matériau moins rigide.

Tableau 1.8 – Température de transition vitreuse des mélanges résines/durcisseurs/catalyseur

	Température de transition vitreuse $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )										
	DPA	GA	CA	IA	SA	PA	MPA	HHPA	THPA	MA	FDCA
DGE-isoEu /anhydrides	123	78	121	76	94	115	93	120	107	93	78
DGE-Eu /anhydrides	126	65	112	85	79	109	155 <sup>a</sup>	114 <sup>a</sup>			
DGER /anhydrides	149	64	153	74	83	124					
DGEBA /anhydrides	152	90	162	81	101	125					

<sup>a</sup>Valeurs issues de Qin et al. [Qin 14].

Les valeurs de  $T_g$  des polyépoxydes 100% bio-sourcés (réalisés avec DGE-isoEu, DGE-Eu et les anhydrides bio-sourcés) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les polyépoxydes pétrosourcés de référence. Les matériaux obtenus avec le prépolymère DGEBA ou avec les résines bio-sourcées possèdent des  $T_g$  comprises entre  $64^\circ\text{C}$  et  $162^\circ\text{C}$ . Il est à noter que la polymérisation de la DGEBA avec des anhydrides d'acide donnent des  $T_g$  équivalentes à celles généralement obtenues pour une polymérisation avec des durcisseurs amines [Yang 16]. Les écarts non significatifs entre les mélanges préparés à partir du DGE-isoEu et du DGE-Eu ne permettent pas d'observer un effet de la position de la fonction époxyde sur la  $T_g$ . Par ailleurs, les valeurs déterminées pour la résine DGE-isoEu issue de la lignine ainsi que pour la résine DGER (résine bio-sourcée commerciale) sont du même ordre de grandeur.

Les  $T_g$  des matériaux époxydiques DGE-isoEu/DPA, DGE-isoEu/CA, et DGE-isoEu/HHPA sont, de surcroît, supérieures à celles des résines époxydiques partiellement bio-sourcées et commerciales, les plus utilisées pour des applications composites (Epobiox, Sandtech  $T_g = 80^\circ\text{C}$  et Greenpoxy, Sicomin  $T_g = 85^\circ\text{C}$ ). Les valeurs

des températures de transition vitreuse (mentionnées dans les fiches techniques des fournisseurs) de ces résines bio-sourcés commerciales ont été confirmées expérimentalement sur la DSC utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse.

Afin de juger de la pertinence d'un tel choix de résine, il est néanmoins nécessaire de positionner ces résultats par rapport aux récentes études publiées dans la littérature scientifique. Dans la bibliographie, plusieurs études portant sur la synthèse de prépolymères époxydiques issus de ressources renouvelables ont été rapportées. Les  $T_g$  obtenues pour les polyépoxydes à base de DGE-isoEu sont du même ordre de grandeur que celles obtenues à partir de synthons bio-sourcés. Llevot et al. [Llevot 16] et Zhao et al. [Zhao 16] ont étudié des thermodurcissables époxy/amine synthétisés à partir de la vanilline et du guaiacol, deux molécules issus de la lignine. Les  $T_g$  déterminées pour ces matériaux atteignent 140-150°C (Section 1.2.2, tableau 1.4). Les thermodurcissables obtenus par réaction de prépolymères issus de l'eugénol et de durcisseurs anhydrides HHPA et MPA révèlent des  $T_g$  environ égales à 114°C et 155°C [Qin 14]. L'ensemble des polyépoxydes décrits ci-dessus possèdent également une structure rigide conférant au matériau des valeurs de  $T_g$  élevées.

Avec des  $T_g$  de l'ordre de 120°C, les polyépoxydes 100% bio-sourcés réalisés à partir du DGE-isoEu et des anhydrides cycliques DPA, CA, PA et HHPA répondent en partie aux critères d'appréciation définis dans le cahier des charges ( $T_g > 100^\circ\text{C}$ ) (tableau 1.1). Les autres propriétés thermiques et mécaniques doivent également répondre aux exigences du cahier des charges afin de pouvoir juger de l'utilisation potentielle de ces polyépoxydes 100% bio-sourcés pour des applications composites hautes performances.

## Stabilité thermique

La dégradation thermique des polyépoxydes thermodurcissables a été étudiée par ATG. Les températures de dégradation correspondant à 5%, 50% de perte de masse ( $T_{5\%}$ ,  $T_{50\%}$ ) ainsi que la température correspondant à la vitesse de dégradation maximale ( $T_{max}$ ) sont présentées dans le tableau 1.9. La figure 1.25 montre une courbe de dégradation thermique ainsi que sa dérivée obtenue à partir du polyépoxyde réalisé avec DGE-isoEu/CA et enregistrée sous atmosphère oxydante (air). Les profils des courbes de ATG des différentes combinaisons monomère époxy/durcisseur anhydride sont comparables.

La température à 5% de perte de masse est un indicateur de début de la dégradation thermique des polymères. Les polyépoxydes possèdent une bonne stabilité thermique puisque, dans tous les cas,  $T_{5\%}$  est supérieure à 270°C. Néanmoins, le durcisseur IA semble avoir un léger impact négatif sur la  $T_{5\%}$  des mélanges. En effet, le phénomène de dégradation thermique s'opère à partir d'environ 270°C pour cet anhydride tandis que la valeur moyenne pour les mélanges réalisés avec les anhydrides bio-sourcés DPA, GA, CA, SA, PA est environ égale à 340°C. Les températures à 50% de perte de masse varient de 376°C à 446°C et les températures de dégradation

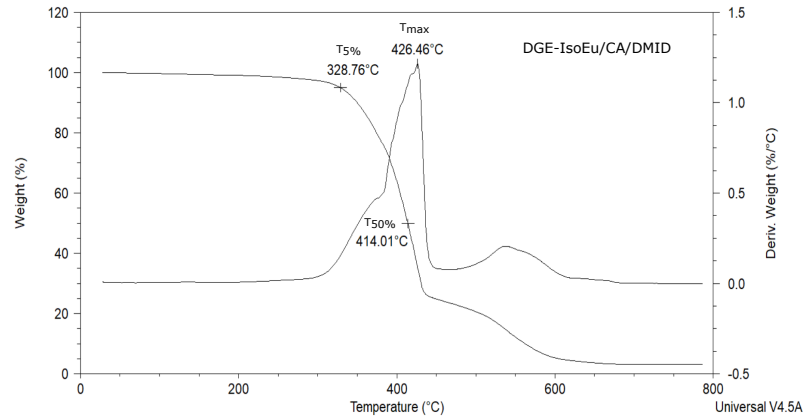


FIGURE 1.25 – Courbes TGA du mélange DGE-IsoEu/CA/DMID

$T_{max}$  sont comprises entre 322°C et 449°C. La résistance thermique ( $T_{5\%}$ ,  $T_{50\%}$ ,  $T_{max}$ ) des thermodurcissables synthétisés dans ces travaux de thèse est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les systèmes bio-sourcés époxy/anhydride décrits dans la bibliographie mais légèrement supérieure à celle des systèmes époxy-amine avec  $T_{5\%} \simeq 320^\circ\text{C}$  (Section 1.2.2, tableau 1.4). Cette différence peut s'expliquer par l'oxydation thermique subie par les polyépoxydes réticulés à l'aide de durcisseur de type polyamine [Ernault 16b].

L'ensemble des polyépoxydes thermodurcissables 100% bio-sourcés synthétisés dans cette étude atteint un niveau de résistance thermique suffisant pour répondre au cahier des charges (tableau 1.1).

Tableau 1.9 – Températures de dégradation thermique ( $T_{5\%}$ ,  $T_{50\%}$  et  $T_{max}$ ) des poly-époxydes étudiés

	DPA	GA	CA	IA	SA	PA	MPA	HHPA	THPA	MA	FDCA
<b>DGE-IsoEu /anhydrides</b>											
$T_{5\%}$ (°C)	332	328	328	272	297	298	296	306	274	310	277
$T_{50\%}$ (°C)	415	412	414	408	408	376	402	395	409	407	359
$T_{max}$ (°C)	416	411	426	410	409	379	412	401	396	409	322
<b>DGE-Eu /anhydrides</b>											
$T_{5\%}$ (°C)	335	335	358	300	331	331	317 <sup>a</sup>	321 <sup>a</sup>			
$T_{50\%}$ (°C)	420	440	419	427	434	395					
$T_{max}$ (°C)	420	431	414	421	430	366					
<b>DGER /anhydrides</b>											
$T_{5\%}$ (°C)	346	365	355	272	332	321					
$T_{50\%}$ (°C)	421	440	417	411	430	409					
$T_{max}$ (°C)	420	433	417	420	429	449					
<b>DGEBA /anhydrides</b>											
$T_{5\%}$ (°C)	373	373	369	287	308	351					
$T_{50\%}$ (°C)	441	446	435	421	437	407					
$T_{max}$ (°C)	429	441	426	428	433	395					

<sup>a</sup>Valeurs issues de Qin et al. [Qin 14].

### Propriétés mécaniques locales

Les propriétés mécaniques de différentes combinaisons de polyépoxydes ont été mesurées en nanoindentation. Cette technique de caractérisation locale, est grandement dépendante de l'état de surface du matériau à analyser. Ainsi, la présence de porosités ou encore l'hétérogénéité de certains mélanges (DGE-isoEu/IA, DGE-Eu/GA, DGE-Eu/IA et DGE-Eu/SA) ne permet pas d'assurer des mesures convenables. La figure 1.26 montre les courbes de résultats obtenus pour chaque type d'indentation sur le mélange DGE-isoEu/SA.

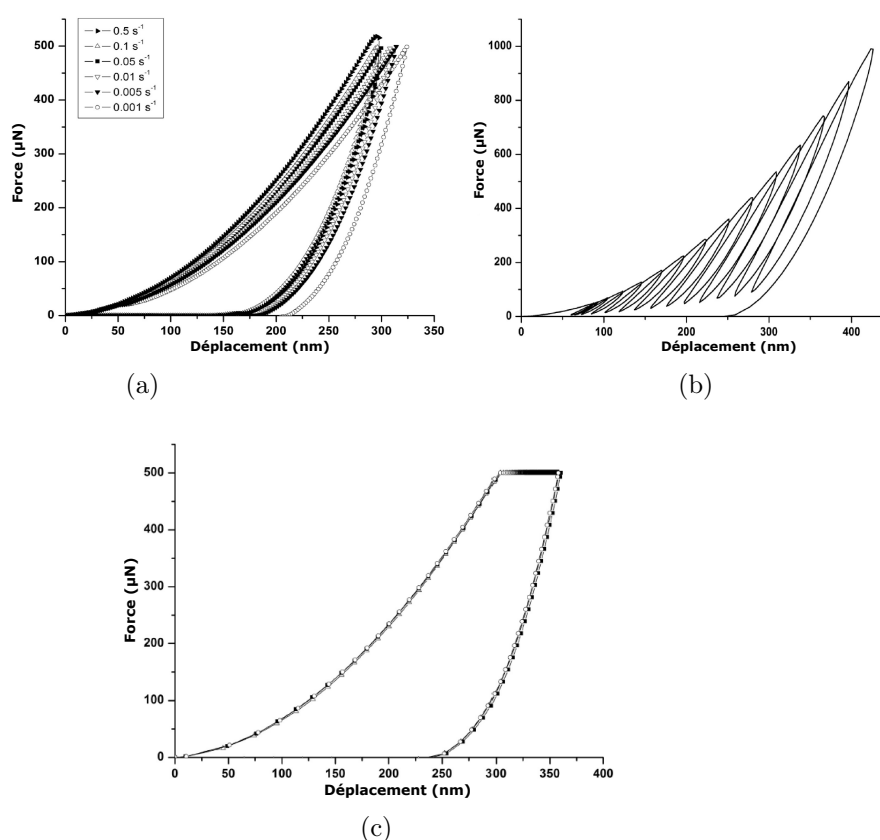


FIGURE 1.26 – Courbes Force-Déplacement obtenues en nanoindentation pour le mélange DGE-IsoEu/SA. (a) avec variations des vitesses de déformation, (b) avec des rampes linéaires Force-Temps, (c) avec un temps de relaxation de 1200 secondes.

Chaque figure illustre le comportement visqueux des échantillons. En effet, la réponse des matériaux dépend de la vitesse de déformation  $\frac{\dot{h}}{h}$  (figure 1.26a). De plus, lors des essais de chargement cyclique, une différence est observée entre les efforts mesurés lors du chargement et les efforts mesurés lors du déchargement, il s'agit de boucles d'hystérésis (figure 1.26b). Ce phénomène est généralement dû à une transformation de phase, ou encore à une dépendance au temps. Enfin, la figure 1.26c

présente la courbe de résultats de l'essai de fluage avec une durée de maintien de 1200 secondes. Les trois courbes d'indentation, pour chaque condition de vitesse de déformation, sont quasiment superposées (figure 1.26c), ce qui atteste de la reproductibilité des essais. Les valeurs des modules instantanés ( $E_I$ ) et relaxés ( $E_R$ ), les duretés (H) ainsi que les coefficients de dépendance à la vitesse ( $m$ ) sont présentées dans la tableau 1.10.

Les mélanges réalisés avec l'anhydride GA révèlent des propriétés inférieures à celles déterminées pour les autres anhydrides. En effet, les valeurs des modules  $E_R$  et  $E_I$  pour les combinaisons avec GA, sont comprises entre 3 et 3,4 GPa et 3,4 et 4,4 GPa respectivement tandis que pour les autres mélanges, ces valeurs se situent dans l'intervalle 3,4-5 GPa pour  $E_R$  et 3,5-6 GPa pour  $E_I$ . Cette observation est également valable pour les valeurs de dureté. Les duretés des mélanges avec GA n'excèdent pas 234 MPa alors que pour les autres combinaisons, les duretés atteignent en moyenne  $\simeq 300$  MPa. Ce résultat peut s'expliquer par la structure du durcisseur GA impliquant la formation d'une chaîne linéaire faiblement rigide lors de la réaction de réticulation. Par ailleurs, l'ensemble des échantillons montre une dépendance à la vitesse de déformation ( $m$ ) excepté pour le mélange DGE-isoEu/MPA. La taille de l'empreinte réalisée lors de l'essai de nanoindentation diminue lorsque  $\frac{\dot{h}}{h}$  augmente, ce qui indique un comportement viscoplastique des matériaux. On ne peut cependant pas distinguer le comportement viscoplastique du comportement viscoélastique.

Les échantillons synthétisés à partir de la résine DGEBA possèdent des propriétés mécaniques en nanoindentation comprises entre 3,4 et 4,7 GPa pour  $E_I$ , 3,0 et 4,2 GPa pour  $E_R$  et une dureté située entre 188 et 367 MPa. Par comparaison, les matériaux réalisés à partir des monomères bio-sourcés décrits dans ces travaux de thèse présentent des propriétés supérieures ou égales. Les modules instantanés sont répartis entre 4,31 et 6,10 GPa, les modules relaxés entre 3,41 et 4,94 GPa et les duretés sont comprises entre 188 et 367 MPa. En prenant en compte le fait que la technique de nanoindentation surestime légèrement les propriétés, comparés aux autres techniques de caractérisation (DMA, essais de flexion, traction), ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles déterminées pour les polyépoxydes thermodurcissables pétro-sourcés [Ma 13, Ma 14]. La majorité des polyépoxydes issus de ressources renouvelables développés dans la littérature présente des rigidités faibles, de l'ordre de 2 GPa comme c'est par exemple le cas pour les thermodurcissables synthétisés à partir du syringaresinol [Janvier 17]. Certains auteurs ont cependant obtenus des valeurs de modules d'environ 3 GPa, notamment pour des polyépoxydes synthétisés à partir de prépolymères issus de l'eugénol ou encore de l'acide FDCA [Qin 14, Miao 17, Deng 15].

Tableau 1.10 – Propriétés des polyépoxydes déterminées en nanoindentation : module relaxé ( $E_R$  en GPa), module instantané ( $E_I$  en GPa), dureté (H en MPa) et sensibilité à la vitesse de déformation (m, sans unité).

	GA	CA	IA	SA	PA	MPA	HHPA	THPA	MA
<b>DGE-isoEu /anhydrides</b>									
Moyenne $E_R$ ± Ecart-type	3,42 ± 0,05	4,06 ± 0,05	/	4,18 ± 0,02	4,07 ± 0,01	4,2 ± 0,2	4,15 ± 0,09	4,59 ± 0,09	4,86 ± 0,04
Moyenne $E_I$ ± Ecart-type	4,3 ± 0,2	4,8 ± 0,1	/	5,0 ± 0,1	4,39 ± 0,07	5,3 ± 0,9	4,60 ± 0,08	5,2 ± 0,2	5,54 ± 0,10
Moyenne H ± Ecart-type	234 ± 7	297 ± 6	/	285 ± 8	355 ± 5	229 ± 83	338 ± 7	342 ± 10	395 ± 6,5
Moyenne m ± Ecart-type	0,032 ± 0,008	0,027 ± 0,003	/	0,046 ± 0,007	0,032 ± 0,008	0,001 ± 0,047	0,026 ± 0,007	0,028 ± 0,011	0,065 ± 0,027
<b>DGE-Eu /anhydrides</b>									
Moyenne $E_R$ ± Ecart-type	/	4,05 ± 0,012	/	/	4,67 ± 0,006				
Moyenne $E_I$ ± Ecart-type	/	4,7 ± 0,10	/	/	5,3 ± 0,10				
Moyenne H ± Ecart-type	/	301 ± 4	/	/	367 ± 5				
Moyenne m ± Ecart-type	/	0,025 ± 0,009	/	/	0,025 ± 0,006				
<b>DGER /anhydrides</b>									
Moyenne $E_R$ ± Ecart-type	3,41 ± 0,11	3,70 ± 0,05	4,94 ± 0,01	4,43 ± 0,00	4,91 ± 0,03				
Moyenne $E_I$ ± Ecart-type	4,4 ± 0,2	4,3 ± 0,1	6,1 ± 0,2	5,7 ± 0,2	5,5 ± 0,1				
Moyenne H ± Ecart-type	188 ± 12	238 ± 14	296 ± 5	253 ± 7	361 ± 11				
Moyenne m ± Ecart-type	0,042 ± 0,025	0,029 ± 0,008	0,040 ± 0,009	0,042 ± 0,011	0,030 ± 0,007				
<b>DGEBA /anhydrides</b>									
Moyenne $E_R$ ± Ecart-type	3,02 ± 0,03	3,42 ± 0,02	4,21 ± 0,10	3,65 ± 0,01	4,24 ± 0,09				
Moyenne $E_I$ ± Ecart-type	3,4 ± 0,11	3,50 ± 0,09	4,45 ± 0,09	4,1 ± 0,1	4,73 ± 0,16				
Moyenne H ± Ecart-type	183 ± 10	220 ± 17	289 ± 12	223 ± 10	278 ± 18				
Moyenne m ± Ecart-type	0,030 ± 0,032	0,026 ± 0,010	0,027 ± 0,013	0,026 ± 0,010	0,026 ± 0,014				

### Propriétés mécaniques en flexion

Les propriétés mécaniques des éprouvettes de DGE-isoEu/CA ont été évaluées en flexion trois points. Les courbes contrainte-déformation sont présentées dans la figure 1.27. Les résultats donnent des valeurs de contrainte maximale d'environ 58 MPa et 68 MPa et de module d'Young d'environ 2,5 GPa et 2,6 GPa pour deux échantillons dont la densité (mesurée avec le principe d'Archimède) est comprise entre 1,14 et 1,20.

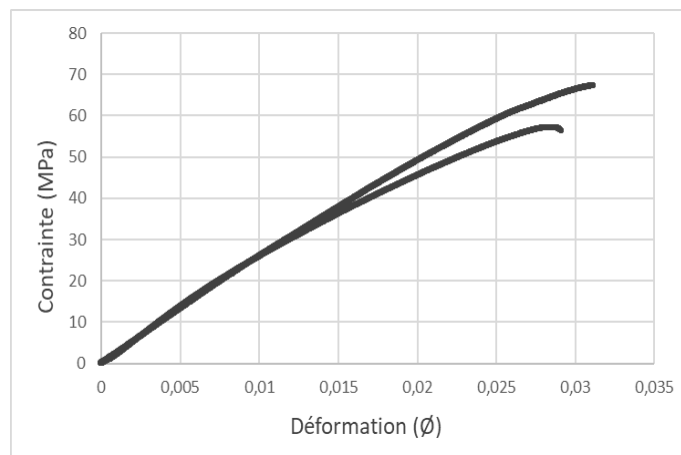


FIGURE 1.27 – Courbes contraintes-déformation des éprouvettes DGE-IsoEu/CA/DMID testées en flexion

Ces valeurs sont inférieures à celles décrites dans la bibliographie pour les poly-époxydes thermodurcissables [Baroncini 16]. La contrainte à rupture en flexion déterminée sur un polyépoxyde (diglycidyl ester d'acide 2,5-furandicarboxylique polymérisé avec une diamine D230) est comprise entre 75 et 96 MPa. Miao et al. [Miao 17] a également mesuré un module et une contrainte à rupture de flexion élevés pour les mélanges DGE-Eu/MHHPA et DGEBA/MHHPA. Les modules sont de l'ordre de 3,3 et 3,1 GPa respectivement pour ces deux mélanges et les contraintes valent respectivement 129 et 140 MPa. Les résultats issus des essais de flexion 3 points ne sont pas en accord avec les résultats des essais de nanoindentation puisque les valeurs de rigidité sont largement plus élevées pour les propriétés mécaniques mesurées localement. Il est à noter que les essais de flexion ont été réalisés sur des mini-éprouvettes compte tenu de la faible quantité de matière disponible. Pour ces faibles dimensions, non-conformes aux préconisations des normes, les incertitudes sur les mesures sont assez grandes. Pour confirmer ces valeurs, des essais sur des éprouvettes de géométrie et taille normalisées seraient préférables. Pour ce qui est de la contrainte à rupture, il est fort probable que celle-ci soit fortement impactée par des défauts (porosités, fissures) au sein des mini-éprouvettes. Effectivement le contrôle du taux de porosité lors de la fabrication de ces éprouvettes de petites dimensions est particulièrement délicat.

## 1.5 CONCLUSIONS

Ce premier chapitre présente l'étude réalisée sur les polyépoxydes thermodurcissables bio-sourcés réticulés à l'aide de durcisseurs de type anhydride d'acide en vue d'applications composites à renfort végétal hautes performances. Pour répondre au cahier des charges de telles applications, plusieurs critères ont dû être vérifiés.

Tout d'abord, l'origine végétale des différents réactifs étudiés est variée. Le DGE-Eu est issu de l'eugénol, extrait du clou de girofle tandis que le DGE-isoEu est synthétisé à partir de la lignine. D'un point de vue de la disponibilité et du coût, la lignine est beaucoup plus intéressante que le clou de girofle. Elle constitue un excellent réservoir pour l'élaboration de monomères époxydiques. Sa disponibilité lui confère également un fort potentiel. Par ailleurs, le caractère bio-sourcé des polyépoxydes élaborés lors de ces travaux de thèse ne permet cependant pas de renseigner quant à l'impact environnemental de ces matériaux. Pour cela, une analyse de cycle de vie complète devra être réalisée par la suite.

Il est également possible de noter que, lors de la polymérisation des prépolymères diépoxydiques et des durcisseurs de type anhydride d'acide, seul le catalyseur n'est pas issu de la biomasse. En utilisant la méthode de calcul du pourcentage massique correspondant à la part bio-sourcée présente dans le matériau, on obtient une teneur bio-sourcée de l'ordre de 99%. Ce pourcentage pourrait être étendu à 100% avec l'utilisation d'un catalyseur bio-sourcé. Néanmoins, aucun thermodurcissable époxydique disponible à ce jour sur le marché n'atteint une telle teneur bio-sourcée, la solution proposée dans cette thèse constitue ainsi une réelle avancée.

Les résultats des analyses de caractérisation ont montré que le mélange DGE-isoEu/CA est le plus approprié pour répondre à ce stade, au cahier des charges des applications composites hautes performances. En effet, ce polyépoxyde présente des valeurs de modules (déterminés en nanoindentation) de 4,1 GPa et de 4,8 GPa pour  $E_R$  et  $E_I$ . La température de transition vitreuse est égale à 121°C pour ce mélange et la dégradation thermique s'opère à partir d'environ 328°C. Ces propriétés sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les thermodurcissables époxy pétrosourcés. Elles respectent ainsi les exigences du cahier des charges des applications visées dans ces travaux de thèse. Le polyépoxydes DGE-isoEu/CA est donc une excellente alternative à l'utilisation des polymères issus de la pétrochimie.

Pour envisager une future industrialisation, la synthèse des prépolymères nécessitent d'être améliorée. En effet, certains aspects nuancent quelque peu l'impact positif de ces matériaux sur l'environnement. À ce jour, le recours à une colonne de chromatographie pour réaliser la purification des diépoxydes constitue une étape chronophage entraînant une forte consommation de solvants. D'autre part, les quantités préparées ne sont pas compatibles avec la mise en œuvre de pièces composites de grande taille. Une optimisation des protocoles de synthèse est nécessaire. Elle pourrait permettre de s'affranchir de certaines étapes, favorisant ainsi le développement vers l'industrialisation des produits.





# INFLUENCE DU TRAITEMENT AU CO<sub>2</sub> SUPERCRITIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DES FIBRES DE CHANVRE

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b> . . . . .	<b>62</b>
<b>2.2</b>	<b>Éléments contextuels et bibliographiques</b> . . . . .	<b>64</b>
2.2.1	Présentation des fibres de chanvre . . . . .	64
2.2.2	Modification et amélioration des propriétés des fibres végétales . . . . .	75
<b>2.3</b>	<b>Matériels et méthodes</b> . . . . .	<b>80</b>
2.3.1	Matériaux : Fibres de chanvre . . . . .	80
2.3.2	Traitement au CO <sub>2</sub> supercritique . . . . .	81
2.3.3	Techniques de caractérisation . . . . .	82
<b>2.4</b>	<b>Résultats et discussion</b> . . . . .	<b>88</b>
2.4.1	Aspects physiques des fibres . . . . .	88
2.4.2	Composition chimique et ultrastructure . . . . .	90
2.4.3	Niveau d'individualisation . . . . .	95
2.4.4	Pouvoir hygroscopique . . . . .	96
2.4.5	Résistance à la dégradation thermique . . . . .	102
2.4.6	Propriétés mécaniques . . . . .	105
2.4.7	Évaluation globale du traitement au CO <sub>2</sub> sc . . . . .	111
<b>2.5</b>	<b>Conclusions</b> . . . . .	<b>113</b>

---

## PRÉAMBULE

Cette étude a été menée dans le cadre du développement de composites hautes performances à base de chanvre. Dans ce chapitre nous présenterons le contexte de

l'étude puis nous analyserons l'influence d'un traitement au CO<sub>2</sub> supercritique sur les propriétés des fibres de chanvre. L'impact des traitements à l'échelle du composite et de l'interface fibre/matrice sera analysé dans le chapitre 3.

## 2.1 INTRODUCTION

Après avoir décrit et analysé l'étude de polyépoxydes 100% bio-sourcés, nous nous intéresserons au deuxième constituant des composites : les fibres végétales et plus particulièrement les fibres de chanvre. À ce jour, les composites renforcés par des fibres de chanvre sont essentiellement employés pour des applications non structurales et intérieures [Pickering 16]. Pour accéder à une utilisation massive, pour des applications extérieures et soumises à d'importantes sollicitations, plusieurs verrous scientifiques nécessitent d'être levés : un des principaux freins à ce développement est la durabilité des fibres végétales qui sont des matériaux biodégradables et dont la dégradation peut directement affecter les propriétés du composite. En effet, la sensibilité des fibres à l'humidité et leur capacité à absorber de l'eau, même au sein d'une matrice polymère, peut engendrer des dégradations irréversibles au niveau de la fibre mais également au niveau de l'interface fibre/matrice [Kakroodi 13, Christian 12, Dhakal 07]. Les fibres peuvent effectivement, dans ces conditions, subir des dégradations enzymatiques, des phénomènes de plastification et aussi des cycles de gonflement-retrait qui peuvent provoquer des décohésions à l'interface fibre/matrice. D'autre part, l'incorporation de fibres végétales dans la matrice constitue une source de variabilité qu'il faut contenir en maîtrisant les procédés d'extraction, de transformation et d'architecture du renfort.

Dans le but d'améliorer les performances et la durabilité du composite final, de nombreuses études ont évalué l'impact de traitements sur les propriétés des fibres végétales. Ainsi, des traitements physiques, chimiques et/ou enzymatiques ont été proposés. Parmi les procédés physiques, le traitement plasma est utilisé pour améliorer les propriétés de surface des fibres végétales en vue d'applications composites grâce à l'élimination des impuretés et à la modification de la composition chimique de la surface des fibres [Marais 05, Bozaci 13, Scalici 16, Gibeop 13, Gouanve 06]. Les procédés de type Corona affectent également les propriétés de surface des fibres celluliques en modifiant les propriétés chimiques, morphologiques (individualisation) et de rugosité et en améliorant les propriétés de mouillabilité [Ragoubi 10, Padayodi 16]. Les traitements thermiques réalisés sous autoclave affectent non seulement la composition chimique de la surface mais également du cœur des fibres végétales et diminuent ainsi le pouvoir hygroscopique des fibres [Marais 05, Gouanve 06, Li 17]. L'explosion à la vapeur est un procédé physique permettant d'améliorer principalement la finesse des fibres végétales grâce à l'extraction de certains constituants de la paroi cellulaire [Vignon 96, Keller 03]. D'autres procédés physiques tels que les traitements micro-ondes ont également été explorés. Ils sont utilisés à l'échelle des tiges pour faciliter le défibrage [Nair 15]. Les traitements chimiques et enzymatiques sont utilisés pour agir sur la composition chimique des fibres. Les traitements alcalins

permettent notamment d'extraire les impuretés à la surface des fibre et modifient ainsi les propriétés de surface [Islam 11]. Les traitements de chélation décrits par Pickering et al. montrent une amélioration de la stabilité thermique et du niveau d'individualisation due à l'extraction de certains des constituants de la paroi cellulaire [Li 08]. Les projets de recherche se tournent parfois vers des traitements faisant appel à deux types de procédés différents. Par exemple, Marais et al. [Marais 05] ont étudié l'influence d'un traitement combinant plasma et autoclave sur les propriétés des fibres de lin tandis que Li et al. [Li 08] ont investigué l'effet de procédés enzymatiques combinés à des procédés chimiques sur les fibres de chanvre. Les enzymes sont également utilisées pour modifier la structure chimique des fibres [Li 08]. Dans un premier temps, ces différents types de traitements peuvent être appliqués sur les pailles afin d'en faciliter l'extraction des fibres. En plus de favoriser la séparation et l'individualisation des fibres, ces traitements peuvent également affecter la composition chimique de leur paroi, leur ultrastructure, leur couleur, leur pouvoir hygroscopique, leurs propriétés de surface ainsi que leurs propriétés mécaniques et thermiques. Dans un second temps, ces différents procédés sont utilisés pour modifier les propriétés des fibres végétales afin qu'elles correspondent aux cahiers des charges des applications visées. Récemment, une excellente revue proposée par Liu et al. référence les pré-traitements appliqués aux fibres de chanvre décrits dans la littérature [Liu 17c]. Que ce soit pour diminuer l'impact environnemental ou pour réduire les coûts financiers pour permettre une production à l'échelle industrielle, il est indispensable de prendre en compte les coûts énergétiques nécessaires à la transformation des fibres végétales. Ainsi, de nombreux traitements impliquent une consommation élevée de ressources énergétiques comme c'est par exemple le cas pour les traitements enzymatiques. En plus des étapes préalables de production et de purification des enzymes, ces traitements sont généralement réalisés en phase aqueuse. Après leur application, un rinçage et un séchage des fibres sont nécessaires ainsi que le retraitement des eaux utilisées.

Un des enjeux importants auquel est actuellement confronté les communautés scientifiques et industrielles, réside donc dans le développement de traitements des fibres permettant d'améliorer certaines de leurs propriétés, tout en limitant le surcoût économique et en minimisant l'impact environnemental. Dans ce contexte, l'utilisation de fluides supercritiques pour le traitement des fibres végétales semble être un procédé intéressant à explorer. Dans le domaine industriel le procédé de traitement au CO<sub>2</sub> supercritique est bien connu et largement développé [Zhang 14, Serna 16]. Dans sa phase supercritique, le CO<sub>2</sub> possède l'avantage d'être un solvant « vert », totalement neutre et non toxique. Combinant une viscosité proche de celle des gaz, une densité proche de celle des liquides et une diffusivité élevée, il permet notamment de nettoyer, d'extraire, ou encore d'encapsuler des principes actifs [Zhang 14]. Le CO<sub>2</sub> supercritique est actuellement utilisé comme solvant pour le nettoyage à sec ou encore pour extraire la caféine du café par exemple. Dans la littérature scientifique, il apparaît que le CO<sub>2</sub> supercritique est actuellement largement utilisé dans le secteur des agro-ressources pour des applications de bioraffinerie et plus précisément pour le traitement et le fractionnement de la matière ligno-cellulosique [Serna 16]

ou encore pour l'extraction de molécules bio-sourcées [Attard 18, Patil 18]. À notre connaissance, et sur la base de la littérature ouverte, il apparaît, par contre, que ce procédé n'a été que très peu envisagé pour le développement de matériaux composites bio-sourcés, et plus exactement pour la préparation des fibres végétales en vue de leur intégration dans des matrices organiques. Les quelques résultats exploratoires rapportés dans les travaux de Gutierrez et al. [Gutiérrez 12] et Hao et al. [Hao 09] montrent le potentiel de ce procédé de traitement des fibres végétales en vue d'applications composites, notamment au niveau du niveau d'individualisation des fibres.

S'appuyant sur un large spectre de techniques d'analyse et de caractérisation de la composition chimique, de la finesse, des propriétés mécaniques, hygroscopiques et thermiques des fibres, ce chapitre propose d'évaluer le potentiel de ce type de traitement au CO<sub>2</sub> supercritique pour la préparation des fibres de chanvre en vue de leur intégration dans des matrices organiques. Ce travail exploratoire propose, sur la base d'une approche empirique, d'investiguer l'influence de ce type de traitement sur les propriétés de chanvre en utilisant deux conditions de traitement dont les paramètres (pression, temps, température) ont été fixés arbitrairement. Ce chapitre est subdivisé en trois sections. Une première section est dédiée aux généralités et à une revue bibliographique concernant les fibres de chanvre, leur caractérisation et utilisation en vue d'applications dans le secteur des composites. Dans un second temps, nous présenterons les fibres utilisées, le procédé de traitement au CO<sub>2</sub> supercritique ainsi que les méthodes d'analyse et de caractérisation des fibres. La dernière section présente les résultats obtenus et leur interprétation ainsi que les perspectives à ce travail.

## 2.2 ÉLÉMENTS CONTEXTUELS ET BIBLIOGRAPHIQUES

### 2.2.1 PRÉSENTATION DES FIBRES DE CHANVRE

#### 2.2.1.1 GÉNÉRALITÉS

Le chanvre (*Cannabis sativa L.*) est une plante annuelle à feuilles palmatiséquées de la famille des cannabacées. En 2017, plus de 100000 ha de chanvre ont été cultivés dans le monde, principalement en Chine, en Europe et au Canada. La France est le premier producteur européen avec 16400 ha exploités en 2017 [InterChanvre 18]. Le chanvre est une plante rudérale qui peut être cultivée sur de nombreux types de sol avec une préférence pour les sols riches en nutriments, de pH compris entre 6 et 7,5 et profond ce qui favorise le développement de la plante. Les semis sont généralement réalisés au printemps et la récolte se fait en septembre. Le cycle végétatif est compris entre 100 et 120 jours. La culture du chanvre ne nécessite pas ou peu d'intrants ou de traitements et permet également de stocker le dioxyde de carbone [Amaducci 10, Amaducci 15]. En plus de ces avantages en faveur de l'environnement, la culture du chanvre s'inscrit dans un objectif de développement durable puisque

tous ces constituants peuvent être valorisés [Amaducci 15]. Les fibres, les graines, la chènevotte ainsi que les poudres sont utilisés dans divers domaines pour des applications telles que la fabrication du papier, l'alimentation, le textile et désormais, de plus en plus dans l'isolation et la plasturgie [Carus 13, Meirhaeghe 11, Hopson 10]. En effet, les tendances actuelles en terme de recherche et développement visent à introduire les fibres de chanvre dans les matériaux composites à matrice organique. Ainsi, cette étude bibliographique s'applique à décrire et à comprendre les enjeux liés à l'utilisation et l'amélioration des performances des fibres de chanvre pour des applications composites hautes performances.

### Structure de la tige de chanvre

Le chanvre est une angiosperme dicotylédone, elle possède 2 méristèmes primaires à l'origine des tissus primaires. On observe sur la figure 2.1a la structure d'une tige de chanvre après la première phase de formation des tissus. Lors de la seconde phase, le pro-cambium se divise et les cellules se différencient en xylème secondaire vers l'intérieur et en phloème secondaire vers l'extérieur. Le pro-cambium devient alors le cambium libéro-ligneux (figure 2.1b).

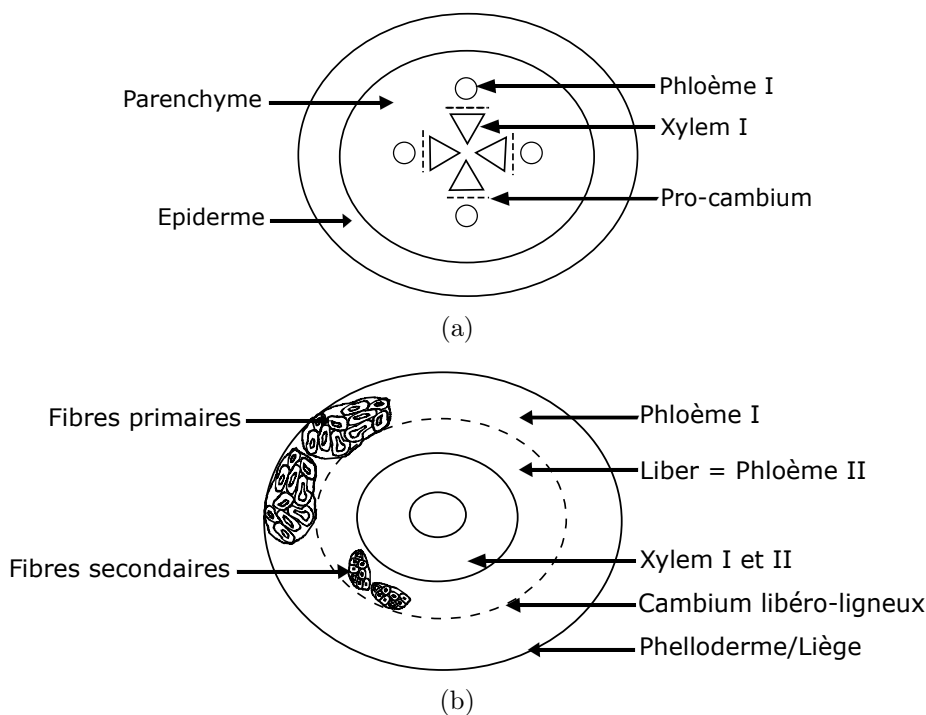


FIGURE 2.1 – Schéma de la coupe transversale d'une tige de chanvre (a) Tissus primaires (b) Tissus secondaires.

Contrairement au lin, le chanvre possède deux types de fibres extra-xylémiennes. Les fibres primaires sont situées dans le phloème primaire et les fibres secondaires dans le phloème secondaire aussi appelé liber (figure 2.1, tableau 2.1). Les cellules

de collenchyme et de sclérenchyme ont pour rôle principal le maintien et le renfort de la tige. Les cellules du xylème permettent de conduire la sève contenant l'eau et les sels minéraux des racines vers les feuilles et les cellules du phloème conduisent la sève élaborée, solution de substances organiques riches en glucides, des feuilles vers les autres organes. La proportion de fibres varie en fonction de la position dans la hauteur de la tige [Crônier 05]. Les fibres primaires apparaissent dès le début de la croissance de la plante afin d'assurer la rigidité de la tige tandis que les fibres secondaires se développent plus tardivement lors de la croissance radiale [Crônier 05] (figure 2.1).

Tableau 2.1 – Tissus primaires et secondaires présents dans les fibres de chanvre

Tissus primaires	Tissus secondaires	Rôle au sein de la tige
Epiderme	Phelloderme/Liège	Protection
Parenchyme		Remplissage
Xylem I	Xylem II = Bois	Soutien et conduction de la sève brute
Phloème I	Phloème II = Liber	Conduction de la sève élaborée
Collenchyme		Soutien
Sclérenchyme		

### Structure de la fibre

Les fibres sont des cellules avec un facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) élevé. Elles sont constituées d'une paroi cellulaire épaisse de forme extérieure complexe et irrégulière, et d'un vide central appelé lumen [Crônier 05]. Les fibres primaires et secondaires du chanvre, regroupées au sein de la tige par faisceaux de quelques dizaines de fibres en moyenne, possèdent des caractéristiques morphologiques différentes. Les fibres primaires sont caractérisées par un diamètre compris entre 10 et 50  $\mu\text{m}$  [Crônier 05, Placet 12b, Sankari 00]. Elles possèdent une paroi cellulaire épaisse et un lumen dont la largeur ne dépasse pas la dizaine de microns. Le diamètre d'une fibre élémentaire secondaire est en moyenne deux fois plus faible que celui d'une fibre primaire [Bourmaud 17]. Le terme fibre technique, communément employé par la communauté scientifique et industrielle, désigne généralement les faisceaux de fibres.

La figure 2.2 représente schématiquement la fibre de chanvre à l'échelle de la paroi cellulaire. Cette paroi est constituée de 3 couches concentriques (lamelle moyenne, paroi primaire et paroi secondaire) ayant des compositions chimiques différentes. La structure chimique des fibres de chanvre est très bien détaillée dans la thèse d'A. Abot [Abot 10]. Nous développerons dans ce paragraphe les notions clés nécessaires à la compréhension du présent travail de thèse. Plusieurs constituants composent les fibres de chanvre. Le constituant principal est la cellulose (60-80%), les autres étant les hémicelluloses (5-15%), les pectines (2-15%) et la lignine (1-10%) [Thomsen 05, Crônier 05, Liu 17c]. D'autres composés sont également présents en

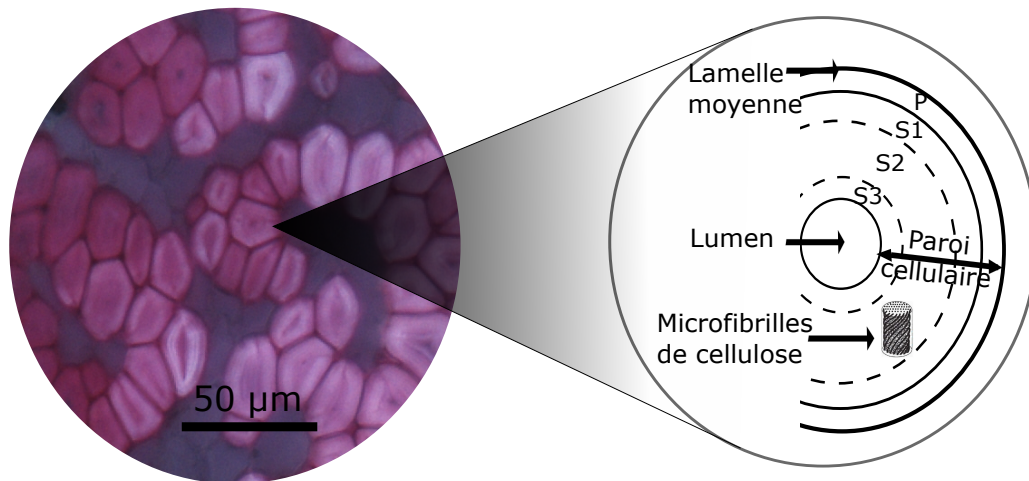


FIGURE 2.2 – Image microscopique et schéma de la coupe transversale des fibres de chanvre au sein de la tige.

faible quantité au sein des fibres, ce sont les minéraux, les protéines ainsi que les composés lipidiques. Les hémicelluloses et les pectines sont des polysaccharides. Les hémicelluloses sont composées principalement de xyloses tandis que les monosaccharides présents majoritairement dans les pectines sont le rhamnose et l'acide galacturonique [Crônier 05]. La cellulose est un polysaccharide constitué de chaînes linéaires de glucose caractérisée par une organisation semi-cristalline. Le taux de cristallinité, largement utilisé pour décrire le degré d'arrangement de la microstructure de la cellulose, définit la répartition moyenne des chaînes macromoléculaires en phase amorphe ou cristalline [Thygesen 05]. Pour les fibres de chanvre, la teneur en cellulose cristalline varie fortement. Elle est comprise entre 55% et 90% [Thygesen 05, Le Troedec 08, Placet 17]. Cette forte dispersion est en grande partie due à la diversité des méthodes de détermination [Thygesen 05]. La présence de groupements hydroxyles permet la création de liaisons intra et inter-moléculaires favorisant l'organisation en structure microfibrillaire de la cellulose. Les microfibrilles correspondent à des zones fortement ordonnées de la cellulose et gouvernent les propriétés mécaniques macroscopiques de la fibre. Les efforts mécaniques subis par la plante lors de sa croissance mais également lors des différents traitements appliqués (exemple : rouissage) influencent les propriétés mécaniques des fibres avec notamment l'apparition de zones de dislocation caractérisées par une désorganisation des microfibrilles de cellulose [Thygesen 07, Dai 11, Hernandez-Estrada 16, Nilsson 07]. La lignine est un polymère complexe, classé parmi la famille des polyphénols et qui joue le rôle de matrice permettant de maintenir les fibres les unes aux autres. La lamelle moyenne, partie la plus externe de la paroi et partagée par les différentes fibres en contact dans la tige, est particulièrement riche en pectines (environ 90%) [Blake 08] et en lignines [Crônier 05]. Elle assure ainsi la cohésion des fibres entre elles. La composition chimique de la paroi primaire (P) est semblable à celle de la lamelle moyenne avec une forte proportion de lignines et de pectines. La paroi secondaire est divisée en trois sous-couches (S1, S2 et S3). S2 correspond à la



sous-couche principale, elle est composée majoritairement de cellulose et d'hémicelluloses [Bergander 00, Thygesen 06]. En fonction des conditions de croissance de la plante, des techniques d'extraction et de transformation des fibres, la proportion de chacun des composés de la paroi cellulaire des fibres peut varier de façon non négligeable et ainsi engendrer des différences au niveau des propriétés des fibres [Duval 11, Marrot 13, Liu 15b]. La distribution spatiale des constituants macromoléculaires dans l'épaisseur de la paroi peut également varier. Les données expérimentales sur le sujet sont limitées, en particulier en raison des difficultés expérimentales rencontrées et des limites actuelles des techniques de caractérisation usuellement utilisées.

### 2.2.1.2 PROPRIÉTÉS DU RENFORT FIBREUX DANS LES MATÉRIAUX COMPOSITES

Les propriétés des fibres végétales se caractérisent par une forte dispersion due à la diversité des fibres [Bourmaud 18]. Or, les performances des matériaux composites sont largement dépendantes des propriétés du renfort fibreux et notamment de leur architecture, du niveau d'individualisation (finesse) des fibres, de leur orientation et dispersion dans la matrice ainsi que de leurs propriétés mécaniques, thermiques et de leur durabilité. Ainsi, les propriétés du renfort doivent être nécessairement prises en compte afin de répondre aux besoins des applications souhaitées. La structure du renfort peut être conçue sous différentes formes ; il existe des renforts unidirectionnels, des tissés ou encore des mats. Ces différents types de renfort utilisés pour les applications composites seront détaillés dans le chapitre 3.

#### Finesse

La finesse est une propriété associée au niveau d'individualisation et de séparation des fibres végétales. Elle correspond à la masse linéique (masse par unité de longueur) des fibres et est généralement exprimée en tex. Cette propriété dépend des caractéristiques intrinsèques des fibres et également de leur procédé d'extraction. Cette étape, appelée défibrage, est le plus souvent réalisée sur des machines industrielles et permet de séparer les différents constituants des tiges (fibres et chènevotte principalement dans le cas du chanvre). Le choix de la technologie de défibrage est étroitement lié aux caractéristiques des matières entrantes (pailles) et surtout des caractéristiques morphologiques des fibres attendues en sortie de ligne (fibres courtes et fibres longues) et des applications visées. Les fibres longues sont obtenues grâce à des lignes de défibrage spécifiques, comparables aux lignes de teillage utilisées pour le lin, qui permettent de maintenir les faisceaux de fibres alignés et empêchent leur enchevêtrement. Pour des applications ayant recours à des fibres courtes (sans orientation privilégiée), le défibrage est généralement réalisé à l'aide de lignes dites "toutes fibres", destinées à traiter toutes matières fibreuses. La méthode de défibrage doit donc être adaptée à l'application visée en fonction du type de fraction de la matière utilisée (fibres longues, fibres courtes, chènevottes/anas et poudres)

[Stevens 10]. Cette étape est souvent précédée d'une phase de rouissage qui peut être effectuée sur le sol (au champ) [Placet 17, Thygesen 13, Jankauskienė 15, Mazian 18] ou dans l'eau [Marrot 13, Nair 15, Thygesen 13, Jankauskienė 15]. Il est à noter que le rouissage en eaux vives est interdit en raison des émanations toxiques qui se dégagent lors de la fermentation ou de la putréfaction des tiges et qui peuvent nuire à la faune [Barles 09]. Le rouissage favorise la séparation des fibres grâce à trois actions distinctes : l'hydrolyse, la dégradation enzymatique (action des micro-organismes) de certains des polymères de la paroi cellulaire et le gonflement dû à l'eau. Selon l'objectif souhaité, la durée de cette phase peut largement varier. Cette étape de rouissage des tiges est parfois remplacée et/ou complétée par des pré-traitements chimiques [Le Troedec 08, Liu 16a, Li 08] ou enzymatiques [Liu 16b, Liu 17a] appliquées sur les tiges ou fibres techniques dans le but de dégrader les lignines et pectines présentes à la surface des faisceaux et plus particulièrement dans la lamelle moyenne. Ainsi, la dégradation de ces composés permet la séparation des fibres. De récentes études proposent d'autres technologies afin d'améliorer le processus d'extraction des fibres. Par exemple, des procédés tels que l'explosion à la vapeur [Kukle 11] ou bien le traitement par hyperfréquences [Nair 15] ont été utilisés pour améliorer l'individualisation des fibres. La séparation des fibres est un facteur essentiel dans l'élaboration des composites puisque les propriétés du composite dépendent notamment de l'adhésion à l'interface fibre/matrice qui est directement liée à la taille et à la surface spécifique de contact entre fibres et matrice. Par ailleurs, ces procédés de traitement des fibres en fonction de leur intensité et de leur sévérité, peuvent également induire des endommagements de la paroi cellulaire et ainsi altérer les propriétés mécaniques des fibres. Plusieurs études ont permis d'évaluer l'influence des étapes de transformation du chanvre sur les propriétés mécaniques des fibres. Les résultats montrent que les propriétés mécaniques des fibres de chanvre dépendent de façon importante des étapes de rouissage et de décortication de la tige [Placet 18, Mazian 18, Thygesen 11, Pickering 07, Hanana 15, Ouagne 17].

### Les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du renfort constituent un paramètre déterminant des performances des composites et en particulier des composites à renfort continu. La figure 2.3 montre les trois types de courbes contrainte-déformation observées lors des essais de traction sur fibres de chanvre. Ces différents comportements mécaniques ont déjà été observés et discutés dans la littérature [Placet 12a, Duval 11]. Le type de courbe 1 est décrit par une allure quasi linéaire. Le type 2 présente deux pentes différentes et la courbe de type 3 se caractérise par la présence de deux points seuils à partir desquelles une inflexion puis une rigidification sont observées. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer la non linéarité de la courbe de type 3. Ce comportement non linéaire est parfois attribué à la réorientation des microfibrilles de cellulose, en particulier dans les zones de dislocations ou bien à la déformation en cisaillement des zones non-cristallines ou encore à la dégradation des parois cellu-

lares telle que la délamination [Placet 12a].

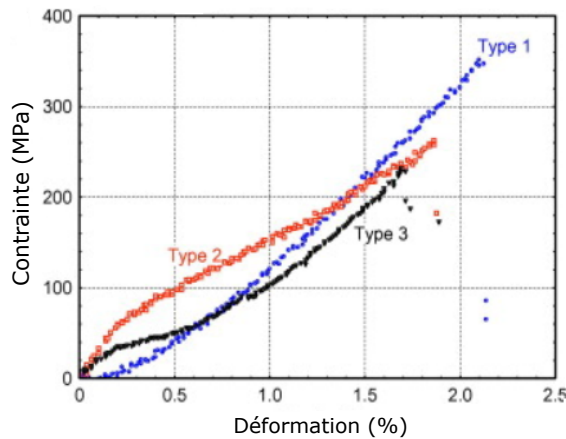


FIGURE 2.3 – Comportements mécaniques des fibres de chanvre en traction, d’après Placet et al. [Placet 12a].

