



**HAL**  
open science

# Etude des mécanismes de fluoration de fibres naturelles destinées à la fabrication d'éco-composites

Olivier Téraube

► **To cite this version:**

Olivier Téraube. Etude des mécanismes de fluoration de fibres naturelles destinées à la fabrication d'éco-composites. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2022. Français. NNT : 2022UC-FAC055 . tel-04062012

**HAL Id: tel-04062012**

**<https://theses.hal.science/tel-04062012v1>**

Submitted on 7 Apr 2023

**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.

**Université Clermont Auvergne**

**École Doctorale des Sciences Fondamentales**

U.F.R. Sciences et Technologies

*Institut de Chimie de Clermont Ferrand*

**THÈSE**

présentée par

**M. Olivier TÉRAUBE**

pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITÉ**

*Spécialité : Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés*

---

*Étude des mécanismes de fluoration de fibres naturelles  
destinées à la fabrication d'éco-composites*

---

**Soutenue le 10 novembre 2022, devant la commission d'examen :**

**Présidente :** Pr. Christine TAVIOT GUEHO - *Université Clermont Auvergne*

**Rapporteurs :** Pr. Philippe POULIN - *Université de Bordeaux*  
Dr. Vincent LADMIRAL - *Université de Montpellier*

**Examinatrice :** Dr. Nathalie MIONETTO - *FCBA, Charrey-sur-Saône*

**Directeurs de thèse :** Pr. Marc DUBOIS - *Université Clermont Auvergne*  
Dr. Karine CHARLET - *SIGMA Clermont*

**Invités :** Dr. Pierre-Jacques LIOTIER - *IMT Mines Alès*  
Pr. Éric TOMASELLA - *Université Clermont Auvergne*  
Dr. Éric PÉRIN - *Solvay, Saint-Fons*









# Remerciements

Durant l'intégralité de ces trois années de mon doctorat, on m'a de nombreuses fois interrogé sur ce qu'était concrètement "une thèse" ? Si au premier abord, j'ai bien eu du mal à répondre de manière concise, la réponse m'est étonnamment venue d'un lieu en lequel je n'avais plus aucun espoir d'y rencontrer une once de vérité : Twitter (comme quoi tout est possible...) :



Johann E  
@Jhnn\_e

...

Etre en thèse c'est devenir le plus grand spécialiste mondial d'une question que t'es le seul au monde à te poser...

10:35 AM · 2 mars 2021 · Twitter Web App

3 989 Retweets 183 Tweets cités 29,7 k J'aime

Néanmoins, si aujourd'hui je suis peut-être, *according to* ce tweet, l'un des plus grands spécialistes de la fluoration du lin cela ne s'est pas fait sans l'aide technique, scientifique, morale, etc. de quelques personnes qui m'ont permis aujourd'hui de décrocher ce titre si convoité (~~ou non~~) de docteur d'Université.

Avant toute chose, je souhaiterais exprimer ma gratitude envers l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'expertiser mon travail de thèse et pour les discussions fort intéressantes et enrichissantes que nous avons eu lors de ma soutenance de thèse.

De la même manière, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers le Dr François METZ et le Dr Éric PÉRIN de la société SOLVAY SPECIAL CHEM pour avoir suivi ma thèse en tant que partenaire industriel de celle-ci. Je remercie également Dr Étienne SCHMITT pour son intérêt envers mes travaux et pour sa participation à ma soutenance de thèse.

De surcroît, mes remerciements se tournent également vers la Région Auvergne-Rhône-Alpes pour avoir financé mes travaux.

Dans un second temps, je désire remercier très chaleureusement Karine CHARLET et Marc DUBOIS, mes deux directeurs de thèse, pour avoir accepté de me faire confiance dans cette aventure et avoir cru en mes compétences et en mes capacités pour mener à bien ce doctorat.

De manière plus individuelle, merci Marc pour ta bienveillance et ta confiance à mon égard durant l'intégralité de ces trois ans à l'ICCF mais également pour ton investissement dans mes travaux ainsi que pour tout ce que tu as pu m'apporter ! Et promis, j'utiliserais ton cadeau (qui m'a grandement touché) pour signer mon premier contrat mais également les suivants !

De la même façon, je te remercie Karine pour ton aide sur les aspects "mécanique" de ma thèse ainsi que pour ton appui pour établir des collaborations (vu que visiblement tu sembles connaître l'intégralité des chercheurs de France) et d'une manière générale pour tout ce que tu as apporté à ma thèse et à mes travaux.

En outre, je tiens à remercier Éric TOMASSELLA pour son aide notamment lors du stage de Léa mais également pour les discussions et les bons moments passés à l'ICCF, en dépit du fait que je sois un ingénieur !

D'une manière plus générale, mes remerciements se tournent naturellement vers l'ensemble des permanents de l'équipe F<sub>2</sub> au sein de laquelle j'ai eu la joie d'évoluer et qui m'ont accompagné, aidé et conseillé au mieux durant ces trois ans. Merci Katia de m'avoir pleinement accueilli au sein de la thématique mais également à l'ensemble des autres permanents pour les discussions et l'aide qu'ils m'ont apporté !

Néanmoins, parmi ces personnes, je souhaiterais remercier de manière plus personnelle Nicolas BATISSE pour ses idées, parfois incongrues et "hors normes" mais diablement efficaces, pour les discussions que j'ai pu avoir avec lui sur mon sujet de recherche et pour son aide et son dévouement. Sans lui, bon nombre d'expériences qui font aujourd'hui la richesse des résultats que je présente n'auraient pas pu être réalisées voire même imaginées...

À côté de cela, je remercie également l'intégralité de l'équipe MI mais également l'ensemble des personnels de l'ICCF que j'ai eu l'occasion de côtoyer pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter ou tout simplement leur sympathie. Parmi eux, je voudrais grandement remercier Élodie PETIT pour les heures passées devant la RMN, Rodolphe THIROUARD pour les nombreuses DRX réalisées, David BOURGOGNE pour son aide à l'AFM et enfin Joël CELLIER pour sa créativité, ses astuces de bricolage et sa totale disponibilité pour m'apporter de l'aide lorsque j'en ai eu besoin.

D'une façon similaire, l'aide d'Alexis GRAVIER et d'Alexis JEAN de SIGMA-Clermont m'aura été plus qu'indispensable durant ces trois ans pour conduire l'ensemble des essais mécaniques réalisés durant ces travaux de thèse. En outre, toujours au sein de SIGMA-Clermont, je tiens à exprimer mes remerciements envers Michel DREAN pour son aide et son expertise sur la confection de mes composites.

En outre, je tiens remercier Éric BADEL et Pierre CONCHON de l'INRAE U.M.R. PIAF pour avoir accepté de collaborer avec moi afin de réaliser les expériences de tomographie X mais également pour le temps que Pierre a passé à développer la méthode d'analyse d'image décrite plus loin au sein de ce manuscrit.

Maintenant que l'ensemble des remerciements les plus formels ont été énoncés, je vais (enfin) redevenir un petit peu moins sérieux pour exprimer la suite de mes remerciements qui, et cela est important à souligner, ne sont pas moins importants que ceux présentés précédemment !

Tout d'abord, je vais remercier l'ensemble de mes ~~esclaves~~ étudiants qui ont ~~cravaché~~ œuvré sur différents aspects de mes travaux de thèse et m'ont permis d'accroître de manière qualitative la quantité de résultats que je suis en mesure de présenter aujourd'hui dans ce manuscrit !

Aussi, merci Léa pour tes travaux sur les plasmas et encore une fois désolé pour les deux semaines passées à coller, mesurer et tirer sur ~1000 fibres unitaires et bon courage pour ton doctorat !

Merci à Larbi et Salomé pour leurs travaux sur les traitements anti-termite ! Vous avez fait un super travail. Sur le même sujet, je tiens également à remercier Johan et Flavien pour avoir participé aux prémices de cette étude (surtout pour toi Johan qui avait un handicap de taille avec ton collègue de classe, loin d'être autant investi que toi...).