Les propriétés mécaniques des fibres de chanvre sont relativement bien documentées dans la littérature. Le tableau 2.2 propose une synthèse des propriétés disponibles dans la littérature. Bien que non précisé dans la plupart des articles référencés, il est vraisemblable que ces valeurs aient été collectées sur des fibres primaires, les dimensions des fibres secondaires rendant leur caractérisation par des essais standards (traction principalement) particulièrement délicate. Une étude récente a proposé de caractériser et comparer les performances mécaniques des fibres primaires et secondaires *in-situ* [Bourmaud 17]. Les modules d’Young des parois cellulaires des fibres primaires et secondaires ont été déterminés à l’aide d’essais de nanoindentation et de microscopie à force atomique. Les valeurs sont de l’ordre de 22-23 GPa pour les deux types de fibres de chanvre. Néanmoins, il est important de noter que des propriétés mécaniques identiques à l’échelle de la paroi ne signifient cependant pas des propriétés équivalentes à l’échelle des fibres. En effet, la fibre est une structure complexe dont les propriétés sont régies non seulement par les propriétés mécaniques de leur paroi mais également par la forme de la fibre [Del Mastro 17]. Pour des raisons de manipulation des fibres et de mise en œuvre des essais de caractérisation, le module d’Young, la contrainte maximale et la déformation à rupture sont, le plus souvent, déterminées à partir d’essais de traction sur fibres élémentaires ou sur fibres techniques. Le module d’Young caractérise la rigidité et la résistance est définie par la contrainte maximale. Dans le cas des fibres végétales, la notion de module d’Young est discutable puisqu’il s’agit d’un matériau non homogène. Il est donc préférable d’utiliser le terme de module apparent. La difficulté de mesure du module apparent est accentuée par le comportement non-linéaire en traction des fibres végétales et en particulier des fibres de chanvre. La plupart des fibres de chanvre possèdent une rigidité comprise entre 15 et 60 GPa, une résistance comprise entre 300 et 1000 MPa et une déformation à rupture comprise entre 1 et 4% (tableau 2.2). Les propriétés mécaniques des fibres de chanvre et de manière plus générale des fibres végétales, sont

caractérisées par une forte dispersion. Elles dépendent de la structure, de la morphologie et de la composition des fibres (espèce, diamètre de la fibre, présence de défauts et de pores, orientation des microfibrilles de cellulose, etc.), des paramètres de mise en œuvre des essais de traction (vitesse de déplacement de la traverse, longueur de jauge, conditionnement en température et humidité relative) ainsi que des hypothèses formulées pour calculer les propriétés. Lors du calcul de la résistance et de la rigidité des fibres sollicitées en traction, le vide central n'est, le plus généralement, pas pris en compte lors de la mesure de la section. De plus, la fibre est considérée comme parfaitement cylindrique alors qu'elle possède en réalité une forme beaucoup plus complexe [Thomason 12]. Des travaux récents publiés par Scida et al. montrent l'impact de la morphologie (section transversale) des fibres sur les propriétés des composites [Scida 17]. Placet et al. ont montré que le diamètre des fibres ainsi que la surface du lumen (vide au centre de la fibre) ont un fort impact sur le module d'Young des fibres de chanvre [Placet 12b]. Lors du calcul de la surface de la fibre, l'aire du lumen est le plus souvent ignorée, ce qui implique une sous-estimation du module d'Young mais également de la contrainte à rupture. Les travaux expérimentaux et numériques ont révélé une corrélation significative entre les propriétés mécaniques des fibres et leur diamètre [Placet 12b, Del Mastro 17]. L'angle des microfibrilles de cellulose (et leur réorientation) ainsi que le taux de cristallinité jouent également un rôle dans le comportement mécanique des fibres de chanvre. Pour ce qui est de la déformation, la plupart des chercheurs la détermine sur les fibres élémentaires à partir du déplacement appliqué à l'extrémité de la fibre. Ce déplacement résulte de la déformation longitudinale de la fibre mais peut également inclure une déformation de cisaillement à l'interface entre la fibre et la colle dans les zones d'encastrement et des glissements. Cette mesure de déformation peut donc être empreinte d'erreurs qui conduisent généralement à une sur-estimation de la déformation à rupture. L'adaptation récente des techniques de mesure de champs aux petites échelles laissent percevoir une utilisation possible à l'échelle des fibres élémentaires d'ici peu. Le recours à ce type de méthodes permettraient de mieux appréhender l'hétérogénéité de la paroi des fibres (et donc des champs de déformation associés) et permettrait également de déterminer avec plus de précision la déformation moyenne à rupture [Depuydt 17a]. Ces techniques ont été utilisées récemment avec succès à l'échelle des fibres techniques [Depuydt 17a].

Tableau 2.2 – Propriétés mécaniques des fibres de chanvre rapportées dans la littérature

Fibres	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Diamètre ( $\mu$ m)	Résistance (MPa)	Rigidité (GPa)	Déformation à rupture (%)	Conditions d'essais		Référence
						Température (°C)	Humidité relative (% RH)	
Chanvre ('Fedora 17')	-	22,6 $\pm$ 4,5	410 $\pm$ 215	19,7 $\pm$ 10,2	3,27 $\pm$ 1,1	20 $\pm$ 2	50 $\pm$ 5	[Placet 17]
Chanvre ('Fedora 17')	-	27,6 $\pm$ 7,5	636 $\pm$ 253	24,7 $\pm$ 11,4	2,1 $\pm$ 0,7	23,5 $\pm$ 1,5	50,5 $\pm$ 1	[Placet 12b]
Chanvre (-)	1,07	42	285	14,4	14,4	-	-	[Placet 09]
Chanvre (-)	-	17,7 $\pm$ 7,6	788 $\pm$ 307	44,5 $\pm$ 19,1	1,8 $\pm$ 0,7	23	48	[Bourmaud 09, Baley 02]
Chanvre (-)	-	-	389-900	35	1,6	-	-	[Bodros 08]
Chanvre (-)	-	10-51	550-1100	60-70	1,6-1,8	-	-	[Charlet 10]
Chanvre ('Fedora 17')	-	12,0 $\pm$ 2,2	889 $\pm$ 472	35,5 $\pm$ 17,3	2,6 $\pm$ 2,2	23	48	[Marrot 13]
Chanvre ('Felina 32')	-	10,9 $\pm$ 2,5	699 $\pm$ 450	31,2 $\pm$ 19,7	3,3 $\pm$ 1,6	23	48	[Marrot 13]
Chanvre ('Fedora 17')	-	16,1 $\pm$ 4,0	489 $\pm$ 233	33,8 $\pm$ 12,2	2,5 $\pm$ 1,3	23	48	[Marrot 13]
Chanvre (-)	-	31,2 $\pm$ 4,9	270 $\pm$ 40	19,1 $\pm$ 4,3	0,8 $\pm$ 0,1	-	-	[Eichhorn 04]
Chanvre ('USO 31')	-	-	810-950	31-35	5 $\pm$ 1	25	50	[Liu 15b]
Chanvre (-)	1,4	31,5 $\pm$ 7,3	577	26,5	1-2	-	-	[Sawpan 11a]
Chanvre (-)	-	30-50	1735 $\pm$ 723	24,9 $\pm$ 10,6	-	20	65	[Thygesen 07]
Chanvre (-)	1,6	-	200-1000	-	-	23 $\pm$ 2	50 $\pm$ 10	[Thygesen 11]
Chanvre (-)	-	-	857 $\pm$ 260	58	-	-	-	[Pickering 07]
Chanvre (-)	-	26,5 $\pm$ 6,7	514 $\pm$ 274	24,8 $\pm$ 16,3	-	-	-	[Beckermann 08]
Chanvre (-)	-	10-50	529-2767	-	-	20	65	[Fan 10]
Chanvre (-)	-	26	886	66	-	-	-	[Fan 11]
Chanvre ('Fedora 17')	-	16,1 $\pm$ 4,9	394 $\pm$ 214	19,3 $\pm$ 14,9	2,6 $\pm$ 1,2	23	48	[Duval 11]
Chanvre ('Fedora 17')	-	17,1 $\pm$ 4,5	482 $\pm$ 337	19,6 $\pm$ 14,8	3 $\pm$ 1,5	23	48	[Duval 11]
Chanvre ('Fedora 17')	-	18,6 $\pm$ 7	368 $\pm$ 275	17,6 $\pm$ 14,1	2,5 $\pm$ 1,2	23	48	[Duval 11]
Chanvre (-)	1,48	-	650 $\pm$ 350	64 $\pm$ 55,5	2 $\pm$ 0,5	-	65	[Symington 09]
Chanvre (-)	1,47	68	594 $\pm$ 106	37,5 $\pm$ 3,4	1,59 $\pm$ 1,1	-	-	[Mwaikambo 06]
Chanvre (-)	-	-	534-900	30-90	1,6-3,5	-	-	[Keller 03]
Chanvre ('USO 31')	-	-	830	-	4,3	-	-	[Sankari 00]
Chanvre ('USO 31')	-	-	647	-	4,4	-	-	[Sankari 00]
Fibre de verre	2,55	-	1956	79	-	-	-	[Fu 00]
Fibre de carbone	1,8	-	3950	238	-	-	-	[Fu 00]

## Stabilité thermique

La résistance thermique des fibres de chanvre est également un paramètre déterminant dans la mise en œuvre des matériaux composites. En effet, lors de la fabrication du composite, la polymérisation de la matrice peut s'effectuer à des températures supérieures à l'ambiante. Ainsi, si cette température de polymérisation est trop élevée, elle peut initier la dégradation des fibres végétales et donc induire une diminution de ses performances mécaniques [Bourmaud 10]. La figure 2.4 présente les courbes de dégradation thermique des principaux constituants des fibres de chanvre. Parmi les lignines, celluloses et hémicelluloses, ce sont les hémicelluloses qui se dégradent en premier. De nombreux auteurs ont caractérisé les propriétés thermiques des fibres de chanvre [Placet 17, Beaugrand 13, Martin 16, George 14a, Li 08, Kabir 13]. La dégradation des fibres de chanvre débute à environ 200°C. La température de début de dégradation des fibres n'est pas le seul facteur important, le temps d'exposition des fibres influence également la dégradation. Une étude a montré qu'une température de polymérisation de 190°C pendant 8 min n'altère pas les propriétés des fibres [Gourier 14]. Ainsi, sur un temps très court, les fibres végétales peuvent supporter des températures relativement élevées.

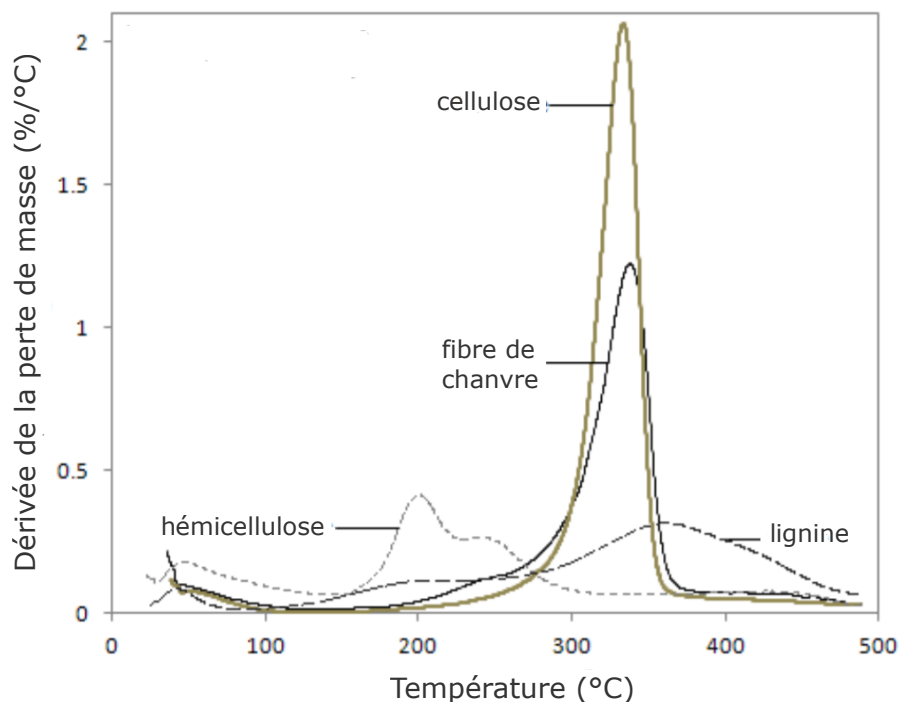


FIGURE 2.4 – Analyse thermogravimétrique des principaux constituants des fibres de chanvre, d'après Kabir [Kabir 12].

### Pouvoir hygroscopique et durabilité

L'utilisation de matériaux bio-sourcés pour des applications dans lesquelles ils sont soumis à d'importantes variations de température et d'humidité, notamment pour des applications extérieures, questionne quant à leur durée de vie. Les fibres végétales sont des matériaux sensibles à l'humidité. Au sein de la fibre, l'eau peut être présente sous trois états : l'eau libre (eau remplissant les vides cellulaires et les porosités), l'eau liée (molécules d'eau adsorbée sur les sites de sorption des macromolécules de la paroi cellulaire par formations de liaisons hydrogènes) et la vapeur d'eau présente dans l'air pouvant remplir les porosités [Skaar 88]. Les molécules d'eau ne peuvent cependant pas se fixer sur tous les groupements hydroxyles car la cellulose, qui est le principal constituant des fibres, est organisée en partie sous une forme cristalline [Lee 11]. L'encombrement macromoléculaire présent dans les zones cristallines empêche la pénétration des molécules d'eau dans le réseau.

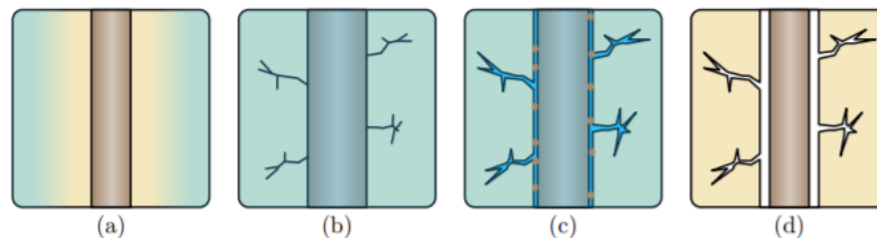


FIGURE 2.5 – Schéma du processus de décohésion d'une fibre végétale au sein d'une matrice plastique, d'après Regazzi et al. [Regazzi 13]. (a) la fibre est imprégnée dans la matrice. (b) le gonflement des fibres dû à l'adsorption d'eau engendre l'apparition de fissures. (c) l'eau s'infiltré dans les fissures par capillarité. (d) Le retrait de la fibre après désorption entraîne une décohésion de l'interface fibre/matrice.

L'absorption de molécules d'eau dans la paroi se traduit par des variations dimensionnelles, pouvant, à l'échelle des composites renforcés par de telles fibres, altérer la résistance à l'interface entre les fibres et la matrice organique, et ainsi les performances du matériau composite (figure 2.5). Une exposition prolongée des fibres végétales à l'humidité peut également conduire à la dégradation de certains polymères constituant leurs parois par l'action des enzymes secrétées par des micro-organismes ainsi que par hydrolyse [Dhakal 07]. Pour ces raisons, il apparaît primordial d'étudier et de caractériser la capacité des fibres à adsorber l'eau afin de prédire la durabilité des composites bio-sourcés, c'est-à-dire de prendre en compte leur capacité à conserver leurs propriétés initiales lorsqu'ils sont soumis à des conditions hygrothermiques variant au cours du temps. Ainsi, le pouvoir hygroscopique des fibres végétales est un facteur déterminant pour l'élaboration de matériaux composites hautes performances. Les courbes de sorption de vapeur d'eau des fibres végétales ont été détaillées par Hill [Hill 09]. La figure 2.6 représente l'isotherme de sorption typique des fibres de chanvre avec une teneur en eau à saturation d'environ 25%. Traditionnellement, la teneur en eau des fibres végétales (MC en %), pour des conditions de température données, est déterminée à partir de la masse des fibres dans un état anhydride ( $M_0$ )

et celle des fibres dans cet état humide ( $M_{RH}$ ). La teneur en eau est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$MC = \frac{(M_{RH} - M_0)}{M_0} \times 100 \quad (2.1)$$

L'allure de l'isotherme, de forme sigmoïde, traduit la contribution de plusieurs mécanismes de sorption et de leur cinétique propre. L'augmentation de la teneur en eau lorsque l'humidité relative (RH) varie entre 0 et 15-20% est associée à l'adsorption d'une monocouche d'eau à la surface de la paroi cellulaire des fibres. La deuxième zone (entre 15-20% et 70% RH) correspond à l'adsorption d'une multicouche d'eau à l'intérieur de la paroi cellulaire et la dernière zone (entre 70% et 100% RH) correspond à la prise en eau par condensation capillaire. Une étude récente indique une teneur en eau des fibres de chanvre à l'équilibre à 90% RH de 20% environ [Placet 17], tandis que la courbe d'adsorption réalisée par Hill montre une valeur de 18% environ [Hill 09]. Cette dispersion des résultats peut être attribuée à des écarts au niveau de

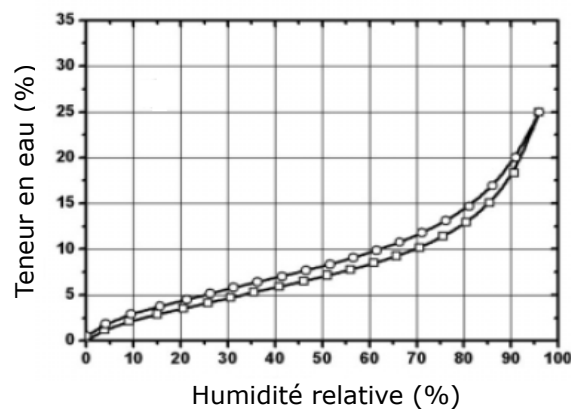


FIGURE 2.6 – Isotherme de sorption d'eau des fibres de chanvre, d'après Hill et al. [Hill 09].

la composition chimique et de la structure des fibres de chanvre qui diffèrent selon un grand nombre de paramètres liés à la culture et aux procédés d'extraction et de transformation du renfort. Par conséquent, le pouvoir hygroscopique des fibres végétales doit être évalué afin de mesurer leur capacité à adsorber l'humidité et d'apporter des informations quant à leur durabilité.

### 2.2.2 MODIFICATION ET AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS DES FIBRES VÉGÉTALES

Pour accéder à une utilisation massive des fibres végétales et en particulier des fibres de chanvre, pour des applications composites extérieures et soumises à d'importantes sollicitations, certaines de leurs propriétés doivent être optimisées. Plusieurs types de traitements tels que des traitements chimiques, enzymatiques ou encore physiques sont appliqués sur les fibres afin d'obtenir un renfort compatible avec les applications hautes performances. Ces traitements visent à modifier et à améliorer,



en premier lieu, la finesse et les propriétés de surface mais aussi à réduire le pouvoir hygroscopique et maximiser les propriétés mécaniques. Les différents procédés utilisés pour traiter les fibres de chanvre sont bien décrits dans les documents de synthèse de Pickering et al. [Pickering 16] et de Liu et al. [Liu 17c]. Les paragraphes suivants proposent une revue des résultats et des principales conclusions issues des travaux de la littérature.

### 2.2.2.1 PROCÉDÉS CHIMIQUES

#### Les traitements alcalins

Parmi les procédés chimiques les plus utilisés pour modifier les propriétés des fibres de chanvre pour des applications composites, la mercerisation ou plus généralement les traitements alcalins (KOH, LiOH, NaOH) sont largement utilisés. La mercerisation est un traitement à base de soude caustique qui permet d'éliminer une partie des liaisons hydrogènes de la structure des fibres et en particulier celles entre la cellulose et les deux autres principaux constituants des fibres : l'hémicellulose et la lignine [John 08]. Les équipes de recherche de Kim Pickering et de Michael George ont évalué l'influence de ce type de traitement sur les propriétés des fibres de chanvre [Pickering 11, Islam 11, Sawpan 11a, George 14b]. La mercerisation entraîne un changement dans la composition chimique des fibres. La soude permet d'extraire la lignine à 93% [Islam 11], mais également les hémicelluloses et pectines en plus faible quantité [Sepe 18]. De plus, le traitement par la soude modifie la structure cristalline de la cellulose [John 08]. Islam et al. [Islam 11] ont montré que le traitement alcalin des fibres de chanvre améliore les propriétés thermiques et mécaniques, ce qui est directement lié à l'augmentation de la proportion de cellulose cristalline. Par ailleurs, la dégradation des composés non cellulosiques situés à la surface des fibres de chanvre entraîne une modification de la rugosité de la surface. Ces paramètres sont déterminants pour l'adhésion à l'interface fibre/matrice au sein du composite. Ce type de traitement chimique engendre une augmentation de la proportion de cellulose exposée à la surface des fibres et par conséquent le nombre de groupements hydroxyles accessibles, grâce au retrait des impuretés. Ainsi, à la suite d'un traitement à la soude, les fibres sont souvent traitées par différents types de composés chimiques tels que les silanes, l'acide acétique ou d'autres agents compatibilisants qui vont réagir et se fixer sur les groupements hydroxyles (OH) afin d'améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice.

#### Les agents de couplage

Les silanes font partie des agents de couplage largement utilisés pour la modification des propriétés de surface des fibres végétales dans l'élaboration des matériaux composites [Alix 09, Sawpan 11a, Sawpan 11b, Kabir 13]. Ce sont des composés chimiques hydrophiles qui peuvent réagir à la fois avec la matrice et avec la fibre, formant ainsi une interaction forte entre les deux constituants du composite. Les si-

lanes sont fixés à la surface des fibres et remplissent les espaces entre les microfibrilles de cellulose mais n'impactent pas la composition chimique des fibres [Kabir 13]. Les travaux de recherche ont montré une amélioration des performances du matériau final due à une meilleure adhésion à l'interface fibre/matrice [Sepe 18, Sawpan 11a]. À l'échelle de la fibre, l'ajout d'agent de couplage tels que les silanes permet également d'améliorer la stabilité thermique des fibres de chanvre [Zegaoui 18]. Par ailleurs, une légère diminution de la résistance en traction a été observée pour les fibres de chanvre traités avec des silanes. Cette baisse peut s'expliquer par la diminution du taux de cristallinité de la cellulose [Sawpan 11b]. A contrario, la rigidité des fibres est améliorée, ce qui est probablement dû à l'élimination des composés non cellulosiques [Sawpan 11b]. Exceptés les silanes, plusieurs autres molécules peuvent être utilisées pour la modification de la surface des fibres afin d'améliorer leur mouillabilité. Par exemple, l'équipe de recherche de George [George 14b, George 15] a évalué l'influence d'un traitement à l'acide sulfonique sur les propriétés des fibres de chanvre. L'action de l'acide entraîne une diminution de la polarité de la surface ainsi qu'une dégradation des constituants de la paroi primaire des cellules végétales. La combinaison de ces résultats implique une amélioration de l'adhésion à l'interface fibre/matrice. L'acétylation est également fréquemment employée pour réduire le caractère hydrophile des fibres végétales. Les groupes hydroxyyles (OH) sont remplacés par des groupes acétyles hydrophobes ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ). Le traitement des fibres de chanvre par l'acide acétique [Özmen 12] ou bien par les anhydrides acétique et maléique [Sawpan 11a] a été analysé. Ces traitements permettent ainsi d'améliorer la stabilité thermique des fibres [Özmen 12] mais également d'améliorer la résistance à l'interface fibre/matrice [Sawpan 11a].

## La chélation

Parmi les traitements chimiques mis en œuvre dans l'amélioration des propriétés des fibres de chanvre, la chélation est également utilisée [Li 08, Li 09a]. L'agent chélatant (ligand) est un composé organique capable de former plusieurs liaisons covalentes entre atomes dans le but d'obtenir un complexe d'ions positifs. L'agent chélateur le plus utilisé est l'EDTA (éthylène diamine tétra acétique). Cependant, il est de plus en plus remplacé par l'EDTMPA (éthylène diamine tetra méthylène phosphonic acide) pour des raisons de préservation de l'environnement [Li 08]. L'utilisation d'un tel procédé permet d'éliminer les ions calcium de la pectine, présents dans la paroi cellulaire végétale, ce qui implique une meilleure individualisation des fibres. Les résultats montrent également une augmentation du taux de cellulose cristalline et de la stabilité thermique. Cependant, les propriétés mécaniques des fibres de chanvre sont affectées par le processus de chélation. Ce résultat est attribué à une dégradation de la cellulose, induisant une diminution des propriétés mécaniques, plus importante que l'augmentation induite par la hausse du taux de cristallinité.

### 2.2.2.2 PROCÉDÉS ENZYMATIQUES ET BIOLOGIQUES

Les traitements des fibres végétales, utilisant des procédés enzymatiques et bactériologiques permettent d'éliminer spécifiquement les différents constituants des fibres tels que les pectines, lignines ou encore les composés cellulosiques. À la différence des procédés bactériologiques pouvant sécréter un bouquet d'enzymes différentes, l'utilisation directe d'enzymes spécifiques permet d'agir de façon ciblée sur les molécules. Le tableau 2.3 présente les différentes bactéries et enzymes utilisées pour la dégradation des hémicelluloses, pectines et lignines. Cette liste n'est pas exhaustive. Comparée aux traitements chimiques, l'utilisation de procédés enzymatiques et bactériologiques permet de réduire l'impact environnemental. En effet, ces traitements sont mis en œuvre dans des conditions douces (faible température et pH neutre) et sans avoir recours aux produits chimiques [Liu 17c].

Les enzymes pectinolytiques sont utilisées pour éliminer les pectines de la paroi cellulaire des fibres végétales. Plusieurs études ont évalué l'influence d'enzymes pectinase sur les propriétés des fibres végétales [Li 08, Alix 12, Liu 16a]. La composition chimique des fibres a été modifiée et la proportion relative d'hémicelluloses présente dans les fibres est passée de 18,4% à 17,3% (pourcentage massique) [Li 08]. La baisse des propriétés mécaniques des fibres de chanvre est compensée par une amélioration des performances à l'interface fibre/matrice, ce qui permet d'améliorer les propriétés à l'échelle du composite [Liu 16a]. La diminution des propriétés des fibres est due à la dégradation des liaisons entre les microfibrilles de cellulose et de la matrice non cellulosique. Concernant les propriétés du matériau composite, l'amélioration de l'état de surface des fibres et de leur individualisation permet une meilleure adhésion avec la matrice plastique. Par ailleurs, la dégradation des pectines au sein des fibres de lin a montré une diminution du pouvoir hygroscopique qui peut s'expliquer par l'élimination des groupes hydroxyles (OH) [Alix 12]. Bien que l'action soit moins ciblée, l'extraction des pectines peut également être réalisée directement à l'aide de bactéries telle que *Clostridium felsineum* [Di Candilo 00].

Les xylanases et cellulases sont des enzymes permettant d'éliminer les composés cellulosiques tels que les hémicelluloses et celluloses. L'élimination des hémicelluloses présents dans la paroi cellulaire des fibres végétales implique une amélioration de l'état de surface des fibres et une augmentation du niveau d'individualisation des fibres. Ainsi, de la même façon que pour les enzymes pectinases, l'adhésion à l'interface fibre/matrice est renforcée [George 14a, Karaduman 13].

Les lignines peuvent également être partiellement extraites à l'aide d'enzymes laccases [Li 08, George 14a] ou encore de moisissures ligninolytiques [Li 09a, Li 09b]. La dégradation des lignines présentes à la surface des fibres permet également d'individualiser les fibres et donc d'améliorer les propriétés de l'interface fibre/matrice [Li 09a, Li 09b]. L'équipe de recherche de George et al. [George 14a] a montré une amélioration de la stabilité thermique des fibres de chanvre traitées à l'aide d'enzymes laccases. Les différents procédés enzymatiques et bactériologiques sont souvent combinés aux traitements chimiques tels que le greffage des agents de couplage. En effet, la dégradation des pectines, lignines et hémicelluloses rend plus accessibles les

groupes hydroxyles présents dans la cellulose, ce qui favorise le greffage des agents compatibilisants à la surface des fibres [Li 08].

Tableau 2.3 – Bactéries et enzymes utilisées pour dégrader les hémicelluloses, pectines et lignines [Godon 08, Li 09b, George 14a, Liu 16a].

Substrat	Bactéries	Enzymes
Hémicellulose	Bacteroides ruminicola	
	Clostridium thermobutyricum	Xylanase
	Clostridium thermocopriae	Cellulase
	Clostridium thermocellum	
Pectine	Clostridium butyricum	
	Clostridium multif fermentans	
	Clostridium felsineum	
	Lachnospira multiparus	
	Clostridium thermohydrosulfuricum	Polygalacturonase
	Clostridium thermosaccharolyticum	Pectate lyase
	Clostridium thermocellum	
Clostridium thermolacticum		
	Clostridium thermosulfurogenes	
	Acetomicrobium faecalis	
Lignine	Schizophyllum commune	Laccase
	Phanerochaete sordida	Peroxydase
	Pycnoporus	

### 2.2.2.3 PROCÉDÉS PHYSIQUES

Outre les traitements chimiques et enzymatiques, des procédés physiques sont également utilisés pour modifier et améliorer les propriétés des fibres végétales. Marais et al. [Marais 05] ont étudié le rôle joué par les traitements au plasma et/ou en autoclave des fibres de lin non tissées pour des composites polyester. Ce traitement physique, combiné ou non à un traitement en autoclave réduit les impuretés présentes à la surface des fibres et introduit des radicaux qui peuvent réagir avec les chaînes de la matrice polymère. L'amélioration de l'adhésion à l'interface fibre/matrice engendre une augmentation de 17% du module de traction des composites renforcés par des fibres de lin traitées au plasma/autoclave. De plus, ce type de traitement permet également d'améliorer la résistance à l'humidité des fibres. Ces travaux expérimentaux ont montré que le traitement à l'autoclave est plus efficace en terme de diminution du pouvoir hygroscopique des fibres tandis que le traitement plasma agit davantage sur l'amélioration de l'adhésion à l'interface fibre/matrice [Marais 05, Alix 14].

Afin d'améliorer le défibrage et l'individualisation des fibres végétales, plusieurs auteurs ont évalué l'influence de l'explosion à la vapeur (steam explosion) [Vignon 96,

Kukle 11, Keller 03]. Ce traitement assure une dégradation partielle de la paroi primaire des fibres impliquant une séparation des faisceaux de fibres.

Le traitement par décharge corona est également utilisé pour modifier les propriétés de surface des fibres végétales [Ragoubi 10, Faruk 12]. L'oxydation de la surface des fibres permet d'améliorer leur mouillabilité et donc de renforcer les liaisons au niveau de l'interface fibre/matrice.

D'autres traitements physiques réalisés à l'aide de rayonnement UV ou gamma consistent à modifier et à améliorer les propriétés de surface du renfort fibreux [Mukhopadhyay 09, Olaru 16]. Les différents procédés chimiques, enzymatiques et physiques sont souvent combinés afin d'intensifier leur impact sur les propriétés des fibres végétales.

Comme indiqué dans l'introduction de ce chapitre, et bien que largement utilisé dans de nombreux secteurs industriels, le traitement au CO<sub>2</sub> sc a été très peu envisagé jusqu'à ce jour pour traiter les fibres végétales. L'unique référence trouvée dans la littérature ouverte concerne le procédé décrit par Gutierrez et al. [Gutiérrez 12] appliqués à des fibres de Curauá (*Ananas lucidus*). Les résultats montrent une extraction partielle de la lignine et l'amélioration du niveau d'individualisation des fibres. Ce traitement a également été appliqué par une équipe de recherche chinoise sur des fibres de chanvre. Ce travail est brièvement décrit dans un brevet qui relate un procédé associant le CO<sub>2</sub> sc et un traitement conventionnel chimique (NaOH)[Hao 09] pour favoriser le défibrage du chanvre. Les résultats présentés dans ce brevet montrent une réduction significative de la proportion de lignines et d'autres composants non cellulosiques au sein des fibres. De tels résultats montrent le potentiel de ce procédé de traitement des fibres végétales en vue d'applications composites hautes performances. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier de manière plus approfondie l'influence de ce traitement innovant et respectueux de l'environnement sur les propriétés des fibres de chanvre. La section suivante présente les conditions de traitement et les techniques d'analyses utilisées pour évaluer son influence sur les propriétés chimiques, physiques et mécaniques de fibres de chanvre.

## 2.3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 2.3.1 MATÉRIAUX : FIBRES DE CHANVRE

Les fibres de chanvre (*Cannabis sativa L. - Fedora 17*) utilisées pour réaliser cette étude ont été fournies par La Chanvrière de l'Aube en France. Les plantes ont été cultivées dans la région Champagne-Ardenne dans un rayon de 100 km autour de Bar-sur-Aube (Coordonnées GPS : 48.232184, 4.707022). La récolte a été effectuée en septembre 2013 puis, les tiges ont été stockées sans phase de rouissage préalable. Un procédé de défibrage mécanisé a permis de séparer les fibres de chanvre du bois (chênevotte) présent au sein de la tige. Les fibres de chanvre ont été obtenues sous la forme d'un mélange de fibres unitaires et techniques (faisceaux) en vrac.

### 2.3.2 TRAITEMENT AU CO<sub>2</sub> SUPERCRITIQUE

Le traitement au CO<sub>2</sub> supercritique des fibres de chanvre a été réalisé au sein de l'ICMUB à Dijon à l'aide d'un dispositif en mode batch constitué d'un réacteur en acier inoxydable muni d'un manomètre, d'une sonde pour mesurer la température interne ainsi que d'un collier chauffant. La température est enregistrée tout au long de la mesure. Le réacteur, d'une capacité totale de 100 cm<sup>3</sup> dispose d'un système de fermeture composé de 6 vis et d'un joint en téflon assurant son étanchéité (figure 2.7).

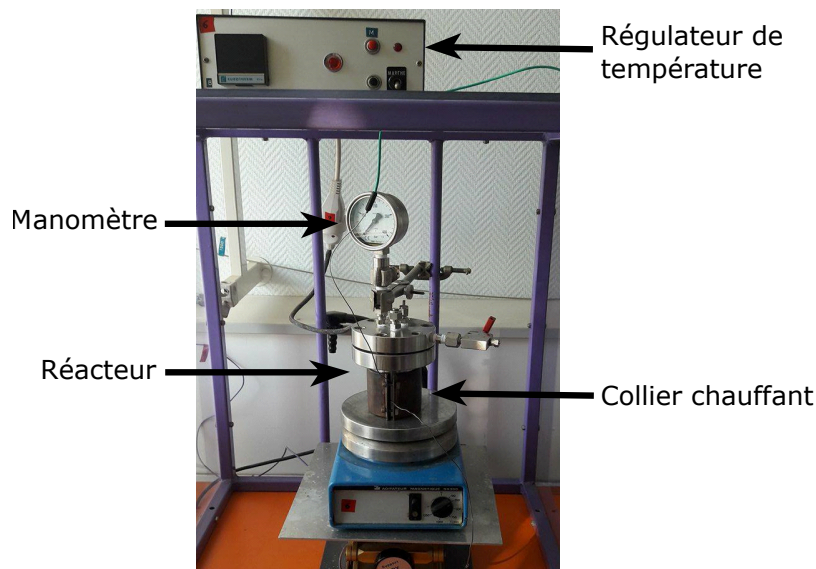


FIGURE 2.7 – Dispositif de traitement au CO<sub>2</sub> supercritique.

La pression maximale autorisée est de 250 bar. Avant la mise en œuvre du traitement au CO<sub>2</sub> sc, les fibres ont été conditionnées sous vide puis sous atmosphère d'argon. Les fibres sont placées dans le réacteur puis pressurisées sous pression de CO<sub>2</sub> pendant un temps donné. Le procédé ne nécessite aucun autre solvant ou réactif. Lorsque la durée du procédé de traitement est atteinte, une détente brutale (quasi-instantanée) à la température de consigne est effectuée. Les fibres sont ensuite stockées pour pouvoir être caractérisées ultérieurement.

Les conditions de pression et de température, nécessaires pour atteindre l'état supercritique du CO<sub>2</sub>, doivent être supérieures à celles du point critique (31,1°C, 73,8 bar). Compte tenu du peu de données disponibles dans la littérature et de la difficulté à modéliser l'effet du CO<sub>2</sub> supercritique sur un matériau hétérogène et multiphasique aussi complexe que la paroi des fibres végétales, nous avons proposé dans ce travail exploratoire une approche empirique. Ces travaux de thèse se concentrent sur deux traitements réalisés dans des conditions de température et de pression différentes : TF-1 (40 °C, 75 bar) et TF-2 (129 °C, 149 bar) (figure 2.8). Ces deux combinaisons ont été choisies de telle sorte que l'une soit proche du point critique et la deuxième induise des conditions plus sévères. La durée du traitement a été fixée de manière

arbitraire à 17h pour les deux lots. Cette durée a été choisie suffisamment longue pour pouvoir observer un effet sur les propriétés des fibres de chanvre mais également pour des raisons de facilité de mise en œuvre, les traitements se déroulant durant la nuit.

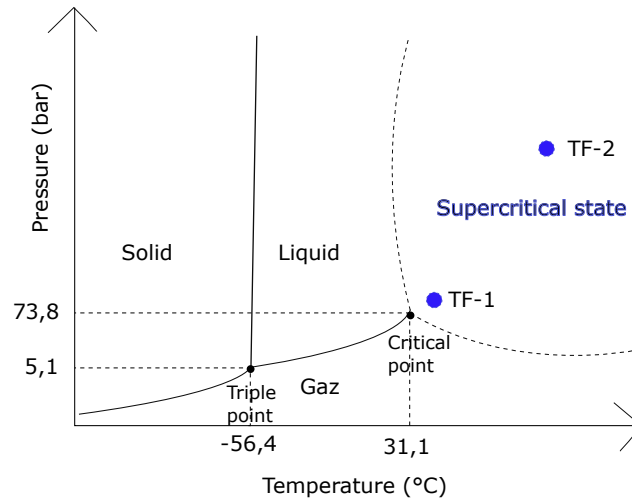


FIGURE 2.8 – Diagramme de phase du CO<sub>2</sub>.

### 2.3.3 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

#### 2.3.3.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur les interactions électrons-matière. Elle permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe repose sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau électronique très fin. Les observations des fibres de chanvre traitées et non traitées ont été réalisées sur un équipement Hitachi VP-SEM SU1510 (Hitachi High Technologies America). Le mode d'imagerie utilisé pour l'obtention des images est le Back-scattered electrons (BSE). Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui ont réagi avec les atomes de l'échantillon. Les images ont été enregistrées avec un grossissement  $\times 500$ , une tension d'accélération de 15 kV et une pression du vide valant 30 Pa.

#### 2.3.3.2 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au moyen d'un analyseur TGA Q600 (TA Instruments). Les échantillons (5-10 mg) de fibres de chanvre, préparés sous forme de poudres (découpés et passés au tamis 200  $\mu\text{m}$ ) puis conditionnés dans un dessiccateur avec gel de silice, ont été placés dans un creuset en aluminium



puis chauffés avec une rampe de chauffage de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$ . Les essais ont été réalisés sous atmosphère oxydante avec un flux d'air de  $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 2.3.3.3 SORPTION DE VAPEUR D'EAU (DVS)

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau ont été mesurées grâce à la technique Dynamic Vapor Sorption (DVS-2000, Surface Measurement Systems) disponible au sein de l'institut Agrosup à Dijon dans le cadre d'une collaboration avec Dominique Champion (figure 2.9). L'équipement utilisé pour cette étude permet de mesurer l'absorption et la perte d'eau à l'aide d'une microbalance Cahn de grande sensibilité détectant des variations de masses de  $\pm 0,001\text{ mg}$ . Le principe de fonctionnement de la micro-balance est basé sur la conversion force/courant. L'axe pivotant sur lequel est monté le fléau est placé dans un champ magnétique. Les mouvements de l'axe provoquent des variations du champ magnétique. On mesure le courant nécessaire pour rétablir l'axe dans sa position de référence. Cette mesure est directement proportionnelle à la différence de masse. La balance est placée dans une enceinte à température contrôlée et une régulation précise de l'humidité relative (RH) est assurée. La pression partielle de vapeur d'eau autour de l'échantillon est générée par un mélange de deux flux de gaz, un flux de gaz sec et un flux de gaz saturé en humidité. Les proportions en gaz sec et en gaz humide changent en fonction de l'humidité imposée en utilisant des régulateurs électroniques de débit massique. Ce mélange circule à l'intérieur de l'ensemble du dispositif, de part et d'autre des coupelles "référence" et "échantillon". Le dispositif est piloté automatiquement par un logiciel qui contrôle les flux de gaz, l'acquisition des données et les programmations des expériences d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau.

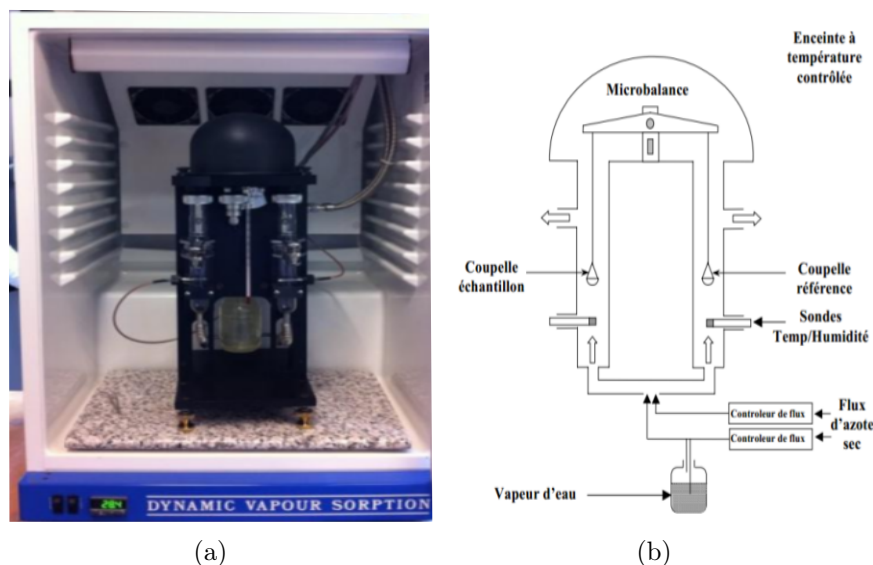


FIGURE 2.9 – (a) Schéma de principe de la technique DVS. (b) Photographie de l'équipement DVS.



Les échantillons de fibres (découpés puis passés au tamis 200  $\mu\text{m}$ ), pesant chacun entre 6 et 8 mg, ont été exposés à un flux d'azote dont l'humidité relative variait entre 0% et 90%. Deux protocoles légèrement différents ont été utilisés pour les essais DVS. Pour les lots de fibres traitées, après une première étape de séchage des échantillon (0% RH), l'humidité relative a été augmentée progressivement par palier de 2% RH de 0% à 10%, et par palier de 10% de 10% à 90% RH. La température (20°C) a été maintenue constante durant l'essai. Le premier palier d'humidité à 0% RH garantit un conditionnement similaire des lots de fibres analysés (120 min à 40°C puis 180 min à 20°C). La désorption a également été mesurée au niveau de différents paliers par décrets de 15%, d'une valeur de 90% RH à 0% RH. Pour chaque palier d'humidité relative, l'équilibre hygroscopique a été maintenu pendant 3 heures, à l'exception du dernier palier (90% RH) qui a duré 5 heures. Des expériences préliminaires ont permis de déterminer ces temps, nécessaires pour atteindre l'équilibre hygroscopique des fibres de chanvre (caractérisé par une variation de masse inférieure à 0,003% pour un intervalle de temps de 1 min). Pour le lot de fibres non traitées, après une première étape de séchage des échantillon (0% RH), l'humidité relative a été augmentée progressivement par palier de 10% RH de 0% à 90%, et par palier de 15% de 90% à 0% RH. Pour chaque palier d'humidité relative, l'équilibre hygroscopique est considéré atteint lorsque la variation de masse est inférieure à 0,003% pour un intervalle de temps de 1 min. Le temps, l'humidité relative consigne, l'humidité relative mesurée et la masse de l'échantillon ont été enregistrés en continu avec une fréquence d'échantillonnage de 0,05 Hz. La teneur en eau est définie comme le rapport entre la masse d'eau contenue dans les fibres et la masse sèche. Le pouvoir hygroscopique des fibres de chanvre a été analysé en ajustant les données expérimentales avec le modèle d'Hailwood Horrobin (H-H) [Hill 09] basé sur l'équation (2.2).

$$\frac{H}{M} = A + BH - CH^2 \quad (2.2)$$

M correspond à la teneur en eau de l'échantillon pour un pourcentage d'humidité relative H donné. A, B et C sont des constantes. Il est également possible d'identifier les constantes d'équilibre (K1 et K2) et le poids moléculaire de la paroi cellulaire du polymère par site de sorption (W) en utilisant les constantes, estimées par des algorithmes de minimisation (équations (2.3), (2.4), (2.5)).

$$K_1 = 1 + \frac{B^2 + B\sqrt{B^2 + 4AC}}{2AC} \quad (2.3)$$

$$K_2 = \frac{50(-B + \sqrt{B^2 + 4AC})}{A} \quad (2.4)$$

$$W = 1800\sqrt{B^2 + 4AC} \quad (2.5)$$

La valeur  $M_0$ , égale à  $1800/W$ , a également été calculée. Le modèle H-H repose sur des aspects physiques incluant des états d'équilibre existant entre l'eau dite monocouche, l'eau dite multicouche et l'eau présente dans l'atmosphère. Ce modèle considère qu'il existe deux types d'eau présents dans les fibres végétales, l'eau monocouche ( $M_h$ ) correspondant à l'eau adsorbée à la surface des fibres, formant un

hydrate avec les molécules de la surface et l'eau multicouche ( $M_s$ ), liée aux constituants présents au sein de la paroi cellulaire. Le modèle H-H est uniquement adapté à la modélisation de l'adsorption. De plus, il n'est pas adapté aux humidités relatives très élevées (proche de 100%). Le modèle a donc été utilisé pour représenter les données expérimentales jusqu'à 90% RH. Les teneurs en eau monocouche et en eau multicouche ont été calculées pour différents paliers d'humidité relative (10%, 30%, 50%, 70% et 50%) à l'aide des équations suivantes ((2.6) et (2.7)) :

$$M_h = \frac{1800}{W} \left( \frac{K_1 K_2 H}{100 + K_1 K_2 H} \right) \quad (2.6)$$

$$M_s = \frac{1800}{W} \left( \frac{K_2 H}{100 - K_2 H} \right) \quad (2.7)$$

#### 2.3.3.4 ESSAIS DE TRACTION SUR FIBRES UNITAIRES

Les propriétés mécaniques des fibres en traction ont été étudiées à l'aide d'une machine d'essais électrodynamique (Bose Electroforce 3230). Ce dispositif a été utilisé pour mettre en tension les fibres jusqu'à rupture avec une vitesse de sollicitation de  $5 \mu\text{m.s}^{-1}$ . Les essais de traction ont été effectués à une température contrôlée de  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  et une humidité relative de  $32\% \pm 2\%$ . La force appliquée est mesurée à l'aide d'un capteur de force dont l'étendue de mesure est 20 N et la résolution environ 1 mN. Le déplacement a été mesuré à l'aide d'un capteur LVDT avec une résolution de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$ . Pour chaque lot, 40 fibres ont été testées avec une longueur de jauge de 10 mm. La fibre, fixée sur un cadre en papier à l'aide de deux points de colle, est pincée par des mors eux même montés dans les mors de la machine d'essai. Le cadre papier est découpé avant le lancement de l'essai (figure 2.10 et figure 2.11). Les données de l'essai sont exportées sous un format texte puis exploitées au moyen d'un tableur.

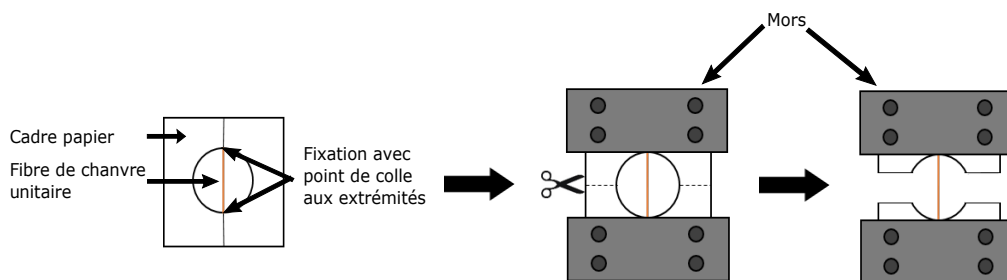


FIGURE 2.10 – Schéma de la mise en œuvre de l'essai de traction sur fibres unitaires.

Les propriétés mécaniques en traction déterminées sont le module apparent tangent, la contrainte à rupture et la déformation à rupture. La fibre de chanvre possède une section utile non-uniforme et irrégulière le long de la fibre. Malgré la complexité de sa morphologie, dans ce travail, la fibre est considérée parfaitement cylindrique et pleine. La section utile est alors mesurée à partir d'un diamètre moyen résultant de

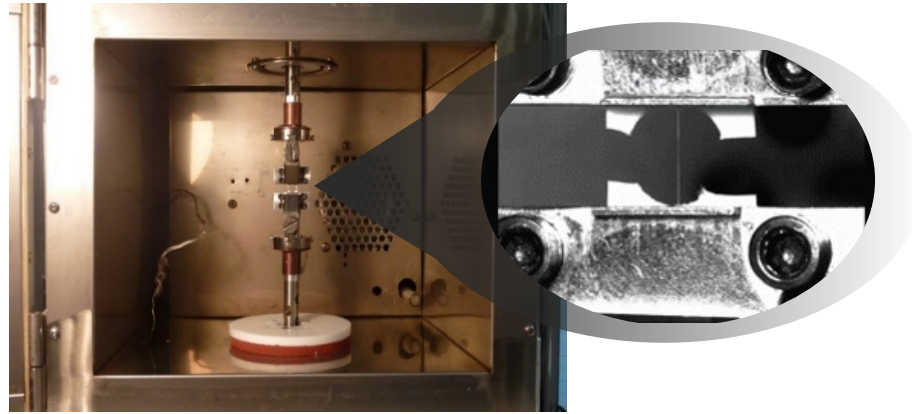


FIGURE 2.11 – Machine d’essais mécaniques avec montage des fibres pour essais de traction.

10 mesures de largeur réparties à intervalle régulier le long de la fibre. La contrainte  $\sigma$  (exprimée en MPa) en traction est déterminée à partir de la section initiale de la fibre et de la force mesurée au cours de l’essai.

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{4 \times F}{\pi \times \phi^2} \quad (2.8)$$

Avec F la force appliquée (N), S la surface utile (mm<sup>2</sup>) et  $\phi$  le diamètre moyen (mm). La déformation  $\varepsilon$  (en %) est mesurée à partir du déplacement de la traverse de la machine d’essai (d en mm) et de la longueur initiale de la fibre ( $l_0$  en mm).

$$\varepsilon = \frac{d}{l_0} \times 100 \quad (2.9)$$

Pour mesurer la rigidité de la fibre, nous proposons la méthode du module apparent tangent. Il s’agit de déterminer la tangente en chaque point de la courbe contrainte-déformation. Comme le comportement en traction est généralement non-linéaire, nous proposons ici de mesurer le module tangent au niveau de la partie initiale de la courbe contrainte-déformation, pour des déformations comprises entre 0,1 et 0,2%.

Les résultats obtenus pour chaque lot de fibres sont traités à l’aide d’outils statistiques, et en particulier à l’aide du logiciel EasyFit. Le logiciel permet de déterminer la loi de probabilité qui s’ajuste au mieux aux résultats expérimentaux obtenus pour chaque lot des fibres testées. Chaque loi de probabilité est validée en utilisant le test d’Anderson-Darling. C’est un test classique d’adéquation à la partie centrale de la distribution. Les modules d’Young et les contraintes à rupture ont été représentés par une distribution lognormale (LogN( $\mu$ ,  $\lambda$ )). Les déformations à rupture ont été décrites par une distribution de Weibull (Weibull( $\alpha$ ,  $\lambda$ )) (2.10), (2.11).

$$\text{LogN}(\mu, \lambda) : f(x) = \frac{1}{x} \frac{1}{\lambda \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{\ln(x)-\mu}{\lambda}\right)^2 \quad (2.10)$$

$$\text{Weibull}(\alpha, \lambda) : f(x) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha\right) \quad (2.11)$$

### 2.3.3.5 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

L'identification et la quantification des oses (glucides) contenus dans les fibres de chanvre ont été effectuées par Chromatographie Haute Performance à Echange d'Anions (HPAEC) couplée à un système de détection par ampérométrie pulsée PAD (ICS-5000 + DC, DIONEX) à l'INRA de Reims. Les oses ou hydrates de carbone neutres et acides ont été dosés à partir d'environ 500 mg d'échantillons préalablement cryo-broyés à l'azote, soumis à une hydrolyse dans de l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 M 2h, puis a deux heures à 120°C à 1 M, filtrés et injectés dans une colonne échangeuse d'anions CarboPac PA-1 (4 x 250 mm, Dionex). La composition des monosaccharides a été quantifiée en utilisant du 2-désoxy-D-ribose comme étalon interne avec des solutions standards d'oses neutres (L (-) - Fucose, L-arabinose, D-glucose, D-xylose, D-galactose et D (+) - mannose) et des acides uroniques (D (+) - acide galacturonique et acide D (+) - glucuronique). La teneur en glucides, qui est la somme des oses, est exprimée en pourcentage de la masse de matière sèche.

### 2.3.3.6 ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS

La technique de la micro extraction en phase solide (SPME) a été utilisée pour analyser les composés organiques volatils extraits lors du traitement des fibres de chanvre au CO<sub>2</sub> supercritique. Une fibre SPME avec un cœur de silice et recouverte de divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/ PDMS, 50/30 lm, Stableflex) de la société Supelco a été placée en sortie du réacteur lors de la dépressurisation afin d'adsorber les composés organiques volatils (COV) extraits pendant le traitement au CO<sub>2</sub> sc. Les COV présents sur la fibre SPME ont été analysés en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS).

### 2.3.3.7 ANALYSE MORPHOLOGIQUE (MORFI)

La distribution des largeurs des fibres de chanvre de chaque lot a été mesurée à l'aide d'un appareil automatisé MorFi (Techpap) à l'INRA de Reims. Les fibres ont été découpées à l'aide d'un scalpel en morceaux de 2 mm, puis diluée dans l'eau. Environ 3000 éléments ont été analysés et mesurés pour chaque lot. Les éléments dont la longueur est supérieure à 10 mm ne sont pas pris en compte. Ces limites sont imposées par le système MorFi. Le principe de la technique est basé sur le traitement d'images d'un écoulement de fibres en suspension. L'acquisition des images est réalisée à l'aide d'une caméra CCD et le traitement est effectué par un logiciel spécifique de détermination de la morphologie des éléments associé au MorFi.