Un grand merci également à Lou-Ann et Émilie ! Vous avez fourni un travail remarquable d'une qualité rarement atteinte, même par des personnes possédant un niveau supérieur au vôtre ! (P.S. je voulais vous mettre 20/20, mais je n'en ai pas eu le droit...).

Enfin je terminerai par remercier Jean-Baptiste et Honorine, mes petits P.I. qui m'ont quand même bien aidé à réaliser certains composites et à les tester ! Et comme je vous l'ai déjà dit : "*Chose promise, chose due !*".

Pour poursuivre ces remerciements, je me tourne naturellement vers l'ensemble des non-permanents de l'équipe MI que j'ai eu l'occasion de côtoyer tout au long de cette thèse et qui ont permis de rendre ces trois ans bien plus agréables ! Aussi, un grand merci à : Marie, Nicolas, Sébastien, Louise, Oumaima, Mounder, Sara, Aissatou, Charlotte, Marian, Abdel, Alexandra, Alexis, Marian, Hani, Tomy, Rodolphe et tous les autres.

En outre, parmi l'ensemble des non-permanents de l'ICCF, je me dois de remercier de manière bien plus personnelle Fabien, Loélia et Florestan a.k.a. *les minis, confinés puis déconfinés puis .... mais w/potichats* avec qui j'ai passé de très bons moments en dehors de l'institut, au travers de nos sorties au bar, en randonnées ainsi que les très longs moments sur Messenger® (bon j'avoue, j'ai pas toujours lu les 99+ messages qui popaient le matin au réveil ^^) !

Merci pour tout ! J'ai passé de très bons moments avec vous au cours de ces 3 ans, notamment autour de la petite rousse du Keystone !

En parallèle de tout cela, je souhaite remercier très chaleureusement Monica et P-J. pour avoir accepté de m'accueillir à Alès afin que je puisse réaliser des manips, pour les nombreuses discussions autour de mon sujet de thèse mais également sur des sujets plus personnels. Merci pour tous les bons moments passés à Alès et à Lausanne ! Et à très vite, j'en suis sûr !

In english now and on an older way, I would like to thanks Ali and all the Dr TURNER team at Monash University, especially: Winnie, Sam and Nicholas for their warm welcome in 2018 in Australia, all the good times spent together and for make me want to do a PhD.

Toujours dans le même theme, je tiens à chaleureusement remercier Sébastien et Jérôme de Aubert & Duval ainsi que Dr. Salaheddin RAHIMI de l'AFRC pour m'avoir eux aussi donné l'envie de faire une thèse et m'avoir encouragé dans ce projet malgré le fait que j'ai refusé celle qu'ils me proposaient... De manière plus personnelle, merci Sébastien pour tout ce que tu m'as apporté durant ces six mois passé en Écosse ! Cela aura été pour moi une formidable expérience et sache que tous les jours j'applique ta doctrine que j'invite quiconque lira ces lignes à appliquer : *"Si l'on se lève le matin en n'ayant pas envie d'aller travailler, c'est qu'il faut changer de boulot"*.

Mes remerciements se tournent naturellement également vers toi Eugénie qui, en plus de m'avoir évité de dormir sous le pont de St Jacques à mon début de thèse, a été une super amie depuis sept ans au moment où j'écris ces mots.

De manière évidente, je glisse ici un clin d'œil à l'ensemble de ma "petite" team collègue/lycée de B16 : Pujol, Juliette, Laurène, Guiot, Clément M., Antoine C., Marina, Julie, Robin, Anaïs, Martine, Tristan, Anna, Colin, Julia et Chantal. Merci les gars pour tous ces moments passés ensemble, nos soirées ou *modération* n'a jamais pas toujours été présente et d'une manière globale pour votre bonne humeur et pour tout ce que vous m'avez apporté ! Kiss kiss les gars !