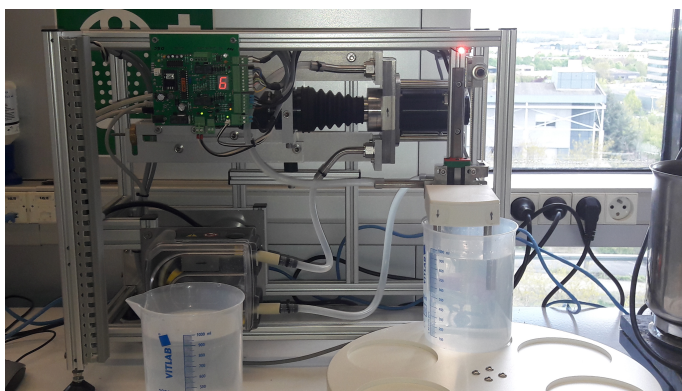


FIGURE 2.12 – Dispositif de mesure de la morphologie des fibres végétales.

### 2.3.3.8 DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRES (DRX)

Les analyses DRX ont été effectuées sur les lots de fibres NTF et TF-2. L'appareil de diffraction utilisé est un diffractomètre à poudres D8 Advance (Bruker). La personne en charge de l'appareil est Virginie Moutarlier, de l'institut UTINAM à Besançon. Il s'agit d'un montage en réflexion où l'échantillon est déposé horizontalement sur un porte-échantillon plan, tournant et réglable en hauteur. Le mouvement rotatif du porte-échantillon permet de minimiser les effets d'orientations préférentielles des échantillons de fibres. Les échantillons ont été irradiés par un tube à rayons X monochromatique CuK $\alpha_1$  (longueur d'onde  $k = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Les données ont été collectées sur un intervalle angulaire  $2\theta$  compris entre  $5^\circ$  et  $60^\circ$  par pas de  $0,02^\circ$  avec un temps d'échantillonnage de 0,7s. Pour la préparation des échantillons, les fibres ont été coupées puis tamisées afin d'obtenir une poudre dont la taille des particules est inférieure à  $200\mu\text{m}$ . Cette technique est utilisée pour déterminer le taux de cristallinité de la cellulose. Il correspond au rapport de la quantité de cellulose cristalline sur la quantité totale de cellulose, comprenant les phases amorphes et cristallines. La cristallinité de la cellulose est donnée pour 100g de matière. Parmi les différentes méthodes utilisées pour déterminer la part cristalline de la cellulose, présente dans les échantillons de fibres, nous avons choisi la méthode Rietveld [Thygesen 05]. La structure cristalline de la cellulose (monoclinic Ibeta) ainsi que la sélection du pic de la phase amorphe permettent d'obtenir une estimation du taux de cristallinité de la cellulose dans les échantillons testés.

## 2.4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 2.4.1 ASPECTS PHYSIQUES DES FIBRES

La figure 2.13 illustre le changement d'aspect et notamment de couleur des fibres de chanvre après traitement au CO<sub>2</sub> sc. A l'échelle macroscopique et qualitativement, le traitement engendre un changement de teinte passant d'une couleur plutôt



FIGURE 2.13 – Photos des lots de fibres de chanvre. (a)Fibres non traitées. (b)Fibres traitées au  $\text{CO}_2$  sc.

grise à une couleur davantage jaune paille. De plus, les images réalisées au MEB (figure 2.14) indiquent également un effet du traitement au  $\text{CO}_2$  sc à l'échelle microscopique. La figure 2.14a montre un aspect irrégulier de la surface des faisceaux de fibres de chanvre non traités tandis que la figure 2.14b révèle un aspect plus "propre" sur une grande partie de la surface des fibres. Ce changement d'aspect de la surface des fibres indique une élimination des impuretés présentes à la surface des fibres (et résultantes du défibrage mécanique) lors du traitement au  $\text{CO}_2$  sc. Le traitement semble également améliorer l'individualisation des fibres au sein d'un même faisceau. Ces résultats, évalués qualitativement dans cette première partie, semble être similaires à ceux obtenus dans la bibliographie avec des traitements qui peuvent être chimiques, enzymatiques ou physiques. A titre d'exemple, Bozaci et al. [Bozaci 13] ont mis en évidence un état de surface plus "propre" et une amélioration de l'individualisation pour des fibres de lin traitées au plasma . Le même type d'observation a été réalisée par Li et al. et George et al. en ayant recours à la chélation [Li 09a] ou à des traitements enzymatiques [George 14b] appliqués sur des fibres de chanvre et de lin.



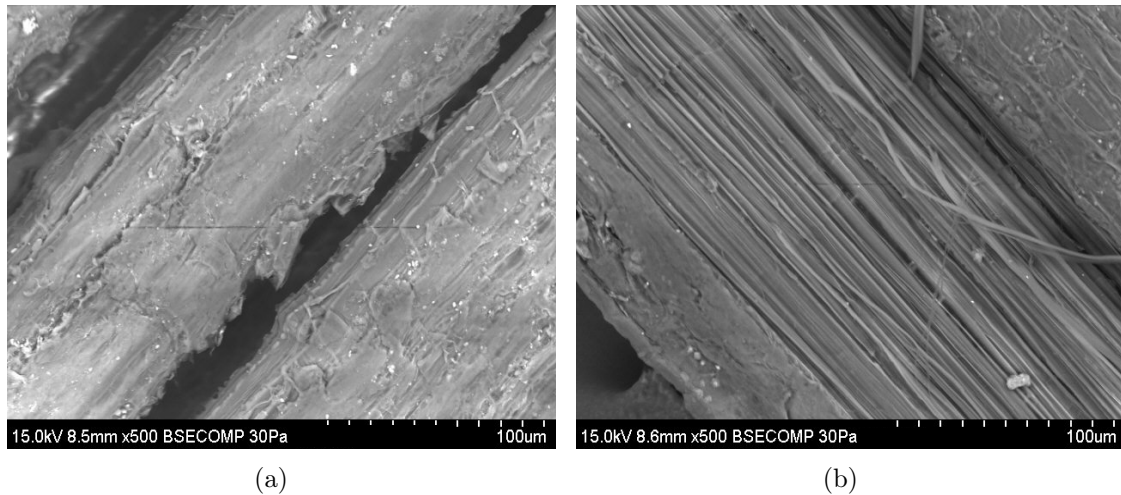


FIGURE 2.14 – Images réalisées au MEB. (a) Fibres non traitées. (b) Fibres traitées au CO<sub>2</sub> sc.

## 2.4.2 COMPOSITION CHIMIQUE ET ULTRASTRUCTURE

### Composition chimique

Les résultats issus de l'analyse de la composition chimique des fibres de chanvre traitées et non traitées sont présentés dans la figure 2.15 et la tableau 2.4. Les analyses ont permis de déterminer les teneurs en oses (glucides) et en lignine Klason des lots NTF, TF-1 et TF-2. Le lot de fibres de chanvre non traitées (NTF) contient 80,9% d'hydrates de carbone et 4,9% de lignine Klason, exprimés en pourcentage de matière sèche. Ces valeurs concordent avec celles rapportées dans la revue scientifique de Liu pour le même type d'espèce, à savoir *Fedora* [Liu 17c]. Le traitement au CO<sub>2</sub> sc affecte de façon significative la composition chimique des fibres de chanvre. En effet, la teneur en lignine Klason varie de manière significative après traitement des fibres au CO<sub>2</sub> sc ( $p < 0,05$  avec test ANOVA et seuil  $\alpha$  de 0,05). Ce résultat, en accord avec les données du brevet de l'équipe chinoise évoquées précédemment [Hao 09]. Une diminution de la teneur en lignine Klason de 19% et de 24,5% par rapport au lot NTF a ainsi été mesurée pour les lots TF-1 et TF-2 respectivement. Il en est de même pour la teneur en glucides. La teneur totale en glucides diminue en moyenne de 2,5% pour TF-1 et de 7,3% pour TF-2 en comparaison aux fibres non traitées. Il apparaît donc que le niveau de dégradation, à la fois des lignines et des glucides, dépend de la sévérité du traitement au CO<sub>2</sub> sc (les teneurs diminuant davantage pour TF-2 que pour TF-1). Il est également possible de noter que l'écart-type de la teneur globale en glucides pour TF-2 est significativement plus élevé que pour NTF et TF-1 (3,9 vs. 0,5 et 0,7 respectivement). Cette augmentation de l'écart-type pourrait résulter d'une augmentation de l'hétérogénéité des dégradations biochimiques avec la sévérité du traitement. Cela pose ainsi la question de la localisation spatiale des dégradations induites par le traitement au CO<sub>2</sub> sc (en surface de la paroi des fibres ou

à coeur), question à laquelle les analyses biochimiques proposées dans ce paragraphe ne permettront malheureusement pas de répondre. La représentativité de la différence entre les lots NTF et TF-2 peut d'ailleurs être soulevée du fait de cette variance élevée pour le lot TF-2. Le test de Fisher (test d'égalité des variances) permet de confirmer que cette variation est statistiquement significative.

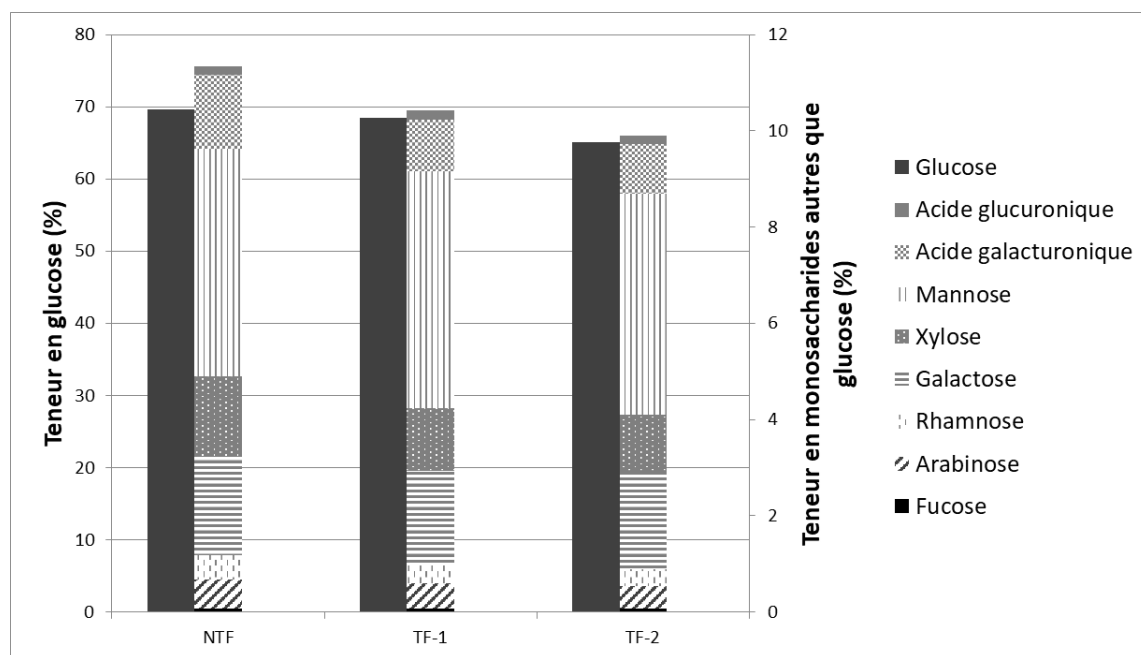


FIGURE 2.15 – Teneur relative en monosaccharides des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2, en pourcentage de masse relative.

La teneur totale en hydrates de carbone ne convient pas pour décrire pleinement l'influence du traitement au  $\text{CO}_2$  sc sur les fibres. En effet, la quantification des teneurs en oses (glucose, fucose, arabinose, rhamnose, galactose, xylose, mannose, acide galacturonique et acide glucuronique) est plus judicieuse pour interpréter l'impact du traitement (tableau 2.4). L'hydrate de carbone majoritairement présent dans les fibres de chanvre est le glucose, il est communément assimilé à la cellulose. Le traitement engendre une légère diminution du taux de glucose par rapport aux lots non traités, une baisse de 1,6% et de 6,5% est observée pour les lots TF-1 et TF-2 respectivement. Les autres oses sont attribués aux hémicelluloses ainsi qu'aux pectines. Le traitement implique une diminution de la proportion de chaque type de glucides mais avec des ordres de grandeurs différents. Les trois glucides les plus affectés par le procédé au  $\text{CO}_2$  sc sont le rhamnose, l'acide galacturonique et le xylose (baisse d'environ 30%). Le rhamnose et l'acide galacturonique constituent les principaux composants des pectines et sont principalement localisés dans la lamelle moyenne [Blake 08]. Quant au xylose, il est plus généralement associé à l'hémicellulose (compte tenu qu'il s'agit du monomère entrant principalement dans la construction des macromolécules hémicellulosiques) et il est situé principalement dans les parois primaires et secondaires des fibres de chanvre [Bauer 12, Carpita 93]. Il peut donc être conclu que le



traitement au CO<sub>2</sub> sc conduit à des modifications biochimiques (dégradation partielle de la lignine, des pectines et des hémicelluloses) similaires à celles observées avec d'autres traitements appliqués sur du chanvre (rouissage au champs [Placet 17], traitement enzymatique à base de moisissures [Liu 15b]). Il peut également être noté qu'il conduit à une dégradation de la cellulose, certes faible mais néanmoins significative.

Tableau 2.4 – Teneur en lignine Klason et en hydrates de carbone des lots NTF, TF-1 et TF-2, en pourcentage de matière sèche.

	NTF	TF-1	TF-2
	Moyenne ± Ecart-type	Moyenne ± Ecart-type	Moyenne ± Ecart-type
Teneur en lignine Klason	4,90 ± 0,20	3,97 ± 0,11	3,70 ± 0,02
Teneur en glucides			
Glucose	69,6 ± 0,88	68,5 ± 0,6	65,1 ± 3,2
Fucose	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Arabinose	0,61 ± 0,05	0,53 ± 0,00	0,47 ± 0,04
Rhamnose	0,51 ± 0,04	0,36 ± 0,02	0,35 ± 0,04
Galactose	2,07 ± 0,05	1,97 ± 0,00	2,03 ± 0,21
Xylose	1,65 ± 0,20	1,30 ± 0,03	1,18 ± 0,08
Mannose	4,73 ± 0,32	4,92 ± 0,06	4,61 ± 0,38
Acide galacturonique	1,53 ± 0,23	1,08 ± 0,05	1,02 ± 0,07
Acide glucuronique	0,18 ± 0,03	0,19 ± 0,01	0,17 ± 0,00
Teneur totale en glucides	80,9 ± 0,5	78,9 ± 0,7	75,0 ± 3,9

En outre, abstraction faite des hydrates de carbone, de la lignine et de l'eau (teneur en eau des fibres environ égale à 3%), les fibres sont également composées d'autres constituants tels que des composés lipidiques, des protéines et des minéraux, non analysés dans cette étude. Ces derniers nécessitent des techniques de caractérisation pointues et peu répandues, par exemple les protéines structurales connectées au réseau de glucides et de lignines sont très difficiles à extraire. Cependant les teneurs en atomes de carbone et plus particulièrement d'azote, déterminées par analyse élémentaire, fournissent une partie de la réponse concernant la valeur de la teneur en protéines. L'estimation de cette teneur repose sur l'hypothèse selon laquelle tout l'azote quantifié lors de l'analyse appartient aux protéines. Bien que la lignine possède quelques atomes d'azote, la majeure partie provient des protéines qui sont constituées d'une vingtaine d'acides aminés différents présentant un grand nombre d'atomes d'azote. La teneur en azote est égale à 3,67 g/kg pour NTF, 3,41 g/kg pour TF-1 et 3,45 g/kg pour TF-2. Il n'y a pas de différence significative entre les deux lots traités cependant une légère diminution de la teneur en azote est observée après traitement au CO<sub>2</sub> sc comparé au lot NTF. Ce résultat semble ainsi indiquer une extraction partielle des protéines contenues dans les fibres de chanvre lors du traitement au CO<sub>2</sub> sc.

### Taux de cristallinité de la cellulose

Les spectres des analyses DRX sont représentés sur la figure 2.16. Le pic principal ( $22^\circ < 2\theta < 23^\circ$ ) correspond à la cellulose I et plus particulièrement à la diffraction du plan cristallographique 002. Les deux autres pics autour de  $15^\circ$  et  $16,5^\circ$  caractérisent la diffraction des plans cristallographiques 101 et  $10\bar{1}$  respectivement. Les résultats de l'analyse DRX par affinement Rietveld révèlent un taux de cristallinité de la cellulose de 78,8% et de 76,8% pour les lots NTF et TF-2 respectivement. Ces ordres de grandeur du taux de cristallinité sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature, avec des valeurs comprises entre 60% et 88% pour les fibres de chanvre [Thygesen 05, Sawpan 11b]. Le traitement au  $\text{CO}_2$  sc affecte donc la structure de la cellulose et entraîne une faible diminution du taux de cristallinité. Plusieurs études ont également montré un effet similaire des traitements chimiques sur le taux de cellulose cristalline des fibres végétales et en particulier des fibres de chanvre. Par exemple, les traitements utilisant des agents de couplage tels que les silanes ou encore l'anhydride maléique impliquent également une diminution du taux de cellulose cristalline [Sawpan 11b]. À l'inverse, des traitements alcalins ont montré une augmentation du taux de cellulose cristalline des fibres végétales due à l'élimination des composés non cellulosiques permettant un meilleur regroupement des chaînes cellulosiques [Ray 01, Ouajai 05, Mwaikambo 02, Pickering 07, Sawpan 11b]. Néanmoins, les comparaisons des valeurs absolues du taux de cristallinité de la cellulose entre les différents travaux de la littérature doivent être réalisées avec précaution compte tenu de l'influence des méthodes de détermination (et de raffinement pour les essais en diffraction aux rayons X). Il est possible de souligner que, récemment, une nouvelle méthode de détermination du taux de cristallinité de la cellulose a été proposée [Rondeau-Mouro 11]. Elle repose sur la technique de résonance magnétique nucléaire (RMN). L'utilisation de ce type de méthode permettra sans doute d'accéder à une mesure de la valeur absolue du taux de cristallinité plus fiable. Plusieurs travaux ont effectivement montré que, si la DRX sur des fibres végétales permet d'évaluer efficacement une variation relative du taux de cristallinité, elle ne permet cependant pas en revanche une détermination fiable de la valeur absolue [Thygesen 05].

### Composés organiques volatils (COV)

L'analyse des composés organiques volatils (COV) ainsi que des odeurs associées est une technique innovante permettant à la fois d'évaluer les composés extraits lors du traitement mais également de contrôler les émissions des COV durant l'application du procédé. Les résultats obtenus après caractérisation des composés organiques volatils (COV) révèlent l'extraction d'acides gras saturés dérivés de l'acide palmitique. Le spectre infrarouge indique qu'il s'agit majoritairement du composé propane-1,2,3-triyl tripalmitate. Ainsi, le protocole mis en œuvre pour adsorber les COV ne permet pas de rendre compte de l'extraction des principaux constituants des fibres de chanvre tels que la cellulose, l'hémicellulose, la pectine et la lignine. Ce résultat peut être dû à la durée limitée de contact entre la fibre SPME et le  $\text{CO}_2$

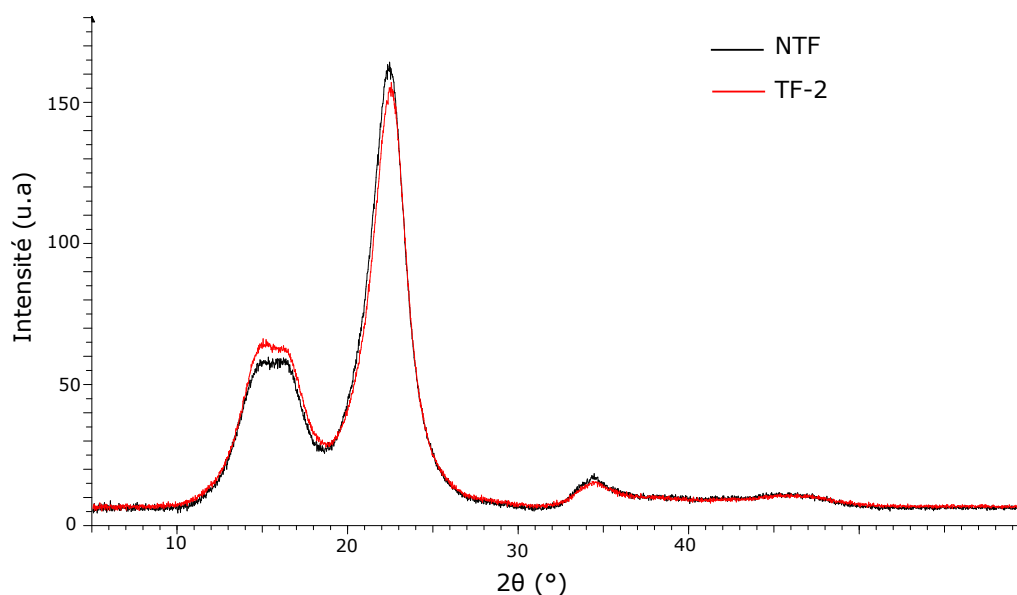


FIGURE 2.16 – Spectre DRX des lots NTF et TF-2.

rejeté après le traitement. De ce fait, les différents composés potentiellement extraits lors du traitement n'ont probablement pas eu le temps de s'adsorber sur la fibre. Le protocole de prélèvement nécessite d'être modifié.

Les résultats obtenus dans cette partie de l'étude centrée sur les analyses biochimiques montrent une diminution de la teneur en lignine Klason, en pectines et également dans une moindre mesure des hémicelluloses ainsi qu'une extraction partielle des acides gras et protéines. Il est à noter que la cellulose est également affectée avec une faible diminution de la proportion relative (mais d'autant plus importante que le traitement est sévère) ainsi que du taux de cristallinité. Le dernier compartiment des constituants de la paroi, celui qui contient les composés non quantifiés tels que les lipides, protéines, minéraux et cires, ne semble globalement pas affecté par le traitement (sa proportion relative augmente). Pour une compréhension complète, une quantification de ces éléments serait néanmoins nécessaire. Comme cela a déjà été mentionné par Pickering et al. [Pickering 16], certaines propriétés physiques et mécaniques des fibres peuvent être améliorées par l'extraction de certains des constituants de la paroi cellulaire. Ainsi, l'évaluation de l'influence du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur les propriétés mécaniques, thermiques, hygroscopiques et de finesse est nécessaire pour pouvoir juger de l'intérêt d'un tel traitement innovant. Les prochaines sous-sections proposent une analyse détaillée de ces propriétés et de leur évolution avec le traitement. Les résultats de l'analyse biochimique des fibres détaillés dans cette section sont essentiels pour l'interprétation des essais de caractérisation décrits dans les sections suivantes et pour une bonne compréhension des relations microstructures/propriétés à l'échelle des fibres.

### 2.4.3 NIVEAU D'INDIVIDUALISATION

L'impact du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur le niveau d'individualisation des fibres de chanvre a été évalué en mesurant les largeurs des éléments fibreux (contenant vraisemblablement des fibres élémentaires et des faisceaux de fibres) de chacun des lots TF-1 et TF-2. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus pour le lot de fibres non traités collectés lors d'une précédente étude et dont les résultats sont synthétisés dans Placet et al. [Placet 17]. Les fibres traitées et analysées dans cette étude proviennent du même lot que celles utilisées dans les travaux de Placet et al. [Placet 17]. La figure 2.17 représente un histogramme de la distribution des largeurs de fibres de chacun des trois lots NTF, TF-1 et TF-2. Le lot NTF présente une distribution monomodale centrée sur des largeurs de fibres comprises entre 53  $\mu\text{m}$  et 69  $\mu\text{m}$ . En revanche, les résultats obtenus pour les lots TF-1 et TF-2 révèlent une distribution bimodale, avec la présence de deux populations principales centrées sur les intervalles de diamètres 5-21  $\mu\text{m}$  et 53-69  $\mu\text{m}$ . Les largeurs s'étendent de 5 à 150  $\mu\text{m}$  et une représentation lognormale permet de décrire de façon plus réaliste les mesures expérimentales. Les valeurs moyennes des largeurs mesurées pour chacun des lots sont égales à  $56 \pm 1,5 \mu\text{m}$ ,  $36 \pm 1,6 \mu\text{m}$  et  $34 \pm 3,7 \mu\text{m}$  pour NTF, TF-1 et TF-2 respectivement. Le traitement au CO<sub>2</sub> sc implique donc une diminution significative de la moyenne des largeurs de fibres. Un décalage global de la distribution des diamètres de TF-1 et TF-2 vers les plus petits diamètres est observé. Pour NTF, 26,5% des éléments ont un diamètre compris entre 5 et 37  $\mu\text{m}$  tandis que pour TF-1 et TF-2, cet intervalle de largeurs de fibres représente 37,6% et 43% des éléments respectivement. Dans les conditions de pression et de température choisies et compte tenu de l'écart-type des mesures, aucune différence significative n'a cependant été observée entre les deux traitements étudiés.

Le traitement au CO<sub>2</sub> sc tend à améliorer la finesse des fibres. Ce résultat est attribué à une décohésion inter-fibres, c'est-à-dire, à la séparation des fibres unitaires au sein d'un même faisceau ; résultat cohérent compte tenu de la dégradation des hémicelluloses, des pectines et des lignines mis en exergue dans la sous-section précédente. En effet, l'analyse morphologique indique une proportion plus importante de fibres dont le diamètre est compris entre 5 et 21  $\mu\text{m}$  pour les échantillons de fibres traitées. Cette gamme de diamètres correspond à celle des fibres primaires ou secondaires unitaires ou bien à des faisceaux de fibres secondaires [Crônier 05]. Pour une utilisation des fibres en tant que renfort dans les matériaux composites, la finesse est un facteur important pour parvenir à élaborer un matériau avec de bonnes performances [Li 08]. En effet, plus le niveau de séparation des fibres est élevé et plus la surface d'adhésion fibre/matrice est grande. Plusieurs auteurs ont validé cette hypothèse notamment en utilisant des traitements physiques, chimiques ou encore enzymatiques. Par exemple, les travaux de Vignon et al. [Vignon 96] décrivent un pré-traitement des fibres de chanvre par explosion à la vapeur combiné à un traitement chimique alcalin et observent une dégradation partielle des pectines contenues dans la lamelle moyenne, permettant l'obtention de fibres élémentaires (observée au microscope électronique

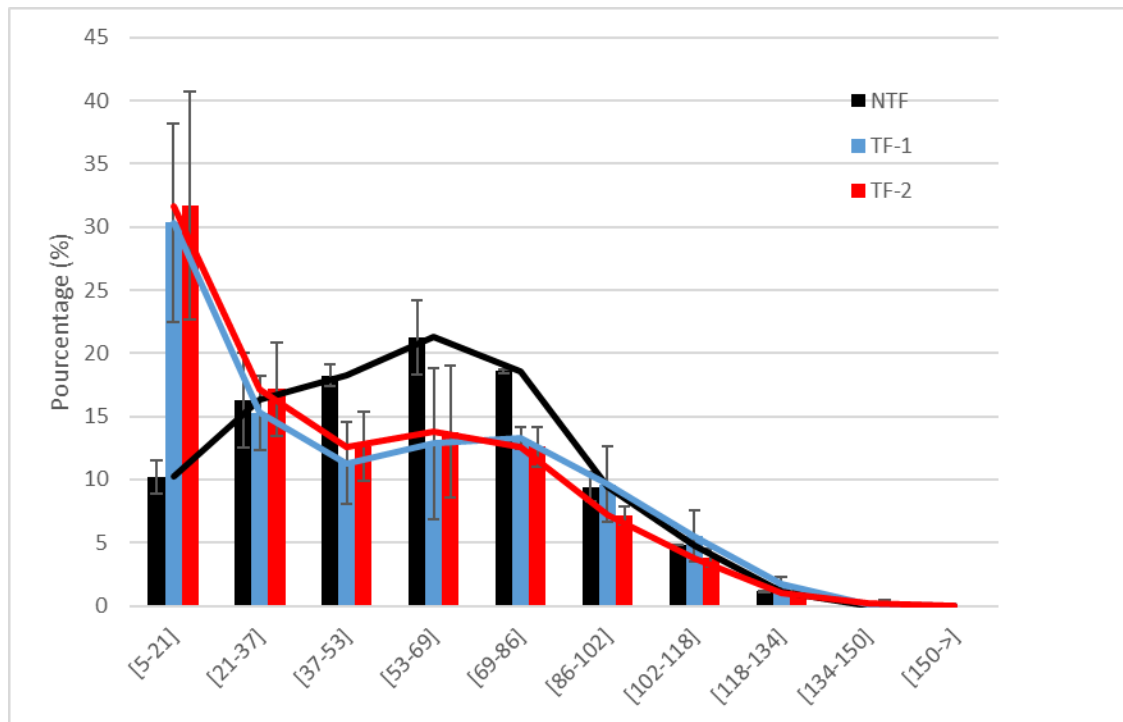


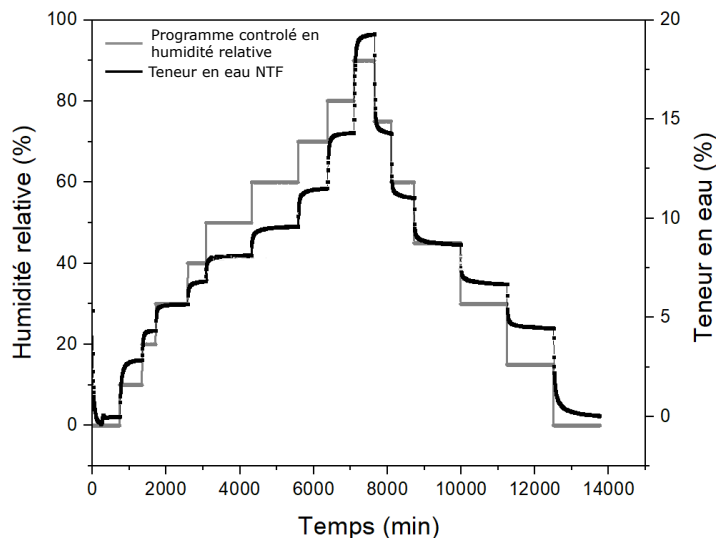
FIGURE 2.17 – Distribution des diamètres des fibres NTF, TF-1 et TF-2.

à balayage). Les composites à base de polypropylène, fabriqués avec les fibres de chanvre traitées ont montré des propriétés mécaniques en traction plus élevées que pour les composites élaborés avec des fibres non traitées [Vignon 96]. Par ailleurs, les traitements enzymatiques pectinolytiques, favorisant la séparation des fibres, ont également permis d'atteindre d'excellentes propriétés mécaniques pour le composite [Liu 17a]. Une étude récente a évalué l'influence du rouissage sur le diamètre des fibres de chanvre et les résultats révèlent un diamètre moyen de 56  $\mu\text{m}$  et 48  $\mu\text{m}$  pour les lots de fibres non rouies et rouies respectivement [Placet 17]. Ainsi, le traitement au CO<sub>2</sub> sc favorise l'individualisation des fibres de façon plus importante qu'un rouissage au champ puisque la valeur moyenne des largeurs de fibres est environ égale à 34  $\mu\text{m}$  pour TF-2 notamment. L'étape mal contrôlée de rouissage au champ pourrait donc être remplacée avantageusement par le traitement au CO<sub>2</sub> sc.

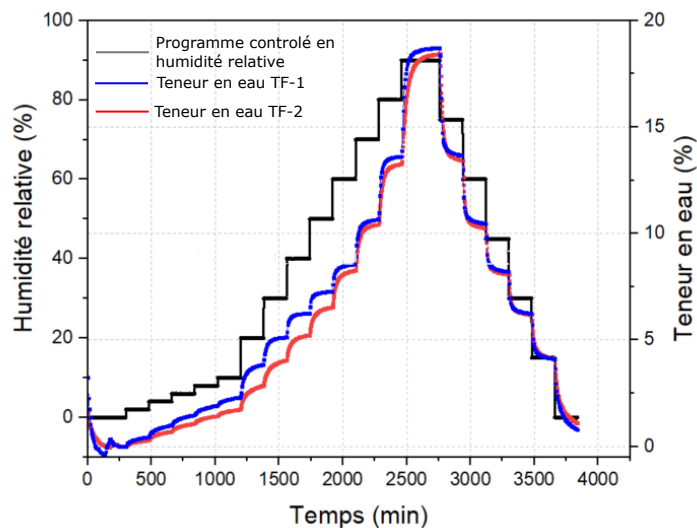
#### 2.4.4 POUVOIR HYGROSCOPIQUE

L'influence du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur le pouvoir hygroscopiques des fibres a également été évaluée grâce à des essais DVS. Les cinétiques de sorption des fibres de chanvre sont représentées sur la figure 2.18. Compte tenu que des programmes différents ont été appliqués pour les lots de fibres de chanvre traités d'une part et non-traité d'autre part, les résultats n'ont pas été superposés sur une même figure. La figure 2.18a concerne les cinétiques de sorption du lot NTF et la figure 2.18b se rapporte aux lots TF-1 et TF-2. Pour chaque palier, l'allure de la courbe d'adsorption des fibres de chanvre peut être représentée par un modèle logarithmique. Il convient

également de souligner que les fibres de chanvre, qu'elles soient traitées ou non, prennent un temps relativement long pour atteindre l'équilibre hygroscopique. Il a été noté que même au bout de 3h, l'équilibre n'est pas toujours atteint (figure 2.19). Ainsi la durée des plateaux est variable en fonction du niveau d'RH considéré. L'équilibre a été considéré atteint lorsque l'écart entre deux mesures consécutives de teneur en eau était inférieur à 0,002%/min. Sur la base de ces figures, il peut être conclu que le traitement ne modifie pas significativement la teneur en eau d'équilibre à saturation en humidité relative. Pour parfaitement appréhender le comportement sorptif des fibres, une analyse plus fine est requise.



(a)



(b)

FIGURE 2.18 – Profil des cinétiques de sorption d'eau par DVS.

La figure 2.19 se concentre sur l'adsorption en humidité des lots NTF, TF-1 et TF-2 pour les paliers à 10 à 20% RH, 40 à 50% RH et 60 à 70% RH. Les cinétiques d'adsorption apportent davantage d'informations concernant les mécanismes de sorption.

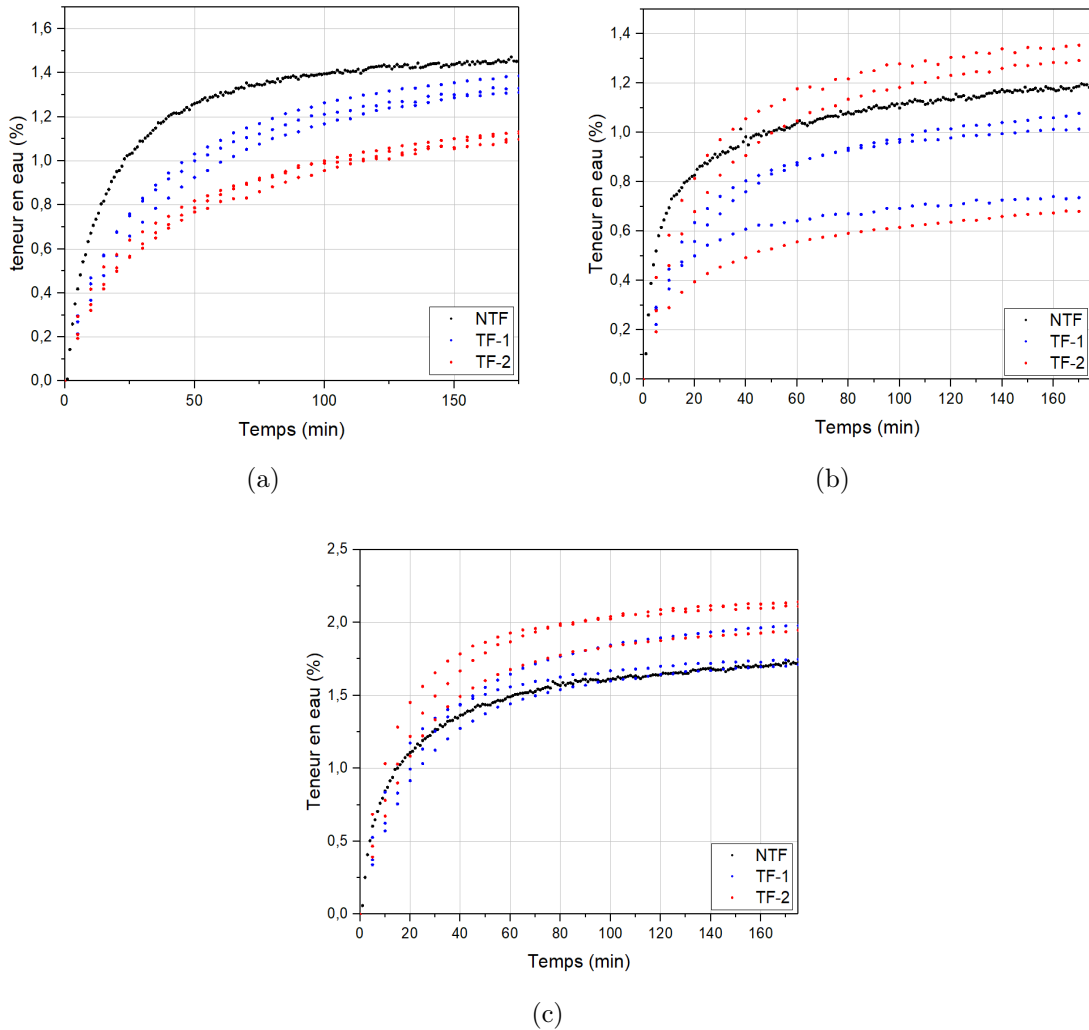


FIGURE 2.19 – Cinétique d'adsorption pour les lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2. (a) 10-20% RH (b) 40-50% RH (c) 60-70% RH.

A 20% RH, la teneur en eau à l'équilibre du lot NTF est supérieure à celle mesurée pour TF-1 et TF-2. Elle est égale à environ 1,1% et 1,3% pour TF-1 et TF-2 respectivement, contre une valeur supérieure à 1,4% pour NTF (figure 2.19a). Par ailleurs, un léger effet retardant est également observé. Cet effet retardant est caractérisé par une vitesse d'absorption moyenne dans les premiers instants de sorption égale à 0,04%/min pour les lots TF-1 et TF-2. Cette vitesse est inférieure à celle correspondant au lot NTF (tableau 2.5). Ce phénomène se traduit par une prise en eau plus lente pendant les premiers instants de contact avec l'environnement hu-

Tableau 2.5 – Vitesse d’adsorption en humidité des fibres de chanvre mesurée pendant les dix premières minutes pour les paliers 10-20%, 40-50% et 60-70%.

Vitesse d’adsorption (%/min)		Palier 10-20%	Palier 40-50%	Palier 60-70%
NTF	Moyenne $\pm$	0,07 $\pm$ 0,00	0,07 $\pm$ 0,00	0,09 $\pm$ 0,01
TF-1	Ecart-type	0,04 $\pm$ 0,01	0,04 $\pm$ 0,00	0,07 $\pm$ 0,01
TF-2		0,04 $\pm$ 0,01	0,04 $\pm$ 0,01	0,08 $\pm$ 0,02

mide et il peut être un atout dans le cas de certaines applications. Cette tendance s’inverse à mesure que l’humidité relative augmente. La vitesse d’absorption pour le palier 60-70% augmente pour atteindre 0,07%/min et 0,08%/min pour TF-1 et TF-2 respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le lot NTF (vitesse d’adsorption de 0,09%/min)(tableau 2.5). Pour le palier 60-70% RH, les valeurs des teneurs en eau à l’équilibre sont également plus élevées pour les lots de fibres traitées. Par conséquent, le traitement au CO<sub>2</sub> sc permet de diminuer la teneur en eau des fibres de chanvre dans la première partie de la courbe comprise entre 0% et 30%. Cependant, dans la deuxième et la troisième partie de la courbe (30% - 90%), les lots de fibres traitées adsorbent plus d’eau que les échantillons NTF.

L’analyse des isothermes de sorption de vapeur d’eau permet d’approfondir l’évaluation de l’influence du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur le pouvoir hygroscopique des fibres de chanvre. Les courbes de sorption des échantillons NTF, TF-1 et TF-2 sont représentées sur la figure 2.20. Trois essais ont été réalisés pour chaque lot et les écart-types, représentés sur la figure 2.20, témoignent de la bonne reproductibilité des essais. Comme cela a déjà été mentionné dans la littérature [Hill 09], les courbes d’adsorption et de désorption des fibres végétales et notamment des fibres de chanvre présentent une allure sigmoïde. Le phénomène d’hystérésis est également caractéristique de ce type de matériaux [Hill 09]. Ce comportement résulte de la combinaison de différents mécanismes de sorption, décrits précédemment dans la Section 2.2.1.2.

Tableau 2.6 – Teneur en eau à l’équilibre des lots NTF, TF-1 et TF-2 pour 50% RH et 90% RH.

	50% RH		90% RH	
	Teneur en eau (%)	Variation par rapport à la teneur en eau de NTF (%)	Teneur en eau (%)	Variation par rapport à la teneur en eau de NTF (%)
NTF	8,5		18,87	
TF-1	7,4	- 13%	19,02	+ 1%
TF-2	6,5	- 24%	18,68	- 1%

Pour une humidité relative de 90%, l’absorption du lot NTF se caractérise par une prise de masse à l’équilibre de 18% environ, cette valeur est légèrement supérieure à celle déterminée par Hill [Hill 09]. Cette valeur est néanmoins du même ordre de



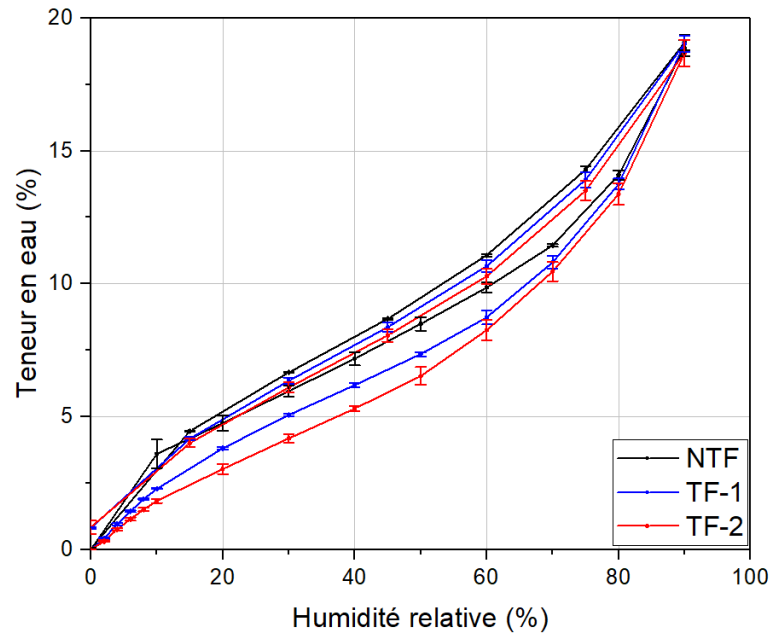


FIGURE 2.20 – Isothermes de sorption des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2.

grandeur que celle mesurée pour les lots de fibres traitées à 90% RH. Comparées aux échantillons NTF, les isothermes de sorption des lots TF-1 et TF-2 sont décalées vers le bas, c'est-à-dire vers les teneurs en eau à l'équilibre plus faibles. En particulier pour une humidité relative de 50%, la teneur en eau à l'équilibre des fibres traitées au CO<sub>2</sub> sc diminue de 13% et 24% pour TF-1 et TF-2 respectivement (tableau 2.6). Il est possible de constater que la diminution du pouvoir hygroscopique (sur cette plage d'RH) est d'autant plus importante que le traitement est sévère.

Le modèle d'Hailwood Horrobin (modèle H-H) a été utilisé pour décrire la tendance observée expérimentalement [Hailwood 46]. Un algorithme de minimisation a permis d'identifier les paramètres du modèle afin d'ajuster la courbe d'adsorption des isothermes (figure 2.21). La projection du modèle de 90% à 100% RH n'a pas été réalisée car la bibliographie [Hill 09] montre que celui-ci n'est pas fiable sur cette gamme de RH. Ainsi, l'estimation du point de saturation des fibres de chanvre par extrapolation du modèle H-H à 100% RH se révèle inappropriée. Cette incapacité du modèle H-H à prédire fiablement la teneur en eau d'équilibre à 100% RH est soulignée dans la littérature [Hill 09]. Les paramètres du modèle H-H identifiés par minimisation et les grandeurs physiques calculées sont présentés dans la tableau 2.7.

Tableau 2.7 – Paramètres d'ajustement du modèle H-H

Paramètres du modèle H-H	A	B	C	K1	K2	W	M0 (1800/W)
NTF	1,597	0,1619	0,00141	13,58	0,806	337,8	5,33
TF-1	2,960	0,1516	0,00146	7,17	0,830	361,3	4,98
TF-2	4,468	0,134	0,00145	4,56	0,844	376,6	4,78

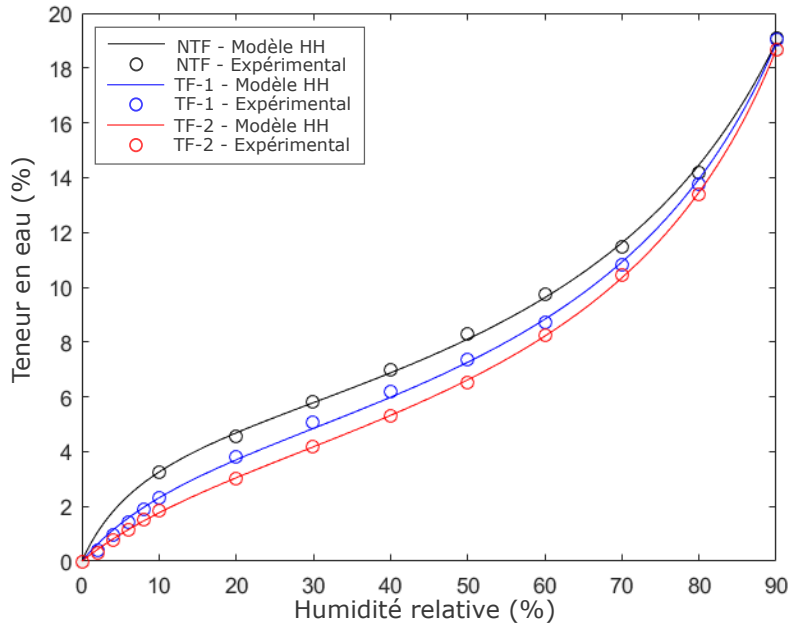


FIGURE 2.21 – Isothermes de sorption des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2.

La constante d'équilibre  $K_1$  et  $M_0$  varient de manière non négligeables avec le traitement au  $\text{CO}_2$  sc.  $K_1$  correspond à la constante d'équilibre entre l'hydrate et l'eau dissoute. Quant à  $M_0$ , il s'agit d'une propriété spécifique liée à la sorption d'humidité dans le matériau, il indique la teneur en eau obtenue si tous les sites de sorption de la monocouche sont occupés par des molécules d'eau [Li 17]. Une diminution de  $M_0$  de 6,6% pour TF-1 et de 10,3% pour TF-2 par rapport au lot NTF est observée. Le tableau 2.8 présente les teneurs en eau monocouche ( $M_h$ ) et multicouche ( $M_s$ ) des lots NTF, TF-1 et TF-2 calculées à partir des paramètres identifiés par le modèle H-H. Pour chacun des paliers RH détaillés, la teneur  $M_h$  des lots TF-1 et TF-2 est inférieure à celle du lot NTF. De plus, les conditions de température et de pression du traitement au  $\text{CO}_2$  sc ont un effet sur la teneur  $M_h$ , les valeurs de  $M_h$  pour TF-1 sont plus faibles que celles pour TF-2. Les teneurs en eau  $M_s$  des trois lots de fibres testés sont du même ordre de grandeur jusqu'à atteindre la zone d'absorption d'eau par capillarité (au delà de 70% RH).

Les analyses des résultats issus des essais DVS montrent donc un effet du traitement sur le pouvoir hygroscopique des fibres de chanvre. Les teneurs en eau monocouche adsorbées par les fibres de chanvre sont inférieures à celles des fibres non traitées tandis que les teneurs en eau multicouche augmentent par rapport à celles du lot NTF après traitement au  $\text{CO}_2$  sc.

Ces résultats peuvent être expliqués par la modification de la composition et de la structure des parois des fibres de chanvre après traitement. La diminution de  $M_h$  peut être attribuée à une diminution du nombre de sites hydroxyles accessibles, dû à l'extraction de certains constituants hydrophyles, en particulier des pectines. À l'inverse, la teneur en eau multicouche augmente avec le traitement au  $\text{CO}_2$  sc. Ce

Tableau 2.8 – Teneur en eau monocouche (Mh) et multicouche (Ms) pour différents paliers d’humidité relative.

	10% RH		30%RH		50% RH		70% RH		90% RH	
	Mh	Ms	Mh	Ms	Mh	Ms	Mh	Ms	Mh	Ms
NTF	2,79	0,47	4,09	1,70	4,51	3,60	4,71	6,90	4,83	14,08
TF-1	1,86	0,45	3,19	1,65	3,73	3,53	4,02	6,91	4,20	14,70
TF-2	1,33	0,44	2,56	1,62	3,15	3,49	3,49	6,90	3,71	15,10

second résultat traduit probablement un accroissement du volume libre dans le réseau macromoléculaire dû à la dégradation de certains constituants localisés au coeur de la paroi des fibres végétales, comme les hémicelluloses et la cellulose. La désorganisation partielle de la cellulose cristalline (traduite par une diminution du taux de cristallinité) peut également contribuer à l’augmentation du volume libre dans la paroi et ainsi la capacité de la paroi à accueillir davantage d’eau multicouche.

Il est également intéressant de comparer la réduction du pouvoir hygroscopique (à 50% RH par exemple) à celle qui a pu être obtenue dans la bibliographie avec d’autres traitements. La baisse significative de la teneur en eau à l’équilibre pour 50% RH pour TF-2 par rapport au lot NTF est du même ordre de grandeur que celle observée pour des fibres d’agave traitées chimiquement avec du styrène ou bien par réaction d’acétylation (anhydride acétique). En effet, Bessadok et al. [Bessadok 08] ont montré que la teneur en eau des fibres d’agave après ces deux types de traitement diminue d’environ 25% par rapport au lot de fibres non traitées pour une humidité relative de 50%. Par ailleurs, le traitement au CO<sub>2</sub> sc a également un impact plus marqué sur le pouvoir hygroscopique des fibres de chanvre qu’un traitement autoclave appliqué à des fibres de lin par exemple. En effet, l’étude menée par Alix et al. indique une baisse de la teneur en eau des fibres traitées en autoclave d’environ 16% par rapport au lot de fibres non traitées [Alix 14]. Ces résultats démontrent donc la possibilité de réduire le pouvoir hygroscopique des fibres (pour des humidités relatives ambiantes) grâce à un traitement au CO<sub>2</sub> sc. La réduction du pouvoir hygroscopique obtenue par rapport aux autres traitements proposés dans la littérature montre l’intérêt du CO<sub>2</sub> sc. En effet, bien que la teneur en eau à 90% RH des trois lots testés reste similaire, cette diminution non négligeable du pouvoir hygroscopique sur la première partie de la courbe et en particulier à 50% RH est un véritable atout puisque cette gamme d’humidité relative correspond aux conditions les plus souvent rencontrées dans bon nombre d’applications.

#### 2.4.5 RÉSISTANCE À LA DÉGRADATION THERMIQUE

La résistance à la dégradation thermique des fibres de chanvre brutes et traitées au CO<sub>2</sub> sc a été mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG). La figure 2.22

montre les thermogrammes superposés des fibres brutes et des fibres traitées. Pour chaque lot, deux courbes sont représentées, la courbe de la perte de masse en fonction de la température et la courbe caractéristique de la vitesse de dégradation (dérivée). La première perte de masse, comprises entre 30°C et 150°C avec une vitesse de dégradation maximale atteinte pour environ 63°C, est communément associée à l'évaporation de l'eau. La dégradation des fibres végétales débute à partir de 200°C [Beaugrand 13]. Deux principaux pics de dégradation thermique, partiellement superposés, sont observés sur les courbes relatives à la vitesse de dégradation maximale. Ils caractérisent la dégradation des constituants majoritaires des fibres de chanvre (cellulose, hémicellulose, pectine et lignine) [Williams 93, Kabir 12]. Le pic s'étalant de 200°C à 400°C correspond principalement à la dégradation des oses. L'épaulement situé à gauche de ce pic se rapporte à la dégradation des hémicelluloses se produisant à des plus faibles températures comparés aux autres constituants (180°C-300°C) [Kabir 12]. La dégradation de la cellulose intervient à des températures plus élevées, avec une vitesse de dégradation maximale atteinte pour environ 330°C [Kabir 12]. La décomposition thermique de la lignine s'étend sur une plus large gamme de température. Elle débute à 150°C et se termine à 450°C. Le troisième pic indique donc la dégradation des lignines ainsi que celle des produits formés par la décomposition par oxydation des constituants du second pic.

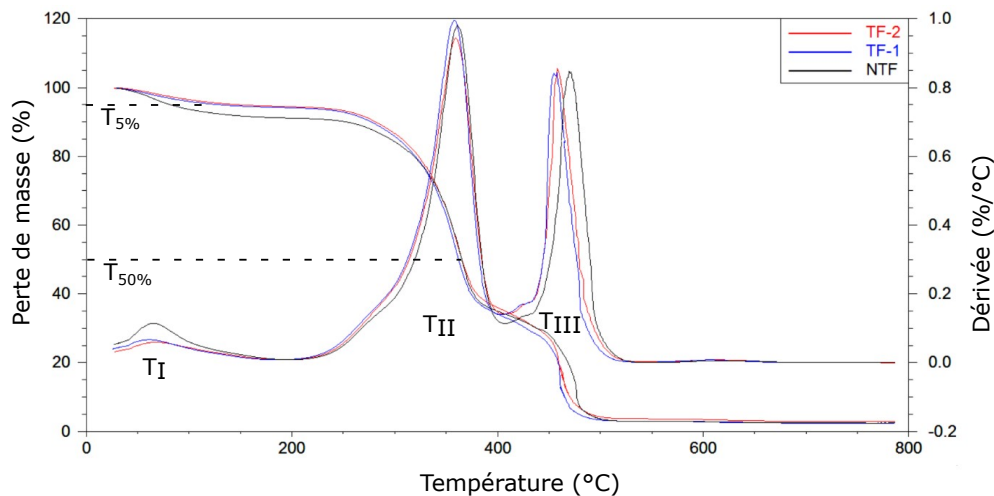


FIGURE 2.22 – Thermogramme des fibres de chanvre NTF, TF-1 et TF-2.

Le tableau 2.9 procure les valeurs des températures (à vitesse de dégradation maximale) et des pourcentages de dégradation de chacun des trois pics ainsi que les températures à 5% et 50% de perte de masse pour les échantillons NTF, TF-1 et TF-2. Une différence est observée au niveau du premier pic de dégradation. Le pourcentage de dégradation de ce pic correspond à 9% pour NTF tandis qu'il est égale à 6% pour les lots TF-1 et TF-2. Cet écart peut s'expliquer par une teneur en eau initiale des fibres différentes. Cette explication est corroborée par les résultats issus de l'analyse du pouvoir hygroscopique, montrant des teneurs en eau plus faibles pour les fibres traitées au CO<sub>2</sub> sc comparées aux fibres non traitées. Cet effet du

traitement impacte directement la température à 5% de perte de masse. Pour le lot NTF, elle vaut 80°C tandis que pour les lots de fibres traitées TF-1 et TF-2, elle est égale à 130°C et 148°C respectivement. Le pourcentage de dégradation du second pic tend à augmenter avec le traitement au CO<sub>2</sub> sc, il vaut 54% pour NTF, 58% et 57% pour TF-1 et TF-2 respectivement. Cette augmentation de la part relative des oses dégradés peut s'expliquer par une variation de la composition chimique des fibres de chanvre après traitement ainsi que par la baisse du pourcentage relatif à l'évaporation de l'eau. Le pourcentage de dégradation du troisième pic ne subit aucune variation. Par ailleurs, un léger décalage du troisième pic vers les températures plus faibles, est observé pour les lots de fibres traitées (457°C - 461°C) comparé au lot NTF (473°C). Cette différence peut être due à une modification de la structure de la lignine et en particulier à une évolution du rapport molaire des différents motifs de base constituant la lignine. Cette évolution du réseau de lignines engendrerait une quantité d'énergie nécessaire pour les dégrader moins importante que dans le cas des fibres brutes, et impliquant donc des températures de dégradation inférieures pour les fibres traitées au CO<sub>2</sub> sc.

Tableau 2.9 – Résistance thermique des lots NTF, TF-1 et TF-2. T<sub>5%</sub> et T<sub>50%</sub> : température à 5% et 50% de dégradation, T<sub>I</sub>, T<sub>II</sub> et T<sub>III</sub> : température à vitesse de dégradation maximale du premier, deuxième et troisième pic et D<sub>%</sub> le pourcentage de dégradation de chaque pic.

	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	1 <sup>er</sup> pic		2 <sup>nd</sup> pic		3 <sup>eme</sup> pic	
			T <sub>I</sub> (°C)	D <sub>%</sub> (%)	T <sub>II</sub> (°C)	D <sub>%</sub> (%)	T <sub>III</sub> (°C)	D <sub>%</sub> (%)
NTF	80	365	66	9	362	54	473	34
TF-1	130	362	63	6	359	58	457	34
TF-2	148	365	69	6	362	57	461	34

Dans cette étude, l'évaluation de la stabilité thermique des fibres de chanvre avant et après traitement au CO<sub>2</sub> sc indique de faibles différences, notamment au niveau du pourcentage de perte de masse dû à l'évaporation de l'eau contenue initialement dans les fibres. Ces résultats ne sont pas totalement en accord avec les conclusions apportées par Gutiérrez et al. [Gutiérrez 12]. En effet, ces travaux portant sur le traitement de fibres de curaua au CO<sub>2</sub> sc (30 min, 180°C et 165 bar) montrent une baisse du pourcentage de perte de masse dû à l'évaporation de l'eau mais également une importante diminution du pourcentage de dégradation du troisième pic correspondant à la dégradation des lignines (pour une analyse ATG réalisée sous air). Ce deuxième résultat, qui n'est pas observée pour les fibres traitées dans le cadre de cette étude, peut s'expliquer par des différences en terme de conditions de pression, température et durée du traitement mais également par la composition chimique initiale des fibres de curaua (différente de celle des fibres de chanvre). Contrairement à d'autres types de traitements, le traitement au CO<sub>2</sub> sc ne permet pas d'améliorer la stabilité thermique des fibres de chanvre. En effet,

plusieurs auteurs ont indiqué une amélioration de la résistance à la dégradation thermique des fibres de chanvre après traitement enzymatique et ou chimique. L'utilisation d'enzymes telles que les pectinases (dégradant les pectines) et les laccases (dégradant les lignines) sur les fibres de chanvre semblent diminuer le pourcentage de dégradation (massique) compris entre 260°C et 400°C [George 14a]. De la même façon, le traitement par chélation des fibres de chanvre permet d'augmenter la température de début de dégradation des fibres (de 250°C à 308°C avec ATG sous azote) [Li 08].

Bien que le traitement au CO<sub>2</sub> sc ne permette pas d'améliorer la résistance à la dégradation thermique des fibres de chanvre, les fibres possèdent tout de même une stabilité thermique suffisante pour pouvoir être utilisées en tant que renfort pour les matériaux composites. Pour garantir de bonnes performances mécaniques des composites, l'étude de la stabilité thermique des fibres végétales est primordiale pour éviter ou limiter leur dégradation lors du procédé d'élaboration du matériau. La température de mise en œuvre du composite devra être inférieure à 200°C, la température caractéristique du début de la dégradation des fibres brutes [Placet 17, Martin 16, George 14a, Li 08, Kabir 13]. Les résultats obtenus montrent que le traitement au CO<sub>2</sub> sc est compatible avec une application composite puisqu'il n'altère pas la résistance thermique des fibres de chanvre.

#### 2.4.6 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Les propriétés mécaniques des fibres appartenant aux lots NTF, TF-1 et TF-2 ont été évaluées au moyen d'essais de traction. Les essais ont été réalisés à une température de 20°C ± 1°C avec une humidité relative de 32 % ± 2 %. Les courbes contrainte-déformation obtenues pour les trois lots NTF, TF-1 et TF-2 sont représentées sur la figure 2.23. Elles présentent différents types d'allure pouvant être classés en trois catégories (Section 2.2.1.2). Le lot NTF est composé de 66% de courbes contrainte-déformation de type III tandis que ce pourcentage est égale à 10% et 21% pour les lots TF-1 et TF-2 respectivement. Pour les deux lots de fibres traitées, la majeure partie des courbes appartient à la deuxième classe (type II), 60% pour TF-1 et 53% pour TF-2. Par ailleurs, les courbes dont l'allure est du type I (courbe quasi linéaire), semblent être les moins représentées de manière générale dans ces trois lots.

Tableau 2.10 – Pourcentage de chaque type de courbes contrainte-déformation (T<sub>I</sub>, T<sub>II</sub> et T<sub>III</sub>) des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2.

	Type I	Type II	Type III
NTF	7%	27%	66%
TF-1	12%	60%	10%
TF-2	26%	53%	21%

Ces différents type d'allure des courbes contrainte-déformation traduisent des

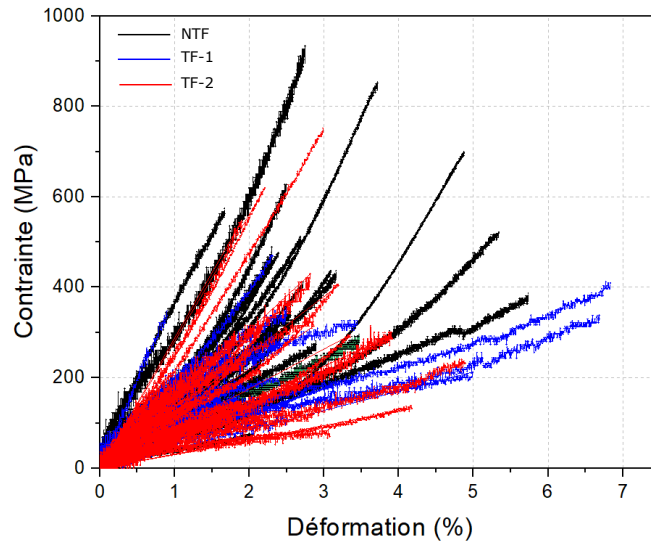


FIGURE 2.23 – Courbes contrainte-déformation des fibres NTF, TF-1 et TF-2.

comportements mécaniques différents, déjà observés et discutés dans la littérature [Placet 12a, Duval 11]. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer la non linéarité de la courbe de type III. Ce comportement non linéaire est parfois attribué à la réorientation des microfibrilles de cellulose, en particulier dans les zones de dislocations ou bien à la cristallisation de la cellulose amorphe sous contrainte de cisaillement ou encore à la dégradation des parois cellulaires telle que la délamination [Placet 12a]. Le traitement CO<sub>2</sub> sc semble donc avoir un effet sur le comportement mécanique des fibres de chanvre qui peut s'expliquer, à nouveau, par la modification de l'organisation ultrastructurale de la paroi des fibres. Cette hypothèse reste cependant à nuancer car la classification des courbes devient plus difficile lorsque la rupture intervient rapidement, ce qui est notamment le cas pour les lots TF-1 et TF-2. L'augmentation de la part relative des courbes de type I et II pourrait alors être le résultat de courbes de type III tronquées au niveau du point d'inflexion du fait de la rupture prématurée des fibres élémentaires de chanvre.

Les valeurs moyennes et les écart-types des modules apparents tangents, des contraintes et déformations à rupture sont présentées dans le tableau 2.24. Pour le lot de fibres non traitées (NTF), les propriétés moyennes en traction sont égales à environ 19 GPa, 374 MPa et 2,5 % pour le module apparent tangent, la contrainte et la déformation à rupture respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature, en considérant la même gamme de diamètres de fibre (Section 2.2.1.2). Bien que l'analyse morphologique ait montré une diminution des largeurs moyennes des fibres après traitement au CO<sub>2</sub> sc, les fibres testées en traction ont été sélectionnées de manière à obtenir une valeur moyenne similaire pour chacun des lots considérés. Les propriétés mécaniques moyennes des lots de fibres traitées au CO<sub>2</sub> sc sont environ égales à 11 GPa et 14 GPa pour le module, à 197 MPa et 226 MPa pour la contrainte maximale et à 2,03% et 2,12% pour la déformation à rupture, respectivement pour TF-1 et TF-2. Le traitement au

Tableau 2.11 – Propriétés mécaniques en traction des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2.

Propriétés mécaniques en traction		E (GPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\varepsilon_R$ (%)	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )
NTF	Loi de distribution	LogN ( $\mu, \lambda$ ) 2,74; 0,67	LogN ( $\mu, \lambda$ ) 5,75; 0,62	Weibull ( $\alpha, \beta$ ) 2,29; 2,74	20,87 $\pm$ 8,25
	Moyenne $\pm$ Ecart-type	19,2 $\pm$ 12,9	374 $\pm$ 215	2,51 $\pm$ 1,20	
	Min...Max	3,5... 58,3	77... 934	0,57... 5,73	
TF-1	Loi de distribution	LogN ( $\mu, \lambda$ ) 2,16; 0,76	LogN ( $\mu, \lambda$ ) 5,18; 0,44	Weibull ( $\alpha, \beta$ ) 2,04; 2,15	20,48 $\pm$ 5,49
	Moyenne $\pm$ Ecart-type	11,0 $\pm$ 6,9	197 $\pm$ 93	2,03 $\pm$ 1,39	
	Min...Max	0,7... 35,5	60... 470	0,33... 6,84	
TF-2	Loi de distribution	LogN ( $\mu, \lambda$ ) 2,35; 0,77	LogN ( $\mu, \lambda$ ) 5,23; 0,61	Weibull ( $\alpha, \beta$ ) 2,49; 2,32	19,87 $\pm$ 4,96
	Moyenne $\pm$ Ecart-type	13,5 $\pm$ 8,9	226 $\pm$ 155	2,12 $\pm$ 1,00	
	Min...Max	1,1... 41,3	57... 752	0,85... 4,89	

CO<sub>2</sub> sc entraîne donc une baisse sévère des propriétés mécaniques moyennes en traction des fibres de chanvre. Par ailleurs, l'écart entre les propriétés moyennes des lots TF-1 et TF-2 n'est pas significatif d'un point de vue statistique. Il ne semble donc pas y avoir un lien direct entre la sévérité du traitement et les propriétés moyennes en traction, pour les deux combinaisons de paramètres étudiées.. Il est à noter que la forte dispersion des propriétés mécaniques est dû aux fibres elles-mêmes mais est également liée aux hypothèses formulées lors du calcul de la section utile des fibres, à la non linéarité de certaines des courbes contrainte/déformation et à la méthode de mesure de la déformation (basée sur la mesure du déplacement de la traverse). Néanmoins, la comparaison des différents lots et l'étude de l'effet du traitement garde du sens car les mêmes hypothèses (et les erreurs associées) sont formulées pour les trois conditions testées.

Les valeurs moyennes ne permettent pas de relater les répartitions des propriétés mécaniques des fibres et peuvent parfois conduire à des erreurs d'interprétation lorsqu'elles sont utilisées pour établir des comparaisons, en particulier lorsque les lois de distribution ne répondent pas à des lois normales. Nous avons donc choisi d'utiliser une représentation statistique (figure 2.24) des mesures réalisées pour chacun des lots. L'ensemble des propriétés étudiées, les modules, contraintes et déformations à rupture, présente une distribution monomodale. Les modules et les contraintes maximales sont modélisés par une loi lognormale tandis que les déformations à rupture sont modélisées par une loi Weibull. La figure 2.24a,c,e représente les fonctions de répartition des modèles identifiés ainsi que les points expérimentaux. La figure 2.24b,d,f représente les densités de probabilité et les paramètres des lois lognormales et Weibull sont rapportés dans le tableau 2.11. La représentation statistique des contraintes maximales montre une adéquation du modèle et des données expérimentales plutôt satisfaisante avec cependant un moins bon ajustement pour le lot NTF (figure 2.24a). Sur la figure 2.24b, les courbes de densité de probabilité semblent resserrées sur leur médiane. Un indicateur de la dispersion des résultats est donné dans le tableau 2.11,



il s'agit du paramètre  $\lambda$  correspondant à l'écart-type du logarithme de la variable. Ce paramètre est égale à 0,62 pour NTF, 0,44 pour TF-1 et 0,61 pour TF-2 pour les contraintes à rupture. Les modules et leur modèle sont décrits dans la figure 2.24c,d. A l'inverse des résultats concernant les contraintes, l'adéquation du modèle semble meilleure pour le lot NTF, comparé aux lots de fibres traitées (figure 2.24c). Le tableau 2.11 indique une valeur de  $\lambda$  plus faible pour NTF et équivalente pour les lots TF-1 et TF-2. La figure 2.24d montre également un resserrement des résultats autour de leur valeur médiane pour les lots de fibres traitées. Pour finir, les déformations à rupture et les lois ajustées sont présentées dans la figure 2.24e,f. Dans ce cas, la loi Weibull permet un meilleur ajustement pour les données du lot TF-2, comparées à celles des lots NTF et TF-1 (figure 2.24e). Le paramètre  $\alpha$  de la loi Weibull correspond à un paramètre de forme et est également appelé module de Weibull. Il renseigne sur la dispersion des résultats, plus  $\alpha$  est faible et plus la dispersion est importante. Ainsi, la dispersion est plus élevée pour TF-1 ( $\alpha=2,04$ ) et plus faible pour TF-2 ( $\alpha=2,49$ ) avec NTF compris entre les deux ( $\alpha=2,29$ ). Le traitement au CO<sub>2</sub> sc n'influence donc pas de façon homogène la dispersion des propriétés mécaniques. En effet, le traitement semble diminuer la dispersion des contraintes à rupture jusqu'à une certaine limite puisque TF-2, dont les conditions de traitement sont plus sévères que TF-1, présente une dispersion plus importante. Pour les modules, le traitement affecte la dispersion des deux lots traités, l'écart-type des résultats est supérieur à celui du lot de fibres non traitées. Quant aux déformations à rupture, un effet positif du traitement est observé sur la dispersion du lot TF-2 mais pas sur celle du lot TF-1.

Le traitement au CO<sub>2</sub> sc, appliqué dans les conditions de pression et de température définies dans cette étude, implique une perte significative des propriétés mécaniques des fibres de chanvre et notamment du module apparent tangent, de la contrainte et de la déformation à rupture. Les analyses de la composition chimique et de l'ultrastructure permettent d'interpréter ces résultats. Les propriétés mécaniques des fibres végétales sont principalement gouvernées par la structure et la composition des parois cellulaires et en particulier par la présence des microfibrilles de cellulose liées aux hémicelluloses, formant ainsi un réseau dense et rigide. Placet et al. ont montré que le module apparent des fibres de chanvre, déterminé par analyse numérique, est fortement influencé par quatre paramètres principaux : le taux de cellulose cristalline, le module élastique de la cellulose cristalline, l'angle des microfibrilles et le module en cisaillement de la cellulose amorphe [Placet 12b]. Cette étude montre qu'une diminution du taux de cristallinité de la cellulose passant de 78,8% (valeur pour NTF) à 76,8% (valeur pour TF-2) entraîne une baisse du module apparent de moins de 5% [Placet 12b]. Avec le traitement TF-2, la chute de la rigidité en traction est égale à 30%. Ainsi, la diminution du taux de cellulose cristalline et l'extraction partielle du glucose ne peuvent pas expliquer entièrement l'effet du traitement au CO<sub>2</sub> sc. Les analyses de la composition chimique des fibres ont montré une extraction partielle des hémicelluloses. Cette dégradation des polysaccharides, responsables du maintien des microfibrilles de cellulose, peut être à l'origine d'une désorganisation du réseau macro-moléculaire, à la création de volume

libre dans la paroi et à la formation de défauts, zones de concentration de contrainte. La dégradation des hémicelluloses, perturbant l'arrangement macro-moléculaire de la paroi des fibres, semblent vraisemblablement être l'explication la plus convenable pour expliquer la baisse des propriétés mécaniques après traitement au CO<sub>2</sub> sc. Outre les performances mécaniques des fibres végétales, la dispersion des propriétés joue également un rôle important afin de garantir un même niveau de performance pour l'ensemble d'une série de pièces fabriquées. La variabilité des propriétés des fibres végétales et en particulier des fibres de chanvre est un frein à leur utilisation dans les applications matériaux et en particulier pour les applications à fibres continues. En effet, les enjeux industriels nécessitent une homogénéisation des propriétés. Ainsi, le traitement au CO<sub>2</sub> sc est un atout pour permettre l'industrialisation puisqu'il permet d'homogénéiser les propriétés des fibres de chanvre et en particulier la rigidité et la résistance à la rupture.

Après avoir présenté et interprété les résultats, nous allons positionner l'impact du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur les propriétés mécaniques des fibres végétales par rapport aux différents traitements déjà décrits dans la littérature. Comme pour le cas du traitement au CO<sub>2</sub> sc, des procédés bactériologiques à base de moisissures ligninolytiques [Li 09a] ou encore des traitements chimique par chélation ont engendré une diminution des performances mécaniques des fibres [Li 08]. L'équipe de recherche de Pickering a observé une baisse de la contrainte maximale en traction des fibres de chanvre de 20% après utilisation de moisissures ligninolytiques [Li 09a]. Le traitement au CO<sub>2</sub> sc altère les propriétés mécaniques des fibres de chanvre de façon plus importante que les autres traitements décrits dans la littérature. Cette forte baisse de performances mécaniques des fibres peut cependant être nuancée par le fait qu'il s'agit d'une première étude concernant l'évaluation du traitement au CO<sub>2</sub> sc et que les conditions d'applications du procédé ne sont pas optimisées, notamment pour la durée de traitement de 17h probablement trop longue et pouvant ainsi dégrader en partie certains constituants des fibres. Par ailleurs, plusieurs travaux ont montré que la diminution des propriétés mécaniques des fibres après traitements a un impact mineur sur les performances des composites à fibres courtes puisqu'elles dépendent également du niveau d'individualisation du renfort. En effet, Li et. al. ont présenté des résultats montrant une amélioration des propriétés du composite renforcé par des fibres courtes de chanvre (éléments de 10 mm de longueur) bien que le traitement ait dégradé les propriétés à l'échelle de la fibre [Li 08].

Dans cette section nous avons décrits, interprétés et discutés les résultats les uns indépendamment des autres. La section suivante se concentrera sur une analyse transversale de l'impact du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur les propriétés des fibres de chanvre et sur l'intérêt de l'utilisation de ce traitement innovant en vue d'applications composites.

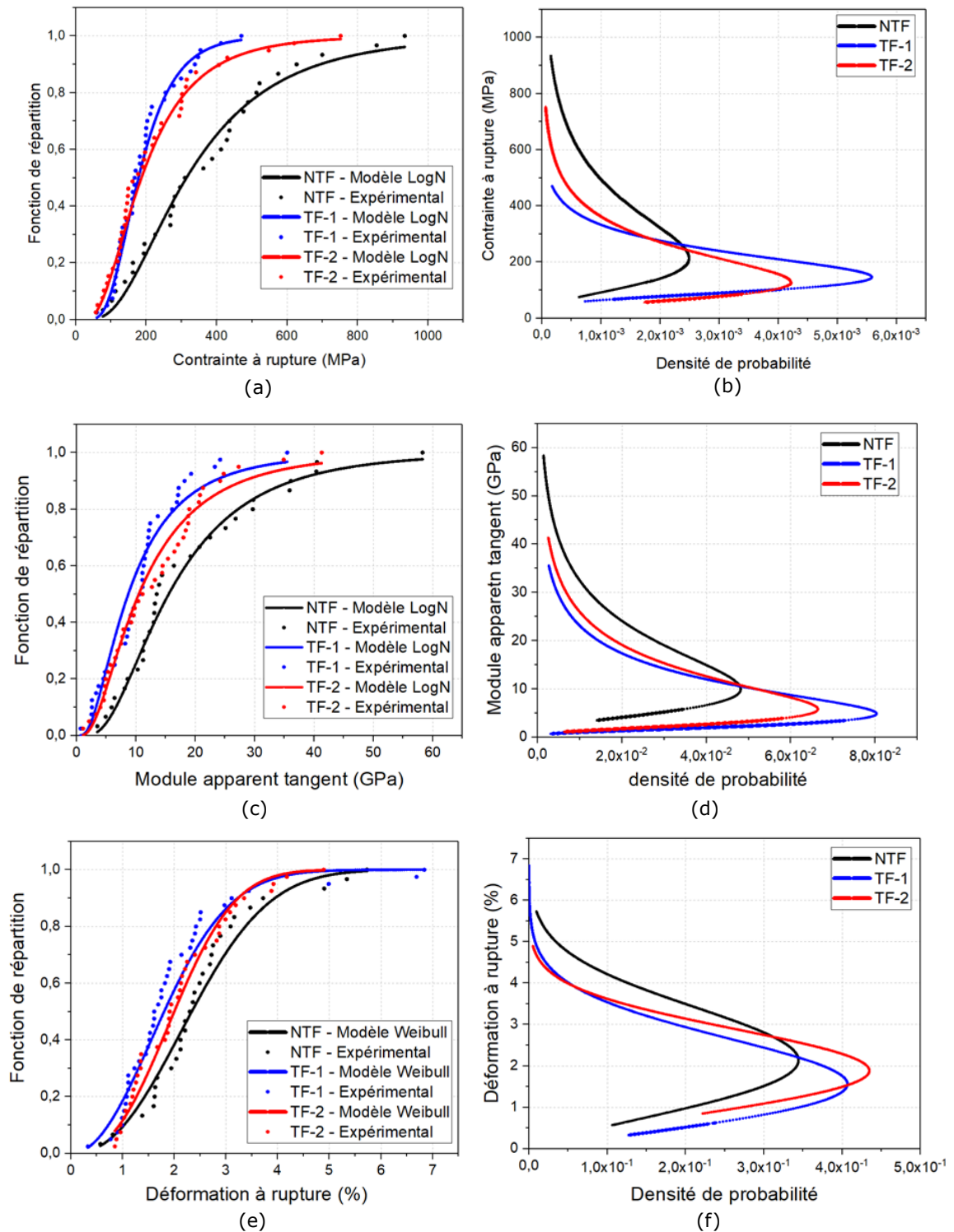


FIGURE 2.24 – Représentation statistique des propriétés mécaniques en traction des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2. (a) et (b) Fonction de répartition et densité de probabilité des contraintes à rupture. (c) et (d) Fonction de répartition et densité de probabilité des modules apparents tangents. (e) et (f) Fonction de répartition et densité de probabilité des déformations à rupture.

### 2.4.7 ÉVALUATION GLOBALE DU TRAITEMENT AU CO<sub>2</sub> SC

Dans cette section, nous nous attacherons à analyser et à discuter l'utilisation potentielle du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur les fibres de chanvre pour des applications composites. Les contributions scientifiques de ce travail reposent sur l'évaluation de l'influence du traitement au CO<sub>2</sub> sc et de ses paramètres, sur les propriétés des fibres de chanvre. Pour répondre au cahier des charges des applications hautes performances, une analyse transversale, mettant en lien les différents résultats est nécessaire.

L'impact du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur les fibres de chanvre est synthétisé dans la figure 2.25. A l'échelle de la paroi cellulaire, le traitement affecte la composition chimique ainsi que la structure des fibres végétales. Les pectines et les hémicelluloses sont les principaux constituants extraits de la paroi. Une extraction plus modérée des lignines est également observée. De plus, l'interprétation des résultats issus des différentes techniques de caractérisation conduit à l'hypothèse selon laquelle la dégradation des hémicelluloses, positionnés autour des microfibrilles de cellulose, ainsi que la baisse du taux de cristallinité de la cellulose impliquent la formation de microporosité créant ainsi un volume libre additionnel. Les deux combinaisons de paramètres utilisés entraînent une diminution de la teneur totale en oses et de la teneur en lignine Klason. Un effet plus marqué du traitement au CO<sub>2</sub> sc est observé sur l'extraction des glucides associés aux hémicelluloses lorsque le traitement est appliqué dans des conditions de température et de pression plus élevées. En revanche, la teneur en glucides appartenant principalement aux pectines ne varie pas en fonction des paramètres du procédé.

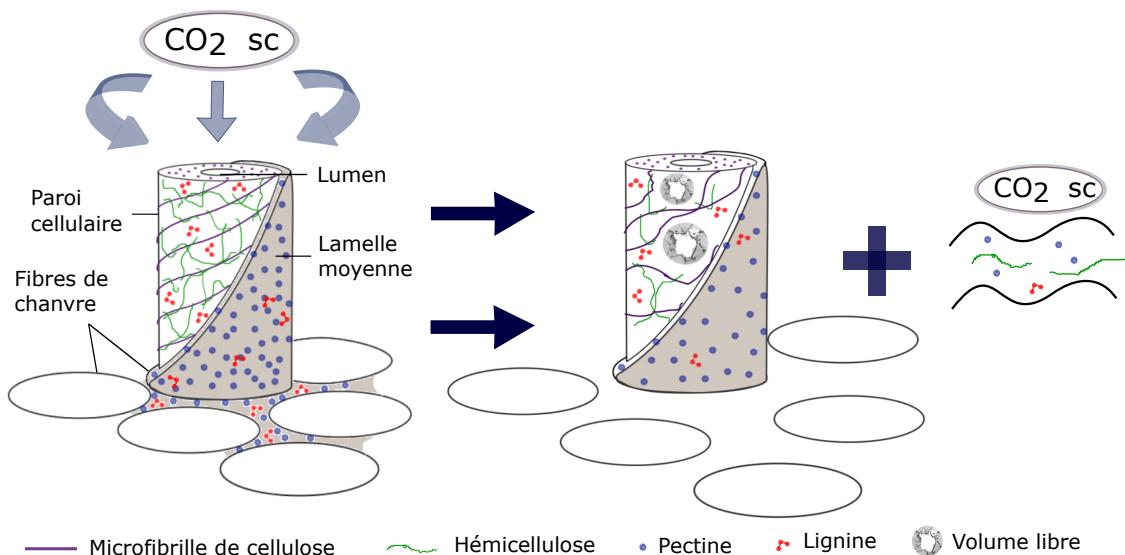


FIGURE 2.25 – Schéma de l'influence du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur la composition et la structure des fibres de chanvre.

Le CO<sub>2</sub> dans son état supercritique, possède une densité proche de celle d'un

liquide et de bonnes propriétés de transport dû à une viscosité proche de celle des gaz permettant un effet du traitement jusqu'au coeur de la matière [Bredeau 13]. Par ailleurs, son pouvoir de solvataion peut être modulé en jouant sur le couple température/pression. Faiblement polaire, le CO<sub>2</sub> sc possède une bonne capacité de mouillabilité. Lors de l'extraction, son pouvoir de solvataion va également dépendre de la nature et des fonctions chimiques des molécules à extraire. Bien que certains composés, tels que les carbonates et dérivés perfluorés, soient connus pour être CO<sub>2</sub>-philes [Bredeau 13], il est néanmoins difficile de prédire quel type de molécules sera soluble dans ce milieu. Les analyses d'extraction par procédé au CO<sub>2</sub> sc sont le plus souvent réalisées de façon empirique. Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de traitement au CO<sub>2</sub> sc notamment sur la teneur en lignine de différentes ressources issues de la biomasse [Narayanaswamy 11, Gao 10, Pasquini 05]. Ces différents traitements de la biomasse, utilisant du CO<sub>2</sub> couplé à d'autres solvants, ont montré leur capacité d'extraction de la lignine. Ainsi, il est fort probable que l'ajout de co-solvant pourrait apporter un effet supplémentaire au traitement.

Les propriétés des fibres de chanvre sont gouvernées par leur composition chimique et ultrastructure. Les résultats précédemment rapportés impliquent une modification des propriétés mécaniques, hygroscopiques ainsi que de la finesse des fibres de chanvre après traitement au CO<sub>2</sub> sc, représentée dans la figure 2.26. La stabilité thermique des fibres de chanvre n'est pas significativement impactée. Les paramètres du procédé influencent le pouvoir hygroscopique des fibres de chanvre. Le traitement réalisé dans les conditions plus sévères (TF-2) entraîne une diminution de la teneur en eau des fibres de chanvre plus importante que dans le cas du traitement effectué juste au-dessus du point critique (TF-1). Néanmoins, aucune différence significative n'est observée entre les deux lots de fibres traitées pour les résultats issus de l'analyse thermogravimétrique, des essais mécaniques et de l'analyse de la morphologie.




Impact du traitement au CO <sub>2</sub> sc sur les fibres de chanvre	Composition chimique et ultrastructure des fibres	Propriétés des fibres			
		Résistance thermique	Finesse	Pouvoir hygroscopique	Propriétés mécaniques
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extraction partielle des constituants de la paroi cellulaire et de la lamelle moyenne</li> <li>- Création de volume libre au sein de la paroi</li> </ul>	—			

FIGURE 2.26 – Représentation statistique des propriétés mécaniques en traction des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2.

Pour une utilisation pour des applications composites hautes performances à renfort continu, la stabilité thermique, la finesse, le pouvoir hygroscopique ainsi que les performances mécaniques, sont des paramètres clés pour garantir des proprié-

tés mécaniques élevées pour le matériau composite à renfort végétal. La diminution du pouvoir hygroscopique, la résistance thermique et l'amélioration du niveau d'individualisation sont des effets positifs du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur les propriétés des fibres de chanvre. Cependant, ces résultats encourageants sont nuancés par une perte importante des propriétés mécaniques. Dans le cas des applications composites à renfort continu, les performances mécaniques des fibres constituent un facteur déterminant des propriétés du matériau final. Ainsi, pour parvenir à répondre au cahier des charges des applications semi-structurales et structurales, le traitement doit être optimisé afin de réduire l'impact sur les propriétés mécaniques des fibres. Par ailleurs, l'influence des propriétés du renfort fibreux sur les performances des composites dépend du type d'application, s'il s'agit de renfort continu ou constitué de fibres courtes. Pour les applications composites à fibres courtes, les propriétés mécaniques des fibres ne sont pas les paramètres les plus influents. Par conséquent, ce type de traitement pourrait également convenir aux applications fibres courtes.

## 2.5 CONCLUSIONS

Les fibres de chanvre ont été traitées sous des conditions de CO<sub>2</sub> supercritique dans le but d'améliorer les performances et la durabilité des matériaux bio-composites. Ce procédé influence de manière significative la composition chimique des fibres, leur niveau d'individualisation ainsi que leur pouvoir hygroscopique. En effet, l'extraction des composés situés à la surface des fibres de chanvre mais également au sein de la lamelle moyenne et de la paroi primaire (lignine, pectine et hémicellulose) implique une amélioration de l'état de surface des fibres ainsi qu'une augmentation du niveau d'individualisation. Ces paramètres régissent les propriétés de l'interface fibre/matrice et sont donc directement reliés aux performances des bio-composites. Le traitement permet également de diminuer la sensibilité des fibres à l'humidité. Cette baisse du pouvoir hygroscopique, dû à l'extraction des groupements hydroxyles (OH) présents dans les pectines et hémicelluloses, devrait influencer de manière positive la durabilité des fibres de chanvre. En effet, la durabilité des matériaux bio-composites est grandement affectée par la présence d'un renfort végétal dont le caractère hydrophile engendre des dégradations plus rapides au sein du matériau comparé à l'utilisation de fibres synthétiques. Cependant, les résultats montrent un effet du procédé de traitement sur les propriétés mécaniques qui se traduit par une baisse significative mais pas réhibitoire de la contrainte et de la déformation à rupture et du module d'Young puisque cet effet peut être compensé par l'amélioration de l'état de surface et de l'individualisation des fibres. Le traitement n'a pas affecté la stabilité thermique des fibres, la température lors de procédé d'élaboration des bio-composites ne devra pas excéder 200°C. Afin de d'évaluer pleinement l'influence du traitement au CO<sub>2</sub> supercritique, l'analyse des propriétés de l'interface fibre/matrice et des matériaux composites est détaillée dans le chapitre 3. Dans le cadre de futurs travaux de recherche, une étude similaire pourrait être menée en utilisant cette fois un procédé de

traitement en mode batch, c'est-à-dire avec un flux de CO<sub>2</sub> sc continu, pouvant ainsi être recyclé.

# ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE COMPOSITES CHANVRE/EPOXY UD

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>116</b>
<b>3.2</b>	<b>Éléments contextuels et bibliographiques</b>	<b>117</b>
3.2.1	Les composites bio-sourcés : présentation et enjeux	117
3.2.2	Performances des composites à renfort végétal	125
<b>3.3</b>	<b>Techniques et matériaux de l'étude</b>	<b>133</b>
3.3.1	Matériaux	133
3.3.2	Méthodes et techniques de caractérisation	135
<b>3.4</b>	<b>Élaboration et performances des composites bio-sourcés</b>	<b>143</b>
3.4.1	Comportement rhéologique de la matrice	144
3.4.2	Propriétés mécaniques des fibres	146
3.4.3	Résistance à l'interface fibre/matrice	148
3.4.4	Propriétés en traction des composites	151
3.4.5	Propriétés en flexion des composites	154
3.4.6	Comportement hygroscopique des composites	156
<b>3.5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>158</b>

---

## PRÉAMBULE

Après l'évaluation des performances des matrices époxydiques 100% bio-sourcées dans le chapitre 1 puis la préparation des fibres de chanvre avec un traitement au CO<sub>2</sub> sc dans le chapitre 2, nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'assemblage de ces deux constituants au sein d'un même matériau composite. Les performances des composites bio-sourcés chanvre/époxy seront déterminées afin d'évaluer leur potentiel en vue d'applications hautes performances.



### 3.1 INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer les performances d'un composite résultant de l'assemblage de fibres de chanvre UD et de matrice époxydique bio-sourcée.

Depuis la prise de conscience environnementale, le regain d'intérêt pour les matériaux bio-sourcés a suscité un fort engouement pour le développement de composites renforcés par des fibres végétales. Ces matériaux sont constitués d'une matrice polymère dans laquelle est imprégné le renfort végétal. Ils présentent de nombreux avantages tels qu'une faible densité et des propriétés spécifiques élevées [Pickering 16]. Les secteurs académiques et industriels sont aujourd'hui confrontés à deux principaux enjeux, à savoir, l'utilisation des composites à renfort végétal pour des applications structurales hautes performances et l'évolution de ces matériaux vers du 100% bio-sourcé. L'optimisation des performances des composites passe par un choix judicieux du type de matrice et de renfort végétal à utiliser lors de la mise en œuvre. En effet, les propriétés de ces deux constituants ont un fort impact sur les performances du matériau final. Ainsi, pour accéder à des applications soumises à d'importantes sollicitations mécaniques, nous nous sommes intéressés aux composites à matrice thermodurcissable époxydique avec un renfort continu unidirectionnel de fibres de chanvre. Afin d'apporter une contribution quant aux performances des composites 100% bio-sourcés nous utiliserons la résine époxydique DGE-isoEu totalement issue de la biomasse, dont la synthèse et la caractérisation sont décrites dans le chapitre 1. Par ailleurs, une des difficultés rencontrées lors de l'élaboration des composites est de créer une bonne adhésion à l'interface fibre/matrice qui est un facteur essentiel pour garantir de bonnes propriétés mécaniques et une durabilité élevée pour le matériau final. Au-delà de la sélection des constituants de base et de leur teneur bio-sourcée, il est également important de prendre en compte l'impact environnemental et économique des procédés de transformation de ces constituants. C'est pour cette raison que dans le chapitre 2, nous avons proposé un procédé de préparation des fibres de chanvre alternatif aux méthodes proposées jusqu'alors et dont l'impact environnemental est modéré. Le CO<sub>2</sub>, qui est considéré comme un polluant dont les émissions doivent être contrôlées et réduites, a été utilisé dans son état supercritique pour améliorer l'individualisation des fibres de chanvre et pour diminuer leur pouvoir hygroscopique, modifications de certaines propriétés des fibres que nous espérons impacter positivement la durabilité des composites associés. Avant d'étudier la durabilité des composites, nous proposons dans ce chapitre une caractérisation de base permettant d'évaluer le niveau de performance mécanique obtenu. Cet axe de l'étude constitue une première contribution au développement de composites chanvre/époxy 100% bio-sourcés. Dans ce chapitre, nous évaluerons les performances mécaniques et hygroscopiques de composites renforcés par des fibres de chanvre traitées au CO<sub>2</sub> supercritique et nous analyserons les propriétés mécaniques au niveau de l'interface fibre/matrice. Préalablement, une étude rhéocinétique de quelques-unes des matrices polyépoxydiques développées est proposée afin de mieux appréhender l'élaboration des matériaux composites. Comme pour les autres chapitres, ce dernier est divisé en trois sections. La première synthétise des éléments contextuels, de généralité et biblio-

graphiques sur les composites bio-sourcés. La seconde section présente les matériaux et méthodes expérimentales utilisées pour fabriquer et caractériser les matériaux. La dernière est dédiée à la présentation et à l'interprétation des résultats.

## 3.2 ÉLÉMENTS CONTEXTUELS ET BIBLIOGRAPHIQUES

### 3.2.1 LES COMPOSITES BIO-SOURCÉS : PRÉSENTATION ET ENJEUX

#### 3.2.1.1 DÉFINITION ET ÉLABORATION

Les composites à matrice organique sont des matériaux constitués d'au moins deux composants non miscibles, les fibres et la matrice, qui dans notre cas est organique. Dans la famille des composites à matrice organique, il est possible de distinguer deux sous-familles, celle des composites pétrosourcés et celle des composites bio-sourcés, en fonction de l'origine des constituants composant le matériau. Ainsi, le renfort peut être synthétique (fibre de verre, carbone, kevlar) ou végétal (fibre de chanvre, lin, miscanthus, ..). De la même manière, la matrice utilisée peut être bio-sourcée, autrement dit issue de la biomasse, ou pétrosourcée, c'est à dire issue de ressources fossiles non renouvelables. Au sein des composites bio-sourcés, nous proposons dans ce travail de distinguer les composites bio-sourcés des composites 100% bio-sourcés (figure 3.1). Effectivement, le terme de composite bio-sourcé, généralement utilisé dans la communauté scientifique, définit un matériau dont au moins un des deux constituants est issu de la biomasse [Pôle-IAR 14]. Dans le cadre de cette thèse, nous avons introduit une nouvelle terminologie caractérisant les composites dont les deux constituants sont nécessairement d'origine bio-sourcée, il s'agit des composites 100% bio-sourcés. Par ailleurs, le terme bio-composite peut parfois être utilisé de manière abusive puisqu'il fait référence à l'ensemble des composites bio-sourcés, quelle que soit la teneur en carbone biogène. Ce terme peut ainsi parfois être utilisé pour décrire un composite dont les fibres sont synthétiques et la matrice partiellement bio-sourcée.

Les composites à renfort végétal sont utilisés à l'échelle industrielle en raison de leur faible densité et de leurs propriétés spécifiques élevées. De plus, leur faible impact environnemental dû à de faibles émanations de fumées toxiques lors de la dégradation du matériau ainsi qu'à la production des fibres végétales nécessitant peu d'énergie (absorption du CO<sub>2</sub> et rejet d'oxygène dans l'environnement) [Barth 15], est un avantage pour la mise sur le marché de tels matériaux. Le coût des fibres brutes de chanvre et de lin, environ égal à 0,8-1,5€/kg [SANECO 15] et 1,0-2,5€/kg respectivement [EIHA 17, institute 12], est inférieur à celui des fibres de verre (2-3€/kg) [N 15] et largement inférieur à celui du carbone (20€/kg). Cependant, pour une utilisation dans le domaine des composites hautes performances, les fibres nécessitent des étapes de transformation pour accéder à un renfort continu entraînant une hausse du coût du renfort comparé aux fibres brutes. En fonction du type de transformation subit par les fibres, le prix du renfort peut atteindre plusieurs dizaines

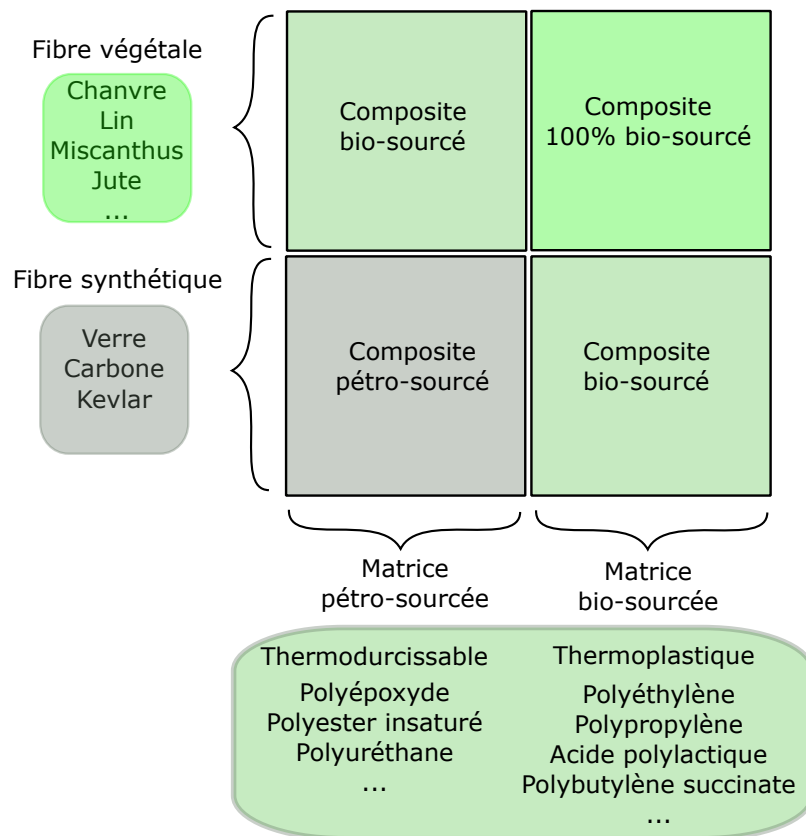


FIGURE 3.1 – Les différentes catégories des matériaux composites à renfort fibreux.

d'euros du kg. Par exemple, le ruban de fibres de lin UD, commercialisé sous le nom de FlaxTape<sup>®</sup> par la société Linéo, peut atteindre des prix de l'ordre de 20 à 80€/kg en fonction du grammage et des volumes considérés [Lineo 18]. Ainsi, d'un point de vue économique et à ce jour, le renfort végétal continu est moins compétitif que le renfort de verre. Il est néanmoins possible de penser que les développements récents réalisés par certains industriels et l'augmentation des volumes produits permettent de rendre ces préformes plus compétitives à moyen terme. D'autres inconvénients concernent la forte hygroscopicité, la durabilité ainsi que la résistance mécanique plus faibles pour les composites à renfort végétal comparées aux composites renforcés par des fibres synthétiques. Par ailleurs, la faible résistance thermique des fibres végétales doit être prise en compte lors des procédés d'élaboration des composites.

### 3.2.1.2 FACTEURS INFLUENÇANT LES PERFORMANCES DES COMPOSITES À RENFORT VÉGÉTAL

Les composites à renfort végétal sont de plus en plus souvent intégrés dans les processus de fabrication à l'échelle industrielle [Holbery 06]. Ils sont soumis aux exigences de cahiers des charges précis et les constituants qui les composent doivent être sélectionnés avec attention. Les performances des composites bio-sourcés dépendent, comme pour tous les composites, des propriétés de la matrice, du renfort et de l'in-

terface fibre/matrice ainsi que du taux de porosités présentes au sein du matériau [Pickering 16].

## Renfort

Le renfort joue un rôle clé dans l'élaboration des composites. Comme mentionné dans le chapitre précédent, les fibres végétales sont utilisées comme renfort dans les matériaux composites en raison de leurs propriétés spécifiques élevées (supérieures à celle de la matrice), de leur faible densité ainsi que de leur caractère biodégradable et renouvelable. Le tableau 3.1 montre des valeurs de résistance et de rigidité pour les fibres végétales pouvant atteindre en moyenne, quasiment 1000 MPa et 70 GPa respectivement.

Tableau 3.1 – Propriétés mécaniques de quelques fibres végétales et des fibres de verre et de carbone, synthèse de données issues de la littérature.  $\sigma_T$  : contrainte maximale en traction,  $E_T$  : module d'Young en traction,  $\sigma_{T_{sp}}$  et  $E_{T_{sp}}$  les contraintes et modules spécifiques.

	Densité	$\sigma_T$ (MPa)	$\sigma_{T_{sp}}$ (MPa)	$E_T$ (GPa)	$E_{T_{sp}}$ (GPa)
Lin <sup>a</sup>	1,4-1,5	800-2000	250-650	40-85	18
Chanvre <sup>a</sup>	1,4-1,6	500-900	630	26-50	25
Jute <sup>a</sup>	1,3-1,5	200-770	310-625	20-55	2-37
Sisal <sup>a</sup>	1,5	100-800	335-430	9-22	6-15
Kenaf <sup>a</sup>	1,4-1,5	930	641	53	36
Verre <sup>b</sup>	2,6	2200-3600	800-1300	65	27
Carbone <sup>b</sup>	1,4-1,8	3000-4000	1710	250-500	164-171

<sup>a</sup>[Lilholt 00], [Stokke 13], [Bledzki 99], [Faruk 12], [George 01], [Holbery 06], [Ku 11], [Saheb 99], [Zampaloni 07], [Saheb 99]

<sup>b</sup> [Akil 11], [Westman 10], [Dai 14], [Kocak 15],[Okubo 02].

Pour la contrainte maximale, les fibres végétales ne permettent pas d'atteindre le niveau des fibres synthétiques. Cependant, en ce qui concerne le module d'élasticité, les valeurs obtenues pour les fibres de lin et certaines fibres de chanvre, sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour les fibres de verre. Même en considérant les propriétés spécifiques des fibres végétales et en particulier des fibres de lin et de chanvre, elles restent largement inférieures aux propriétés mécaniques des fibres de carbone. Comparé à ce type de fibres synthétiques, l'avantage des fibres végétales réside donc dans leur coût, jusqu'à cinq cent fois moins cher que celui des fibres de carbone et également dans les propriétés d'amortissement vibratoires qu'elles peuvent apporter. De plus, l'utilisation d'un renfort végétal permet de diminuer l'impact environnemental notamment en terme de coût énergétique. La production des fibres végétales est en moyenne environ douze fois moins énergivore que celle des fibres de carbone (et six fois moins que celle des fibres de verre) [Dujardin 14]. Par ailleurs,

l'utilisation des fibres végétales dans les matériaux composites présente un inconvénient important, la dispersion des propriétés mécaniques à l'échelle des fibres peut impliquer une hétérogénéité des performances des matériaux finaux qui doit être maîtrisée pour permettre une industrialisation des produits (Chapitre 2).

Les propriétés du composite dépendent étroitement de la nature du renfort, c'est-à-dire de la taille des fibres, leur orientation et leur distribution dans la matrice. Comme pour les fibres traditionnelles, nous pouvons distinguer pour les fibres végétales différentes catégories de renforts (figure 3.2) :

- les fibres courtes (avec une longueur généralement millimétrique) couramment utilisées dans la plasturgie,
- les mats, constitués de fibres longues (généralement sub-décimétrique) non-orientées, actuellement utilisés dans l'industrie automobile,
- les renforts continus au sein desquels les fibres sont orientées. Pour les fibres végétales, la grande particularité pour accéder à ce type de renforts réside dans le caractère discontinu des fibres végétales. Plusieurs stratégies ont été développées au cours de ces dernières années pour obtenir un renfort continu à base de fibres discontinues conduisant à deux sous-familles principales :
  - tissés

Il s'agit via des opérations de filature et de tissage de fabriquer des préformes textiles. Les principaux travaux réalisés ces dernières années ont consisté à développer des mèches et des fils faiblement retordus et des préformes avec un embuvage limité [Bensadoun 16] de manière à optimiser et maîtriser l'orientation des fibres et leur imprégnation par la résine.

- non-tissés

Pour obtenir une fibre parfaitement orientée dans une direction principale du renfort, la torsion et l'embuvage doivent être évités. Ainsi des préformes non-tissées ont été développées. Il s'agit principalement de nappes unidirectionnelles, le lien entre les fibres pouvant être assuré par un adhésif (naturel ou non) ou de structures tridimensionnelles (généralement appelées NCF - Non-crimp fabrics) constitués de nappes unidirectionnelles cousues par un fil évoluant dans la troisième direction matérielle.

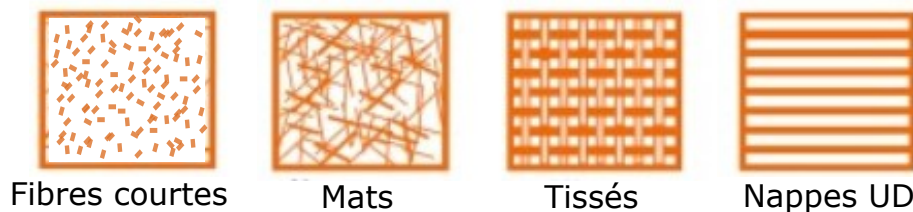


FIGURE 3.2 – Différents types d'architecture de renfort utilisés pour l'élaboration des bio-composites, adapté de Bourmaud et al. [Bourmaud 18].

Les performances mécaniques des composites dépendent bien sûr du taux de fibres [Shah 12, Haghghatnia 17], de leur morphologie (longueur et diamètre), de leurs propriétés mécaniques en plus de leur orientation [Pickering 16]. Par exemple, les propriétés mécaniques des composites sont d'autant plus élevées que la finesse des fibres est grande (diamètre faible) [Martin 14]. Par conséquent, en fonction des performances attendues pour le composite, le choix du renfort doit être effectué avec attention. Ce choix est également généralement conditionné par des contraintes économiques et de mise en œuvre. Une revue de la littérature concernant les propriétés mécaniques des composites à renfort végétal sera détaillée dans la Section 3.2.2.2.

## Matrice

Le choix de la matrice est également un facteur important dans l'élaboration des composites à renfort végétal. Les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère utilisé influencent naturellement les performances du composite final [Pickering 16]. Comme cela a déjà été mentionné dans l'introduction générale, les propriétés des thermoplastiques sont très différentes de celles des thermodurcissables. Selon les applications visées, le type de polymère utilisé ne sera donc pas le même et le procédé d'élaboration du composite différera. Contrairement aux polymères thermoplastiques, les polymères thermodurcissables sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques élevées et sont donc destinés à des applications hautes performances [Gornet 08]. Les matrices thermodurcissables les plus couramment utilisées pour des applications semi-structurales et structurales sont les polyépoxydes et les polyesters insaturés. Comme évoqué et détaillé précédemment, dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons choisi de travailler avec les matrices époxydiques en raison de leurs propriétés mécaniques élevées et pour leur forte résistance aux dégradations liées aux variations climatiques [Holbery 06].

Tableau 3.2 – Propriétés des polymères thermodurcissables : polyépoxyde et polyester insaturé.