Merci à la Hawk Team pour tous les moments passés à ~~rager~~ (non ça jamais...) sur PUBG, COD, BF, et j'en passe durant toutes nos soirées confinées ou couvrefeutes ! Merci beaucoup Thomas, Léo et Michaël pour tout ce que vous m'avez apporté et, comme toujours, on se retrouve chez Mylène ou dans les maisons qu'on aime bien ?

Bon, petite pause maintenant. Avant de terminer ces remerciements je dois absolument faire une parenthèse sur toi JC ! Cela fait maintenant trois ans que l'on s'est rencontré, aux prémices de nos thèses qui, et on l'ignorait à l'époque, ont été plus mouvementée que prévu... Ahlala... Entre le dragon, les diverses pièces au délais approximatifs, les ensimages, l'amour que j'ai désormais pour l'Elium®, les incertitudes et j'en passe car je pense qu'il me faudrait au moins dix pages pour énumérer l'ensemble des choses sur lesquelles on a ragé durant ces trois ans... Mais à côté de cela on a quand même passé trois années de fadas, à s'éclater dans ce qu'on faisait que ce soit au labo, en randonnées mais aussi et surtout au bar ou au FizZ ! Bref aujourd'hui, après tout ce qu'on a vécu, on est devenu Docteur ! Mais plus que ce titre, ce qu'on a gagné tous les deux c'est une tarpin d'amitié ! Très sincèrement, ces trois ans auraient été bien monotones sans toi ! Merci encore pour tout ce qu'on a vécu JC et à très vite !



Pour terminer cette section, je tiens à remercier l'ensemble de ma famille pour leur soutien moral et leur aide au cours de ces années de thèse mais également durant l'ensemble de mes études ! De manière plus précise, je souhaite ici souligner l'accompagnement et le dévouement sans faille de mes parents durant la totalité de mes huit ans d'études qui m'a permis d'en arriver ici en ce 10 novembre 2022.

En outre, je tiens également à remercier chaleureusement mes grands-parents qui m'ont accompagné tout au

long de ma jeunesse et qui auraient été extrêmement fiers de me voir devenir Docteur ! Aussi, c'est à eux en particulier que je souhaite dédier ce travail pour la joie qu'ils m'ont apporté.

Enfin, je tiens à exprimer mes remerciements les plus affectueux envers Maureen pour son soutien moral bien évidemment mais également pour les relectures de ce manuscrit, les (très) nombreuses corrections orthographiques, les longues heures à m'écouter parler de mes travaux (oui je parle beaucoup...) et d'une manière globale pour tout ce qu'elle a apporté à ces travaux, en dépit de son avis très tranché sur le doctorat et la recherche académique d'une manière générale (je te l'avais promis ^^).

Pour conclure, je remercie l'ensemble des personnes qui, de près ou de loin, ont contribué la réussite de cette thèse et plus largement à l'ensemble de mes études.