Propriétés	Polyépoxyde	Polyester insaturé
Résistance en traction (MPa)	35-100	40-90
Module d'Young (GPa)	3-6	2-4.5
Déformation (%)	1-6	2

Le tableau 3.2, synthétisant les données de la littérature indique une résistance en traction comprise entre 35 MPa et 100 MPa, un module d'Young compris entre 3 GPa et 6 GPa et une déformation comprise entre 1 et 6%. Comparées aux propriétés des polyesters insaturés, les matrices époxydiques possèdent les meilleures performances mécaniques. Dans le contexte de cette thèse, les propriétés des polyépoxydes ont été décrits plus en détails dans le chapitre 1 (Section 1.2.1).

Pour parvenir à une utilisation massive des polyépoxydes en tant que matrice pour les composites à renfort végétal, différents critères doivent être respectés (tableau 1.1, Section 1.1). Outre les propriétés mécaniques élevées, les polyépoxydes thermodurcissables doivent également posséder de bonnes propriétés thermiques. Par ailleurs, le choix de la matrice doit également tenir compte de sa température de mise en oeuvre. Elle ne doit pas excéder environ 180°C afin de ne pas dégrader les fibres végétales lors du protocole d'élaboration du composite [Liu 17c]. Le degré de dégradation des fibres lors de la préparation du matériau dépend également du temps d'exposition à la température [Gourier 14]. La réticulation doit donc être rapide. De plus, les propriétés d'adhésion de la matrice sont primordiales car elles conditionnent la résistance de l'interface fibre/matrice du composite. Ces propriétés seront évaluées dans la suite de ce chapitre.

Dans un contexte de développement durable, il est également important de prendre en compte les enjeux liés à la toxicité, à la préservation des ressources fossiles non renouvelables ainsi qu'à fin de vie des composites. Actuellement, un des principaux enjeux réside dans la synthèse de résine époxydique issue de ressources renouvelables. Une contribution au développement de polyépoxydes 100% bio-sourcés a été développée dans le chapitre 1, ces matrices seront en partie utilisées dans la fabrication des composites.

Un dernier paramètre concerne le coût de production de ces matrices. Pour être concurrentiel sur le marché, le prix de ces matériaux doit être en accord avec la valeur ajoutée proposée.

### **Interface fibre/matrice**

En plus des propriétés du renfort et de la matrice, l'interface fibre/matrice joue un rôle déterminant dans les transferts de charge entre ces deux constituants. Les performances mécaniques des composites sont donc largement impactées par le degré d'adhésion à l'interface fibre/matrice, le plus souvent caractérisé par la résistance apparente en cisaillement à l'interface (IFSS : Interfacial shear strength) [Pickering 16]. La composition chimique ainsi que l'état de surface des fibres influencent de façon importante la qualité de cette interface [Adusumali 06, Narkis 88, Luo 99]. Les fissures observées au sein des composites sont le plus souvent initiées au niveau de l'interface [Hbib 11]. Plusieurs théories ont été établies afin d'expliquer les différents mécanismes mis en jeu lors de la décohésion fibre/matrice. De nombreux phénomènes physico-chimiques et mécaniques régissent ces propriétés. Les théories d'adhésion les plus fréquentes sont les suivantes :

- La théorie des liaisons chimiques et des interactions moléculaires

La qualité de l'adhésion à l'interface fibre/matrice dépend du nombre de liaisons interfaciales (liaisons covalentes) et de la longueur des chaînes assurant le couplage. Des interactions moléculaires (liaisons faibles) contribuent aussi à l'adhésion des deux constituants fibres et matrice. Le caractère hydrophile et polaire des fibres végétales dû à la présence des groupements hydroxyles (OH) constitue un frein à la formation

des liaisons chimiques avec la matrice qui est le plus souvent hydrophobe et apolaire [Ku 11]. Néanmoins, dans le cas des matrices polyépoxydes thermodurcissables étudiées, la présence de groupements ester et éventuellement hydroxyle et éther confère aux matériaux d'assez bonnes propriétés d'adhésion qu'il faut toutefois quantifier à l'aide de travaux expérimentaux.

La mouillabilité des fibres par la résine rend compte de ces interactions moléculaires. Elles conditionnent naturellement les performances des composites renforcés par des fibres végétales [Wu 06]. Il s'agit de la capacité de la surface des fibres à être mouillée par la matrice. L'évaluation de la mouillabilité est réalisée par mesure de l'angle de contact d'une goutte de polymère déposée à la surface des fibres. Ainsi, plus l'angle sera petit et plus la mouillabilité sera élevée.

- La théorie de l'adhésion mécanique

La théorie de l'adhésion mécanique, également appelée ancrage mécanique caractérise la capacité de la matrice à pénétrer dans les pores et aspérités des fibres afin de s'accrocher par effet géométrique. Ainsi, la rugosité des fibres est un facteur favorable à l'adhésion à l'interface renfort/matrice.

Par ailleurs, en améliorant la finesse des fibres, la surface des fibres en contact avec la résine augmente, ce qui implique généralement de meilleures performances mécaniques pour les composites [Martin 14].

Afin d'améliorer les performances de l'interface fibre/matrice au sein des composites à renfort végétal, de nombreux traitements ont été appliqués sur les fibres. Une présentation détaillée des différents types de traitements utilisés ainsi que leur impact sur les propriétés des fibres a été réalisée dans le chapitre 2 (Section 2.2.2). Ils visent notamment à modifier la composition chimique à la surface des fibres [Marais 05, Islam 11], à augmenter la rugosité pour favoriser l'ancrage mécanique [Ragoubi 10] ou encore à améliorer la séparation des fibres pour accroître leur finesse et donc pour obtenir une surface d'adhésion plus importante [Vignon 96, Li 08]. Des agents compatibilisants peuvent également être utilisés pour améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice [Lu 07].

## Porosités

Les propriétés du renfort, de la matrice ainsi que de l'interface sont les principaux facteurs influençant les performances mécaniques des composites. Cependant, un autre paramètre, dépendant principalement du procédé de fabrication peut affecter de manière non négligeable les propriétés du matériau final, il s'agit du taux de porosités [Pickering 16]. Les porosités sont des cavités remplies d'air présentes au sein des composites. Certaines sont présentes à l'origine dans les fibres végétales (lumen), d'autres peuvent également apparaître au niveau de l'interface renfort/matrice ou bien au sein de la matrice plastique lors de l'élaboration du matériau. D'autres



hypothèses ont été émises concernant la proportion de porosités présente au sein du composite. Liu et al. [Liu 17b] ont observé une corrélation entre le taux de porosités et la fraction volumique des fibres. Pour des composites UD réalisés à partir de fibres de chanvre alignées manuellement et enrobées dans une matrice polyépoxyde commerciale à base de DGEBA, le taux de porosités tend à augmenter avec la fraction volumique de fibres. Ainsi, il est indispensable d'optimiser et de maîtriser les paramètres et conditions de mise en œuvre de composites afin de garantir de bonnes propriétés mécaniques pour le matériau final.

### 3.2.1.3 PROCÉDÉS DE FABRICATION ET APPLICATIONS

Les composites peuvent être fabriqués selon différents procédés d'élaboration permettant aux fibres végétales d'être enrobées dans la matrice polymérique. Les difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre des composites à renfort végétal sont principalement liées à la viscosité de la matrice, la dispersion et l'agglomération des fibres [Väisänen 17]. La sensibilité des fibres à l'humidité peut également avoir un effet critique sur les performances du matériau final. La température de polymérisation élevée du composite peut conduire à l'évaporation de l'eau contenue dans les fibres et ainsi engendrer la formation de bulles à l'origine de porosités [Leong 14]. Pour réduire ce phénomène, les procédés d'élaboration sont le plus souvent associés à un système de dégazage ou à un séchage préalable des renforts permettant de laisser s'échapper la vapeur d'eau [Bledzki 08]. Néanmoins, certains travaux [Fuentes 16] montrent qu'il peut être bénéfique de conserver les fibres humides lors de la fabrication du composite, c'est notamment le cas pour les polyesters insaturés développés et utilisés dans cette dernière étude. Lorsque les fibres sont mises en œuvre à une teneur en eau à l'équilibre avec l'ambiante (21°C, 50% RH), une meilleure stabilité dimensionnelle est observée à l'échelle du composite.

L'extrusion et l'injection sont des techniques largement utilisées à l'échelle industrielle mais uniquement adaptées aux composites à fibres courtes. L'injection permet notamment de réaliser des pièces avec des formes plus complexes et en grande série, permettant ainsi la diversification des applications. De plus, le cisaillement subit par la matière lors du procédé de mise en œuvre améliore l'individualisation des fibres et entraîne donc une diminution des largeurs moyennes des fibres [Bourmaud 10]. Les composites UD sont principalement utilisés pour des applications à haute valeur ajoutée. L'orientation des fibres influence de façon importante les propriétés mécaniques des composites et en particulier leur anisotropie, phénomène accentué pour les composites à fibres végétales. Pour ce type de renfort, les composites sont le plus souvent élaborés à l'aide d'un procédé de compression à chaud combinant l'action de la température et de la pression (ou du vide) et de procédés de moulage par injection de résine liquide (RTM) ou par infusion. Que ce soit pour la mise en œuvre de composites à fibres courtes ou bien à fibres longues, les propriétés rhéologiques de la matrice doivent être prises en compte. Comme évoqué précédemment, la viscosité de la matrice joue un rôle important dans la qualité du composite final. Cette propriété est un paramètre essentiel en lien avec l'imprégnation du renfort fibreux. Ainsi, la vis-

cosité de la matrice doit être contrôlée lors du procédé d'élaboration des composites à renfort végétal afin de garantir une bonne imprégnation du renfort. Les polymères thermodurcissables utilisés lors des procédés de mise en œuvre de type RTM pour la fabrication de composites à renfort végétal possèdent généralement une viscosité comprise entre 0,1 et 10 Pa.s [Shah 13].



FIGURE 3.3 – Domaines d'application des composites à renfort végétal.

La figure 3.3 présente les différents domaines d'application des composites renforcés par des fibres végétales. Les principaux secteurs sont les transports, les sports et loisirs ainsi que l'ameublement. Depuis les deux dernières décennies, ces applications composites se sont multipliées à l'échelle industrielle [Pickering 16]. Parmi les applications hautes performances, on retrouve principalement des composites renforcés par des fibres de lin. Ces matériaux sont utilisés par exemple pour la fabrication de casques de moto homologués ou bien pour la construction de coque de bateaux [CELC 10]. D'autres applications sont en cours de développement et commercialisation dans le secteur automobile pour des pièces intérieures semi-structurales (faux-plancher de coffre par exemple). Les applications utilisant les fibres de chanvre sont quant à elles, et à l'heure actuelle, non structurales. Cette différence est principalement due au fait que la filière de transformation du lin en vue d'applications composites est bien mieux optimisée que celle du chanvre. La filière chanvre n'est pas encore en mesure de proposer commercialement des préformes performantes optimisées pour les applications composites. Ainsi, les applications hautes performances seront accessibles aux fibres de chanvre à la seule condition d'améliorer les différentes étapes de transformation et d'élaboration des renforts et des composites associés.

### 3.2.2 PERFORMANCES DES COMPOSITES À RENFORT VÉGÉTAL

#### 3.2.2.1 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE L'INTERFACE FIBRE/MATRICE

La détermination des performances de l'interface fibre/matrice est complexe et peut être réalisée de manière directe ou indirecte à l'aide de différentes techniques de caractérisation. La caractérisation de l'interface est indirecte lorsque les essais sont appliqués sur des éprouvettes de composites. L'adhésion à l'interface fibre/matrice au sein du composite est souvent observée de manière qualitative par analyse microscopique [Perremans 18a, Marrot 14, Le Duigou 10b]. Cette technique est peu coûteuse mais elle ne permet pas de quantifier les performances de l'interface. À l'inverse,

l'évaluation directe des propriétés de l'interface fibre/matrice est réalisée au travers de tests de déchaussement de microgoutte [Perremans 18b], de tests Pull-out [Fuentes 15, Fuentes 16] ou encore de tests de fragmentation [Awal 11]. Ces tests consistent à imprégner totalement ou partiellement une fibre (fibre élémentaire ou fibre technique) dans un bloc de matrice. Les essais Pull-out et de déchaussement de microgoutte sont difficiles à mettre en œuvre car la préparation des échantillons est fastidieuse et coûteuse en temps. Ces techniques permettent néanmoins d'accéder directement aux propriétés de l'interface. La détermination de l'IFSS est complexe et dépend d'un grand nombre de paramètres. La résistance apparente à l'interface fibre/matrice est fortement dépendante de la mesure de la surface cisillée mais également des hypothèses formulées lors du passage des données globales aux données locales [Graupner 14]. De plus, les conditions de mise en œuvre ne sont pas forcément représentatives de celles utilisées pour la fabrication du composite (par exemple, condition de pression). L'essai de déchaussement de microgoutte, comme son nom l'indique, correspond à un essai de traction d'une fibre végétale jusqu'à déchaussement de la fibre imprégnée d'une microgoutte de polymère (figure 3.4a). Concernant la mise en œuvre de l'essai Pull-out, la fibre imprégnée d'une longueur donnée dans un bloc de matrice, est testée en traction jusqu'à déchaussement de l'extrémité imprégnée (figure 3.4b).

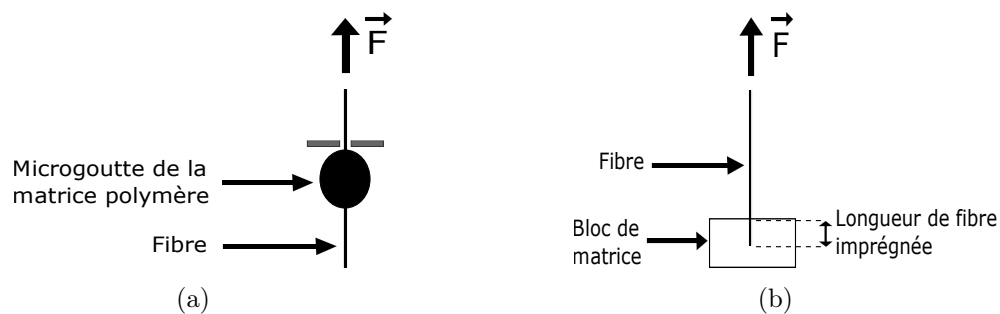


FIGURE 3.4 – Caractérisation de l'interface fibre/matrice. (a) Test de déchaussement de microgoutte. (b) Test Pull-out.

Le tableau 3.3 présente les valeurs de résistance au cisaillement à l'interface fibre/matrice (IFSS) pour différents composites déterminées par test Pull-out ou par déchaussement de microgouttes. De façon générale, la reproductibilité des essais de caractérisation de la résistance à l'interface fibre/matrice est limitée, ceci est illustré par la dispersion des résultats décrits dans la littérature [Graupner 14]. Cette propriété mécanique est comprise entre 2 et 22 MPa en considérant différents types de combinaison renfort végétal/matrice décrits dans la bibliographie. La valeur de l'IFSS la plus élevée correspond à la combinaison lin/PLA étudiées par A. Le Duigou et ses collaborateurs [Le Duigou 10a]. Malgré des valeurs atteignant plusieurs mégapascals, la résistance à l'interface fibre/matrice est généralement supérieure pour des composites renforcés par des fibres synthétiques telles que des fibres de verre. Cette

différence non négligeable est attribuée au caractère fortement hydrophile et polaire des fibres végétales entraînant une mauvaise compatibilité avec les matrices hydrophobes et apolaires. Ce résultat est à nuancer dans le cadre de composites à matrice polyépoxydique en raison de la structure chimique de la matrice lui conférant de bonnes propriétés d'adhésion.

Les différents traitements appliqués sur les fibres végétales afin de modifier et d'améliorer leurs propriétés pour des applications composites ont été largement décrits dans le chapitre 2 (Section 2.2.2). Dans le cadre de ce chapitre de thèse, nous nous concentrerons sur les traitements utilisés en vue d'améliorer les propriétés de l'interface renfort/matrice. Les travaux de Islam et al. [Islam 10b] et Sawpan et al. [Sawpan 11a] ont montré une amélioration de la résistance à l'interface chanvre/PLA de 63% et de 105% respectivement, après traitement alcalin des fibres. D'autres traitements chimiques utilisant des silanes, anhydrides ou acides ont également permis d'optimiser les propriétés de surface des fibres et leur compatibilité avec la matrice polymère [Sawpan 11a, Baley 06]. Les traitements enzymatiques [Li 09c] et physiques [Le Duigou 10a] ont également fait leur preuve quant à l'optimisation des performances à l'interface renfort/matrice. Les travaux de Le Duigou et al. [Le Duigou 10a] ont révélé un impact positif d'un refroidissement à 1°C/min à la fin de la réticulation du composite tandis qu'un recuit a dégradé les propriétés de l'interface.

Tableau 3.3 – Propriétés de l'interface fibre/matrice obtenues à partir de fibres de lin et de chanvre.

Fibres	Traitement des fibres	Diamètre des fibres ( $\mu m$ )	Matrice	Technique de caractérisation	Résistance au cisaillement (IFSS MPa)	Conditions d'essais (Température, humidité relative)	Référence
Chanvre	-	Fibre élémentaire	PP - MAPP (3%)	Pull-out	3,26	-	[Li 09c]
Chanvre	Moisissures ligninolytiques	Fibre élémentaire	PP - MAPP (3%)	Pull-out	5,84	-	[Li 09c]
Chanvre	-	Fibre élémentaire	PLA	Pull-out	1,75	-	[Islam 10b]
Chanvre	Alcalin	Fibre élémentaire	PLA	Pull-out	2,85	-	[Islam 10b]
Chanvre	-	25,3 - 31,5	PLA	Pull-out	5,55 $\pm$ 1,6	-	[Sawpan 11a]
Chanvre	Alcalin	25,3 - 31,5	PLA	Pull-out	11,41 $\pm$ 3,0	-	[Sawpan 11a]
Chanvre	Silane	25,3 - 31,5	PLA	Pull-out	8,22 $\pm$ 1,8	-	[Sawpan 11a]
Chanvre	Anhydride maléique	25,3 - 31,5	PLA	Pull-out	5,33 $\pm$ 1,0	-	[Sawpan 11a]
Chanvre	Anhydride acétique	25,3 - 31,5	PLA	Pull-out	6,29 $\pm$ 1,4	-	[Sawpan 11a]
Chanvre	Alcalin-Silane	25,3 - 31,5	PLA	Pull-out	9,87 $\pm$ 2,6	-	[Sawpan 11a]
Chanvre	-	Fibre élémentaire	PP	Déchaussement microgoutte	6,44 $\pm$ 1,46	23°C - 48%	[Merotte 18]
Chanvre	-	Fibre élémentaire	MAPP	Déchaussement microgoutte	13,03 $\pm$ 4,58	23°C - 48%	[Merotte 18]
Lin	-	Fibre élémentaire	PP	Déchaussement microgoutte	4,94 $\pm$ 0,77	23°C - 48%	[Merotte 18]
Lin	-	Fibre élémentaire	MAPP	Déchaussement microgoutte	10,64 $\pm$ 2,76	23°C - 48%	[Merotte 18]
Lin	-	Fibre élémentaire	Polyester	Déchaussement microgoutte	14,2 $\pm$ 0,4	-	[Baley 06]
Lin	NaOH	Fibre élémentaire	Polyester	Déchaussement microgoutte	6,2 $\pm$ 0,5	-	[Baley 06]
Lin	NaOH - anhydride acétique	Fibre élémentaire	Polyester	Déchaussement microgoutte	16,1 $\pm$ 0,8	-	[Baley 06]
Lin	Acide formique	Fibre élémentaire	Polyester	Déchaussement microgoutte	16,4 $\pm$ 0,8	-	[Baley 06]
Lin	-	Fibre élémentaire	PLA	Déchaussement microgoutte	15,3 $\pm$ 3,3	-	[Le Duigou 10a]
Lin	Refroidissement sous air 10°C/min	Fibre élémentaire	PLA	Déchaussement microgoutte	18,2 $\pm$ 1,8	-	[Le Duigou 10a]
Lin	Refroidissement sous air 1°C/min	Fibre élémentaire	PLA	Déchaussement microgoutte	22,2 $\pm$ 3,4	-	[Le Duigou 10a]
Lin	Recuit 65°C pendant 72h	Fibre élémentaire	PLA	Déchaussement microgoutte	9,9 $\pm$ 1,5	-	[Le Duigou 10a]
Lin	-	Fibre élémentaire	Epoxy	Déchaussement microgoutte	16,1 $\pm$ 0,8	-	[Le Duigou 10a]
Lin	-	Fibre élémentaire	Polyester	Déchaussement microgoutte	14,2 $\pm$ 0,4	-	[Le Duigou 10a]
Verre	-	-	Epoxy	-	29,3 $\pm$ 2,4	-	[Baley 04]

3.2.2.2 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES À RENFORT VÉGÉTAL

La première condition pour accéder à une utilisation massive des composites à renfort végétal dans le secteur industriel, est d'atteindre des performances mécaniques spécifiques équivalentes à celles obtenues dans le cas des composites à renfort synthétiques.

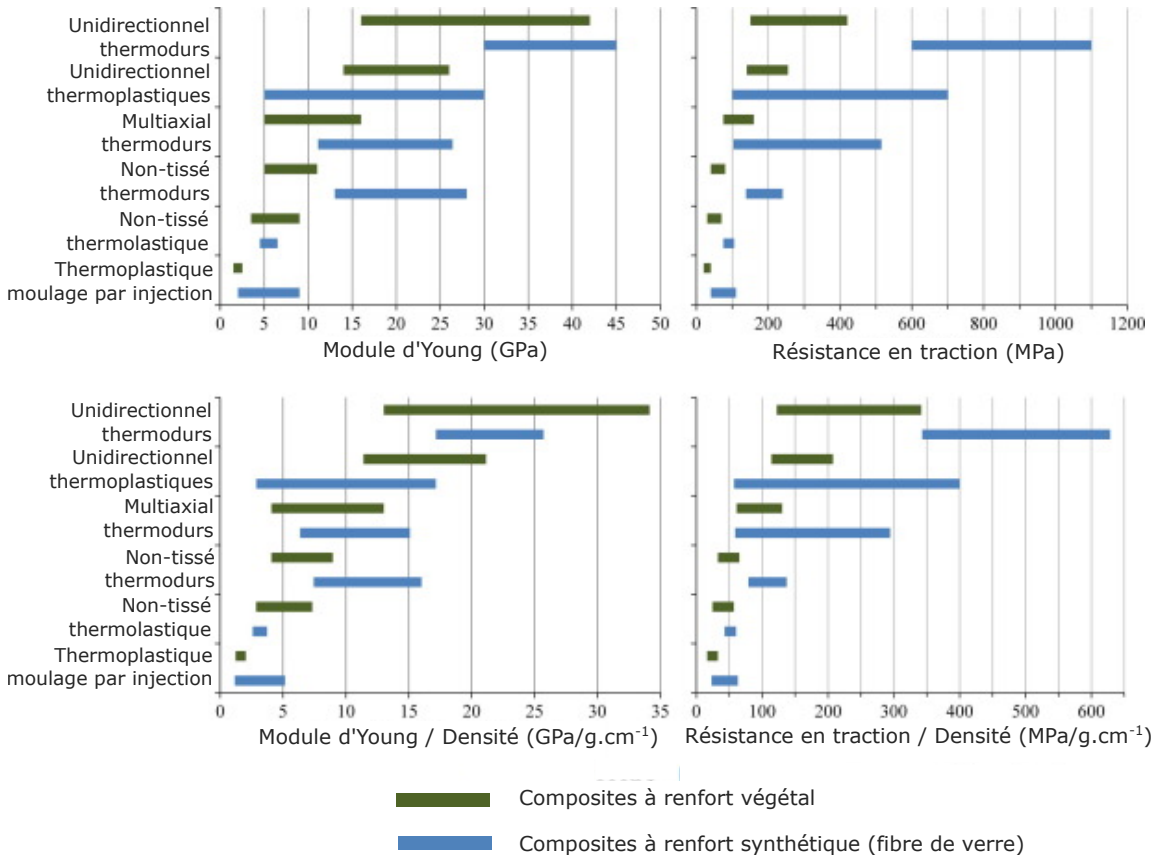


FIGURE 3.5 – Propriétés mécaniques des composites à renfort végétal et des composites à fibres de verre, d’après Shah [Shah 14].

La figure 3.5 représente les propriétés mécaniques (module d’Young et résistance en traction) des composites à renfort végétal et des composites renforcés par des fibres de verre. Comme cela a déjà été détaillé dans la 3.2.1.2, les performances des composites sont largement influencées par la structure et l’orientation des fibres végétales ainsi que par la nature du polymère. La figure 3.5 montre que les composites constitués d’une matrice thermodurcissable et d’un renfort orienté dans une direction privilégiée présentent les meilleures propriétés mécaniques en traction avec un module d’Young compris entre 16 GPa et 42 GPa et une résistance comprise entre 150 MPa et 420 MPa. L’atout principal des fibres végétales réside dans leur faible densité qui leur confère des propriétés spécifiques très intéressantes (figure 3.5b) et c)). Pour les composites unidirectionnels, la rigidité spécifique est supérieure à celle

des composites à fibres de verre. Les composites renforcés par un renfort unidirectionnel végétal sont donc de bons candidats en vue de remplacer les composites à fibres de verre.

Le tableau 3.4 représente une liste non exhaustive des propriétés mécaniques des composites unidirectionnels à matrice thermodurcissable. Parmi les différents types de fibres végétales, le chanvre et le lin sont parmi ceux possédant les meilleures propriétés mécaniques (Section 3.3.1). Ainsi, seules les performances des composites renforcés par des fibres de chanvre ou bien de lin sont indiquées. Elles se caractérisent par une forte dispersion liés aux différents types de matériaux testés ainsi qu'aux paramètres de mise en oeuvre tels que le taux, la structure et l'orientation du renfort ou encore le conditionnement en température et humidité des matériaux (3.2.1.2). Les composites renforcés par des fibres de lin possèdent des propriétés mécaniques légèrement supérieures à celles des composites à base de chanvre, excepté pour les lots chanvre/époxy testés par Liu et al. [Liu 16b] qui présentent d'excellentes performances avec un module d'Young d'environ 35 GPa et une contrainte maximale supérieure à 300 MPa. Par ailleurs, les données de la littérature présentées dans le tableau 3.4 montrent bien l'impact positif attendu du taux de fibres sur les propriétés des composites. Ces résultats sont en accord avec ceux de Shah et al. [Shah 12]. Une limite en terme de taux de fibres semble néanmoins exister, limite à partir de laquelle le taux de porosités augmente drastiquement et les propriétés en traction chutent brusquement. Cette limite dépend étroitement de la nature du renfort et de ses propriétés de compaction [Madsen 04]. Les traitements chimiques, enzymatiques et physiques appliqués sur les fibres de chanvre permettent d'améliorer la résistance ainsi que la rigidité des matériaux [Liu 16b, Islam 11]. Ces traitements agissent principalement sur l'adhésion à l'interface fibre/matrice. Concernant les traitements chimiques (alcalin, eau et silane) appliqués sur les fibres de lin, ils impliquent une faible amélioration de la rigidité mais cependant entraînent une diminution de la résistance des composites [Perremans 18b]. Par ailleurs, les propriétés des composites à renfort végétal et en particulier lin et chanvre, sont du même ordre de grandeur que celles des composites renforcés par des fibres de verre, décrits dans le tableau, avec une rigidité de l'ordre de 20 GPa et une résistance valant plusieurs centaines de mégapascals.

Tableau 3.4 – Propriétés des composites à renfort végétal et matrice thermodurcissable.

Fibres	Traitement des fibres	Continuité et orientation du renfort	Matrice	Conditions d'essais (Température, humidité relative)	Taux de fibre (% massique)	Rigidité (GPa)	Résistance (MPa)	Déformation (%)	Coefficient de porosité	Référence
Chanvre	∅	Discontinu Unidirectionnel	Polyépoxyde	23°C ± 3°C 50% ± 5%	40%	$E_T = 11,8 \pm 1,0$	$\sigma_T = 63 \pm 9$	-	-	[Islam 11]
					50%	$E_T = 13,7 \pm 3,9$	$\sigma_T = 69 \pm 7$	-	-	[Islam 11]
					65%	$E_T = 15,4 \pm 1,0$ $E_F = 8,2 \pm 1,9$	$\sigma_T = 110 \pm 3$ $\sigma_F = 155 \pm 8$	-	-	[Islam 11]
Chanvre	alcalin	Discontinu Unidirectionnel	Polyépoxyde	23°C ± 3°C 50% ± 5%	40%	$E_T = 12,3 \pm 1,8$	$\sigma_T = 86 \pm 7$	-	-	[Islam 11]
					50%	$E_T = 14,0 \pm 2,0$	$\sigma_T = 95 \pm 6$	-	-	[Islam 11]
					65%	$E_T = 17,8 \pm 3,4$ $E_F = 10,1 \pm 0,3$	$\sigma_T = 113 \pm 3$ $\sigma_F = 145 \pm 11$	-	-	[Islam 11]
Chanvre	∅	Continu Unidirectionnel	Polyépoxyde	23°C ± 3°C 50% ± 5%	40%	$E_T = 11,4 \pm 2,2$	$\sigma_T = 129 \pm 8$	-	-	[Islam 11]
					50%	$E_T = 13,0 \pm 3,0$	$\sigma_T = 144 \pm 8$	-	-	[Islam 11]
					65%	$E_T = 17,2 \pm 2,0$ $E_F = 10,2 \pm 0,4$	$\sigma_T = 166 \pm 4$ $\sigma_F = 179 \pm 7$	-	-	[Islam 11]
Chanvre	Alcalin	Continu Unidirectionnel	Polyépoxyde	23°C ± 3°C 50% ± 5%	40%	$E_T = 12,6 \pm 3,5$	$\sigma_T = 134 \pm 5$	-	-	[Islam 11]
					50%	$E_T = 15,0 \pm 2,2$	$\sigma_T = 135 \pm 10$	-	-	[Islam 11]
					65%	$E_T = 18,5 \pm 3,9$ $E_F = 10,4 \pm 0,8$	$\sigma_T = 139 \pm 10$ $\sigma_F = 172 \pm 6$	-	-	[Islam 11]
Chanvre	∅	Continu Unidirectionnel	Polyépoxyde	-	50%	$E_T \simeq 34$	$\sigma_T \simeq 295$	-	0,157	[Liu 16b]
Chanvre	Enzymatique	Continu Unidirectionnel	Polyépoxyde	-	50%	$E_T \simeq 35$	$\sigma_T \simeq 306$	-	0,119	[Liu 16b]
Chanvre	Hydrothermique + enzymatique	Continu Unidirectionnel	Polyépoxyde	-	50%	$E_T \simeq 38$	$\sigma_T \simeq 325$	-	0,084	[Liu 16b]
Chanvre	∅	Continu Bidirectionnel	Polyépoxyde	-	-	$E_T = 6,04 \pm 0,25$	$\sigma_T = 66 \pm 3$	$\varepsilon = 5,9 \pm 0,9$	-	[Perrier 17]
Lin	∅	Continu Unidirectionnel	Polyépoxyde (20 % bio-sourcé)	20°C 55%	-	$E_T \simeq 20-21$	$\sigma_T \simeq 200$	$\varepsilon \simeq 1,2$	-	[Perremans 18b]
Lin	Eau	Continu Unidirectionnel	Polyépoxyde (20 % bio-sourcé)	20°C 55%	-	$E_T \simeq 23-24$	$\sigma_T \simeq 160$	$\varepsilon \simeq 1,0$	-	[Perremans 18b]
Lin	Chimique (silane)	Continu Unidirectionnel	Polyépoxyde (20 % bio-sourcé)	20°C 55%	-	$E_T \simeq 23-24$	$\sigma_T \simeq 175$	$\varepsilon \simeq 0,9$	-	[Perremans 18b]
Lin	Alcalin	Continu Unidirectionnel	Polyépoxyde (20 % bio-sourcé)	20°C 55%	-	$E_T \simeq 20-24$	$\sigma_T \simeq 185$	$\varepsilon \simeq 1,1$	-	[Perremans 18b]
Lin	∅	Continu Unidirectionnel	Polyester insaturé	20°C 65%	58%	$E_T = 29,9 \pm 1,8$	$\sigma_T = 304 \pm 29$	$\varepsilon = 1,73 \pm 0,10$	-	[Hughes 07]
Verre	∅	Continu Unidirectionnel	Polyépoxyde	-	35% <sup>a</sup>	$E_F \simeq 31$	$\sigma_F \simeq 817$	-	-	[Oksman 01]

<sup>a</sup> fraction volumique.



### 3.2.2.3 DURABILITÉ

Le développement récent des matériaux bio-sourcés dans de nombreux secteurs industriels (transport, bâtiment, loisir...), impliquant notamment des applications extérieures, questionne quant à leur durée de vie. La durabilité d'un matériau se définit comme sa capacité à conserver ses propriétés au cours du temps et en particulier lorsqu'il est soumis à des variations climatiques. C'est une propriété essentielle caractérisant la performance d'un matériau. Par ailleurs, Le Duigou et al. [Duigou 11] ont également montré que la durée de vie d'un matériau affecte de façon importante son impact environnemental. Il est donc nécessaire d'optimiser la durabilité des composites bio-sourcés afin de conserver l'intérêt de leur utilisation en remplacement des matériaux pétrosourcés. Les fibres végétales, utilisées comme renfort dans ces matériaux composites, sont sensibles à l'humidité. Cette affinité pour l'eau se traduit par des variations dimensionnelles lorsqu'ils sont soumis à des variations hygrothermiques des fibres pouvant altérer la résistance à l'interface entre le renfort et la matrice organique [Bessadok 07]. Des fissures peuvent se former au sein de la matrice dans les zones proches de l'interface, ce qui peut entraîner une décohésion de la fibre au sein de la matrice (figure 3.6) [Regazzi 13].

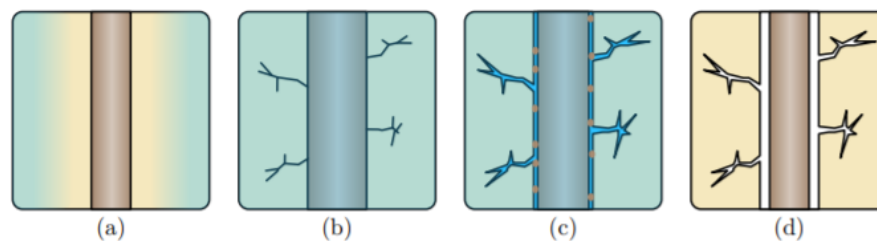


FIGURE 3.6 – Schéma du processus de décohésion d'une fibre végétale au sein d'une matrice organique [Regazzi 13]. (a) la fibre est enrobée dans la matrice. (b) le gonflement des fibres dû à l'absorption d'eau engendre l'apparition de fissures. (c) l'eau s'infiltré dans les fissures par capillarité. (d) Le retrait de la fibre après désorption entraîne une décohésion à l'interface fibre/matrice.

La dégradation de l'interface fibre/matrice diminue les capacités de transfert de charge via la matrice et donc altère les performances mécaniques des composites [Yang 96]. Une exposition prolongée des fibres végétales à l'humidité peut également conduire à la dégradation de certains polymères constituant leurs parois par l'action des enzymes secrétées par des micro-organismes. La matrice peut elle aussi être sujet à l'apparition de dommages dus à des mécanismes de dégradation tels que l'hydrolyse [Gautier 00, Le Duigou 09]. De manière générale, la diffusion de l'humidité au sein du composite dépend de plusieurs facteurs tels que la fraction volumique de fibres et de porosités, la viscosité de la matrice, le taux d'humidité et la température [Thomason 95]. Pour ces raisons, il apparaît primordial d'étudier, de caractériser et de prédire la durabilité de ces composites bio-sourcés et plus particulièrement leur sensibilité à l'humidité. La bibliographie récente a permis d'apporter quelques premiers éléments de caractérisation et de compréhension des mécanismes de vieillis-

sement hygrothermique [Le Duigou 13, Le Duigou 15, Le Duigou 14, Mokhothu 15, Scida 13, Bergès 16]. Un certain nombre d'efforts a également été consenti ces dernières années pour développer des procédés de traitement des fibres végétales permettant de réduire leur pouvoir hygroscopique. Comme nous l'avons vu précédemment, des traitements de surface ainsi que l'utilisation d'agents compatibilisant ont permis d'améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice et donc d'améliorer les propriétés des composites [Joseph 96, Mwaikambo 02]. Si des résultats prometteurs ont été obtenus, il demeure néanmoins que la plupart de ces procédés présente un fort impact environnemental pénalisant l'apport bénéfique des fibres végétales. Ainsi, l'utilisation du traitement au CO<sub>2</sub> supercritique appliqué sur les fibres de chanvre apparaît particulièrement intéressant puisqu'il s'agit d'un traitement dont l'impact environnemental est limité et permettant notamment de diminuer le pouvoir hygroscopique et d'améliorer l'individualisation des fibres de chanvre (Chapitre 2).

## 3.3 TECHNIQUES ET MATÉRIAUX DE L'ÉTUDE

### 3.3.1 MATÉRIAUX

#### 3.3.1.1 FIBRES VÉGÉTALES

L'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer les performances d'un composite résultant de l'assemblage d'un renfort en chanvre UD et d'une matrice polyépoxyde thermodurcissable bio-sourcée.

Pour réaliser ces composites UD, plusieurs types de renfort ont été utilisés pendant la thèse. Au démarrage de la thèse, compte tenu de l'absence de renforts continus en chanvre sur le marché, nous avons fait le choix de travailler avec un chanvre français, disponible sous forme de fibres en vrac. Il s'agit du lot de fibres décrit dans le chapitre précédent et pour lequel la variété, les pratiques culturales, les techniques de transformation sont parfaitement connues (Chapitre 2). Ces fibres ont été utilisés pour l'évaluation de la résistance à l'interface fibre/matrice.

En cours de thèse, plusieurs renforts continus en chanvre sont apparus, résultant de développements récents réalisés par des entreprises ou dans le cadre de projet de recherche. Des composites ont donc été réalisés à partir de rubans et mèches de chanvre unidirectionnel. Pour ces semi-produits, encore non-commercialisés, nous n'avons pas pu obtenir de détails sur les variétés, les zones de production et de transformation des fibres. Néanmoins, l'avantage majeur fut de disposer de renforts transformés semi-industriellement sur des lignes mécaniques et permettant d'obtenir des caractéristiques (exemple : titrage) variant peu. Davantage de détails sont donnés pour chacun de ces renforts ci-dessous.

- HF1

Ce lot correspond au lot de fibres détaillé dans le chapitre 2 (Section 2.3.1). Deux terminologies ont été choisies pour décrire les échantillons de fibres traitées et non



FIGURE 3.7 – HF1.

traitées au CO<sub>2</sub> sc, à savoir HF1-NT pour le lot de fibres non traitées et HF1-TF-2 pour le lot de fibres traitées selon le protocole TF-2 (129 °C, 149 bar). Le traitement des fibres a été décrit en détail dans la Section 2.3.2.

- HF2



FIGURE 3.8 – HF2.

Le deuxième type de renfort a été obtenu à partir de rubans peignés d'une masse linéique d'environ 15000 Tex, fournis par une société italienne (Mello). Les rubans ont subi des étapes supplémentaires de transformation afin d'obtenir un renfort final d'une masse linéique d'environ 2500 Tex [Placet 18].

- HF3



FIGURE 3.9 – HF3.

Des mèches mèches faiblement retordues de fibres de chanvre ont été fournis par la société italienne Linificio e Canapificio Nazionale. Elles constituent le troisième type de renfort à base de chanvre utilisé dans cette thèse. Le numéro métrique NM vaut 3,01 m/g et la densité linéaire NTex (appelée également titre) est égal à 334 g/km. Les mèches de chanvre présentent un niveau de torsion de 32 tours/m. Le traitement au CO<sub>2</sub> sc TF-2 a été appliqué à ce lot, donnant ainsi deux lots distincts, HF3-NT et HF3-TF-2 (TF-2 : 129°C, 149 bar).

### 3.3.1.2 MATRICE POLYÉPOXYDE

Dans cette étude, les résines utilisées sont la SR GreenPoxy 56 (prépolymère : SR GreenPoxy 56, durcisseur : SD Surf Clear) fournit par Sicomin, la DGEBA (Sigma-Aldrich), le DGE-Eu et le DGE-isoEu (Diglycidylether d'Isoeugénol)(synthèse et caractérisation détaillées dans le chapitre 1). Parmi ces résines, seules les résines DGE-isoEu et DGE-Eu sont 100% bio-sourcées, la SR GreenPoxy 56 (GP) est quant à elle bio-sourcé à 56% (pourcentage massique d'atomes de carbone issus de la biomasse) tandis que la DGEBA est totalement pétrosourcée. Le prépolymère SR GreenPoxy 56 a été réticulé à l'aide du durcisseur commercial pétrosourcé SD Surf Clear. Les autres résines ont été polymérisées à l'aide de l'anhydride camphorique (CA), de l'anhydride phtalique (PA) (synthétisés par ChimieParisTech) et de l'anhydride hexahydrophthalique (HHPA, pureté 97%, Sigma-Aldrich) et du catalyseur DMID (1,2-diméthylimidazole, pureté 95%, Sigma-Aldrich).

### 3.3.2 MÉTHODES ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

#### 3.3.2.1 CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE

Pour parvenir à optimiser les conditions de mise en œuvre des composites, il est essentiel de connaître le comportement rhéologique de la matrice et plus particulièrement son temps de gel ainsi que ses valeurs de viscosité pour différentes températures. L'étude du comportement rhéologique des mélanges DGEBA/Anhydride phtalique (DGEBA/PA) et DGE-isoEu/Anhydride camphorique (DGE-isoEu/CA) additivés de DMID, a été réalisée sur le rhéomètre Haake Mars III (ThermoFisher) à contrainte imposée (figure 3.10a). Une géométrie plan-plan (P20 CS L Aluminium) a été installée sur ce rhéomètre rotatif, il s'agit de deux pièces coaxiales dont l'une est fixe (le stator) et l'autre animée d'un mouvement rotatif (le rotor) dont les paramètres (vitesse de cisaillement, température, contrainte) sont choisis en début d'essai. Ces deux plateaux, d'un diamètre de 20 mm, sont espacés d'un entrefer valant 1 mm (figure 3.10b). Pour mettre en œuvre les essais rhéologiques de manière convenable, le polymère étudié doit complètement remplir l'espace entre ces deux pièces. Cette étude vise deux objectifs principaux : la mesure de la viscosité et le suivi de la cinétique de polymérisation. Différents protocoles ont été appliqués aux échantillons. L'étude rhéologique a consisté à mesurer la dépendance de la viscosité à la vitesse de cisaillement pour une température de 70°C. Un balayage en température (5°C/min) a également été réalisé afin de déterminer la température pour laquelle la réticulation a lieu. Un troisième et dernier type d'essai permet de suivre l'évolution de la viscosité en fonction du temps à différentes températures (120°C et 150°C). Cet essai permet de mesurer le temps de gel, il est obtenu en prenant la valeur du temps écoulé entre la préparation du mélange et l'augmentation brutale de la viscosité.

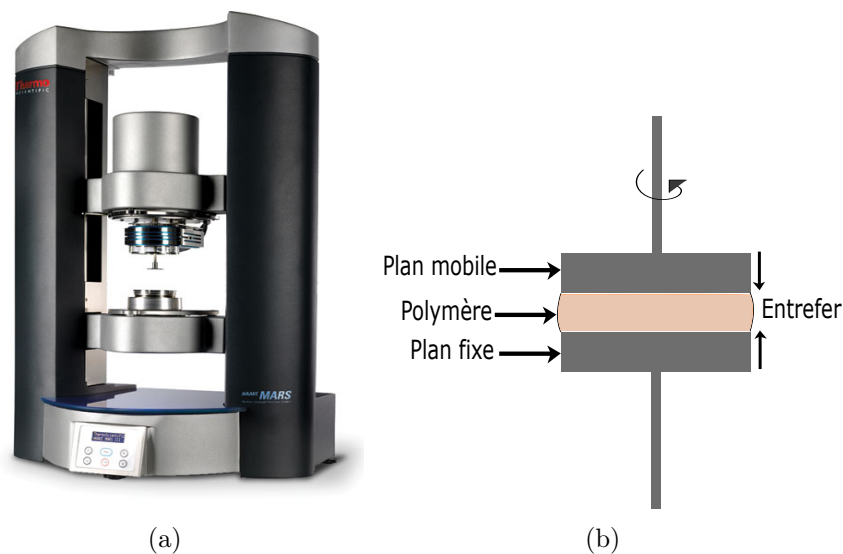


FIGURE 3.10 – Mise en œuvre des essais de rhéologie. (a) Rhéomètre. (b) Schéma de principe.

### 3.3.2.2 ESSAIS PULL-OUT

#### Préparation des échantillons.

La résistance à l'interface entre la matrice partiellement bio-sourcée DGEBA/CA et les fibres de chanvre HF1-NT et HF1-TF-2 a été déterminée au moyen d'essais Pull-out. Le protocole, la préparation et la réalisation des essais Pull-out ont été réalisés en s'inspirant des travaux de Fuentes et al. [Fuentes 15]. Les étapes de préparation des échantillons en vue de la réalisation des essais Pull-out sont schématisées sur la figure 3.11. Dans un premier temps, une fibre technique de chanvre, prélevée au sein des lots de fibres en vrac, a été fixée sur un cadre en papier à l'aide de deux points de colle à chaque extrémité. Ensuite, le cadre papier et la fibre ont été découpés avec une lame de rasoir. Les côtés du cadre papier sont découpés à nouveau afin de laisser ressortir la fibre pour l'enrobage. Dans un second temps, le cadre papier a été fixé sur un système doté d'une vis micrométrique afin d'imprégner la fibre dans un plot en aluminium rempli par le polyépoxyde sur une longueur de  $150 \mu\text{m}$ . La polymérisation a été effectuée sur une plaque chauffante à  $150^\circ\text{C}$  pendant 2h. Pour chacun des lots, 30 échantillons ont été préparés, avec un temps de préparation d'environ 3h pour chaque échantillon en prenant en compte le temps de polymérisation. Le diamètre moyen des fibres, résultant de 10 mesures en microscopie optique de largeurs réparties à intervalle régulier dans la zone d'enrobage, a été calculé avant la mise en œuvre de l'essai Pull-out. Après fabrication, les échantillons sont stockés dans des conditions de température et d'humidité ambiantes pendant au moins 1 semaine.

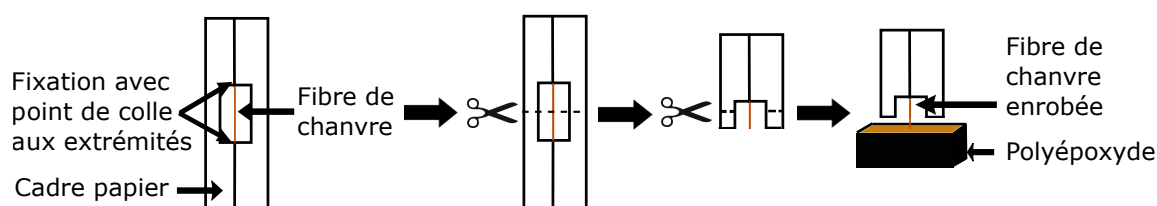


FIGURE 3.11 – Schéma de préparation des échantillons de Pull-out.

### Mise en œuvre de l'essai.

L'essai de Pull-out consiste à déchausser la fibre ancrée dans la matrice. Pour cela, l'échantillon a été fixé dans les mors de la machine de traction (Bose Electroforce 3230), puis ce dispositif a été utilisé pour mettre en tension les fibres jusqu'à déchaussement avec une vitesse de sollicitation de  $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La force appliquée est mesurée à l'aide d'un capteur de force dont l'étendue de mesure est 20 N et la résolution environ 1 mN. Le déplacement a été mesuré à l'aide d'un capteur LVDT avec une résolution de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$ . Les données de l'essai sont exportées sous un format texte puis exploitées au moyen d'un tableur.

Plusieurs hypothèses sont nécessaires pour évaluer la contrainte de cisaillement apparente à l'interface fibre/matrice. Pour déterminer la surface de contact fibre/matrice, la fibre est considérée parfaitement cylindrique et la surface de la section droite de la fibre enrobée dans le plot de résine n'est pas prise en compte. L'anisotropie de la fibre est également négligée dans le post-traitement. De plus, la friction n'est pas non plus prise en compte, négligeant ainsi l'état de surface et en particulier la rugosité des fibres. L'IFSS ( $\tau$ ) est obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$\tau = \frac{F}{S} = \frac{F}{2 \times \pi \times R \times H} \quad (3.1)$$

Avec  $F$  la force appliquée (N),  $S$  la surface utile ( $\text{mm}^2$ ),  $H$  la longueur imprégnée (mm) et  $R$  le rayon de la fibre (mm).

La valeur de la résistance à l'interface est également impactée par les incertitudes de mesures, comme par exemple lors de la mesure de la longueur enrobée. Ces incertitudes sont principalement liées à la mesure des dimensions des objets (largeur de l'élément fibreux et longueur d'enrobage). La longueur d'enrobage est fortement influencée par le retrait du polymère (et possiblement de la fibre) au cours de la réticulation et du refroidissement. Donc, même si la profondeur d'enrobage visée est 150 microns, il est difficile de vérifier après réalisation des éprouvettes de Pull-out que cette valeur ciblée correspond bien à la longueur effective. Les mesures par méthode optique, a posteriori, sont également entachées d'erreurs potentielles (liées au chemin optique à travers les différents media) et ne peuvent donc en aucun cas constituer des méthodes de vérification fiables. Les méthodes nano-micro tomographiques constitueraient une solution intéressante pour appréhender ces aspects. Elles demeurent néanmoins des méthodes coûteuses et les mesures dépendent également étroitement

de la résolution spatiale (taille du voxel) et du contraste entre fibre et matrice. L'exposition prolongée aux rayons X peut également engendrer des dégradations de la matière.

### 3.3.2.3 FABRICATION DES COMPOSITES BIO-SOURCÉS

Des éprouvettes composites ont été élaborées pour réaliser quatre types d'essais de caractérisation, à savoir les essais IGBT pour l'évaluation des propriétés des fibres, les essais de traction et de flexion pour la détermination des propriétés élastiques et à rupture du composite et enfin les mesures de sorption d'eau pour caractériser le pouvoir hygroscopique.

Les constituants utilisés étant disponibles en faible quantité (pour certains du moins), le plan des essais a été optimisé de manière à déterminer ces propriétés à l'aide d'un minimum de matière.

Les essais de caractérisation mis en œuvre dans cette partie du manuscrit sont pour la plupart normalisés pour les composites à matrice organique. La suite de la section décrira le détail et les protocoles expérimentaux utilisés. Pour l'ensemble de ces essais, les dimensions et géométries préconisées dans les normes ne sont pas toujours respectées. Ils permettent néanmoins une détermination des ordres de grandeur et ainsi un positionnement par rapport aux propriétés des composites de référence.

- DGE-Eu/HHPA - HF2 et DGE-isoEu/HHPA - HF2

Les premières éprouvettes de composites (figure 3.12) ont été élaborées à l'aide de rubans de fibres de chanvre alignées HF2 et de deux matrices époxydiques bio-sourcées à base de DGE-Eu et DGE-isoEu. Le procédé d'élaboration de ces composites est la thermocompression. Les éprouvettes ont été chauffées à 150°C sous une pression de 0,25 bar pendant 1h30. Le choix de ces paramètres correspond à un compromis entre les propriétés rhéologiques de la matrice et la résistance thermique des fibres de chanvre. Les dimensions valent environ 50 × 10 × 1,5 mm.

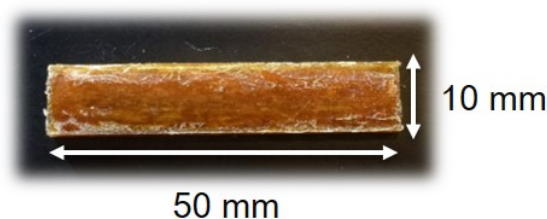


FIGURE 3.12 – Éprouvette de composite réalisée avec le renfort HF2.

- GP - HF3-NT et GP - HF3-TF-2

Les éprouvettes (dimensions : 100 mm × 10 mm × 2 mm) ont été préparées à l'aide des renforts HF3-NT et HF3-TF-2 enrobés d'une matrice polyépoxydique



commerciale (GreenPoxy). Deux lots ont été fabriqués, un premier lot avec trois éprouvettes de composites renforcés par HF3-NT (GP-HF3-NT) et un deuxième lot comprenant 6 éprouvettes de composites renforcés par HF3-TF-2 (GP-HF3-NT). Les éprouvettes ont été réalisées dans un moule en acier recouvert de papier téflonné afin de faciliter le démoulage (figure 3.13). La présence de cales permet de garantir une épaisseur d'environ 2 mm et de contrôler la fraction volumique de fibres pour chaque échantillon. Les mèches de chanvre alignées ont été imprégnées dans la matrice à température ambiante puis le matériau a été polymérisé à 60°C pendant 24h sous une pression de 2 bar (figure 3.13). Ces conditions ont été ajustées en prenant en compte les préconisations du fournisseur, le résultat des expériences précédentes ainsi que la réticulation de la matrice vérifiée par DSC. Afin d'obtenir un matériau avec un taux de fibres proche de 50% (pourcentage massique), les composites ont été préparés avec environ 35 morceaux de mèches de chanvre (334 g/km) par échantillon.