# Table des illustrations

## Figures

Figure I-1 : Représentation schématique d'un a) polymère thermoplastique, b) polymère thermodurcissable [16]	7
Figure I-2 : Réaction d'obtention des résines polyester insaturé [17]	8
Figure I-3 : Réaction de polymérisation des résines UP	8
Figure I-4 : Réaction de réticulation des résines époxy avec un durcisseur de type amine primaire	9
Figure I-5 : Mécanisme réactionnel des résines phénoliques de type Novolac [20]	10
Figure I-6 : Mécanisme réactionnel des résines phénoliques de type résoles [20]	10
Figure I-7 : Formule chimique du PEEK	11
Figure I-8 : Mécanisme de synthèse du PEEK par substitution nucléophile [25]	12
Figure I-9 : Schéma du principe de formation des fibres continues de verre [3]	14
Figure I-10 : Formules chimiques des fibres para- et méta-aramides [13]	14
Figure I-11 : Réaction de polymérisation des polymères aramides [27]	15
Figure I-12 : Répartition des matériaux composites composant un ATR-42 [27]	15
Figure I-13 : Matériaux composant l'extérieur d'un a) A380-800 [30] ; b) US Navy's F/A-18E/F [29]	16
Figure I-14 : Oxydation des fibres PAN [3]	16
Figure I-15 : Étape de carbonisation (d'après [3])	17
Figure I-16 : Schéma du processus d'obtention des fibres de carbone à partir du PAN [3]	17
Figure I-17 : Schéma du principe du moulage au contact [3]	19
Figure I-18 : Schéma du principe du moulage par projection simultanée [3]	20
Figure I-19 : Schéma du moulage sous vide [3]	20
Figure I-20 : Schéma du procédé d'infusion	21
Figure I-21 : Yacht de croisière durant sa fabrication par infusion [36]	21
Figure I-22 : Schéma du principe du moulage par compression [3]	22
Figure I-23 : Schéma du moulage par compression à partir d'un pré-imprégné [3]	23
Figure I-24 : Schéma du principe de l'enroulement filamentaire [33]	24
Figure I-25 : Photo d'un enroulement filamentaire [37]	24
Figure I-26 : Classification des fibres naturelles	26
Figure I-27 : Observation microscopique de la section d'une tige de lin [48]	27
Figure I-28 : Structure de la cellulose [58]	28
Figure I-29 : Représentation des liaisons intra et intermoléculaires de la cellulose [58]	28
Figure I-30 : Structure des différents monomères présents dans les hémicelluloses [64]	28
Figure I-31 : Structure générale d'une unité phénylpropane métoxylée	29
Figure I-32 : Motifs structuraux d'une lignine de conifère [67]	29
Figure I-33 : Les précurseurs de la lignine	29
Figure I-34 : Exemples de formes radicalaires (issues de l'alcool coniférylique) à l'origine de la lignification [66]	30
Figure I-35 : Principales liaisons (issues de l'alcool coniférylique) inter-motifs de la lignine [66]	30
Figure I-36 : Structure chimique des principaux composés secondaires des plantes [71]	31
Figure I-37 : Structure chimique des pectines [72]	31
Figure I-38 : Schéma du dosage ADF-NDF-ADL (d'après [79,80])	33
Figure I-39 : Organisation schématique de la microstructure d'une fibre élémentaire [6]	33
Figure I-40 : Image MEB de fibres [84]	34
Figure I-41 : Répartition des principaux constituants de la paroi cellulaire en fonction de la couche considérée [66]	34