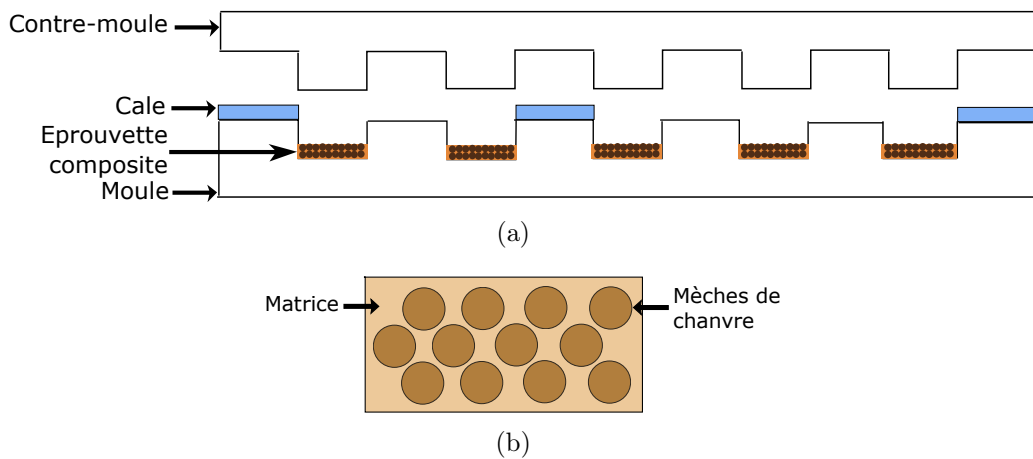


FIGURE 3.13 – Élaboration des éprouvettes de composites. (a) Schéma du moule. (b) Schéma de la section des éprouvettes.

Pour chaque éprouvette de composite, la masse ( $m_c$ ) ainsi que la longueur, la largeur et l'épaisseur ont été mesurées. Ces valeurs permettent de calculer la fraction volumique des fibres ( $V_f$ ) et de la matrice ( $V_m$ ) au sein du matériau selon les équations suivantes :

$$V_f = \frac{m_f / \rho_f}{V_c} \quad (3.2)$$

$$V_m = (1 - w_f) \times \frac{\rho_c}{\rho_m} \quad (3.3)$$

Avec  $m_f$  et  $w_f (= \frac{m_f}{m_c})$  la masse et la fraction massique des fibres,  $\rho_f$ ,  $\rho_m$ ,  $\rho_c$  la densité des fibres, de la matrice et du composite respectivement. Les masses volumiques des fibres et de la matrice sont considérées égales à environ 1,4 g/cm<sup>3</sup> et 1,17 g/cm<sup>3</sup> respectivement [Westman 10, Sawpan 11b, Sicomin 15]. Le taux de porosité ( $V_p$ ) peut également être obtenu à l'aide de l'équation suivante :



$$V_p = 1 - V_f - V_m \quad (3.4)$$

Un fois les éprouvettes polymérisées et démoulées (figure 3.14), elles sont conditionnées à 23°C et 50 % d'humidité relative pendant 30 jours.



FIGURE 3.14 – Éprouvettes de composite GP-HF3-NT réalisées.

Le tableau 3.5 propose une vision synthétique des différentes éprouvettes composite réalisées et de leurs caractéristiques dimensionnelles.

Tableau 3.5 – Synthèse des composites bio-sourcés élaborés.

Composites		Nombre d'éprouvettes	Dimensions (mm)
Matrice	Renfort		
DGE-Eu/HHPA	HF2	3	50 × 10 × 1,5
DGE-isoEu/HHPA	HF2	1	50 × 10 × 1,5
GP	HF3-NT	3	100 × 10 × 2
GP	HF3-TF-2	6	100 × 10 × 2

#### 3.3.2.4 ESSAIS IFBT

Les essais IFBT (Impregnated Fibres Bundle Test) permettent d'évaluer les propriétés des fibres par méthode inverse. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de tester un grand nombre de fibres en un seul essai. Les essais IFBT ont permis de déterminer les propriétés des fibres HF3 (et de quantifier l'effet du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur les propriétés des fibres) sans remettre en place les essais de caractérisation sur fibres élémentaires, particulièrement fastidieux, et déjà réalisés dans le chapitre II pour HF1. Les éprouvettes de composites (tableau 3.5), préalablement conditionnées pendant 30 jours environ à 50% RH et 23°C, ont été testées en traction jusqu'à rupture à l'aide de l'équipement MTS criterion 45 muni d'un capteur de force 100 kN. Les extrémités des éprouvettes ont été fixées à l'intérieur de mors auto-serrants, sans utilisation de talons au niveau des éprouvettes. Les essais ont été réalisés à une

température de 21°C avec une vitesse de déplacement de la traverse de 1mm/min. Les propriétés mécaniques en traction telles que la contrainte, le module de rigidité apparente et la déformation ont été déterminées. Un extensomètre longitudinal a été fixé sur l'éprouvette afin de mesurer précisément la déformation (figure 3.15). Par ailleurs, les essais de traction sur les composites révèlent deux pentes distinctes sur la courbe contrainte-déformation. Ainsi, compte tenu de l'allure des courbes de traction, deux modules d'Young ont été calculés sur les deux portions de courbe linéaires,  $E_1$  (0-0,1% de déformation) et  $E_2$  (0,3-0,5% de déformation) (figure 3.16). Cette méthode d'évaluation de la rigidité des composites est préconisée par la CELC (Confédération Européenne du Lin et du Chanvre).

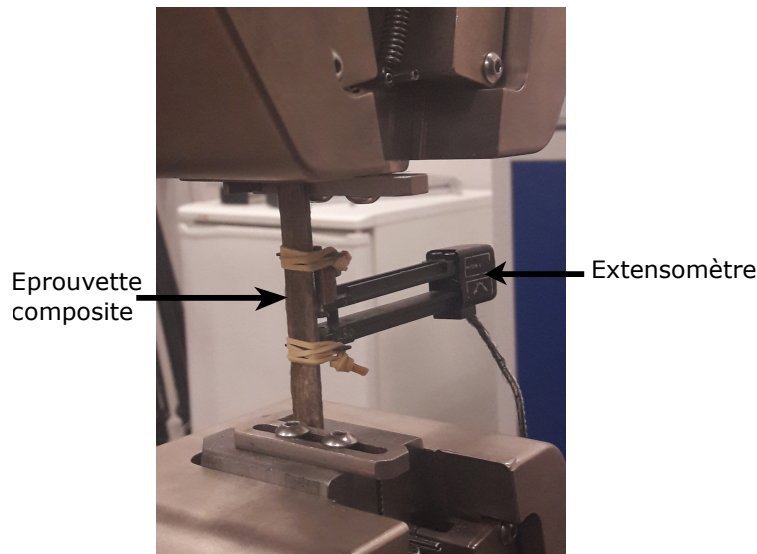


FIGURE 3.15 – Photo de la configuration d'essai de traction sur éprouvette IFBT.

À partir des propriétés mécaniques des composites bio-sourcés et de la matrice, il est possible de déterminer par méthode inverse les propriétés des fibres grâce à la loi des mélanges qui repose sur les équations (3.5) et (3.6).

$$\sigma_f = \frac{\sigma_c - \sigma_m(1 - V_f)}{V_f} \quad (3.5)$$

$$E_f = \frac{E_c - E_m(1 - V_f)}{V_f} \quad (3.6)$$

Avec  $\sigma_f$ ,  $\sigma_m$ ,  $\sigma_c$  les contraintes maximales des fibres, de la matrice et du composite respectivement et  $E_f$ ,  $E_m$ ,  $E_c$  les modules d'Young des fibres, de la matrice et du composite respectivement.

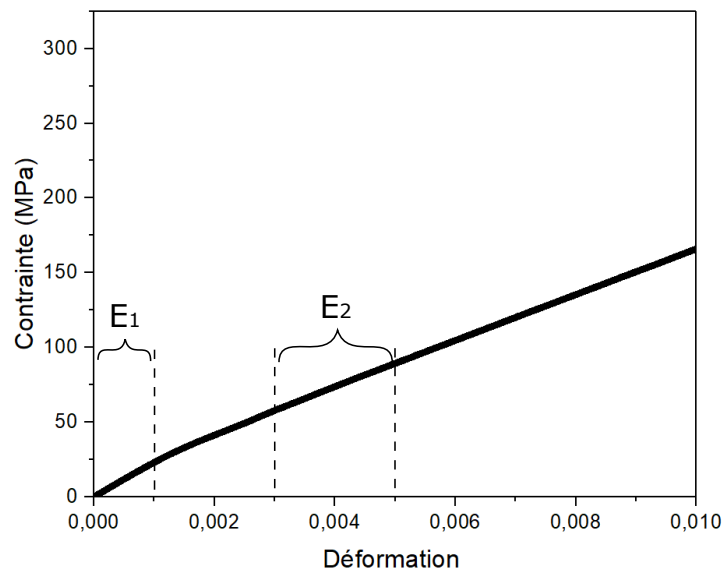


FIGURE 3.16 – Courbe Contrainte-déformation typique d'un essai de traction sur éprouvettes IFBT à base de chanvre.

### 3.3.2.5 ESSAI DE FLEXION 3 POINTS

Les éprouvettes (dimensions  $50 \times 10 \times 1,5 \text{ mm}^3$ ) de composites ont été testées en flexion 3 points. Les essais ont été réalisés sur la machine de traction électrodynamique (Bose Electroforce 3230) avec une vitesse de déplacement de  $10 \mu\text{m/s}$  (figure 3.17).

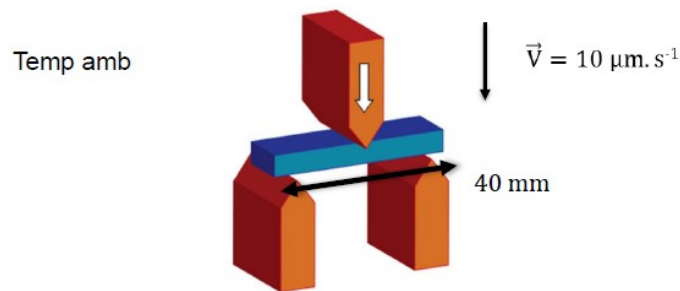


FIGURE 3.17 – Schéma essai de flexion 3 points.

La force appliquée est mesurée à l'aide d'un capteur de charge dont l'étendue de mesure est 20 N et la résolution environ 1 mN. La flèche a été mesurée à l'aide d'un capteur LVDT avec une résolution de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$ , situé au centre de l'éprouvette. Pour chacun des deux lots, trois éprouvettes ont été testées. La contrainte en flexion est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (3.7)$$

Avec F la force maximum (N), L la distance entre supports (mm), b la largeur

(mm) et  $h$  l'épaisseur (mm) de l'éprouvette. Le module en flexion est déterminé à partir de la partie initiale (flèche comprise entre 0,5 et 0,15) de la courbe contrainte-déformation.

### 3.3.2.6 ESSAI DE TRACTION

Des essais de traction sur les éprouvettes de composites ont été réalisés afin d'évaluer les propriétés de ces matériaux. Le protocole de mise en œuvre de ces essais est en tout point semblable à celui décrit précédemment (Section 3.3.2.4). Bien que le nombre d'éprouvettes testées soient assez faible, cela permet néanmoins d'obtenir un ordre de grandeur des propriétés mécaniques des composites bio-sourcés.

### 3.3.2.7 SORPTION D'EAU

Les mesures de sorption d'eau des composites ont été réalisées sur les mêmes éprouvettes que celles utilisées pour les essais IFBT (préalablement à la réalisation des essais de traction). Pour chaque lot, 3 à 6 échantillons ont été utilisés pour les mesures de prise de masse. Après fabrication, les éprouvettes ont été pesées puis placées dans une enceinte hygrothermique contrôlée à 23°C et 50% RH. Des pesées ont ensuite été effectuées à intervalle de temps régulier pendant environ 30 jours. Les faces latérales des éprouvettes n'ont pas été protégées. Les dimensions d'éprouvettes utilisées ne respectent pas les préconisations formulées dans les normes dédiées aux mesures de diffusivité d'eau dans les composites. Il était effectivement impossible de fabriquer de telles éprouvettes compte tenu des quantités de polyépoxydes dont nous disposions.

## 3.4 ÉLABORATION ET PERFORMANCES DES COMPOSITES BIO-SOURCÉS

Dans cette section, avant d'élaborer et caractériser les propriétés des composites bio-sourcés élaborés, nous proposons :

(i) de caractériser le comportement rhéologique des résines bio-sourcées développées, de manière à définir les paramètres adéquats pour le procédé de fabrication des composites.

(ii) d'évaluer les propriétés mécaniques des fibres de chanvre formant les renforts monodimensionnels (mèches) utilisés pour la fabrication des composites. L'objectif est de déterminer le niveau des propriétés en traction de ces fibres (traitées ou non au CO<sub>2</sub> sc) et de les positionner par rapport à celles des fibres HF1 testées dans le chapitre 2 et obtenues avec des procédés de transformation assez différents.

(iii) d'évaluer la résistance à l'interface fibre/matrice par des essais directs (Pull out).

### 3.4.1 COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DE LA MATRICE

Le comportement rhéologique des matrices DGEBA/PA et DGE-isoEu/CA a été étudié avec une géométrie plan-plan. Tout d'abord, la courbe représentée sur la figure 3.18a correspond à l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement (de  $100 \text{ s}^{-1}$  à  $0,1 \text{ s}^{-1}$  puis de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  à  $100 \text{ s}^{-1}$ ). Cet essai a été réalisé sur le polyépoxyde DGE-isoEu/CA à une température de  $70^\circ\text{C}$  (température inférieure à celle du début de polymérisation). Elle illustre le comportement non-newtonien et plus particulièrement rhéofluidifiant des polymères. Plus la vitesse de cisaillement est faible, plus la viscosité est élevée. Ainsi, dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de travailler avec une vitesse de cisaillement de  $1 \text{ s}^{-1}$ . Un phénomène d'hystérésis est observé et il peut s'expliquer par un début de réticulation du polymère.

Les variations de viscosité en fonction de la température sont illustrées sur la figure 3.18b. Cet essai permet de rendre compte de l'effet de la température sur la vitesse de réticulation. L'augmentation de la viscosité, en lien avec l'avancement de la réaction de réticulation, intervient à partir de  $130^\circ\text{C}$  pour le mélange DGEBA/PA et  $140^\circ\text{C}$  pour le mélange DGE-isoEu/CA. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en analyse DSC et décrits dans le chapitre 1, avec une température du pic exothermique caractéristique de la polymérisation égale à  $118^\circ\text{C}$  pour DGEBA/PA et  $129^\circ\text{C}$  pour DGE-isoEu/CA. Les valeurs de viscosités mesurés aux différentes températures (rampe  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sont rapportées dans le tableau 3.6. Ces essais ont permis de choisir les températures des paliers isothermes utilisées pour réaliser le suivi de l'évolution de la viscosité en fonction du temps (figure 3.18c).

Tableau 3.6 – Viscosités (Pa.s) des polyépoxydes pour différentes températures.

	40°C	60°C	80°C	100°C	120°C
DGEBA/CA	1,6	0,25	0,05	0,03	0,13
DGE-isoEu/CA	/	/	0,06	0,04	0,01

L'évolution de la viscosité en fonction du temps à une température et vitesse de cisaillement données ( $70^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$ ) traduit l'avancement de la réaction de réticulation. La température de  $70^\circ\text{C}$  a été choisie car elle correspond à une viscosité compatible avec les procédés de mise en œuvre de composites. Ces essais ont permis d'évaluer le temps de gel des deux combinaisons étudiées. Le point de gel du polymère, caractérisé par une brusque augmentation de la viscosité indique le temps disponible pour la mise en œuvre des composites. Il correspond au passage (sol-gel) d'un état liquide constitué de chaînes polymériques plus ou moins ramifiées à un état de solide correspondant à la formation d'un réseau 3D (système percolé). Ce point de gel correspond à un taux de conversion de la réaction de réticulation. Le temps de gel est donc un indicateur de la cinétique de la réaction de réticulation à la température étudiée. Le temps de gel est environ égale à 7 minutes pour la combinaison DGEBA/PA. Pour la combinaison 100% bio-sourcée DGE-isoEu/CA, les temps de gel à  $120^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ , sont égaux à environ 28 minutes et 15 minutes respectivement. Le tableau 3.7 montre les différentes

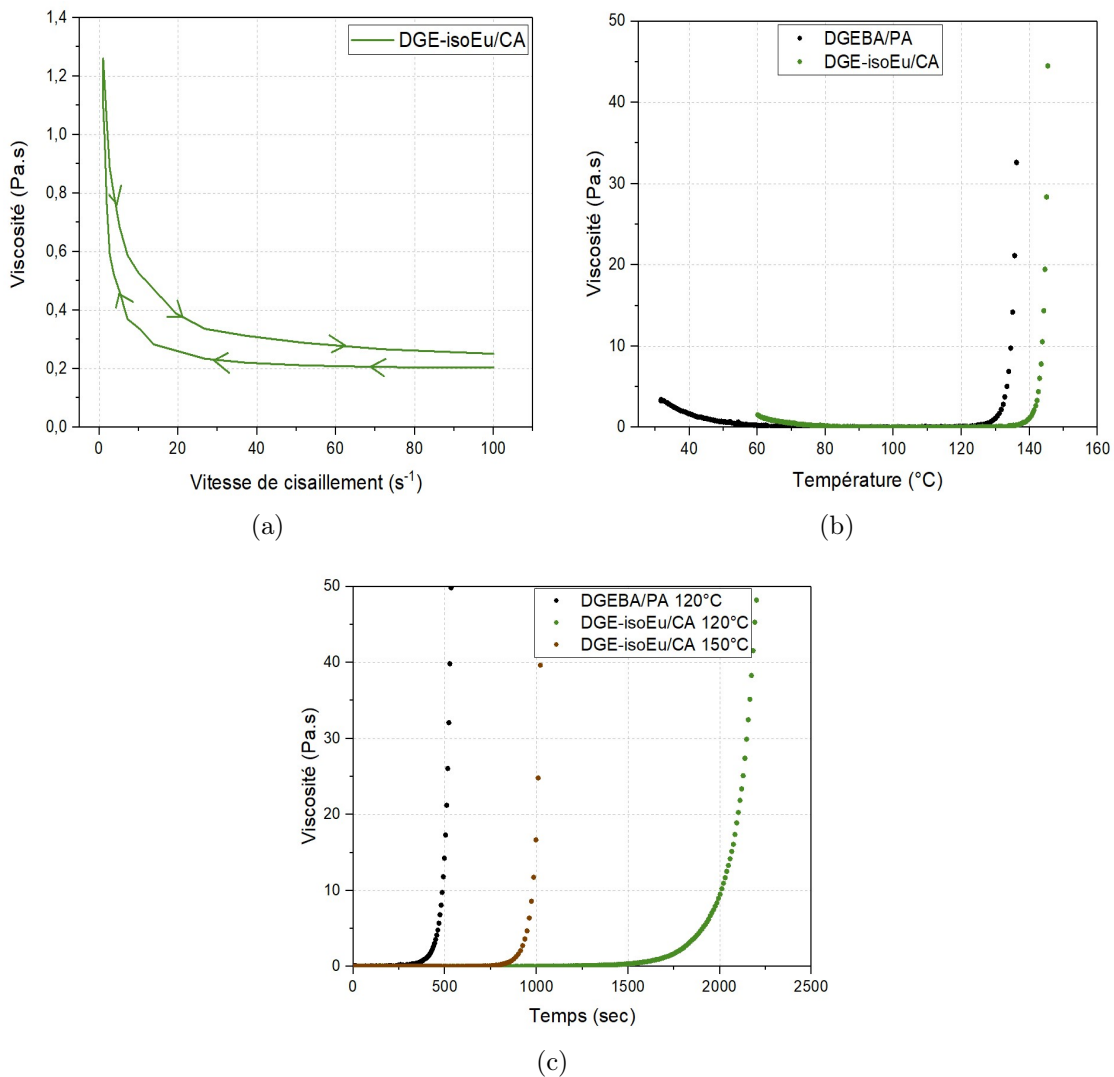


FIGURE 3.18 – Propriétés rhéologiques des polyépoxydes, (a) Courbe viscosité-vitesse de cisaillement (70°C), (b) Courbe viscosité-température (5°C/min, 1 s<sup>-1</sup>), (c) Courbe viscosité-temps (1 s<sup>-1</sup>).

valeurs de viscosité pour des temps donnés.

Tableau 3.7 – Viscosités (Pa.s) des polyépoxydes soumis à des essais isothermes pour des temps donnés.

	Isotherme	1 min	5 min	10 min	20 min	30 min
DGEBA/CA	120°C	0,05	0,17	1,9.10 <sup>3</sup>	35,6.10 <sup>3</sup>	/
DGE-isoEu/CA	120°C	0,64	0,05	0,04	0,10	2,52
DGE-isoEu/CA	150°C	0,60	0,02	0,03	7,7.10 <sup>3</sup>	9,1.10 <sup>3</sup>

Les essais réalisés dans les conditions isothermes permettent de prédire le temps

disponible pour réaliser l'imprégnation des fibres végétales par la résine et donc mettre en oeuvre le composite [Cadu 18]. Lorsque la viscosité devient trop élevée, la matrice n'est plus en capacité d'imprégner correctement les fibres. Par ailleurs, les courbes obtenues à partir des essais rhéologiques fournissent des informations utiles quant à la capacité d'écoulement de la matrice lors du procédé d'infusion, en particulier dans les moules de formes complexes [Di Landro 14].

La réticulation de la matrice à base de DGE-isoEu est plus lente que celle à base de DGEBA puisque le suivi de la réaction indique des températures et des temps de polymérisation plus élevés. Cette différence peut être due à la structure chimique des deux systèmes. Par ailleurs, les composites à base de DGE-isoEu/CA ne peuvent pas être préparés à température ambiante car la viscosité est beaucoup trop élevée pour pouvoir imprégner les fibres. À l'inverse, les matrices époxydiques classiques à base de DGEBA sont souvent liquides à température ambiante (faible viscosité), ce qui permet une préparation des composites à faible température [Raquez 10, Pascault 10]. L'analyse des propriétés rhéologiques indiquent que pour les matériaux à matrice 100% bio-sourcée telle que DGE-isoEu/CA, la viscosité, comprise entre 0,2 et 1,3 Pa.s (pour des vitesses de cisaillement comprises entre 0,1 et 100 s<sup>-1</sup> à 70°C) est compatible avec les procédés d'élaboration des composites à renfort végétal. En effet, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour la résine pétrosourcée DGEBA, avec une viscosité d'environ 1 Pa.s à 25°C [Penn 98]. La matrice devra donc être chauffée à 70°C pour faciliter l'imprégnation des fibres. La réticulation est ensuite réalisée à 150°C. La matrice à base de DGE-isoEu/CA permet ainsi d'atteindre un niveau de propriétés rhéologiques équivalent à celui obtenu pour les polyépoxydes thermodurcissables commerciaux. Cette formulation respecte donc les exigences du cahier des charges pour des applications composites, à savoir posséder une viscosité environ égale à 1 Pa.s lors de l'imprégnation des fibres et avoir un temps de gel suffisant pour permettre la préparation des éprouvettes avant réticulation.

### 3.4.2 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES

Les propriétés des fibres de chanvre ont été mesurées par méthode inverse à partir des résultats des essais IFBT. Les éprouvettes ont été préparées avec une fraction volumique de fibres égales à 44% et 41% pour GP-HF3-NT et GP-HF3-TF-2 respectivement (tableau 3.10). Les propriétés des composites sont présentées dans le tableau 3.8 et seront détaillées dans la Section 3.4.4. Les valeurs des modules apparents ( $E_{c1}$  et  $E_{c2}$ ) et la contrainte maximale ( $\sigma_f$ ) des fibres de chanvre traitées et non traitées calculées à partir des équations (3.5) et (3.6) sont également listées dans le tableau 3.8. La déformation des fibres est considérée équivalente à celle mesurée sur le composite et elle est environ égale à 1,7% pour HF3-NT et à 1,2% HF3-TF-2. Les modules  $E_{c1}$  et  $E_{c2}$  valent environ 44 GPa et 32 GPa respectivement, pour les fibres non traitées et 47 GPa et 30 GPa, respectivement pour les fibres traitées au CO<sub>2</sub> sc. La contrainte maximale est égale à 539 MPa pour HF3-NT et 369 MPa pour HF3-TF-2. Les propriétés du renfort HF3-NT sont du même ordre de grandeur que celles

rapportées dans la bibliographie [Marrot 13, Pickering 07, Sankari 00, Thygesen 11]. Par ailleurs, les propriétés mesurées sur les fibres élémentaires, détaillées dans le chapitre 2 sont largement inférieures à celles obtenues pour les fibres HF3-NT.

Plusieurs éléments peuvent expliquer ces différences. Les procédés de défibrage et de transformation des matières sont différents. Pour les fibres HF1, le procédé mécanique utilisé est particulièrement traumatisant pour les fibres. Il est conçu et dédié pour des fibres à vocation papetière. Pour HF2 et HF3, les procédés utilisés sont comparables à ceux utilisés pour le teillage du lin. Il est possible de penser que ces procédés permettent de conserver l'intégrité des fibres et donc leurs propriétés mécaniques. Le deuxième élément pouvant expliquer ces différences est lié aux méthodes expérimentales. Les essais sur fibres élémentaires reposent sur un certain nombre d'hypothèses (fibre cylindrique pleine, etc.) conduisant à une sur-estimation de la section utile et une sous-estimation des propriétés de rigidité et de résistance. Les conditions aux limites sont également très différentes dans les deux essais et peuvent conduire à des différences dans l'évaluation des propriétés mécaniques. Il est également à noter que la variété, la provenance et les conditions de culture des fibres HF2 et HF3 ne sont pas connues.

Tableau 3.8 – Propriétés mécaniques des composites et du renfort.

	Propriétés des composites				Propriétés du renfort		
	$E_{C_1}$ (GPa)	$E_{C_2}$ (GPa)	$\sigma_c$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)	$E_{f_1}$ (GPa)	$E_{f_2}$ (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)
Composite GP-HF3-NT							
Moyenne $\pm$ Ecart-type	20,9 $\pm$ 1,5	15,6 $\pm$ 0,3	263 $\pm$ 27	1,65 $\pm$ 0,13	44,0 $\pm$ 3,0	31,9 $\pm$ 0,1	539 $\pm$ 45
Composite GP-HF3-TF-2							
Moyenne $\pm$ Ecart-type	21,0 $\pm$ 1,8	14,0 $\pm$ 1,1	171 $\pm$ 9,3	1,15 $\pm$ 0,09	46,8 $\pm$ 3,0	30,1 $\pm$ 2,0	369 $\pm$ 13

Les essais IBFT ne révèlent pas de différences significatives entre les différentes valeurs de modules apparents pour les mèches de fibres de chanvre traitées et non traitées. A contrario, la contrainte maximale des fibres diminue de manière non négligeable avec le traitement au CO<sub>2</sub> sc. Comparé au lot HF3-NT, une perte de 35% de la résistance des fibres HF3-TF-2 est observée. Ce résultat concorde avec la chute de résistance mesurée sur les fibres élémentaires, décrites dans le chapitre 2. En effet, les travaux ont montré une dégradation de la résistance en traction des fibres élémentaires de chanvre après traitement environ égale à 40%. Le traitement au CO<sub>2</sub> sc appliqué sur les fibres de chanvre élémentaires HF1 a entraîné une diminution du module apparent d'environ 25% (Chapitre 2). Les résultats obtenus à partir des essais IBFT réalisés sur le lot HF3 ne concordent pas avec ceux présentés dans le chapitre 2 et déterminés à partir des essais de traction sur fibres élémentaires.

Par ailleurs, les écart-types des propriétés mécaniques des fibres, de l'ordre du GPa pour les modules et de la dizaine de MPa pour les contraintes, déterminées à l'aide de l'essai IBFT sont largement inférieurs à ceux obtenus lors des essais de traction sur fibres élémentaires pouvant atteindre plusieurs dizaines de GPa pour les



modules [Bourmaud 09, Marrot 13, Symington 09] et 400 MPa pour les contraintes [Marrot 13, Thygesen 07]. Ce résultat, déjà observé et rapporté par plusieurs auteurs, peut s'expliquer par le fait qu'un très grand nombre de fibres est testé en même temps, ce qui permet d'obtenir de façon rapide une moyenne statistiquement représentative des propriétés des fibres végétales [Depuydt 17b]. Ces essais ont ainsi permis d'évaluer le niveau des propriétés en traction des fibres utilisées pour élaborer les composites bio-sourcés et ont également permis de vérifier que l'influence du traitement au CO<sub>2</sub> sc sur les propriétés et en particulier sur la résistance des fibres HF3, est similaire à celui observé et caractérisé dans le chapitre 2 sur les fibres HF1. Contrairement aux résultats obtenus à partir des essais sur fibres élémentaires HF1, le traitement au CO<sub>2</sub> sc ne semble pas affecter la rigidité des fibres du lot HF3, nous reviendrons sur ce point un peu plus loin dans ce chapitre..

### 3.4.3 RÉSISTANCE À L'INTERFACE FIBRE/MATRICE

Après avoir caractérisé la rhéologie des polyépoxydes et les propriétés des renforts monodimensionnels de chanvre, nous proposons dans ce paragraphe de déterminer la résistance à l'interface fibre/matrice. La résistance à l'interface fibre/matrice (IFSS) des composites à matrice partiellement bio-sourcée (DGEBA/CA) renforcés par des fibres de chanvre traitées et non traitées au CO<sub>2</sub> sc a ainsi été déterminée par des essais de Pull-out. La figure 3.19 représente les courbes des contraintes de cisaillement en fonction du déplacement obtenues à l'issue des essais Pull-out. Parmi les 30 échantillons testés, seulement 5 pour HF1-NT-DGEBA/CA et 7 pour HF1-TF-2-DGEBA/CA sont parvenus à se déchausser. Pour les autres échantillons, la rupture en traction est apparue avant le déchaussement de la fibre enrobée dans la matrice. Avant d'aller plus loin dans la description de ces résultats, il est important de souligner la complexité de réalisation de ces essais. D'une part, la préparation des échantillons requiert beaucoup de temps et de précision. Et d'autre part, un grand nombre de mesures ne sont pas exploitables. Par ailleurs, les incertitudes liées à la détermination de l'IFSS complexifie également l'interprétation des résultats. La principale difficulté réside dans la mesure de la longueur imprégnée et par conséquent de la surface enrobée dans le bloc de polymère.

Deux types de courbes peuvent être identifiés sur la figure 3.19. Un premier type de courbe, présent majoritairement dans le lot HF1-NT-DGEBA/CA, est semblable aux courbes force-déplacement typiques pour ce type d'essai. La courbe se décompose en trois zones, correspondant à des mécanismes différents. La première zone, fortement non-linéaire, est liée à la mise en tension de la fibre. La contrainte de cisaillement augmente ainsi, plus ou moins linéairement en fonction du déplacement imposé à l'extrémité non-enrobée de la fibre, jusqu'à une valeur critique. À partir de cette valeur, l'interface fibre/matrice s'endommage, une dé-cohésion apparaît. Un changement de pente de la courbe contrainte de cisaillement-déplacement peut alors être observé. La fibre commence à se déchausser progressivement, provoquant ainsi une instabilité et de faibles variations des efforts de cisaillement pour des déplace-

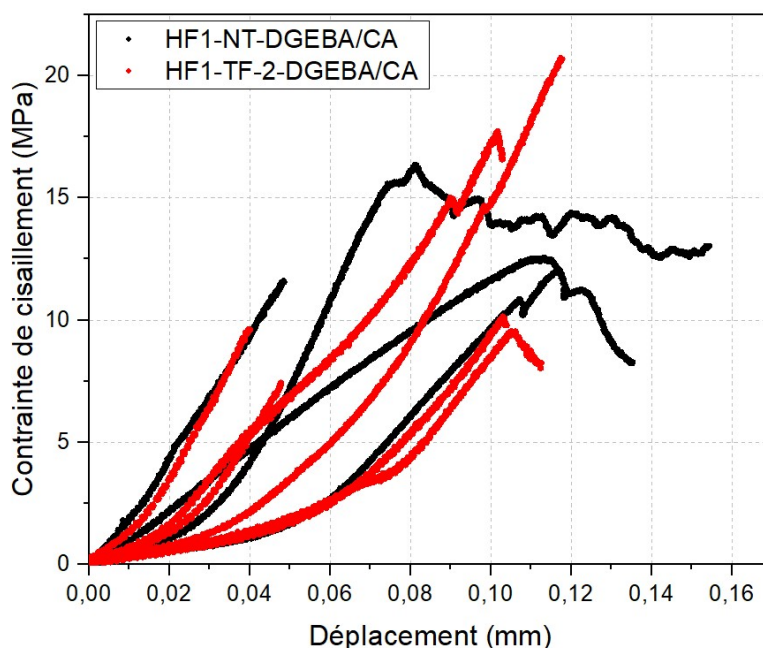


FIGURE 3.19 – Courbes contrainte-déplacement des essais Pull-out.

ments toujours croissants. L'endommagement à l'interface se propage alors plus ou moins progressivement, la surface d'adhésion diminue alors progressivement, expliquant la diminution de l'effort mesuré. Cette diminution de l'effort se traduit par une diminution de la contrainte de cisaillement apparent, la variation de la surface d'adhésion au cours de l'essai n'étant pas prise en compte. La fibre est alors extraite progressivement du plot de résine. Les efforts résiduels mesurés sont liés au force de frottement entre la surface externe de la fibre et la surface périphérique du plot de résine. La résistance au cisaillement est déterminée à partir de la force maximale mesurée. Pour le type II, seules les zones 1 et 2 sont observées. Au cœur, de la zone 2, l'effort chute brutalement pour atteindre une valeur nulle. Ce type de comportement peut être attribué à une rupture de la fibre avant déchaussement, dans la zone enrobée (par dé-cohésion des couches de la paroi de la fibre par exemple) ou en dehors de la zone enrobée (la résistance en traction pour la fibre testée étant inférieure à la résistance au cisaillement pour l'effort appliqué considéré). Pour ce type 2, l'IFSS est également déterminé à partir de la force maximale. Il est à noter que dans ce dernier cas, la valeur de la résistance au cisaillement est certainement sous-estimée, la rupture pouvant être provoquée par une rupture de la fibre elle-même et non de l'interface. Les valeurs de l'IFSS pour chacun des deux lots testés sont indiquées dans le tableau 3.9. La valeur moyenne pour le lot préparé à l'aide des fibres de chanvre non traitées vaut  $13,1 \pm 2,2$  MPa et celle pour le lot de fibres traitées est égale à  $12,0 \text{ MPa} \pm 5,1$  MPa. Les résultats de Pull-out ne permettent donc pas d'observer un impact significatif du traitement au  $\text{CO}_2$  sc sur les propriétés de l'interface fibre/matrice.

Tableau 3.9 – Résistance à l’interface fibre/matrice des lots HF1-NT - DGEBA/CA et HF1-TF-2 - DGEBA/CA.

	HF1-NT - DGEBA/CA		HF1-TF-2 - DGEBA/CA	
	IFSS (MPa)	Diamètre ( $\mu$ )	IFSS (MPa)	Diamètre ( $\mu$ )
	16,4	112	9,6	127
	13,7	93	17,7	90
	12,0	150	8,7	134
	11,0	183	9,5	103
	11,6	209	10,1	82
			7,4	123
			20,7	107
Moyenne $\pm$ Ecart-type	12,9 $\pm$ 2	149 $\pm$ 48	12,0 $\pm$ 5	109 $\pm$ 19

Néanmoins, ces valeurs doivent être considérées avec précaution compte tenu des fortes hypothèses et incertitudes liées à la détermination de la résistance interfaciale par cette méthode de Pull-out lorsqu’elle est appliquée aux fibres végétales. D’autres essais devraient être mis en oeuvre pour gagner en précision. Des essais de Pull-out in situ, en nanotomographie RX, permettraient par exemple d’accéder à des données largement plus fiables. Des essais aux échelles supérieures (traction transversale sur des éprouvettes UD) permettraient également d’accéder à des données plus représentatives de la résistance interfaciale moyenne pour des conditions de mise en oeuvre bien représentative du procédé d’élaboration du composite (en particulier au niveau de la pression appliquée). Malheureusement, ce type d’essais n’a pas pu être réalisés dans cette thèse. Ils constituent clairement des perspectives incontournables à ce travail.

Pour revenir aux résultats collectés en pull out, et comparés aux données de la littérature, il est néanmoins possible de souligner que les valeurs de résistance au cisaillement à l’interface fibre/matrice, de l’ordre d’une dizaine de MPa, sont équivalentes voir légèrement supérieures à celles obtenues pour des échantillons avec fibres de chanvre traitées chimiquement [Sawpan 11a, Merotte 18, Li 09c, Islam 10b]. L’IFSS dans le cas de ces combinaisons chanvre/PLA vaut de 2 à 10 MPa [Islam 10b, Sawpan 11a]. Ces valeurs de propriété à l’échelle de l’interface restent cependant inférieures à celles déterminées pour des échantillons avec fibres de lin. Pour ce type de matériau, l’IFSS peut atteindre 20 MPa [Le Duigou 10a].

### 3.4.4 PROPRIÉTÉS EN TRACTION DES COMPOSITES

Les éprouvettes utilisées pour les essais IGBT ont également permis d'obtenir les propriétés mécaniques en traction des composites GP-HF3-NT et GP-HF3-TF-2. Les fractions volumiques des fibres ( $V_f$ ), de la matrice ( $V_m$ ) ainsi que des porosités ( $V_p$ ) au sein des éprouvettes de composites testées et les coefficients de porosités ( $\alpha_{pf}$ ) sont présentées dans la tableau 3.10. Les fractions volumiques des constituants ont été déterminées en utilisant les masses volumiques égales à  $1,17 \text{ g/cm}^3$  pour la matrice et estimées à  $1,4 \text{ g/cm}^3$  pour les fibres de chanvres sur la base de données bibliographiques [Westman 10, Sawpan 11b, Sicomin 15]. Les composites renforcés par des mèches de chanvre non traitées (GP-HF3-NT) ont été préparés avec une fraction volumique de fibres d'environ 44% et d'environ 41% pour les composites avec mèches de chanvre traitées au  $\text{CO}_2$  sc (GP-HF3-TF-2). Ces valeurs sont en accord avec celles préconisées et obtenues dans la plupart des travaux de recherche concernant l'étude des propriétés des composites à renfort végétal [Shah 12, Cadu 18, Haghghatnia 17].

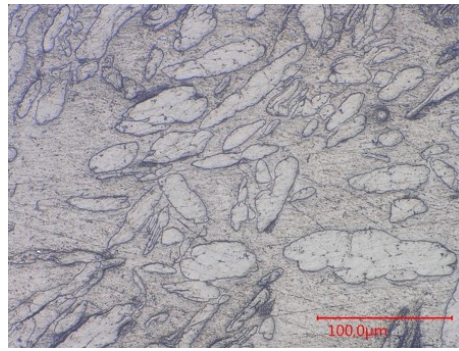


FIGURE 3.20 – Photo au microscope optique d'une coupe transversale de composite GP-HF3-NT.

Tableau 3.10 – Fraction volumique des fibres, de la matrice et des porosités des composites étudiés.

	$V_f$	$V_m$	$V_p$	$\alpha_{pf}$
Composite GP-HF3-NT				
Moyenne $\pm$ Ecart-type	$44,3 \pm 1,3$	$51,8 \pm 1,8$	$3,9 \pm 0,8$	0,09
Composite GP-HF3-TF-2				
Moyenne $\pm$ Ecart-type	$41,3 \pm 1,6$	$55,0 \pm 2,3$	$3,6 \pm 0,8$	0,09

La porosité est un facteur important à prendre en compte lors de l'évaluation des performances de composites. Ces volumes libres affectent de façon non négligeable les propriétés du matériau [Madsen 09]. Les porosités sont naturellement présentes au sein des fibres végétales mais peuvent également être créées lors du procédé de fabrication, en raison de l'incorporation de molécules d'air. Les composites analysés

dans cette étude se caractérise par une fraction volumique de porosité de l'ordre de 4% et par un coefficient de porosité ( $\alpha_{pf} = V_p/V_f$ ) d'environ 0,09. Ces valeurs sont inférieures ou égales à celles détaillées dans la littérature. Les travaux de Liu et al. par exemple, présentent l'étude de composites bio-sourcés chanvre/époxy avec une fraction volumique et un coefficient de porosité de 7,2% et 0,157 respectivement [Liu 16b]. D'autres études concernant des composites à matrice thermoplastique indiquent des taux de porosités assez faibles avec un coefficient de porosité égal à 0,08 pour un composite chanvre/PET [Madsen 09] et égal à 0,06 pour un composite chanvre/MAPP [Merotte 18]. Bien que le procédé de mise en œuvre des composites ne comprenne pas de système de tirage sous vide ou de dégazage, les éprouvettes préparées présentent des taux de porosités relativement faibles, du même ordre de grandeur que ceux rapportés dans la bibliographie. Une image d'une coupe transversale des éprouvettes chanvre/époxy est représentée sur la figure 3.20. Les observations en microscopie optique confirment que la proportion surfacique de porosités est relativement faible et témoigne également d'une bonne adhésion à l'interface renfort/matrice, même si bien sûr ces observations ne peuvent en aucun cas permettre de quantifier la résistance de cette interface. Par ailleurs, le traitement au CO<sub>2</sub> sc du renfort en chanvre des composites n'affecte pas de manière significative la fraction volumique de porosités au sein des matériaux. Nous aurions pu attendre une diminution du taux de porosité. Effectivement certains traitements enzymatiques ou chimiques appliqués sur les fibres ont permis de diminuer le taux de porosités au sein du composites [Liu 16b, Liu 16a]. Par exemple, le traitement des fibres par chélation avec l'EDTA implique une diminution de la porosité de presque 50% [Liu 16a]. Cette baisse est généralement expliquée par la modification des propriétés de surface des fibres qui peut permettre une meilleure mouillabilité et imprégnation du renfort.

Tableau 3.11 – Propriétés mécaniques en traction des composites.

	$E_{C_1}$ (GPa)	$E_{C_2}$ (GPa)	$\sigma_c$ (GPa)	$\varepsilon$ (%)
Composite GP-HF3-NT Moyenne $\pm$ Ecart-type	20,9 $\pm$ 1,5	15,6 $\pm$ 0,3	263 $\pm$ 27	1,65 $\pm$ 0,13
Composite GP-HF3-TF-2 Moyenne $\pm$ Ecart-type	21,0 $\pm$ 1,8	14,0 $\pm$ 1,1	171 $\pm$ 9	1,15 $\pm$ 0,09

Les courbes contrainte-déformation des essais de traction sur les composites bio-sourcés GP-HF3-NT et GP-HF3-TF-2 sont représentées sur la figure 3.21. L'allure de ces courbes est caractérisée par un comportement bi-linéaire. Le changement de pente s'opère lorsque la déformation est environ égale à 0,15%. Un comportement semblable a déjà été observé, notamment pour les fibres de lin. Concernant les composites à base de lin, le changement de pente est un peu plus marqué [Bensadoun 17]. Les valeurs moyennes ainsi que les écart-types des propriétés mécaniques en traction des composites chanvre/époxy sont détaillées dans la tableau 3.11. Les modules ap-

parents des composites GP-HF3-NT valent environ 20,9 et 15,6 GPa pour  $E_{c_1}$  et  $E_{c_2}$  respectivement. Pour les composites GP-HF3-TF-2, la rigidité est équivalente à celle des composites GP-HF3-NT. Le traitement des fibres n'induit donc pas de modification significative de la rigidité des composites. Par contre, la contrainte et la déformation à rupture sont égales à 263 MPa et 1,65% pour les éprouvettes GP-HF3-NT tandis qu'après traitement des fibres (éprouvettes GP-HF3-TF-2), ces propriétés diminuent de 65% pour la contrainte et de 70% pour la déformation. Le traitement des fibres semble conduire à un comportement en traction à l'échelle du composite plus fragile. Les modules apparents et les contraintes maximales des composites évalués dans cette section se situent dans la moyenne haute des propriétés observées pour les composites chanvre/époxy UD de référence [Liu 16b, Islam 11]. En effet, en moyenne, les rigidités des composites chanvre/époxy UD sont comprises entre 10 GPa et 30 GPa et les résistances entre 120 MPa et 300 MPa.

La diminution des propriétés à rupture en traction des composites après traitement des fibres au  $\text{CO}_2$  sc peut s'expliquer par la dégradation des propriétés mécaniques des fibres de chanvre elles-mêmes. Pour la rigidité, la question reste ouverte. Effectivement, dans le chapitre II, les résultats réalisés à l'échelle des fibres élémentaires ont montré une chute de leur rigidité apparente après traitement au  $\text{CO}_2$  sc. À l'échelle du composite, aucune différence significative ne peut être observée au niveau de la rigidité que les fibres aient été traitées ou non. Ainsi, il est possible de se demander dans quelle mesure, pour les composites à fibres traitées, la perte de rigidité des fibres ne pourrait pas être compensée par une meilleure individualisation des fibres, et ainsi une plus grande surface de contact fibre/matrice, qui pour une résistance interfaciale équivalente, conduirait à une augmentation de rigidité (en comparaison aux composites à fibres non traitées). Ceci pourrait expliquer qu'aucune perte de rigidité n'ait été observée au niveau des fibres lorsque celle-ci a été déterminée par IFBT, cette méthode de détermination reposant sur une loi des mélanges considérant une interface parfaite. Quoi qu'il en soit, dans ces conditions, le traitement au  $\text{CO}_2$  sc ne permet pas d'améliorer les propriétés mécaniques en traction des composites bio-sourcés. Il affecte même négativement les propriétés ultimes. Il est néanmoins nécessaire de noter que le traitement au  $\text{CO}_2$  sc n'a pas été optimisé (les paramètres de traitement ont été fixés arbitrairement). Un ajustement des paramètres (en particulier, le temps de traitement) pourrait certainement permettre de réduire l'impact du traitement sur les propriétés mécaniques.

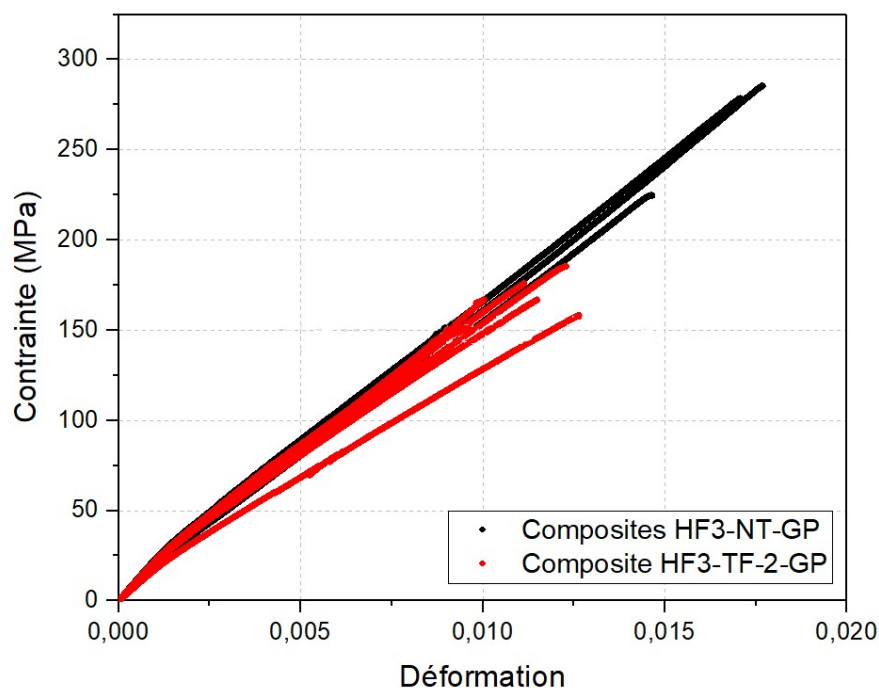


FIGURE 3.21 – Courbe contrainte-déformation des essais IFBT sur les composites chanvre/époxy.

### 3.4.5 PROPRIÉTÉS EN FLEXION DES COMPOSITES

Les composites DGE-isoEu/HHPA et DGE-Eu/HHPA renforcés par HF2 ont été testés en flexion. Les propriétés mécaniques sont présentées dans le tableau 3.12. Les résultats montrent que la résistance vaut  $182 \pm 9$  MPa et environ 170 MPa pour DGE-Eu/HHPA et DGE-isoEu/HHPA respectivement. La rigidité est égale à  $9,7 \pm 0,07$  GPa et 8,8 pour DGE-Eu/HHPA et DGE-isoEu/HHPA respectivement. Ces propriétés sont obtenues pour des fractions massiques de fibres assez faibles d'environ 22,5%. À ce stade du développement de certains des polyépoxydes bio-sourcés, il est effectivement parfois difficile de réaliser des éprouvettes à fortes fractions volumiques de fibres (en particulier quand leurs dimensions sont très petites et que la maîtrise du taux de compaction du réseau fibreux et des pertes en polymère dans le moule sont particulièrement compliqués). Pour ces éprouvettes testées dans ce paragraphe, nous avons préféré une faible  $V_f$ , tout en garantissant un faible taux de porosité. Les propriétés mécaniques des fibres de chanvre HF2 ont été déterminées dans le cadre d'un stage et sont égales à 400 MPa pour la contrainte maximale et 30 GPa pour le module. Les propriétés de la matrice ont été estimées à environ 90 MPa pour la contrainte maximale et 3,6 GPa pour la matrice.

Le tableau 3.13 propose une synthèse des propriétés mécaniques déterminées en flexion dans la littérature pour des composites renforcés par des fibres de chanvre. En comparant les propriétés des composites 100% bio-sourcés développés dans ces travaux de thèse avec celles obtenues pour des composites partiellement bio-sourcés,

### 3.4 ÉLABORATION ET PERFORMANCES DES COMPOSITES BIO-SOURCÉS

Tableau 3.12 – Propriétés des composites déterminées expérimentalement et estimées à l’aide la loi des mélanges.

		Résistance (MPa)	Rigidité (GPa)	Fraction massique de fibres (%)
DGE-Eu + HHPA + DMID	Expérimental (valeur moyenne $\pm$ écart-type)	$182 \pm 9$	$9,7 \pm 0,07$	$22,9 \pm 1,9$
	Estimation (loi des mélanges)	144	6,9	22,9
DGE-isoEu + HHPA + DMID	Expérimental	171	8,8	22,4
	Estimation (loi des mélanges)	143	6,9	22,4

nous pouvons observer qu’il s’agit du même ordre de grandeur que ce soit pour la résistance ou pour la rigidité, avec cependant un taux volumique de fibres inférieur pour les matériaux étudiés dans cette étude. Nous pouvons supposer que les propriétés mécaniques des composites 100% bio-sourcés pourront être largement améliorées en augmentant la proportion de fibres au sein du composite.

Tableau 3.13 – Propriétés mécaniques en flexion moyennes de composites renforcés par des fibres de chanvre.

Renfort	Matrice	Fraction massique de fibres (%)	Résistance (MPa)	Rigidité (GPa)	Références
Chanvre - Aligné	Epoxy	25	176	9,2	Travaux de thèse
Chanvre - Aligné	Epoxy	65	145	10	[Pickering 16]
Chanvre - Aligné	Epoxy	65	180	9	[Islam 11]
Chanvre - Aligné	PP	46	127	11	[Zhang 10]
Chanvre - Aligné	PLA	30	143	7	[Islam 11]
Chanvre - Aligné	PLA	30	101	7	[Baghaei 14b, Baghaei 14a]

Le tableau 3.12 propose effectivement une estimation des propriétés mécaniques des composites à base de résines bio-sourcées et de fibres de chanvre proposés dans ce travail de thèse, à l’aide de la loi des mélanges ((3.5), (3.6)) et des propriétés des fibres et de la matrice. Ce calcul ne prend pas en compte le taux de porosité présent au sein du matériau. Les valeurs déterminées expérimentalement sont supérieures à celles estimées par la loi des mélanges. Cette différence peut être attribuée à l’erreur commise lors de la détermination des propriétés mécaniques des fibres et en particulier, lors de la mesure de l’aire de la section transverse des fibres, négligeant l’aire du lumen. Cette hypothèse implique donc une sous-estimation de la rigidité et de la résistance des fibres. Les propriétés des fibres HF2 peuvent également être déterminées grâce à la loi des mélanges à partir des propriétés du composite et de la matrice. Une



résistance de 500 MPa et une rigidité de 31 GPa est alors obtenue pour le lot HF2. Ces propriétés sont en accord avec les propriétés des fibres obtenues par essais de traction sur fibres élémentaires. Une différence de 100 MPa sur la moyenne est tout de même observée pour les fibres HF2. À partir des valeurs estimées des propriétés des fibres végétales, il est possible d'estimer les propriétés des composites en prenant en compte une fraction volumique de fibres de 50%. Dans ce cas, les propriétés du composite s'élèvent à environ 235 MPa pour la contrainte à rupture et 16,5 GPa pour le module d'Young. Ces propriétés sont donc largement supérieures à celles obtenues en moyenne sur les composites chanvre/époxy. Ainsi, ces résultats sont très prometteurs puisqu'en améliorant le taux de fibres imprégnées dans la matrice, les performances des composites devraient atteindre un niveau suffisant pour répondre aux cahiers des charges d'applications structurales hautes performances.

### 3.4.6 COMPORTEMENT HYGROSCOPIQUE DES COMPOSITES

Afin d'évaluer le pouvoir hygroscopique des matériaux composites, des mesures gravimétriques de sorption d'eau ont également été réalisées. La figure 3.22 représente les courbes de sorption d'eau des composites renforcés avec des mèches de chanvre traitées ou non au CO<sub>2</sub> sc (HF3-NT-GP et HF3-TF-2-GP). Après fabrication, les échantillons ont été placés dans une enceinte hygrothermique dont les conditions de température et d'humidité relative ont été fixées à 23°C et 50%. Les prises de masse relatives moyennes et leur écart-type sont représentés en fonction de la racine du temps.

L'allure des courbes d'absorption d'eau au sein des composites bio-sourcés est conforme aux travaux déjà présentés dans la littérature. La diffusion dans les composites à renfort végétal est le plus souvent de type Fickienne [Fuentes 16, Scida 13]. Les mécanismes de sorption d'eau dépendent d'un grand nombre de paramètres tels que les conditions de température et d'humidité, le taux de fibre et de matrice ainsi que la nature et la géométrie du renfort [Scida 13]. Le transport de l'eau peut être facilité par la diffusion à l'intérieur de la matrice en présence de défauts créés lors du procédé de mise en œuvre. L'absorption d'eau au sein du matériau peut également être favorisée par la diffusion par capillarité à l'interface fibre/matrice. Et naturellement, avec leur fort caractère hydrophile, les fibres végétales sont d'excellents conducteurs de l'humidité.

La durée des essais, d'environ 30 jours, n'a pas permis d'atteindre l'équilibre hygroscopique des composites. En effet, la teneur en eau à l'équilibre correspondant à la limite vers laquelle va tendre la teneur en eau du matériau, n'est pas observée. Cependant, une différence significative est observée entre les deux lots de composites (GP-HF3-NT et GP-HF3-TF-2). La reprise en eau des composites GP-HF3-TF-2 est inférieure à celle des composites GP-HF3-NT. Au bout du 26ème jour ( $\sqrt{t}=25 \text{ h}^{0,5}$ ) la prise en eau, exprimée en masse relative, des GP-HF3-NT et des GP-HF3-TF-2 est environ égale à 1,07% et 0,78% respectivement, ce qui correspond à une baisse de 44% de la prise de masse relative. Bien que les essais utilisés ne soient pas conformes

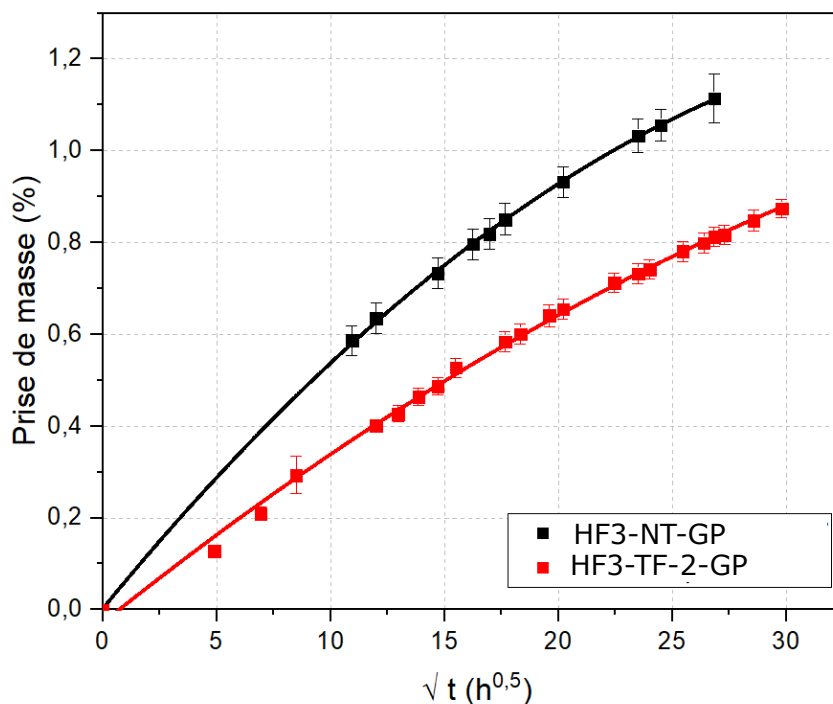


FIGURE 3.22 – Courbes de sorption d’humidité des composites à renfort végétal.

aux normes, ils permettent néanmoins de comparer les propriétés des composites et d’observer un effet significatif du traitement sur leur pouvoir hygroscopique. Une prochaine étape consistera à réaliser des éprouvettes normalisées et à identifier les coefficients de diffusion dans les différentes directions.

Il serait également nécessaire de poursuivre les mesures sur des temps plus longs de manière à atteindre l’équilibre hygroscopique et de tester différentes conditions hygrothermiques afin de pouvoir asseoir ces conclusions. Le traitement au  $\text{CO}_2$  sc appliqué sur les fibres de chanvre permet de diminuer le pouvoir hygroscopique des composites. Ce résultat est cohérent avec les conclusions exposées dans le chapitre 2. En effet, il a été montré que le traitement au  $\text{CO}_2$  sc induit une diminution du pouvoir hygroscopique des fibres, diminution qui se répercute à l’échelle du composite.

De la même manière que le traitement au  $\text{CO}_2$  sc, différents traitements chimiques appliqués sur les fibres végétales, tels que les traitements alcalins, ont également permis d’augmenter la résistance à l’humidité des composites [Islam 10a, Goutianos 03, George 13]. Cette diminution de la sensibilité à l’humidité des composites obtenue grâce au traitement des fibres au  $\text{CO}_2$  sc constitue un résultat prometteur en vue de l’utilisation de ce type de matériaux dans des applications structurales pouvant impliquer des conditions hygrothermiques sévères.

Les cycles de sorption d’eau au sein des composites à renfort végétal peuvent effectivement conduire sur le long terme à des dégradations au niveau de l’interface fibre/matrice, provoquées par la combinaison de plusieurs mécanismes dus en particulier à des phénomènes de gonflement/retrait de la paroi des fibres. Ces phé-

nomènes peuvent conduire à une dégradation irréversible des performances au cours du temps liée aux variations climatiques (température et humidité) qu'ils subissent [Fuentes 16, Scida 13, Bergès 16]. Cette baisse de la capacité à adsorber l'eau est un atout considérable pour la conservation des performances mécaniques des matériaux composites bio-sourcés sur le long terme.

### 3.5 CONCLUSIONS

Ce troisième chapitre constituant l'étape ultime de ce travail de thèse, à savoir l'assemblage des constituants développés et caractérisés dans les chapitres 1 et 2 pour l'obtention de matériaux composites à haute teneur en éléments bio-sourcés. Les travaux développés dans cette partie de la thèse ont permis d'évaluer les performances mécaniques et la sensibilité à l'humidité de ces composites. Des résultats ont été présentés pour la première fois pour un composite UD chanvre/époxy bio-sourcé à 99%. Ces résultats sont prometteurs dans le sens où ils permettent de mettre en évidence des propriétés de rigidité tout à fait compétitive en comparaison aux meilleurs matériaux partiellement bio-sourcés documentés jusqu'à ce jour.

L'ensemble des résultats collectés dans ce chapitre nécessite néanmoins d'être confirmé par des études complémentaires menées sur des éprouvettes normalisées testées en plus grand nombre. Effectivement, les quantités de résines diépoxydiques 100% bio-sourcées développées dans cette thèse sont pour le moment limitées et ne permettent pas de produire des éprouvettes de composite de grandes tailles. Ce changement d'échelle dans la production de la résine 100% bio-sourcée constitue une perspective importante à ce travail. Ces premières élaborations de composite à partir de ces matrices époxydiques innovantes ont également mis en avant des difficultés de mise en œuvre sur le réseau fibreux, compte tenu de l'état (pâte visqueuse) de la matière époxydique à température ambiante avant réticulation. Un travail complémentaire sur l'optimisation des conditions de mise en œuvre (température, durée des paliers, pression, dégazage) pourrait permettre d'améliorer les caractéristiques du composite final.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont également permis de mettre en évidence que le traitement des fibres au CO<sub>2</sub> supercritique peut permettre de réduire le pouvoir hygroscopique des composites chanvre/époxy. C'est un résultat important et intéressant en vue de l'utilisation de ce type de matériaux dans des applications, où en plus d'être sollicités mécaniquement, les matériaux peuvent être exposés à des conditions climatiques variables plus ou moins sévères. Ce résultat positif est un peu contrebalancé par la diminution des propriétés ultimes en traction. La diminution de la résistance et de la déformation à rupture induite à l'échelle des fibres par ce traitement se propage à l'échelle des composites. Ceux-ci présentent effectivement un comportement davantage fragile que celui observé pour les composites réalisés avec des fibres non traitées. Une étude fine de l'influence des paramètres du procédé de traitement au CO<sub>2</sub> sc (pression, température, durée) pourrait peut-être

permettre d'optimiser les conditions de traitement pour réduire l'effet sur les propriétés mécaniques tout en conservant la diminution du pouvoir hygroscopique. Il serait néanmoins nécessaire de confirmer par des essais de vieillissement accélérés (cyclage hygrothermique) que cette diminution du pouvoir hygroscopique permet de limiter les phénomènes de retrait/gonflement aux différentes échelles, et ainsi de préserver l'interface fibre/matrice sur le long-terme. Les résultats montrent également, que malgré une diminution des propriétés de rigidité des fibres élémentaires, le traitement des fibres n'induit pas de variation significative des propriétés de rigidité du composite dans la direction des fibres. La perte de rigidité des fibres pourrait être compensée à l'échelle du composite par des modifications à l'interface fibre/matrice principalement liée à une augmentation des surfaces d'adhésion résultant de la meilleur individualisation des fibres.

Pour mieux caractériser et quantifier les surfaces d'interfaces, il serait intéressant à la suite de cette thèse, de réaliser une étude de la microstructure des composites par méthodes optiques et tomographiques. Une telle étude pourrait permettre de mieux appréhender la topologie des porosités. Cette thèse n'a pas permis de le faire, mais il serait également intéressant de mesurer les propriétés de surface des fibres (angle de contact) et la mouillabilité du renfort de manière à évaluer si le traitement peut agir en faveur d'une meilleure imprégnabilité du renfort en chanvre par les matrices polyépoxydes bio-sourcées. Ce phénomène de "compensation" de la perte de rigidité des fibres aurait également pu être expliqué par une augmentation de l'adhérence fibre/matrice après traitement. Cependant, les essais de Pull-out mis en œuvre n'ont pas permis de mettre en évidence une modification significative de la résistance à l'interface fibre/matrice. La pertinence des essais de Pull-out et le degré de confiance dans les résultats obtenus peuvent néanmoins être questionnés. Effectivement, comme souligné dans la littérature à diverses reprises, il apparaît que l'essai de Pull-out, outre le fait d'être difficile à mettre en œuvre et d'être entaché de nombreuses incertitudes, ne permet pas de mettre en œuvre dans la préparation des éprouvettes les conditions utilisées pour la mise en œuvre du composite. La représentativité des valeurs obtenues peut donc être questionnée et ce comportement à l'interface mériterait une étude complémentaire à part entière. En conclusion, il est ainsi possible de dire que ce chapitre constitue une première étape vers le développement de solutions chanvre/époxy bio-sourcée. Il propose des résultats obtenus par des essais dont la nature et la mise en œuvre sont, sans aucun doute, perfectibles mais qui permettent de mesurer le potentiel de ses matériaux et de justifier le déploiement d'études complémentaires.



## CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était d'élaborer et de caractériser des composites 100% bio-sourcés réalisés à partir de matrices polyépoxydes bio-sourcées renforcés par des fibres de chanvre. Afin d'optimiser les propriétés de ces composites, une préparation et étude approfondie de chacun des constituants ont été menées. L'approche interdisciplinaire, qui caractérise ces travaux de thèse, était nécessaire pour mener à bien les différents axes de recherche. Cette conclusion générale propose une synthèse des principaux résultats collectés dans les trois différents chapitres et s'ouvre sur les perspectives envisagées.

Le premier aspect de cette thèse concerne la synthèse et la caractérisation de polyépoxydes obtenus à partir de résines époxydiques et de durcisseurs anhydrides, à forte teneur bio-sourcée, pour des applications composites à renfort végétal hautes performances. Les prépolymères diépoxydiques DGE-isoEu et DGE-Eu, synthétisés avec succès à partir de ressources renouvelables, ont été réticulés à l'aide d'anhydrides d'acide cycliques bio-sourcés. Ces durcisseurs ont également été testés avec la résine commerciale bio-sourcée DGER ainsi que la résine pétrosourcée DGEBA. Les résultats obtenus pour les polyépoxydes à base de DGE-isoEu et DGE-Eu montrent de bonnes propriétés mécaniques avec des valeurs de modules instantanés comprises entre 4,5 GPa et 5,5 GPa ainsi que des propriétés thermiques élevées ( $T_g > 100^\circ\text{C}$ ). Ces performances élevées résultent de la structure chimique du polyépoxyde. Elles sont en particulier induites par la présence de cycles aromatiques ou non au sein du matériau réticulé. De plus, les températures de polymérisation, comprises entre  $90^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$  sont compatibles avec les contraintes liées à la fabrication des composites à renfort végétal. Ces caractéristiques, obtenues pour les polyépoxydes 100% bio-sourcés sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec les polymères à base de DGEBA. Les prépolymères DGE-isoEu et DGE-Eu sont donc de bons candidats pour remplacer la traditionnelle résine DGEBA. De plus, le monomère DGE-isoEu est particulièrement intéressant puisqu'il peut être préparé à partir de la lignine, ressource abondante issue de matières non valorisées, contrairement au DGE-Eu, issu du clou de girofle. Naturellement, les durcisseurs anhydrides, en contribuant à la structure chimique du polymère, ont une influence significative sur les propriétés des matériaux réticulés. Ainsi, les anhydrides bio-sourcés PA, MPA, DPA, et camphorique (CA) confèrent aux polyépoxydes de meilleures propriétés qu'avec les autres anhydrides bio-sourcés (IA, GA, SA, MA, FDCA). Ce résultat est attribué à la présence de cycles au sein des anhydrides après réticulation. En considérant les

paramètres en lien avec les procédés d'élaboration des composites, un polyépoxyde se détache des autres. Il s'agit du DGE-isoEu réticulés à l'aide de l'anhydride CA. Cette formulation est particulièrement intéressante pour des applications composites 100% bio-sourcées à renfort végétal du fait de la nature des ressources renouvelables utilisées, de ses conditions de mise en œuvre ainsi que de ses propriétés thermiques et mécaniques avec notamment une  $T_g$  environ égale à 120°C. Afin de diminuer l'impact environnemental de ces solutions bio-sourcées, une amélioration de la synthèse pourra être réalisée en optimisant par exemple l'étape de purification sur colonne de chromatographie, consommatrice de temps et de solvants d'élution. Une amélioration des voies de synthèse et un transfert d'échelle sont également nécessaires afin d'augmenter les quantités de prépolymères synthétisés et disponibles à la préparation de composites.

La deuxième contribution de cette thèse concerne l'étude d'un pré-traitement des fibres au CO<sub>2</sub> sc en vue de l'optimisation des propriétés des fibres pour une utilisation en tant que renforts de matériaux composites. Les résultats collectés ont permis de quantifier l'influence de ce traitement au CO<sub>2</sub> sc sur les propriétés des fibres de chanvre. Les propriétés thermiques, mécaniques, hygroscopiques ainsi que le niveau d'individualisation des fibres ont été caractérisés. Les résultats issus de l'analyse de la composition et de la structure chimique montrent une extraction partielle des pectines, hémicelluloses et lignines ainsi qu'une désorganisation, mineure mais bien présente, de la cellulose cristalline. Ces modifications entraînent une augmentation du niveau d'individualisation des éléments fibreux ainsi qu'une diminution des propriétés mécaniques et hygroscopiques. La résistance en traction des fibres, évaluée par des essais de traction sur fibres isolées, diminue de 40-50% et le module apparent baisse de 30-40% avec le traitement au CO<sub>2</sub> sc. Dans les conditions utilisées, le traitement au CO<sub>2</sub> supercritique affecte de manière trop importante les propriétés mécaniques des fibres de chanvre pour pouvoir atteindre les performances souhaitées. Néanmoins, les résultats obtenus sur les autres propriétés sont intéressants et contrebalancent cet effet négatif. En effet, l'augmentation du niveau d'individualisation des fibres ainsi que la baisse du pouvoir hygroscopiques sont effectivement des paramètres déterminants pour les propriétés du composite et en particulier pour l'adhésion à l'interface fibre/matrice. Cette étude révèle donc l'intérêt du traitement au CO<sub>2</sub> supercritique sur les fibres de chanvre. Pour approfondir cette étude, une étude de l'influence de chacun des paramètres du procédé (température, pression, temps) est nécessaire en vue d'une optimisation pour des applications composites hautes performances. Par ailleurs le traitement pourrait également être appliqué sur différents types de fibres comme par exemple les fibres de lin.

La troisième contribution de cette thèse concerne l'élaboration de composites 100% bio-sourcés à partir des constituants décrits et étudiés précédemment. L'influence du traitement au CO<sub>2</sub> sc a également été évaluée à l'échelle du composite et de l'interface fibre/matrice. De même qu'à l'échelle des fibres, le procédé conduit à la diminution de la résistance en traction et à la réduction du caractère hygroscopiques

---

des composites. La rigidité du composite dans la direction des fibres n'est pas affectée par le traitement des fibres. Ainsi, même si les propriétés ultimes du composite sont affectées, il n'en demeure pas moins que le traitement des fibres au CO<sub>2</sub> sc permet de conserver les propriétés de rigidité du composite tout en diminuant son pouvoir hygroscopique. La stabilité des propriétés de rigidité du composite malgré la perte de rigidité des fibres traitées, peut être attribué à la meilleure individualisation des fibres. Les essais de caractérisation de l'adhésion à l'interface fibre/matrice (mesures de Pull-out) ne permettent pas de conclure quant à l'influence du traitement sur cette propriété. En effet, les écarts mesurés de l'IFSS sont non significatifs compte tenu des hypothèses formulées et des incertitudes de mesure. Du fait de l'écart non significatif de l'IFSS, des hypothèses formulées ainsi que des incertitudes de mesure, les essais de caractérisation de l'adhésion à l'interface fibre/matrice ne permettent de conclure quant à l'influence du traitement.

Ce travail exploratoire a permis de développer une nouvelle matrice époxydique performante et totalement bio-sourcée, d'étudier l'impact d'un procédé innovant de traitement des fibres végétales et a abouti à la préparation d'éprouvettes de composites. Cette étude interdisciplinaire ouvre de nouvelles perspectives.

- L'optimisation et l'upscaling des voies de synthèse des prépolymères époxydiques afin d'améliorer l'impact environnemental (en jouant sur les quantités de solvants utilisés) et de réduire le temps des synthèses.
- L'optimisation du traitement au CO<sub>2</sub> sc avec l'étude de l'influence de chacun des paramètres (en particulier, temps, température, pression). Dans cette étude, les essais ont été réalisés en mode batch ainsi il serait intéressant d'étudier et de comparer l'impact d'un traitement sous condition de fluide supercritique en mode semi-batch (flux continu).
- La caractérisation de l'adhésion à l'interface fibre/matrice au moyen d'essais dans la direction transverse, nécessitant la fabrication de plaques, impossible à obtenir avec les quantités de résines produites actuellement.
- L'optimisation de la mise en œuvre des paramètres du procédé d'élaboration des composites en jouant notamment sur le taux de porosités.
- La multiplication des éprouvettes de composites totalement bio-sourcés et des essais de caractérisation de manière générale.
- La quantification de l'impact environnemental des matériaux bio-sourcés ainsi que du traitement au CO<sub>2</sub> sc, en prenant en compte l'ensemble des étapes définies dans l'analyse de cycle de vie.





## BIBLIOGRAPHIE

- [Abot 10] A. Abot. *Caractérisation des fibres longues de chanvre (Cannabis sativa) en vue de leurs utilisations dans des matériaux composites*. PhD thesis, Poitiers, 2010. 66
- [Adusumali 06] R.-B. Adusumali, M. Reifferscheid, H. Weber, T. Roeder, H. Sixta & W. Gindl. *Mechanical properties of regenerated cellulose fibres for composites*. In *Macromolecular Symposia*, volume 244, pages 119–125. Wiley Online Library, 2006. 122
- [Akil 11] H. Akil, M. Omar, A. Mazuki, S. Safiee, Z. M. Ishak & A. A. Bakar. *Kenaf fiber reinforced composites : A review*. *Materials & Design*, vol. 32, no. 8-9, pages 4107–4121, 2011. 119
- [Alix 09] S. Alix, E. Philippe, A. Bessadok, L. Lebrun, C. Morvan & S. Marais. *Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres*. *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 20, pages 4742–4749, 2009. 76
- [Alix 12] S. Alix, L. Lebrun, S. Marais, E. Philippe, A. Bourmaud, C. Baley & C. Morvan. *Pectinase treatments on technical fibres of flax : effects on water sorption and mechanical properties*. *Carbohydrate polymers*, vol. 87, no. 1, pages 177–185, 2012. 78
- [Alix 14] S. Alix, L. Colasse, C. Morvan, L. Lebrun & S. Marais. *Pressure impact of autoclave treatment on water sorption and pectin composition of flax cellulosic-fibres*. *Carbohydrate polymers*, vol. 102, pages 21–29, 2014. 79, 102
- [Amaducci 10] S. Amaducci & H.-J. Gusovius. *Hemp-cultivation, extraction and processing*. *Industrial Applications of Natural Fibres Structure, Properties and Technical Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, West Sussex, United Kingdom, pages 109–134, 2010. 64
- [Amaducci 15] S. Amaducci, D. Scordia, F. Liu, Q. Zhang, H. Guo, G. Testa & S. Cosentino. *Key cultivation techniques for hemp in Europe and China*. *Industrial Crops and Products*, vol. 68, pages 2–16, 2015. 64, 65

- [Attard 18] T. M. Attard, C. Bainier, M. Reinaud, A. Lanot, S. J. McQueen-Mason & A. J. Hunt. *Utilisation of supercritical fluids for the effective extraction of waxes and Cannabidiol (CBD) from hemp wastes*. Industrial Crops and Products, vol. 112, pages 38–46, 2018. 17, 64
- [Auvergne 13] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin & J.-P. Pascault. *Biobased thermosetting epoxy : present and future*. Chemical Reviews, vol. 114, no. 2, pages 1082–1115, 2013. 15, 29, 30
- [Awal 11] A. Awal, G. Cescutti, S. Ghosh & J. Müssig. *Interfacial studies of natural fibre/polypropylene composites using single fibre fragmentation test (SFFT)*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 42, no. 1, pages 50–56, 2011. 126
- [Baghaei 14a] B. Baghaei, M. Skrifvars, M. Rissanen & S. K. Ramamoorthy. *Mechanical and thermal characterization of compression moulded polylactic acid natural fiber composites reinforced with hemp and lyocell fibers*. Journal of applied polymer science, vol. 131, no. 15, 2014. 155
- [Baghaei 14b] B. Baghaei, M. Skrifvars, M. Salehi, T. Bashir, M. Rissanen & P. Nousiainen. *Novel aligned hemp fibre reinforcement for structural biocomposites : porosity, water absorption, mechanical performances and viscoelastic behaviour*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 61, pages 1–12, 2014. 155
- [Baley 02] C. Baley. *Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 33, no. 7, pages 939–948, 2002. 72
- [Baley 04] C. Baley, P. Davies, Y. Grohens & G. Dolto. *Application of interlaminar tests to marine composites. A literature review*. Applied composite materials, vol. 11, no. 2, pages 99–126, 2004. 128
- [Baley 06] C. Baley, F. Busnel, Y. Grohens & O. Sire. *Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre-polyester resin*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 37, no. 10, pages 1626–1637, 2006. 127, 128
- [Bardonnet 92] P. Bardonnet. *Résines époxydes (EP) composants et propriétés, traité Plastiques et Composites (Editions TI, 1992)* p. A3465, 1992. 27

- [Barles 09] S. Barles, A. Guillerme & L. Lestel. *Pollution industrielle et réglementation des manufactures et ateliers en France au XIXe siècle : les textes fondateurs*. Documents pour l'histoire des techniques. Nouvelle série, no. 17, pages 174–218, 2009. 69
- [Baroncini 16] E. A. Baroncini, S. Kumar Yadav, G. R. Palmese & J. F. Stanzione. *Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 133, no. 45, 2016. 30, 58
- [Barrere 97] C. Barrere & F. Dal Maso. *Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés*. Revue de l'institut français du pétrole, vol. 52, no. 3, pages 317–335, 1997. 22, 23
- [Barth 15] M. Barth & M. Carus. *Carbon footprint and sustainability of different natural fibres for biocomposites and insulation material*. Bio-based Economy, Services of Nova-Institute www. bio-based. eu/ecology. Accessed, vol. 18, 2015. 117
- [Bauer 12] S. Bauer. *Mass spectrometry for characterizing plant cell wall polysaccharides*. Frontiers in plant science, vol. 3, page 45, 2012. 91
- [Beaugrand 13] J. Beaugrand & F. Berzin. *Lignocellulosic fiber reinforced composites : influence of compounding conditions on defibrization and mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 128, no. 2, pages 1227–1238, 2013. 73, 103
- [Beckermann 08] G. Beckermann & K. L. Pickering. *Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites : fibre treatment and matrix modification*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 39, no. 6, pages 979–988, 2008. 72
- [Bell 08] B. M. Bell, J. R. Briggs, R. M. Campbell, S. M. Chambers, P. D. Gaarenstroom, J. G. Hippler, B. D. Hook, K. Kearns, J. M. Kenney, W. J. Kruper *et al.* *Glycerin as a renewable feedstock for epichlorohydrin production. The GTE process*. CLEAN–Soil, Air, Water, vol. 36, no. 8, pages 657–661, 2008. 29
- [Bensadoun 16] F. Bensadoun. *In-service behaviour of flax fibre reinforced composites for high performance applications*. 2016. 120
- [Bensadoun 17] F. Bensadoun, I. Verpoest, J. Baets, J. Müssig, N. Graupner, P. Davies, M. Gomina, A. Kervoelen & C. Baley. *Impregnated fibre bundle test for natural fibres used in composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol. 36, no. 13, pages 942–957, 2017. 152

- [Bergander 00] A. Bergander & L. Salmén. *Variations in transverse fibre wall properties : relations between elastic properties and structure*. Holzforschung, vol. 54, no. 6, pages 654–660, 2000. 68
- [Bergès 16] M. Bergès, R. Leger, V. Person, V. Placet, E. Ramasso, J. Rousseau, X. Gabrion, S. Corn, S. Fontaine & P. Ienny. *Effect of Moisture Uptake on Flax Fiber. Reinforced Composite Laminates : Influence on dynamic and quasi. static Properties*. In 17th European Conference on Composite Materials, 2016. 133, 158
- [Bertucelli 15] S. Bertucelli. *Le chanvre, sa production, ses usages*. <http://www.karibati.fr/wp-content/uploads/2015/11/140327-Interchanvre-Presentation-filiere.pdf>, 2015. 16
- [Bessadok 07] A. Bessadok, S. Marais, F. Gouanvé, L. Colasse, I. Zimmerlin, S. Roudesli & M. Métayer. *Effect of chemical treatments of Alfa (Stipa tenacissima) fibres on water-sorption properties*. Composites science and technology, vol. 67, no. 3-4, pages 685–697, 2007. 132
- [Bessadok 08] A. Bessadok, S. Marais, S. Roudesli, C. Lixon & M. Métayer. *Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 39, pages 29–45, 2008. 102
- [Blake 08] A. W. Blake, S. E. Marcus, J. E. Copeland, R. S. Blackburn & J. P. Knox. *In situ analysis of cell wall polymers associated with phloem fibre cells in stems of hemp, Cannabis sativa L*. Planta, vol. 228, no. 1, pages 1–13, 2008. 67, 91
- [Bledzki 99] A. Bledzki & J. Gassan. *Composites reinforced with cellulose based fibres*. Progress in polymer science, vol. 24, no. 2, pages 221–274, 1999. 119
- [Bledzki 08] A. Bledzki, A. Jaszkiwicz, M. Murr, V. Sperber, R. Lützendorf & T. ReußMann. *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*, 2008. 124
- [Bodros 08] E. Bodros & C. Baley. *Study of the tensile properties of stinging nettle fibres (Urtica dioica)*. Materials Letters, vol. 62, no. 14, pages 2143–2145, 2008. 72
- [Bourmaud 09] A. Bourmaud & C. Baley. *Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling*. Polymer degradation and stability, vol. 94, no. 3, pages 297–305, 2009. 72, 148

- [Bourmaud 10] A. Bourmaud & C. Baley. *Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation*. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 9, pages 1488–1494, 2010. 73, 124
- [Bourmaud 17] A. Bourmaud, J. Malvestio, N. Lenoir, D. Siniscalco, A. Habrant, A. King, D. Legland, C. Baley & J. Beaugrand. *Exploring the mechanical performance and in-planta architecture of secondary hemp fibres*. *Industrial Crops and Products*, vol. 108, pages 1–5, 2017. 66, 70
- [Bourmaud 18] A. Bourmaud, J. Beaugrand, D. U. Shah, V. Placet & C. Baley. *Towards the design of high-performance plant fibre composites : How can we best define the diversity and specificities of plant cell walls ?* *Progress in Materials Science*, 2018. 68, 120, 195
- [Bozaci 13] E. Bozaci, K. Sever, M. Sarikanat, Y. Seki, A. Demir, E. Ozdogan & I. Tavman. *Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber–matrix for composite materials*. *Composites Part B : Engineering*, vol. 45, no. 1, pages 565–572, 2013. 62, 89
- [Bredeau 13] S. Bredeau, J. Chapelain, F. Finiti-Broisin & D. SA. *Après la mécanique, le nettoyage à sec*. *Traitements et matériaux*, no. 448, pages 26–30, 2013. 112
- [Cadu 18] T. Cadu, M. Berges, O. Sicot, V. Person, B. Piezel, L. Van Schoors, V. Placet, S. Corn, R. Léger, L. Divet *et al.* *What are the key parameters to produce a high-grade bio-based composite ? Application to flax/epoxy UD laminates produced by thermocompression*. *Composites Part B : Engineering*, 2018. 146, 151
- [Caillol 18] S. Caillol. *Cardanol : a Promising Building Block for Bio-based Polymers and Additives*. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2018. 33
- [Carpita 93] N. C. Carpita & D. M. Gibeaut. *Structural models of primary cell walls in flowering plants : consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth*. *The Plant Journal*, vol. 3, no. 1, pages 1–30, 1993. 91
- [Carus 13] M. Carus, S. Karst, A. Kauffmann, J. Hobson & S. Bertucelli. *The European Hemp Industry : Cultivation, processing and applications for fibres, shivs and seeds*. *European Industrial Hemp Association (EIHA)*, Hürth (Germany), 2013. 65
- [Caston 38] P. Caston. -, 1938. CH Patent 211116. 22

- [CELC 10] CELC. *Secteurs d'applications*. <http://www.mastersoflinen.com/fre/technique/19-secteurs-d-application>, July 2010. 125
- [Chabaud 15] C. Chabaud. *Les filières lin et chanvre au cœur des enjeux des matériaux biosourcés émergents*. Journal Officiel de la République Française, 2015. 16
- [Chailleux 01] E. Chailleux. *Suivi en multidétection in situ des processus de polymérisation des systèmes époxydes pour matériaux composites*. PhD thesis, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2001. 23, 193
- [Charlet 10] K. Charlet, J.-P. Jernot, J. Breard & M. Gomina. *Scattering of morphological and mechanical properties of flax fibres*. Industrial Crops and Products, vol. 32, no. 3, pages 220–224, 2010. 72
- [Christian 12] S. Christian & S. Billington. *Moisture diffusion and its impact on uniaxial tensile response of biobased composites*. Composites Part B : Engineering, vol. 43, no. 5, pages 2303–2312, 2012. 62
- [ciehgroup 18] ciehgroup. *Application segments of unsaturated polyester resins in europe*. <https://ciehgroup.com/en/relacje-inwestorskie/market-environment/organic-segment/unsaturated-polyester-resins/>, 2018. 15
- [Clark 07] J. H. Clark & S. J. Tavener. *Alternative solvents : shades of green*. Organic process research & development, vol. 11, no. 1, pages 149–155, 2007. 17
- [Crônier 05] D. Crônier, B. Monties & B. Chabbert. *Structure and chemical composition of bast fibers isolated from developing hemp stem*. Journal of agricultural and food chemistry, vol. 53, no. 21, pages 8279–8289, 2005. 66, 67, 95
- [Dai 11] D. Dai & M. Fan. *Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, vol. 55, no. 2, pages 300–306, 2011. 67
- [Dai 14] D. Dai & M. Fan. *Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites : structure, properties, processing and applications*. In Natural Fibre Composites, pages 3–65. Elsevier, 2014. 119
- [Del Mastro 17] A. Del Mastro, F. Trivaudey, V. Guicheret-Retel, V. Placet & L. Boubakar. *Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres : a numerical investigation of the relationships between 3D geometry and tensile behaviour*. Journal of materials science, vol. 52, no. 11, pages 6591–6610, 2017. 70, 71

- [Deng 15] J. Deng, X. Liu, C. Li, Y. Jiang & J. Zhu. *Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin from 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA)*. RSC Advances, vol. 5, no. 21, pages 15930–15939, 2015. 56
- [Depuydt 17a] D. Depuydt, K. Hendrickx, W. Biesmans, J. Ivens & A. W. Van Vuure. *Digital image correlation as a strain measurement technique for fibre tensile tests*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 99, pages 76–83, 2017. 71
- [Depuydt 17b] D. E. Depuydt, N. Sweygers, L. Appels, J. Ivens & A. W. van Vuure. *THE EFFECT OF BAMBOO MICROSTRUCTURE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF BAMBOO FIBRE REINFORCED COMPOSITES*. 2017. 148
- [Dhakal 07] H. Dhakal, Z. Zhang & M. Richardson. *Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites*. Composites science and technology, vol. 67, no. 7-8, pages 1674–1683, 2007. 62, 74
- [Di Candilo 00] M. Di Candilo, P. Ranalli, C. Bozzi, B. Focher & G. Mastromei. *Preliminary results of tests facing with the controlled retting of hemp*. Industrial crops and products, vol. 11, no. 2-3, pages 197–203, 2000. 78
- [Di Landro 14] L. Di Landro & G. Janszen. *Composites with hemp reinforcement and bio-based epoxy matrix*. Composites Part B : Engineering, vol. 67, pages 220–226, 2014. 146
- [Ding 14] C. Ding & A. S. Matharu. *Recent developments on biobased curing agents : A review of their preparation and use*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 2, no. 10, pages 2217–2236, 2014. 30, 34
- [Duigou 11] A. L. Duigou, P. Davies & C. Baley. *Replacement of glass/unsaturated polyester composites by flax/PLLA biocomposites : is it justified ?* Journal of biobased materials and bioenergy, vol. 5, no. 4, pages 466–482, 2011. 132
- [Dujardin 14] N. Dujardin. *UN MATERIAU BIOSOURCE DE CHOIX : LES FIBRES NATURELLES. CARACTÉRISATIONS ET APPLICATIONS*. In 25èmes Journées Scientifiques de l'Environnement-L'économie verte en question, numéro 01, 2014. 119
- [Dušek 86] K. Dušek. *Network formation in curing of epoxy resins*. In Epoxy Resins and Composites III, pages 1–59. Springer, 1986. 23, 24, 25, 45, 46



- [Duval 11] A. Duval, A. Bourmaud, L. Augier & C. Baley. *Influence of the sampling area of the stem on the mechanical properties of hemp fibers*. *Materials Letters*, vol. 65, no. 4, pages 797–800, 2011. 68, 69, 72, 106
- [Duval 15] A. Duval, H. Lange, M. Lawoko & C. Crestini. *Reversible crosslinking of lignin via the furan-maleimide Diels-Alder reaction*. *Green Chemistry*, vol. 17, no. 11, pages 4991–5000, 2015. 31
- [Eichhorn 04] S. Eichhorn & R. Young. *Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets*. *Composites Science and Technology*, vol. 64, no. 5, pages 767–772, 2004. 72
- [EIHA 17] E. I. H. A. EIHA. *Yearly average prices of technical flax and hemp short fibres i €-cent/kg*. <http://bio-based.eu/download/?did=6350&file=0>, 2017. 117
- [Eloundou 95] J. P. Eloundou, M. Feve, D. Harran & J. P. Pascault. *Comparative studies of chemical kinetics of an epoxy-amine system*. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie : Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 230, no. 1, pages 13–46, 1995. 22
- [epoxy europe 18] epoxy europe. *Avantages sociaux et économiques*. <https://epoxy-europe.eu/fr/avantages-sociaux-et-economiques/>, 2018. 15, 28
- [Ernault 16a] E. Ernault. *Thermo-oxydation de résines époxy/amine*. PhD thesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2016. 27
- [Ernault 16b] E. Ernault, E. Richaud & B. Fayolle. *Thermal oxidation of epoxies : Influence of diamine hardener*. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 134, pages 76–86, 2016. 16, 24, 54
- [Eurostat 18] Eurostat. *Consumption of energy*. [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Consumption\\_of\\_energy](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Consumption_of_energy), 2018. 13
- [Eve 03] S. Eve. *Comportement à la prise et propriétés mécaniques de matériaux composites à base de plâtre*. PhD thesis, Caen, 2003. 45, 194
- [Fache 14] M. Fache, E. Darroman, V. Besse, R. Auvergne, S. Caillol & B. Boutevin. *Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis*. *Green Chemistry*, vol. 16, no. 4, pages 1987–1998, 2014. 15, 32, 33, 193
- [Fache 15] M. Fache, C. Montérémal, B. Boutevin & S. Caillol. *Amine hardeners and epoxy cross-linker from aromatic renewable*

- 
- resources*. European Polymer Journal, vol. 73, pages 344–362, 2015. 25, 34, 193
- [Fan 10] M. Fan. *Characterization and performance of elementary hemp fibres : factors influencing tensile strength*. BioResources, vol. 5, no. 4, pages 2307–2322, 2010. 72
- [Fan 11] M. Fan, D. Dai & A. Yang. *High strength natural fiber composite : defibrillation and its mechanisms of nano cellulose hemp fibers*. International Journal of Polymeric Materials, vol. 60, no. 13, pages 1026–1040, 2011. 72
- [Faruk 12] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink & M. Sain. *Biocomposites reinforced with natural fibers : 2000–2010*. Progress in polymer science, vol. 37, no. 11, pages 1552–1596, 2012. 80, 119
- [Fenichel 13] P. Fenichel, N. Chevalier & F. Brucker-Davis. *Bisphenol A : an endocrine and metabolic disruptor*. In Annales d'endocrinologie, volume 74, pages 211–220. Elsevier, 2013. 15
- [Froidevaux 16] V. Froidevaux, C. Negrell, S. Caillol, J.-P. Pascault & B. Boutevin. *Biobased amines : from synthesis to polymers ; present and future*. Chemical reviews, vol. 116, no. 22, pages 14181–14224, 2016. 34
- [Fu 00] S.-Y. Fu, B. Lauke, E. Mäder, C.-Y. Yue & X. Hu. *Tensile properties of short-glass-fiber-and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 31, no. 10, pages 1117–1125, 2000. 72
- [Fuentes 15] C. Fuentes, G. Brughmans, L. Tran, C. Dupont-Gillain, I. Verpoest & A. Van Vuure. *Mechanical behaviour and practical adhesion at a bamboo composite interface : Physical adhesion and mechanical interlocking*. Composites Science and Technology, vol. 109, pages 40–47, 2015. 126, 136
- [Fuentes 16] C. Fuentes, K. Ting, C. Dupont-Gillain, M. Steensma, A. Talma, R. Zuijderduin & A. Van Vuure. *Effect of humidity during manufacturing on the interfacial strength of non-pre-dried flax fibre/unsaturated polyester composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 84, pages 209–215, 2016. 124, 126, 156, 158
- [Gaillard 13] Y. Gaillard, M. Girard, G. Monge, A. Burr, E. D. Ceretti & E. Felder. *Superplastic behavior of rosin/beeswax blends at room temperature*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 128, no. 5, pages 2713–2719, 2013. 44
- [Galkin 14] M. V. Galkin & J. S. Samec. *Selective Route to 2-Propenyl Aryls Directly from Wood by a Tandem Organosolv and*

- Palladium-Catalysed Transfer Hydrogenolysis*. ChemSusChem, vol. 7, no. 8, pages 2154–2158, 2014. 15, 18, 36
- [Gao 10] M. Gao, F. Xu, S. Li, X. Ji, S. Chen & D. Zhang. *Effect of SC-CO<sub>2</sub> pretreatment in increasing rice straw biomass conversion*. Biosystems engineering, vol. 106, no. 4, pages 470–475, 2010. 112
- [Gautier 00] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger & J. Verdu. *Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix*. Polymer, vol. 41, no. 7, pages 2481–2490, 2000. 132
- [George 01] J. George, M. Sreekala & S. Thomas. *A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites*. Polymer Engineering & Science, vol. 41, no. 9, pages 1471–1485, 2001. 119
- [George 13] G. George, K. Joseph, E. Nagarajan, E. T. Jose & K. George. *Dielectric behaviour of PP/jute yarn commingled composites : Effect of fibre content, chemical treatments, temperature and moisture*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 47, pages 12–21, 2013. 157
- [George 14a] M. George, P. G. Mussone & D. C. Bressler. *Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes*. Industrial Crops and Products, vol. 53, pages 365–373, 2014. 73, 78, 79, 105, 197
- [George 14b] M. George, P. G. Mussone, Z. Abboud & D. C. Bressler. *Characterization of chemically and enzymatically treated hemp fibres using atomic force microscopy and spectroscopy*. Applied Surface Science, vol. 314, pages 1019–1025, 2014. 76, 77, 89
- [George 15] M. George, P. G. Mussone & D. C. Bressler. *Modification of the cellulosic component of hemp fibers using sulfonic acid derivatives : Surface and thermal characterization*. Carbohydrate polymers, vol. 134, pages 230–239, 2015. 77
- [Gerbase 02] A. E. Gerbase, C. L. Petzhold & A. P. O. Costa. *Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 79, no. 8, pages 797–802, 2002. 35, 36
- [Gergely 13] A. Gergely, I. Bertóti, T. Török, É. Pfeifer & E. Kálmán. *Corrosion protection with zinc-rich epoxy paint coatings embedded with various amounts of highly dispersed polypyrrole-deposited alumina monohydrate particles*. Progress in Organic Coatings, vol. 76, no. 1, pages 17–32, 2013. 28
- [Gibeop 13] N. Gibeop, D. Lee, C. V. Prasad, F. Toru, B. S. Kim & J. I. Song. *Effect of plasma treatment on mechanical properties*

- 
- of jute fiber/poly (lactic acid) biodegradable composites*. Advanced Composite Materials, vol. 22, no. 6, pages 389–399, 2013. 62
- [Gillet 08] J. Gillet. *New functional compounds with an isosorbide core or isosorbide isomer, fabrication process, and applications of these compounds*. Patent WO, vol. 2008145921, page A3, 2008. 34
- [Godon 08] J.-J. Godon. *Aspects biochimiques et microbiologiques de la méthanisation*. Moletta, R., La méthanisation, pages 61–85, 2008. 79, 197
- [Gornet 08] L. Gornet. *Généralités sur les matériaux composites*. 2008. 121
- [Gouanve 06] F. Gouanve, M. Meyer, J. Grenet, S. Marais, F. Poncin-Epaillard & J.-M. Saiter. *Unsaturated polyester resin (UPR) reinforced with flax fibers, untreated and cold He plasma-treated : thermal, mechanical and DMA studies*. Composite Interfaces, vol. 13, no. 4-6, pages 355–364, 2006. 62
- [Gourier 14] C. Gourier, A. Le Duigou, A. Bourmaud & C. Baley. *Mechanical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 64, pages 159–166, 2014. 73, 122
- [Goutianos 03] S. Goutianos & T. Peijs. *The optimisation of flax fibre yarns for the development of high-performance natural fibre composites*. Advanced Composites Letters, vol. 12, no. 6, pages 237–241, 2003. 157
- [Graupner 14] N. Graupner, J. Rößler, G. Ziegmann & J. Müssig. *Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP : a critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 63, pages 133–148, 2014. 126
- [Greenlee 48] S. O. Greenlee. -, 1948. US Patent 2,456,408. 22
- [Greim 98] H. Greim, D. Bury, H. Klimisch, M. Oeben-Negele & K. Ziegler-Skylakakis. *Toxicity of aliphatic amines : structure-activity relationship*. Chemosphere, vol. 36, no. 2, pages 271–295, 1998. 24
- [Guo 17] Q. Guo. *Thermosets : Structure, properties, and applications*. Woodhead Publishing, 2017. 27
- [Gutiérrez 12] M. C. Gutiérrez, P. d. T. Rosa, M.-A. De Paoli & M. I. Felisberti. *Biocompósitos de acetato de celulose e fibras cur-*

- tas de Curauá tratadas com CO2 supercrítico*. *Polímeros : Ciência e Tecnologia*, vol. 22, no. 3, 2012. 17, 64, 80, 104
- [Haghighatnia 17] T. Haghighatnia, A. Abbasian & J. Morshedian. *Hemp fiber reinforced thermoplastic polyurethane composite : An investigation in mechanical properties*. *Industrial Crops and Products*, vol. 108, pages 853–863, 2017. 121, 151
- [Hailwood 46] A. Hailwood & S. Horrobin. *Absorption of water by polymers : analysis in terms of a simple model*. *Transactions of the Faraday Society*, vol. 42, pages B084–B092, 1946. 100
- [Hamerton 96] I. Hamerton. *Recent developments in epoxy resins*, volume 91. iSmithers Rapra Publishing, 1996. 24
- [Han 98] S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon & T. J. Moon. *Curing reaction of biphenyl epoxy resin with different phenolic functional hardeners*. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, vol. 36, no. 5, pages 773–783, 1998. 22
- [Hanana 15] S. Hanana, A. Elloumi, V. Placet, H. Tounsi, H. Belghith & C. Bradai. *An efficient enzymatic-based process for the extraction of high-mechanical properties alfa fibres*. *Industrial Crops and Products*, vol. 70, pages 190–200, 2015. 69
- [Hao 09] X. Hao, J. Zhang & H. Zhang. *Degumming Method Of Hemp Fiber*, 2009. 17, 64, 80, 90
- [Hao 13] Y. Hao, F. Liu & E.-H. Han. *Protection of epoxy coatings containing polyaniline modified ultra-short glass fibers*. *Progress in Organic Coatings*, vol. 76, no. 4, pages 571–580, 2013. 28
- [Hayes 03] R. Hayes & C. Brandenburg. *Bis (2-hydroxyethyl isosorbide) ; preparation, polymers derived therefrom, and enduses thereby*, August 19 2003. US Patent 6,608,167. 34
- [Hbib 11] M. Hbib, S. Guessasma, D. Bassir & N. Benseddiq. *Interfacial damage in biopolymer composites reinforced using hemp fibres : finite element simulation and experimental investigation*. *Composites Science and Technology*, vol. 71, no. 11, pages 1419–1426, 2011. 122
- [Hernandez-Estrada 16] A. Hernandez-Estrada, H.-J. Gusovius, J. Müssig & M. Hughes. *Assessing the susceptibility of hemp fibre to the formation of dislocations during processing*. *Industrial Crops and Products*, vol. 85, pages 382–388, 2016. 67
- [Hernandez 16] E. D. Hernandez, A. W. Bassett, J. M. Sadler, J. J. La Scala & J. F. Stanzione III. *Synthesis and characterization of bio-based epoxy resins derived from vanillyl alcohol*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, no. 8, pages 4328–4339, 2016. 26, 34

- [Hill 09] C. A. Hill, A. Norton & G. Newman. *The water vapor sorption behavior of natural fibers*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 112, no. 3, pages 1524–1537, 2009. 74, 75, 84, 99, 100, 194
- [Holbery 06] J. Holbery & D. Houston. *Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications*. Jom, vol. 58, no. 11, pages 80–86, 2006. 118, 119, 121
- [Hopson 10] J. Hopson & M. Carus. *European hemp fibre for diverse bio-based products*. nova-Institut, Hürth, 2010. 65
- [Hu 11] Y. L. Hu, X. E. Zhao & M. Lu. *Efficient and convenient synthesis of symmetrical carboxylic anhydrides from carboxylic acids with sulfated zirconia by phase transfer catalysis*. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, vol. 25, no. 2, 2011. 34
- [Hughes 07] M. Hughes, J. Carpenter & C. Hill. *Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites*. Journal of Materials Science, vol. 42, no. 7, pages 2499–2511, 2007. 131
- [institute 12] N. institute. *Price index : hemp and flax technical short fibres*, 2012. 117
- [InterChanvre 18] InterChanvre. *Secteurs d'applications*. [http://www.interchanvre.org/la\\_culture](http://www.interchanvre.org/la_culture), 2018. 64
- [Islam 10a] M. S. Islam, K. L. Pickering & N. J. Foreman. *Influence of hygrothermal ageing on the physico-mechanical properties of alkali treated industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites*. Journal of Polymers and the Environment, vol. 18, no. 4, pages 696–704, 2010. 157
- [Islam 10b] M. Islam, K. Pickering & N. Foreman. *Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 41, no. 5, pages 596–603, 2010. 127, 128, 150
- [Islam 11] M. S. Islam, K. L. Pickering & N. J. Foreman. *Influence of alkali fiber treatment and fiber processing on the mechanical properties of hemp/epoxy composites*. Journal of applied polymer science, vol. 119, no. 6, pages 3696–3707, 2011. 63, 76, 123, 130, 131, 153, 155
- [Jankauskienė 15] Z. Jankauskienė, B. Butkutė, E. Gruzdevienė, J. Cesevičienė & A. L. Fernando. *Chemical composition and physical properties of dew-and water-retted hemp fibers*. Industrial Crops and Products, vol. 75, pages 206–211, 2015. 69

- [Janvier 17] M. Janvier, L. Hollande, A. S. Jaufurally, M. Pernes, R. Ménard, M. Grimaldi, J. Beaugrand, P. Balaguer, P.-H. Ducrot & F. Allais. *Syringaresinol : A Renewable and Safer Alternative to Bisphenol A for Epoxy-Amine Resins*. ChemSusChem, vol. 10, no. 4, pages 738–746, 2017. 27, 56
- [John 08] M. J. John & R. D. Anandjiwala. *Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites*. Polymer composites, vol. 29, no. 2, pages 187–207, 2008. 76
- [Joseph 96] K. Joseph, S. Thomas & C. Pavithran. *Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites*. Polymer, vol. 37, no. 23, pages 5139–5149, 1996. 133
- [Kabir 12] M. M. Kabir. *Effects of chemical treatments on hemp fibre reinforced polyester composites*. PhD thesis, University of Southern Queensland, 2012. 73, 103, 194
- [Kabir 13] M. Kabir, H. Wang, K. Lau & F. Cardona. *Effects of chemical treatments on hemp fibre structure*. Applied Surface Science, vol. 276, pages 13–23, 2013. 73, 76, 77, 105
- [Kadurina 92] T. Kadurina, V. Prokopenko & S. Omelchenko. *Curing of epoxy oligomers by isocyanates*. Polymer, vol. 33, no. 18, pages 3858–3864, 1992. 22
- [Kakroodi 13] A. R. Kakroodi, Y. Kazemi & D. Rodrigue. *Mechanical, rheological, morphological and water absorption properties of maleated polyethylene/hemp composites : Effect of ground tire rubber addition*. Composites Part B : Engineering, vol. 51, pages 337–344, 2013. 62
- [Karaduman 13] Y. Karaduman, D. Gokcan & L. Onal. *Effect of enzymatic pretreatment on the mechanical properties of jute fiber-reinforced polyester composites*. Journal of Composite Materials, vol. 47, no. 10, pages 1293–1302, 2013. 78
- [Katariya 13] M. N. Katariya, A. K. Jana & P. A. Parikh. *Corrosion inhibition effectiveness of zeolite ZSM-5 coating on mild steel against various organic acids and its antimicrobial activity*. Journal of industrial and Engineering Chemistry, vol. 19, no. 1, pages 286–291, 2013. 28
- [Keller 03] A. Keller. *Compounding and mechanical properties of biodegradable hemp fibre composites*. Composites Science and Technology, vol. 63, no. 9, pages 1307–1316, 2003. 62, 72, 80
- [Kocak 15] D. Kocak & S. Mistik. *The use of palm leaf fibres as reinforcements in composites*. In Biofiber Reinforcements in Composite Materials, pages 273–281. Elsevier, 2015. 119

- [Ku 11] H. Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakoop & M. Trada. *A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites*. Composites Part B : Engineering, vol. 42, no. 4, pages 856–873, 2011. 119, 123
- [Kukle 11] S. Kukle, J. Gravitis, A. Putnina & A. Stikute. *The effect of steam explosion treatment on technical hemp fibres*. In Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference, volume 1, pages 230–237, 2011. 69, 80
- [Le Duigou 09] A. Le Duigou, P. Davies & C. Baley. *Seawater ageing of flax/poly (lactic acid) biocomposites*. Polymer Degradation and Stability, vol. 94, no. 7, pages 1151–1162, 2009. 132
- [Le Duigou 10a] A. Le Duigou, P. Davies & C. Baley. *Interfacial bonding of Flax fibre/Poly (l-lactide) bio-composites*. Composites Science and technology, vol. 70, no. 2, pages 231–239, 2010. 126, 127, 128, 150
- [Le Duigou 10b] A. Le Duigou, P. Davies & C. Baley. *Macroscopic analysis of interfacial properties of flax/PLLA biocomposites*. Composites Science and Technology, vol. 70, no. 11, pages 1612–1620, 2010. 125
- [Le Duigou 13] A. Le Duigou, P. Davies & C. Baley. *Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 48, pages 121–128, 2013. 133
- [Le Duigou 14] A. Le Duigou, A. Bourmaud, P. Davies & C. Baley. *Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite*. Ocean Engineering, vol. 90, pages 140–148, 2014. 133
- [Le Duigou 15] A. Le Duigou, A. Bourmaud & C. Baley. *In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing*. Industrial Crops and Products, vol. 70, pages 204–210, 2015. 133
- [Le Troedec 08] M. Le Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J. P. Bonnet, A. Smith, R. Guinebretiere, V. Gloaguen & P. Krausz. *Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 39, no. 3, pages 514–522, 2008. 67, 69
- [Lee 11] K.-Y. Lee & A. Bismarck. *Assessing the moisture uptake behavior of natural fibres*. In Interface engineering of natural fibre composites for maximum performance, pages 275–288. Elsevier, 2011. 74
- [Leong 14] Y. Leong, S. Thitithanasarn, K. Yamada & H. Hamada. *Compression and injection molding techniques for natural*



- fiber composites*. In *Natural Fibre Composites*, pages 216–232. Elsevier, 2014. 124
- [Li 08] Y. Li & K. L. Pickering. *Hemp fibre reinforced composites using chelator and enzyme treatments*. *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 15-16, pages 3293–3298, 2008. 63, 69, 73, 77, 78, 79, 95, 105, 109, 123
- [Li 09a] Y. Li & K. Pickering. *The effect of chelator and white rot fungi treatments on long hemp fibre-reinforced composites*. *Composites science and technology*, vol. 69, no. 7-8, pages 1265–1270, 2009. 77, 78, 89, 109
- [Li 09b] Y. Li, K. Pickering & R. Farrell. *Analysis of green hemp fibre reinforced composites using bag retting and white rot fungal treatments*. *Industrial crops and products*, vol. 29, no. 2-3, pages 420–426, 2009. 78, 79, 197
- [Li 09c] Y. Li, K. Pickering & R. Farrell. *Determination of interfacial shear strength of white rot fungi treated hemp fibre reinforced polypropylene*. *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 7-8, pages 1165–1171, 2009. 127, 128, 150
- [Li 17] T. Li, D.-l. Cheng, S. Avramidis, M. E. Wålinder & D.-g. Zhou. *Response of hygroscopicity to heat treatment and its relation to durability of thermally modified wood*. *Construction and Building Materials*, vol. 144, pages 671–676, 2017. 62, 101
- [Lilholt 00] H. Lilholt & J. M. Lawther. *Natural organic fibers*. 2000. 119
- [Lin 16] J. R. Lin, E. S. Ahn & B. M. Schlossberg. *Cement products and methods of making and using the same*, June 7 2016. US Patent 9,358,319. 34
- [Lineo 18] Lineo. *Products*. <http://www.lineo.eu/products>, 2018. 118
- [Liu 09] X. Liu, W. Xin & J. Zhang. *Rosin-based acid anhydrides as alternatives to petrochemical curing agents*. *Green Chemistry*, vol. 11, no. 7, pages 1018–1025, 2009. 35
- [Liu 15a] K. Liu, S. A. Madbouly & M. R. Kessler. *Biorenewable thermosetting copolymer based on soybean oil and eugenol*. *European Polymer Journal*, vol. 69, pages 16–28, 2015. 32
- [Liu 15b] M. Liu, D. Fernando, A. S. Meyer, B. Madsen, G. Daniel & A. Thygesen. *Characterization and biological depectinization of hemp fibers originating from different stem sections*. *Industrial Crops and Products*, vol. 76, pages 880–891, 2015. 68, 72, 92

- [Liu 16a] M. Liu, A. S. Meyer, D. Fernando, D. A. S. Silva, G. Daniel & A. Thygesen. *Effect of pectin and hemicellulose removal from hemp fibres on the mechanical properties of unidirectional hemp/epoxy composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 90, pages 724–735, 2016. 69, 78, 79, 152, 197
- [Liu 16b] M. Liu, D. A. S. Silva, D. Fernando, A. S. Meyer, B. Madsen, G. Daniel & A. Thygesen. *Controlled retting of hemp fibres : effect of hydrothermal pre-treatment and enzymatic retting on the mechanical properties of unidirectional hemp/epoxy composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 88, pages 253–262, 2016. 69, 130, 131, 152, 153
- [Liu 17a] M. Liu, M. T. Ale, B. Kołaczkowski, D. Fernando, G. Daniel, A. S. Meyer & A. Thygesen. *Comparison of traditional field retting and Phlebia radiata Cel 26 retting of hemp fibres for fibre-reinforced composites*. AMB Express, vol. 7, no. 1, page 58, 2017. 69, 96
- [Liu 17b] M. Liu, A. Baum, J. Odermatt, J. Berger, L. Yu, B. Zeuner, A. Thygesen, J. Holck & A. S. Meyer. *Oxidation of lignin in hemp fibres by laccase : Effects on mechanical properties of hemp fibres and unidirectional fibre/epoxy composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 95, pages 377–387, 2017. 124
- [Liu 17c] M. Liu, A. Thygesen, J. Summerscales & A. S. Meyer. *Targeted pre-treatment of hemp bast fibres for optimal performance in biocomposite materials : A review*. Industrial Crops and Products, vol. 108, pages 660–683, 2017. 17, 63, 66, 76, 78, 90, 122
- [Llevot 16] A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier & H. Cramail. *From Lignin-derived Aromatic Compounds to Novel Bio-based Polymers*. Macromolecular rapid communications, vol. 37, no. 1, pages 9–28, 2016. 20, 26, 30, 33, 34, 53
- [Lu 07] J. Z. Lu, Q. Wu & H. S. McNabb. *Chemical coupling in wood fiber and polymer composites : A review of coupling agents and treatments*. Wood and fiber science, vol. 32, no. 1, pages 88–104, 2007. 123
- [Luo 99] S. Luo & A. Netravali. *Interfacial and mechanical properties of environment-friendly “green” composites made from pineapple fibers and poly (hydroxybutyrate-co-valerate) resin*. Journal of Materials Science, vol. 34, no. 15, pages 3709–3719, 1999. 122

- [Ma 13] S. Ma, X. Liu, Y. Jiang, Z. Tang, C. Zhang & J. Zhu. *Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers*. Green Chemistry, vol. 15, no. 1, pages 245–254, 2013. 16, 27, 56
- [Ma 14] S. Ma, X. Liu, Y. Jiang, L. Fan, J. Feng & J. Zhu. *Synthesis and properties of phosphorus-containing bio-based epoxy resin from itaconic acid*. Science China Chemistry, vol. 57, no. 3, pages 379–388, 2014. 56
- [Ma 16] S. Ma, T. Li, X. Liu & J. Zhu. *Research progress on bio-based thermosetting resins*. Polymer International, vol. 65, no. 2, pages 164–173, 2016. 30
- [Madsen 04] B. Madsen. *Properties of plant fibre yarn polymer composites*. Technical University of Denmark, 2004. 130
- [Madsen 09] B. Madsen, A. Thygesen & H. Lilholt. *Plant fibre composites—porosity and stiffness*. Composites Science and Technology, vol. 69, no. 7-8, pages 1057–1069, 2009. 151, 152
- [Mahmoud 14] E. Mahmoud, D. A. Watson & R. F. Lobo. *Renewable production of phthalic anhydride from biomass-derived furan and maleic anhydride*. Green Chemistry, vol. 16, no. 1, pages 167–175, 2014. 34
- [Mallick 97] P. K. Mallick. *Composites engineering handbook*. CRC Press, 1997. 24
- [Marais 05] S. Marais, F. Gouanvé, A. Bonnesoeur, J. Grenet, F. Poncin-Epaillard, C. Morvan & M. Métayer. *Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers : effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 36, no. 7, pages 975–986, 2005. 62, 63, 79, 123
- [Marrot 13] L. Marrot, A. Lefeuvre, B. Pontoire, A. Bourmaud & C. Baley. *Analysis of the hemp fiber mechanical properties and their scattering (Fedora 17)*. Industrial Crops and Products, vol. 51, pages 317–327, 2013. 68, 69, 72, 147, 148
- [Marrot 14] L. Marrot, A. Bourmaud, P. Bono & C. Baley. *Multi-scale study of the adhesion between flax fibers and biobased thermoset matrices*. Materials & Design (1980-2015), vol. 62, pages 47–56, 2014. 125
- [Martin 14] N. Martin, P. Davies & C. Baley. *Comparison of the properties of scutched flax and flax tow for composite material reinforcement*. Industrial Crops and Products, vol. 61, pages 284–292, 2014. 121, 123

- [Martin 16] N. Martin, P. Davies & C. Baley. *Evaluation of the potential of three non-woven flax fiber reinforcements : Spunlaced, needlepunched and paper process mats*. Industrial Crops and Products, vol. 83, pages 194–205, 2016. 73, 105
- [Mauck 17] J. R. Mauck, S. K. Yadav, J. M. Sadler, J. J. La Scala, G. R. Palmese, K. M. Schmalbach & J. F. Stanzione. *Preparation and Characterization of Highly Bio-Based Epoxy Amine Thermosets Derived from Lignocellulosics*. Macromolecular Chemistry and Physics, vol. 218, no. 14, 2017. 34
- [Mazian 18] B. Mazian, A. Bergeret, J.-C. Benezet & L. Malhautier. *Influence of field retting duration on the biochemical, microstructural, thermal and mechanical properties of hemp fibres harvested at the beginning of flowering*. Industrial Crops and Products, vol. 116, pages 170–181, 2018. 69
- [Meirhaeghe 11] C. Meirhaeghe & H. Bewa. *Évaluation de la disponibilité et de l'accessibilité des fibres végétales à usages matériaux en France*. Étude FRD subventionnée par l'ADEME, 2011. 16, 65
- [Merotte 18] J. Merotte, A. Le Duigou, A. Kervoelen, A. Bourmaud, K. Behlouli, O. Sire & C. Baley. *Flax and hemp nonwoven composites : The contribution of interfacial bonding to improving tensile properties*. Polymer Testing, vol. 66, pages 303–311, 2018. 128, 150, 152
- [Miao 17] J.-T. Miao, L. Yuan, Q. Guan, G. Liang & A. Gu. *Biobased Heat Resistant Epoxy Resin with Extremely High Biomass Content from 2, 5-Furandicarboxylic Acid and Eugenol*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 5, no. 8, pages 7003–7011, 2017. 15, 16, 27, 32, 34, 50, 56, 58
- [Michałowicz 14] J. Michałowicz. *Bisphenol A—sources, toxicity and biotransformation*. Environmental toxicology and pharmacology, vol. 37, no. 2, pages 738–758, 2014. 15
- [Mijovic 95] J. Mijovic & S. Andjelic. *A study of reaction kinetics by near-infrared spectroscopy. 1. Comprehensive analysis of a model epoxy/amine system*. Macromolecules, vol. 28, no. 8, pages 2787–2796, 1995. 22
- [Mokhothu 15] T. H. Mokhothu & M. J. John. *Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites*. Carbohydrate polymers, vol. 131, pages 337–354, 2015. 133
- [Montero 13] B. Montero, A. Serra, C. Ramírez & X. Ramis. *Epoxy/anhydride networks modified with polyhedral oligo-*

- meric silsesquioxanes*. Polymer composites, vol. 34, no. 1, pages 96–108, 2013. 24, 45
- [Montserrat 95a] S. Montserrat, C. Flaque, M. Calafell, G. Andreu & J. Malek. *Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system*. Thermochemica Acta, vol. 269, pages 213–229, 1995. 22
- [Montserrat 95b] S. Montserrat, C. Flaque, P. Pages & J. Malek. *Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-anhydride system*. Journal of applied polymer science, vol. 56, no. 11, pages 1413–1421, 1995. 22
- [Mukhopadhyay 09] S. Mukhopadhyay & R. Fangueiro. *Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites—a review*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, vol. 22, no. 2, pages 135–162, 2009. 80
- [Mwaikambo 02] L. Y. Mwaikambo & M. P. Ansell. *Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization*. Journal of applied polymer science, vol. 84, no. 12, pages 2222–2234, 2002. 93, 133
- [Mwaikambo 06] L. Mwaikambo & M. Ansell. *Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials. I. Hemp fibres*. Journal of materials science, vol. 41, no. 8, pages 2483–2496, 2006. 72
- [N 15] C. N. *Fibre cost*, 2015. 117
- [Nair 15] G. R. Nair, D. Lyew, V. Yaylayan & V. Raghavan. *Application of microwave energy in degumming of hemp stems for the processing of fibres*. Biosystems Engineering, vol. 131, pages 23–31, 2015. 62, 69
- [Narayanaswamy 11] N. Narayanaswamy, A. Faik, D. J. Goetz & T. Gu. *Supercritical carbon dioxide pretreatment of corn stover and switchgrass for lignocellulosic ethanol production*. Biore-source technology, vol. 102, no. 13, pages 6995–7000, 2011. 112
- [Narkis 88] M. Narkis, E. Chen & R. Pipes. *Review of methods for characterization of interfacial fiber-matrix interactions*. Polymer Composites, vol. 9, no. 4, pages 245–251, 1988. 122
- [Ng 17] F. Ng, G. Couture, C. Philippe, B. Boutevin & S. Caillol. *Bio-based aromatic epoxy monomers for thermoset materials*. Molecules, vol. 22, no. 1, page 149, 2017. 30
- [Nilsson 07] T. Nilsson & P. J. Gustafsson. *Influence of dislocations and plasticity on the tensile behaviour of flax and hemp fibres*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 38, no. 7, pages 1722–1728, 2007. 67

- 
- [O dian 04] G. Odian. Principles of polymerization. John Wiley & Sons, 2004. 22
- [Oksman 01] K. Oksman. *High quality flax fibre composites manufactured by the resin transfer moulding process*. Journal of reinforced plastics and composites, vol. 20, no. 7, pages 621–627, 2001. 131
- [Okubo 02] K. Okubo & T. Fujii. *Eco-composites using natural fibres and their mechanical properties*. WIT Transactions on The Built Environment, vol. 59, 2002. 119
- [Olaru 16] A. Olaru, T. Malutan, C. M. Ursescu, M. Geba & L. Stratulat. *Structural changes in hemp fibers following temperature, humidity and UV or gamma-ray radiation exposure*. CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, vol. 50, no. 1, pages 31–39, 2016. 80
- [Ouagne 17] P. Ouagne, B. Barthod-Malat, P. Evon, L. Labonne & V. Placet. *Fibre extraction from oleaginous flax for technical textile applications : influence of pre-processing parameters on fibre extraction yield, size distribution and mechanical properties*. Procedia Engineering, vol. 200, pages 213–220, 2017. 69
- [Ouajai 05] S. Ouajai & R. Shanks. *Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments*. Polymer degradation and stability, vol. 89, no. 2, pages 327–335, 2005. 93
- [Over 17] L. C. Over, E. Grau, S. Grelier, M. A. Meier & H. Cramail. *Synthesis and Characterization of Epoxy Thermosetting Polymers from Glycidylated Organosolv Lignin and Bisphenol A*. Macromolecular Chemistry and Physics, vol. 218, no. 4, 2017. 15, 33, 34, 193
- [Özmen 12] N. Özmen. *A study of the effect of acetylation on hemp fibres with vinyl acetate*. BioResources, vol. 7, no. 3, pages 3800–3809, 2012. 77
- [Padayodi 16] E. Padayodi, M. Aghahadi & M. Mahdjoub. *Amélioration des propriétés d'un eco-composite par un traitement par décharge corona*. 2016. 62
- [Paramarta 16] A. Paramarta & D. C. Webster. *Bio-based high performance epoxy-anhydride thermosets for structural composites : The effect of composition variables*. Reactive and Functional Polymers, vol. 105, pages 140–149, 2016. 25, 40, 46
- [Pascault 10] J.-P. Pascault & R. J. Williams. *General concepts about epoxy polymers*. Epoxy Polymers : New Materials and Innovations, pages 1–12, 2010. 146

- [Pasquini 05] D. Pasquini, M. T. B. Pimenta, L. H. Ferreira & A. A. da Silva Curvelo. *Extraction of lignin from sugar cane bagasse and Pinus taeda wood chips using ethanol–water mixtures and carbon dioxide at high pressures*. The Journal of supercritical fluids, vol. 36, no. 1, pages 31–39, 2005. 112
- [Patil 18] P. D. Patil, K. P. R. Dandamudi, J. Wang, Q. Deng & S. Deng. *Extraction of bio-oils from algae with supercritical carbon dioxide and co-solvents*. The Journal of Supercritical Fluids, vol. 135, pages 60–68, 2018. 17, 64
- [Penn 98] L. Penn & H. Wang. Epoxy resins. Springer, 1998. 146
- [Perremans 18a] D. Perremans, E. Trujillo, J. Ivens & A. Van Vuure. *Effect of discontinuities in bamboo fibre reinforced epoxy composites*. Composites Science and Technology, vol. 155, pages 50–57, 2018. 125
- [Perremans 18b] D. Perremans, I. Verpoest, C. Dupont-Gillain & A. Van Vuure. *Investigation of the tensile behavior of treated flax fibre bio-composites at ambient humidity*. Composites Science and Technology, vol. 159, pages 119–126, 2018. 126, 130, 131
- [Perrier 17] A. Perrier, F. Touchard, L. Chocinski-Arnault & D. Mellier. *Quantitative analysis by micro-CT of damage during tensile test in a woven hemp/epoxy composite after water ageing*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 102, pages 18–27, 2017. 131
- [Pickering 07] K. L. Pickering, G. Beckermann, S. Alam & N. J. Foreman. *Optimising industrial hemp fibre for composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 38, no. 2, pages 461–468, 2007. 69, 72, 93, 147
- [Pickering 11] K. L. Pickering, M. A. Sawpan, J. Jayaraman & A. Fernyhough. *Influence of loading rate, alkali fibre treatment and crystallinity on fracture toughness of random short hemp fibre reinforced polylactide bio-composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 42, no. 9, pages 1148–1156, 2011. 76
- [Pickering 16] K. L. Pickering, M. A. Efendy & T. M. Le. *A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 83, pages 98–112, 2016. 62, 76, 94, 116, 119, 121, 122, 123, 125, 155
- [Pin 15] J.-M. Pin, N. Sbirrazzuoli & A. Mija. *From Epoxidized Linseed Oil to Bioresin : An Overall Approach of Epoxy/Anhydride Cross-Linking*. ChemSusChem, vol. 8, no. 7, pages 1232–1243, 2015. 25

- [Placet 09] V. Placet. *Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 40, no. 8, pages 1111–1118, 2009. 72
- [Placet 12a] V. Placet, O. Cisse & L. Boubakar. *Influence of environmental relative humidity on the tensile and rotational behaviour of hemp fibres*. Journal of Materials Science, vol. 47, no. 7, pages 3435–3446, 2012. 69, 70, 106, 194
- [Placet 12b] V. Placet, F. Trivaudey, O. Cisse, V. Gucheret-Retel & M. L. Boubakar. *Diameter dependence of the apparent tensile modulus of hemp fibres : A morphological, structural or ultra-structural effect ?* Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 43, no. 2, pages 275–287, 2012. 66, 71, 72, 108
- [Placet 17] V. Placet, A. Day & J. Beaugrand. *The influence of unintended field retting on the physicochemical and mechanical properties of industrial hemp bast fibres*. Journal of Materials Science, vol. 52, no. 10, pages 5759–5777, 2017. 67, 69, 72, 73, 75, 92, 95, 96, 105
- [Placet 18] V. Placet, C. François, A. Day, J. Beaugrand & P. Ouagne. *Industrial hemp transformation for composite applications : influence of processing parameters on the fibre properties*. In Advances in Natural Fibre Composites, pages 13–25. Springer, 2018. 69, 134
- [Pôle-IAR 14] Pôle-IAR. *Intégrez des produits biosourcés dans vos composites. Focus sur les résines biosourcées et les fibres naturelles*. [http://www.iar-pole.com/wp-content/uploads/downloads/2014/04/Livret\\_JEC2014FR1.pdf](http://www.iar-pole.com/wp-content/uploads/downloads/2014/04/Livret_JEC2014FR1.pdf), 2014. 117
- [Qin 14] J. Qin, H. Liu, P. Zhang, M. Wolcott & J. Zhang. *Use of eugenol and rosin as feedstocks for biobased epoxy resins and study of curing and performance properties*. Polymer International, vol. 63, no. 4, pages 760–765, 2014. 16, 18, 27, 32, 34, 38, 41, 42, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 56
- [Ragoubi 10] M. Ragoubi, D. Bienaimé, S. Molina, B. George & A. Merlin. *Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof*. Industrial Crops and Products, vol. 31, no. 2, pages 344–349, 2010. 62, 80, 123
- [Raquez 10] J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe & P. Krawczak. *Thermosetting (bio) materials derived from renewable*



- resources : a critical review*. Progress in Polymer Science, vol. 35, no. 4, pages 487–509, 2010. 15, 146
- [Ray 01] D. Ray & B. Sarkar. *Characterization of alkali-treated jute fibers for physical and mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 80, no. 7, pages 1013–1020, 2001. 93
- [Regazzi 13] A. Regazzi. *Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. 74, 132, 194
- [Robert 14] C. Robert, F. de Montigny & C. M. Thomas. *Facile and Efficient Synthesis of Cyclic Anhydrides from Dicarboxylic Acids*. ACS Catalysis, vol. 4, no. 10, pages 3586–3589, 2014. 15, 18, 34, 35, 40, 193
- [Rondeau-Mouro 11] C. Rondeau-Mouro, H. Bizot & D. Bertrand. *Chemometric analyses of the 1H–13C cross-polarization build-up of celluloses NMR spectra : a novel approach for characterizing the cellulose crystallites*. Carbohydrate polymers, vol. 84, no. 1, pages 539–549, 2011. 93
- [Saheb 99] D. N. Saheb, J. P. Joget *al.* *Natural fiber polymer composites : a review*. Advances in polymer technology, vol. 18, no. 4, pages 351–363, 1999. 119
- [SANECO 15] SANECO. *Prix moyen annuel (FOB) des fibres de lin teillées*. <http://http://www.saneco.com/>, 2015. 117
- [Sankari 00] H. S. Sankari. *Comparison of bast fibre yield and mechanical fibre properties of hemp (Cannabis sativa L.) cultivars*. Industrial crops and products, vol. 11, no. 1, pages 73–84, 2000. 66, 72, 147
- [Sawpan 11a] M. A. Sawpan, K. L. Pickering & A. Fernyhough. *Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 42, no. 9, pages 1189–1196, 2011. 72, 76, 77, 127, 128, 150
- [Sawpan 11b] M. A. Sawpan, K. L. Pickering & A. Fernyhough. *Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 42, no. 8, pages 888–895, 2011. 76, 77, 93, 139, 151
- [Scalici 16] T. Scalici, V. Fiore & A. Valenza. *Effect of plasma treatment on the properties of Arundo Donax L. leaf fibres and its bio-based epoxy composites : A preliminary study*. Composites Part B : Engineering, vol. 94, pages 167–175, 2016. 62

- [Scida 13] D. Scida, M. Assarar, C. Poilâne & R. Ayad. *Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax-fibre reinforced epoxy composite*. Composites Part B : Engineering, vol. 48, pages 51–58, 2013. 133, 156, 158
- [Scida 17] D. Scida, A. Bourmaud & C. Baley. *Influence of the scattering of flax fibres properties on flax/epoxy woven ply stiffness*. Materials & Design, vol. 122, pages 136–145, 2017. 71
- [Sepe 18] R. Sepe, F. Bollino, L. Boccarusso & F. Caputo. *Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites*. Composites Part B : Engineering, vol. 133, pages 210–217, 2018. 76, 77
- [Serna 16] L. D. Serna, C. O. Alzate & C. C. Alzate. *Supercritical fluids as a green technology for the pretreatment of lignocellulosic biomass*. Bioresource technology, vol. 199, pages 113–120, 2016. 17, 63
- [Shah 12] D. U. Shah, P. J. Schubel, P. Licence & M. J. Clifford. *Determining the minimum, critical and maximum fibre content for twisted yarn reinforced plant fibre composites*. Composites Science and Technology, vol. 72, no. 15, pages 1909–1917, 2012. 121, 130, 151
- [Shah 13] D. U. Shah. *Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters : a critical review*. Journal of Materials Science, vol. 48, no. 18, pages 6083–6107, 2013. 125
- [Shah 14] D. U. Shah. *Natural fibre composites : comprehensive Ashby-type materials selection charts*. Materials & Design (1980-2015), vol. 62, pages 21–31, 2014. 129, 195
- [Sicomini 15] Sicomin. *Datasheet SR GreenPoxy 56*. <http://www.sicomin.com/datasheets/product-pdf1152.pdf>, 2015. 139, 151
- [Skaar 88] C. Skaar. *Hygroexpansion in wood*. In Wood-water relations, pages 122–176. Springer, 1988. 74
- [Stemmelen 11] M. Stemmelen, F. Pessel, V. Lapinte, S. Caillol, J.-P. Habas & J.-J. Robin. *A fully biobased epoxy resin from vegetable oils : From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material*. Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, vol. 49, no. 11, pages 2434–2444, 2011. 22
- [Stevens 10] C. Stevens. *Industrial applications of natural fibres : structure, properties and technical applications*, volume 10. John Wiley & Sons, 2010. 69

- [Stokke 13] D. D. Stokke, Q. Wu & G. Han. Introduction to wood and natural fiber composites. John Wiley & Sons, 2013. 119
- [Sun 18] Z. Sun, B. Fridrich, A. de Santi, S. Elangovan & K. Barta. *Bright Side of Lignin Depolymerization : Toward New Platform Chemicals*. Chemical reviews, 2018. 31, 34
- [Symington 09] M. C. Symington, W. M. Banks, O. D. West & R. Pethrick. *Tensile testing of cellulose based natural fibers for structural composite applications*. Journal of composite materials, vol. 43, no. 9, pages 1083–1108, 2009. 72, 148
- [Thakur 16] V. K. Thakur & M. R. Kessler. *Biocomposites Composed of Bio-Based Epoxy Resins, Bio-Based Polyphenols and Lignocellulosic Fibers*. In Green Biorenewable Biocomposites, pages 129–178. Apple Academic Press, 2016. 30
- [Thiyagarajan 16] S. Thiyagarajan, H. C. Genuino, J. C. van der Waal, E. de Jong, B. M. Weckhuysen, J. van Haveren, P. C. Bruijninx & D. S. van Es. *A Facile Solid-Phase Route to Renewable Aromatic Chemicals from Biobased Furanics*. Angewandte Chemie International Edition, vol. 55, no. 4, pages 1368–1371, 2016. 34
- [Thomason 95] J. Thomason. *The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites : 2. Water absorption, voids and the interface*. Composites, vol. 7, no. 26, pages 477–485, 1995. 132
- [Thomason 12] J. Thomason & J. Carruthers. *Natural fibre cross sectional area, its variability and effects on the determination of fibre properties*. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, vol. 6, no. 4, pages 424–430, 2012. 71
- [Thomsen 05] A. B. Thomsen, S. Rasmussen, V. Bohn, K. V. Nielsen & A. Thygesen. *Hemp raw materials : The effect of cultivar, growth conditions and pretreatment on the chemical composition of the fibres*. Riso National Laboratory. Report No, 2005. 66
- [Thygesen 05] A. Thygesen, J. Oddershede, H. Lilholt, A. B. Thomsen & K. Ståhl. *On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres*. Cellulose, vol. 12, no. 6, page 563, 2005. 67, 88, 93
- [Thygesen 06] A. Thygesen. *Properties of hemp fiber polymer composites*. PhD thesis, PhD thesis, 2006. 68
- [Thygesen 07] L. G. Thygesen, M. Eder & I. Burgert. *Dislocations in single hemp fibres—investigations into the relationship of structural distortions and tensile properties at the cell wall level*.

- Journal of materials science, vol. 42, no. 2, pages 558–564, 2007. 67, 72, 148
- [Thygesen 11] A. Thygesen, B. Madsen, A. B. Bjerre & H. Lillholt. *Cellulosic fibers : effect of processing on fiber bundle strength*. Journal of Natural Fibers, vol. 8, no. 3, pages 161–175, 2011. 69, 72, 147
- [Thygesen 13] A. Thygesen, M. Lui, A. S. Meyer & G. Daniel. *Hemp fibres : enzymatic effect of microbial processing on fibre bundle structure*. 2013. 69
- [Väisänen 17] T. Väisänen, O. Das & L. Tomppo. *A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites*. Journal of Cleaner Production, vol. 149, pages 582–596, 2017. 124
- [van Es 13] D. S. van Es. *Rigid biobased building blocks*. Journal of Renewable Materials, vol. 1, no. 1, pages 61–72, 2013. 34
- [Venables 89] K. M. Venables. *Low molecular weight chemicals, hypersensitivity, and direct toxicity : the acid anhydrides*. Occupational and Environmental Medicine, vol. 46, no. 4, pages 222–232, 1989. 24
- [Vignon 96] M. Vignon, D. Dupeyre & C. Garcia-Jaldon. *Morphological characterization of steam-exploded hemp fibers and their utilization in polypropylene-based composites*. Bioresource Technology, vol. 58, no. 2, pages 203–215, 1996. 62, 80, 95, 96, 123
- [Wang 17] S. Wang, S. Ma, C. Xu, Y. Liu, J. Dai, Z. Wang, X. Liu, J. Chen, X. Shen, J. Weiet *al.* *Vanillin-derived high-performance flame retardant epoxy resins : facile synthesis and properties*. Macromolecules, vol. 50, no. 5, pages 1892–1901, 2017. 26, 34
- [Weisburger 78] E. Weisburger, A. Russfield, F. Homburger, J. Weisburger, E. Boger, C. D. Van & K. Chu. *Testing of twenty-one environmental aromatic amines or derivatives for long-term toxicity or carcinogenicity*. Journal of environmental pathology and toxicology, vol. 2, no. 2, pages 325–356, 1978. 24
- [Westman 10] M. P. Westman, L. S. Fifield, K. L. Simmons, S. Laddha & T. A. Kafentzis. *Natural fiber composites : a review*. Rapport technique, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US), 2010. 119, 139, 151
- [Williams 93] P. T. Williams & S. Besler. *Thermogravimetric analysis of the components of biomass*. In Advances in thermochemical biomass conversion, pages 771–783. Springer, 1993. 103

- [Wu 06] X.-F. Wu & Y. A. Dzenis. *Droplet on a fiber : geometrical shape and contact angle*. Acta mechanica, vol. 185, no. 3-4, pages 215–225, 2006. 123
- [Yang 96] G. Yang, H. Zeng, J. Li, N. Jian & W. Zhang. *Relation of modification and tensile properties of sisal fiber*. Acta Sci Nat Uni Sunyatseni, vol. 35, pages 53–7, 1996. 132
- [Yang 16] G. Yang, B. J. Rohde, H. Tesebay & M. L. Robertson. *Bio-renewable Epoxy Resins Derived from Plant-Based Phenolic Acids*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 4, no. 12, pages 6524–6533, 2016. 52
- [Zampaloni 07] M. Zampaloni, F. Pourboghrat, S. Yankovich, B. Rodgers, J. Moore, L. Drzal, A. Mohanty & M. Misra. *Kenaf natural fiber reinforced polypropylene composites : a discussion on manufacturing problems and solutions*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, vol. 38, no. 6, pages 1569–1580, 2007. 119
- [Zegaoui 18] A. Zegaoui, R. Ma, A. Q. Dayo, M. Derradji, J. Wang, W.-b. Liu, W.-a. Cai et al. *Morphological, mechanical and thermal properties of cyanate ester/benzoxazine resin composites reinforced by silane treated natural hemp fibers*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018. 77
- [Zhang 10] L. Zhang & M. Miao. *Commingled natural fibre/polypropylene wrap spun yarns for structured thermoplastic composites*. Composites Science and Technology, vol. 70, no. 1, pages 130–135, 2010. 155
- [Zhang 14] X. Zhang, S. Heinonen & E. Levänen. *Applications of supercritical carbon dioxide in materials processing and synthesis*. Rsc Advances, vol. 4, no. 105, pages 61137–61152, 2014. 17, 63
- [Zhao 16] S. Zhao & M. M. Abu-Omar. *Renewable epoxy networks derived from lignin-based monomers : effect of cross-linking density*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 4, no. 11, pages 6082–6089, 2016. 53
- [Zhao 17] S. Zhao & M. M. Abu-Omar. *Synthesis of Renewable Thermoset Polymers through Successive Lignin Modification Using Lignin-Derived Phenols*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 5, no. 6, pages 5059–5066, 2017. 34
- [Zhao 18] S. Zhao, X. Huang, A. J. Whelton & M. M. Abu-Omar. *Renewable Epoxy Thermosets from Fully Lignin-Derived Triphenols*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 6, no. 6, pages 7600–7608, 2018. 33

## LISTE DES FIGURES

1	Représentation schématique des différents axes de recherche développés dans cette étude. . . . .	14
1.1	Synthèse de la résine DGEBA. . . . .	22
1.2	Différents types d'amines utilisés comme durcisseurs lors de la réaction de réticulation des résines époxydiques. Pour le détail des acronymes, voir le glossaire. . . . .	23
1.3	Schéma réactionnel époxy/amine, d'après la thèse de E. Chailleux [Chailleux 01]. (1) Réaction de l'amine primaire et de la fonction époxyde pour former l'amine secondaire. (2) Réaction de l'amine secondaire et de la fonction époxyde pour former l'amine tertiaire. . . . .	23
1.4	Différents types d'anhydrides d'acide utilisés comme durcisseurs lors de la réaction de réticulation des résines époxy. Pour le détail des acronymes voir le glossaire. . . . .	24
1.5	Schéma réactionnel époxy/anhydride avec catalyseur. . . . .	25
1.6	Réactions secondaires mises en jeu lors de la réaction des époxy et des anhydrides. (a) Réaction de protonation de l'alcoolate. (b) Réaction de polyéthérification. . . . .	25
1.7	Schéma réactionnel de la synthèse de l'ECH. (a) A partir de la pétrochimie. (b) A partir de la biomasse. . . . .	30
1.8	Schéma de différentes possibilités de conversion de la biomasse. . . . .	31
1.9	Synthons bio-sourcés eugénol et isoeugénol ainsi que leur dérivé diépoxydé. . . . .	31
1.10	Monomères diépoxydiques issus de la vanilline, d'après Fache et al. [Fache 14]. . . . .	32
1.11	Glycidylation de la lignine avec l'ECH, d'après Over et al. [Over 17].	33
1.12	Synthèse du durcisseur amine vanillyle à partir de la vanilline, d'après Fache et al. [Fache 15]. . . . .	34
1.13	Synthèse de durcisseurs anhydride à partir d'acides carboxylique, d'après Robert et al. [Robert 14]. . . . .	35
1.14	Présentation des prépolymères époxydiques étudiés. . . . .	36
1.15	Transformation chimique de l'isoEu en DGE-isoEu. . . . .	37
1.16	(a) Spectre RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) de l'isoEu. (b) Spectre RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) du DGE-isoEu. . . . .	38
1.17	Transformation chimique de l'Eugénol en DGE-Eugénol. . . . .	39

---

1.18	Présentation des durcisseurs de type d'anhydride d'acide et acide étudiés.	40
1.19	Catalyseurs de type dérivé d'imidazole.	41
1.20	Profil de chargement/déchargement des essais de nanoindentations.	44
1.21	Schéma du principe de l'essai de flexion 3 points [Eve 03].	45
1.22	Spectre Infrarouge (ATR) (a) HHPA, (b) DGE-isoEu et (c) Poly-époxyde DGE-isoEu/HHPA.	46
1.23	Courbes de DSC du mélange DGEBA/DMID	47
1.24	Spectres IR réalisés sur les échantillons de DGEBA/PA/DMID avec les ratios 1/0,8 1/1,2 et 1/1,5	48
1.25	Courbes TGA du mélange DGE-IsoEu/CA/DMID	54
1.26	Courbes Force-Déplacement obtenues en nanoindentation pour le mélange DGE-IsoEu/SA. (a) avec variations des vitesses de déformation, (b) avec des rampes linéaires Force-Temps, (c) avec un temps de relaxation de 1200 secondes.	55
1.27	Courbes contraintes-déformation des éprouvettes DGE-IsoEu/CA/DMID testées en flexion	58
2.1	Schéma de la coupe transversale d'une tige de chanvre (a) Tissus primaires (b) Tissus secondaires.	65
2.2	Image microscopique et schéma de la coupe transversale des fibres de chanvre au sein de la tige.	67
2.3	Comportements mécaniques des fibres de chanvre en traction, d'après Placet et al. [Placet 12a].	70
2.4	Analyse thermogravimétrique des principaux constituants des fibres de chanvre, d'après Kabir [Kabir 12].	73
2.5	Schéma du processus de décohésion d'une fibre végétale au sein d'une matrice plastique, d'après Regazzi et al. [Regazzi 13]. (a) la fibre est imprégnée dans la matrice. (b) le gonflement des fibres dû à l'adsorption d'eau engendre l'apparition de fissures. (c) l'eau s'infiltre dans les fissures par capillarité. (d) Le retrait de la fibre après désorption entraîne une décohésion de l'interface fibre/matrice.	74
2.6	Isotherme de sorption d'eau des fibres de chanvre, d'après Hill et al. [Hill 09].	75
2.7	Dispositif de traitement au CO <sub>2</sub> supercritique.	81
2.8	Diagramme de phase du CO <sub>2</sub> .	82
2.9	(a) Schéma de principe de la technique DVS. (b) Photographie de l'équipement DVS.	83
2.10	Schéma de la mise en œuvre de l'essai de traction sur fibres unitaires.	85
2.11	Machine d'essais mécaniques avec montage des fibres pour essais de traction.	86
2.12	Dispositif de mesure de la morphologie des fibres végétales.	88
2.13	Photos des lots de fibres de chanvre. (a)Fibres non traitées. (b)Fibres traitées au CO <sub>2</sub> sc.	89

2.14	Images réalisées au MEB.(a) Fibres non traitées. (b) Fibres traitées au CO <sub>2</sub> sc. . . . .	90
2.15	Teneur relative en monosaccharides des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2, en pourcentage de masse relative. . . . .	91
2.16	Spectre DRX des lots NTF et TF-2. . . . .	94
2.17	Distribution des diamètres des fibres NTF, TF-1 et TF-2. . . . .	96
2.18	Profil des cinétiques de sorption d'eau par DVS. . . . .	97
2.19	Cinétique d'adsorption pour les lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2. (a) 10-20% RH (b) 40-50% RH (c) 60-70% RH. . . . .	98
2.20	Isothermes de sorption des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2. . . . .	100
2.21	Isothermes de sorption des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2. . . . .	101
2.22	Thermogramme des fibres de chanvre NTF, TF-1 et TF-2. . . . .	103
2.23	Courbes contrainte-déformation des fibres NTF, TF-1 et TF-2. . . . .	106
2.24	Représentation statistique des propriétés mécaniques en traction des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2. (a) et (b) Fonction de répartition et densité de probabilité des contraintes à rupture. (c) et (d) Fonction de répartition et densité de probabilité des modules apparents tangents. (e) et (f) Fonction de répartition et densité de probabilité des déformations à rupture. . . . .	110
2.25	Schéma de l'influence du traitement au CO <sub>2</sub> sc sur la composition et la structure des fibres de chanvre. . . . .	111
2.26	Représentation statistique des propriétés mécaniques en traction des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2. . . . .	112
3.1	Les différentes catégories des matériaux composites à renfort fibreux. . . . .	118
3.2	Différents types d'architecture de renfort utilisés pour l'élaboration des bio-composites, adapté de Bourmaud et al. [Bourmaud 18]. . . . .	120
3.3	Domaines d'application des composites à renfort végétal. . . . .	125
3.4	Caractérisation de l'interface fibre/matrice. (a) Test de déchaussement de microgoutte. (b) Test Pull-out. . . . .	126
3.5	Propriétés mécaniques des composites à renfort végétal et des composites à fibres de verre, d'après Shah [Shah 14]. . . . .	129
3.6	Schéma du processus de décohésion d'une fibre végétale au sein d'une matrice organique [Regazzi 13]. (a) la fibre est enrobée dans la matrice. (b) le gonflement des fibres dû à l'absorption d'eau engendre l'apparition de fissures. (c) l'eau s'infiltré dans les fissures par capillarité. (d) Le retrait de la fibre après désorption entraine une décohésion à l'interface fibre/matrice. . . . .	132
3.7	HF1. . . . .	134
3.8	HF2. . . . .	134
3.9	HF3. . . . .	134
3.10	Mise en œuvre des essais de rhéologie. (a) Rhéomètre. (b) Schéma de principe. . . . .	136
3.11	Schéma de préparation des échantillons de Pull-out. . . . .	137



3.12	Éprouvette de composite réalisée avec le renfort HF2. . . . .	138
3.13	Élaboration des éprouvettes de composites. (a) Schéma du moule. (b) Schéma de la section des éprouvettes. . . . .	139
3.14	Éprouvettes de composite GP-HF3-NT réalisées. . . . .	140
3.15	Photo de la configuration d'essai de traction sur éprouvette IFBT. . .	141
3.16	Courbe Contrainte-déformation typique d'un essai de traction sur éprouvettes IFBT à base de chanvre. . . . .	142
3.17	Schéma essai de flexion 3 points. . . . .	142
3.18	Propriétés rhéologiques des polyépoxydes, (a) Courbe viscosité-vitesse de cisaillement (70°C), (b) Courbe viscosité-température (5°C/min, 1 s <sup>-1</sup> ), (c) Courbe viscosité-temps (1 s <sup>-1</sup> ). . . . .	145
3.19	Courbes contrainte-déplacement des essais Pull-out. . . . .	149
3.20	Photo au microscope optique d'une coupe transversale de composite GP-HF3-NT. . . . .	151
3.21	Courbe contrainte-déformation des essais IFBT sur les composites chanvre/époxy. . . . .	154
3.22	Courbes de sorption d'humidité des composites à renfort végétal. . . .	157

## LISTE DES TABLEAUX

1.1	Cahier des charges des polyépoxydes thermodurcissables pour des applications composites à renfort végétal hautes performances ( $T_g$ : température de transition vitreuse, $E_F$ : module d'Young en flexion, $\sigma_F$ : contrainte à rupture en flexion, $T_{5\%}$ : température à 5% de perte de masse et $T_P$ : température de mise en œuvre). . . . .	20
1.2	Propriétés des polyépoxydes thermodurcissables avec $T_g$ : température de transition vitreuse, $T_P$ : température au pic de polymérisation, $T_{5\%}$ : température à 5% de perte de masse, $\sigma$ : contrainte à rupture, $E$ : module d'Young et $\varepsilon$ : déformation à rupture. . . . .	27
1.3	Propriétés des thermodurcissables élaborés à partir de monomères époxydiques bio-sourcés commerciaux (données issues des fiches techniques produits). . . . .	29
1.4	Propriétés mécaniques et physiques des thermodurcissables époxy bio-sourcés. $T_g$ : température de transition vitreuse, $T_d$ : température de dégradation, $T_{5\%}$ : température à 5% de perte de masse et $T_{max}$ : température à vitesse de dégradation maximale. . . . .	34
1.5	Tableau récapitulatif des combinaisons prépolymère/durcisseur/catalyseur étudiées et leur rapport molaire. . . . .	41
1.6	Analyse FTIR et valeurs de $T_g$ pour différents rapports molaires du mélange monomère epoxy/durcisseur anhydride/catalyseur . . . . .	48
1.7	Aspect et valeurs de l'enthalpie/températures de polymérisation des différents mélanges avant polymérisation . . . . .	51
1.8	Température de transition vitreuse des mélanges résines/durcisseurs/catalyseur	52
1.9	Températures de dégradation thermique ( $T_{5\%}$ , $T_{50\%}$ et $T_{max}$ ) des polyépoxydes étudiés . . . . .	54
1.10	Propriétés des polyépoxydes déterminées en nanoindentation : module relaxé ( $E_R$ en GPa), module instantané ( $E_I$ en GPa), dureté ( $H$ en MPa) et sensibilité à la vitesse de déformation (m, sans unité). . . . .	57
2.1	Tissus primaires et secondaires présents dans les fibres de chanvre . . . . .	66
2.2	Propriétés mécaniques des fibres de chanvre rapportées dans la littérature . . . . .	72
2.3	Bactéries et enzymes utilisées pour dégradaer les hémicelluloses, pectines et lignines [Godon 08, Li 09b, George 14a, Liu 16a]. . . . .	79

---

2.4	Teneur en lignine Klason et en hydrates de carbone des lots NTF, TF-1 et TF-2, en pourcentage de matière sèche. . . . .	92
2.5	Vitesse d'adsorption en humidité des fibres de chanvre mesurée pendant les dix premières minutes pour les paliers 10-20%, 40-50% et 60-70%. . . . .	99
2.6	Teneur en eau à l'équilibre des lots NTF, TF-1 et TF-2 pour 50% RH et 90% RH. . . . .	99
2.7	Paramètres d'ajustement du modèle H-H . . . . .	100
2.8	Teneur en eau monocouche (Mh) et multicouche (Ms) pour différents paliers d'humidité relative. . . . .	102
2.9	Résistance thermique des lots NTF, TF-1 et TF-2. $T_{5\%}$ et $T_{50\%}$ : température à 5% et 50% de dégradation, $T_I$ , $T_{II}$ et $T_{III}$ : température à vitesse de dégradation maximale du premier, deuxième et troisième pic et $D\%$ le pourcentage de dégradation de chaque pic. . . . .	104
2.10	Pourcentage de chaque type de courbes contrainte-déformation ( $T_I$ , $T_{II}$ et $T_{III}$ ) des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2. . . . .	105
2.11	Propriétés mécaniques en traction des lots de fibres NTF, TF-1 et TF-2.	107
3.1	Propriétés mécaniques de quelques fibres végétales et des fibres de verre et de carbone, synthèse de données issues de la littérature. $\sigma_T$ : contrainte maximale en traction, $E_T$ : module d'Young en traction, $\sigma_{T_{sp}}$ et $E_{T_{sp}}$ les contraintes et modules spécifiques. . . . .	119
3.2	Propriétés des polymères thermodurcissables : polyépoxyde et polyester insaturé. . . . .	121
3.3	Propriétés de l'interface fibre/matrice obtenues à partir de fibres de lin et de chanvre. . . . .	128
3.4	Propriétés des composites à renfort végétal et matrice thermodurcissable.	131
3.5	Synthèse des composites bio-sourcés élaborés. . . . .	140
3.6	Viscosités (Pa.s) des polyépoxydes pour différentes températures. . . . .	144
3.7	Viscosités (Pa.s) des polyépoxydes soumis à des essais isothermes pour des temps donnés. . . . .	145
3.8	Propriétés mécaniques des composites et du renfort. . . . .	147
3.9	Résistance à l'interface fibre/matrice des lots HF1-NT - DGEBA/CA et HF1-TF-2 - DGEBA/CA. . . . .	150
3.10	Fraction volumique des fibres, de la matrice et des porosités des composites étudiés. . . . .	151
3.11	Propriétés mécaniques en traction des composites. . . . .	152
3.12	Propriétés des composites déterminées expérimentalement et estimées à l'aide la loi des mélanges. . . . .	155
3.13	Propriétés mécaniques en flexion moyennes de composites renforcés par des fibres de chanvre. . . . .	155

# LISTES DES PUBLICATIONS ET CONFÉRENCES

## PUBLICATIONS DANS DES REVUES À COMITÉ DE LECTURE

V. Placet, C. François, A. Day, J. Beaugrand, P. Ouagne. *Industrial hemp transformation for composite applications : Influence of processing parameters on the fibre properties*, Advances in Natural Fibre Composite, 2018, 13-25.

C. François, S. Pourchet, G. Boni, S. Rauaiainen, J. Samec, L. Fournier, C. Robert, C. Thomas, S. Fontaine, Y. Gaillard, V. Placet, L. Plasseraud. *Design and synthesis of biobased epoxy thermosets from biorenewable resources*, Comptes-Rendus Chimie, 2017 20, 1006.

J. Vigier, C. François, S. Pourchet, G. Boni, L. Plasseraud, V. Placet, S. Fontaine and H. Cattey. *Crystal structure of the diglycidyl ether of eugenol*, Acta Cryst., 2017, E73, 694-697.

C. François, S. Pourchet, G. Boni, S. Fontaine, Y. Gaillard, V. Placet, M. V. Galkin, A. Orebom, J. Samec and L. Plasseraud. *Diglycidylether of iso-eugenol : a suitable lignin-derived synthon for epoxy thermoset applications*, RSC Adv., 2016, 6, 68732.

## ACTES DE CONFÉRENCE

C. François, L. Plasseraud, S. Pourchet, G. Boni, V. Placet, S. Fontaine, J. Beaugrand, D. Champion. *Etude d'un procédé de traitement innovant des fibres de chanvre sous condition de fluide supercritique et propriétés induites*, Journées Nationales sur les Composites, Champs-sur-Marne – France, 2017.

C. François, V. Placet, Y. Gaillard, S. Pourchet, G. Boni, L. Plasseraud, P. Ouagne, J. Samec, S. Rautiainen, L. Fournier, C. Robert, C. M. Thomas and S. Fontaine. *Design and development of 100% bio-based high-grade hemp/epoxy composites*, 21st International Conference on Composite Materials, Xi'an - Chine, 2017

## COMMUNICATIONS

C. François, L. Plasseraud, S. Pourchet, G. Boni, S. Fontaine, P. Ouagne, Y. Gaillard, V. Placet. *Développement de matériaux composites bio-sourcés pour des applications structurales*, Colloque FUTURMOB, Montbéliard - France, 2017. Communication orale.

C. François, V. Placet, Y. Gaillard, S. Pourchet, G. Boni, L. Plasseraud, P. Ouagne, J. Samec, S. Rautiainen, L. Fournier, C. Robert, C.M. Thomas, S. Fontaine. *Design and development of 100% bio-based high-grade hemp/epoxy composites*, 21st International Conference on Composite Materials, Xi'an – China, 2017. Communication orale.

C. François, L. Plasseraud, S. Pourchet, G. Boni, V. Placet, S. Fontaine, J. Beau-grand, D. Champion. *Etude d'un procédé de traitement innovant des fibres de chanvre sous condition de fluide supercritique et propriétés induites*, Journées Nationales sur les Composites, Champs-sur-Marne – France, 2017. Poster.

C. François, S. Pourchet, L. Plasseraud, G. Boni, S. Fontaine, Y. Gaillard, V. Placet, S. Rautiainen, J. Samec, L. Fournier, C. Robert, C.M. Thomas. *Towards fully bio-based thermosets : From prepolymers synthesis to composite applications*, 3st International Symposium on Green Chemistry, La Rochelle – France, 2017. Communication orale.

C. François, S. Hanana, V. Placet, S. Fontaine, L. Plasseraud, S. Pourchet. *Vieillissement environnemental accéléré et propriétés mécaniques des fibres issues du chanvre*, Colloque Fatigue et durabilité des composites biosourcés, Besançon – France, 2016. Communication orale.

C. François, V. Placet, L. Plasseraud, S. Pourchet, P. Ouagne, J. Samec, G. Boni, S. Fontaine. *Elaboration et détermination des performances d'un composite UD chanvre/epoxy 100% bio-sourcé*, Journées Jeunes Chercheurs en Eco-composites, Clermont-Ferrand – France, 2016. Communication orale.



# Contribution au développement de composites 100% bio-sourcés : synthèse de polyépoxydes bio-sourcés, traitement de fibres de chanvre au CO<sub>2</sub> supercritique et incidence sur les propriétés des matériaux

## Résumé :

Ces travaux de thèse constituent une contribution au développement de composites chanvre/époxy 100% bio-sourcés. Les enjeux environnementaux actuels favorisent l'émergence de matériaux issus de ressources renouvelables telles que les fibres végétales mais conduisant aussi à une large gamme de synthons bio-sourcés, notamment à l'origine de prépolymères époxydiques. Une étude approfondie des deux constituants (fibres de chanvre et matrices polyépoxydiques) est réalisée avant l'étape d'élaboration des composites. Un traitement au CO<sub>2</sub> supercritique est appliqué sur les fibres de chanvre utilisées comme renfort dans les matériaux composites. Le résultat de ce traitement mène à une meilleure individualisation ainsi qu'à une baisse du pouvoir hygroscopique des fibres. Ces aspects, décisifs pour garantir de bonnes propriétés pour le composite final, sont néanmoins nuancés par une baisse des propriétés ultimes en traction à l'échelle des fibres mais également à l'échelle du composite. De la même façon, la diminution du pouvoir hygroscopique des fibres après traitement se répercute à l'échelle du composite, permettant ainsi d'améliorer la durabilité du composite. La synthèse des résines époxydiques utilisées dans cette étude est réalisée à partir de ressources renouvelables et abondantes telles que la lignine. Les polyépoxydes thermodurcissables ainsi préparés présentent de bonnes performances, compatibles avec le cahier des charges pour des applications composites à renfort végétal. Au regard des résultats obtenus, les composites 100% bio-sourcés sont des matériaux d'avenir. Leur développement nécessite néanmoins une étude approfondie de leur durabilité.

**Mots clés :** Polyépoxydes thermodurcissables bio-sourcés, Fibres de chanvre, Pré-traitement au CO<sub>2</sub> supercritique, Propriétés mécaniques, Composites

## Contribution to the development of 100% bio-based composites: synthesis of bio-based polyepoxides, supercritical CO<sub>2</sub> treatment of hemp fibres and effect on the materials properties

## Abstract :

This thesis contributes to the development of 100% bio-based hemp/epoxy composites. Current environmental issues favor the emergence of materials derived from renewable resources such as plant fibres and a wide range of bio-based building-blocks, source of epoxy prepolymers in particular. An intensive investigation of the two constituents (hemp fibres and polyepoxidic matrix) is carried out before the composites manufacturing. Supercritical CO<sub>2</sub> treatment is applied to hemp fibres used as reinforcement in composite materials. This treatment, not optimized, leads to better individualization as well as a decrease in the hygroscopic power of the fibres. These aspects, which are essential in order to guarantee good properties for the final composite, are nevertheless qualified by a loss of mechanical properties at the fibre scale but also at the composite scale. In the same way, the decrease in the hygroscopic power of the hemp fibres after treatment is reflected at the composite scale, thus improving the durability of the crosslinked material. The synthesis of the epoxy resins used in this study is made from abundant resources such as lignin. The thermosetting polyepoxides prepared in this study have good performance, compatible with the specification for composite applications with plant fibres reinforcement. In view of the results obtained, 100% bio-based composites are materials with a high future potential. Nevertheless, their development requires a comprehensive sustainability study.

**Keywords :** Bio-based polyepoxides thermosets, Hemp fibres, Supercritical CO<sub>2</sub>, pre-treatment, Mechanical properties, Composites

The logo for SPIM (École doctorale SPIM) features the letters 'S', 'P', 'I', and 'M' in a large, white, sans-serif font. The 'S' is stylized with a thick orange horizontal bar to its left.