Figure I-42 : a) design des longerons des ailes du "Bristol Blenheim fighterbomber", b) construction du fuselage d'un Spitfire Gordon Aerolite ; images provenant de [90].	35
Figure I-43 : Illustration de la Hemp car	36
Figure I-44 : Différents objets fabriqués en fibres de lin (éolienne, casque et portière de voiture)	36
Figure I-45 : Lotus Elise Éco	36
Figure I-46 : Nombre de publications dans le domaine des fibres naturelles et des composites publiées entre 1980 et 2011 [96]	37
Figure I-47 : Comparaison du module spécifique et de la résistance maximale spécifique de différentes fibres	38
Figure I-48 : Classification des polymères selon leur origine [105]	40
Figure I-49 : Production du lin en France, Belgique et Pays-bas [106]	41
Figure I-50 : Arrachage du lin et positionnement en andain [108]	42
Figure I-51 : Stockage de balles de lin [109]	42
Figure I-52 : Broyage de la paille de lin [110]	42
Figure I-53 : Ruban de lin peigné [111]	42
Figure I-54 : Propriétés mécaniques de fibres de lin et de composites faits à partir de fibres de lin en fonction de leur zone de prélèvement dans la plante [113]	43
Figure I-55 : Performances mécaniques de fibres naturelles en fonction de l'aire réelle des parois cellulaires [84]	44
Figure I-56 : Schéma des interactions moléculaires dans une goutte de liquide [122]	45
Figure I-57 : Équilibre des phases solide, liquide et gazeuse au point triple	45
Figure I-58 : Détermination de l'angle de contact d'un matériau via la méthode de la goutte sessile	45
Figure I-59 : Schématisation des liaisons hydrogène pouvant exister entre une fibre de verre et une matrice époxy	47
Figure I-60 : Création d'une liaison chimique entre un polymère et une fibre de verre par l'intermédiaire d'un agent de couplage (ici de type silane) [130]	47
Figure I-61 : Enchevêtrement moléculaire [129]	48
Figure I-62 : Schéma de l'interdiffusion dans le cadre de 2 polymères [129]	48
Figure I-63 : Schéma de l'ancrage mécanique	48
Figure I-64 : Isotherme de sorption de vapeur d'eau pour des fibres d'agave modifiées [136]	50
Figure I-65 : Variation du module d'Young en fonction de l'humidité relative [139]	50
Figure I-66 : Images MEB de craquelures liées à l'immersion d'un composite fibres de chanvre/UPE [142]	51
Figure I-67 : Reconstruction 3D des micropores présents au sein du composite fait à partir des (a) fibres brutes (b) fibres de lin traitées [132]	52
Figure I-68 : Réaction d'acétylation entre le bois et l'anhydride acétique	53
Figure I-69 : Thermogravimétrie de bois, de coton et de ses constituants (Xylan=Xylan based hemicellulose) [171]	55
Figure I-70 : Changements structuraux, chimiques et de couleur de la biomasse qui interviennent lors des différentes étapes du processus de torréfaction [170]	55
Figure I-71 : Principe du traitement MAPP [145]	56
Figure I-72 : Modèles thermodynamiques de la réaction de $F_2$ sur $CF_4$ et $C_2H_6$ [193]	59
Figure I-73 : Mécanisme de fluoration du polyéthylène (d'après [79])	59
Figure I-74 : Mécanismes de fluoration de différents groupements chimiques présents dans les polymères (d'après [193])	60
Figure I-75 : Gradient de concentration en fluor lors de la fluoration sous $F_2$ d'un polymère [79]	60
Figure I-76 : Temps de fluoration nécessaire pour former une couche de fluor $\delta_F=1\mu m$ sous une pression partielle de $F_2$ de 0.1 bar à température ambiante [198]	61
Figure I-77 : Mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'utilisation de plasma fluoré sur des fibres naturelles (photo MEB issue de [203])	63
Figure I-78 : Spectres FT-IR de fibres non traitées (ligne grise) et fluorées (en gras) [212]	64
Figure I-79 : Spectres RMN du $^{19}F$ des fibres fluorées en rotation à l'angle magique (MAS) à 30 kHz [212]	65
Figure I-80 : Sorption dynamique de la vapeur d'eau dans des bois bruts et fluorés [215]	66
Figure I-81 : Évolution de la pression au sein du réacteur durant le processus de fluoration [212]	66

Figure I-82 : Structure chimique de l'éthyle-cellulose (a) et de l'acétyle cellulose (b), d'après [87]	67
Figure I-83 : Corrélation entre la consommation de fluor et (a) la teneur en cellulose (b) la teneur en lignine [212]	67
Figure I-84 : Image MEB de composés végétaux brutes et fluorés [79]	69
Figure I-85 : Schéma de la diffusion du fluor au cours du temps [79]	69
Figure I-86 : Système de fluoration directe de la farine de bois [233]	70
Figure I-87 : Spectre a) FT-IR et b) RMN du <sup>19</sup> F de la farine de bois fluorée [233]	71
Figure I-88 : Reconstruction 3D des échantillons de composite polyester-bois non-traité (gauche) et polyester-bois fluoré (droite) après scan par tomographie par rayons X [219]	71
Figure I-89 : Évolution de la prise en eau des composites fabriqués à partir de farine de bois fluoré ou non [234]	72
<hr/>	
Figure II-1 : (a) Photo du tissu de fibres de lin FlaxPly utilisé pour l'étude de la fluoration des fibres de lin ensimées ; (b) Photo d'un fil de fibres de lin.	88
Figure II-2 : a) Image du liquide contenu dans l'erenmeyer de désensimage après 7 jours d'extraction (mélange éthanol et polymère d'ensimage) ; b) image du liquide visqueux après évaporation de l'éthanol.	89
Figure II-3 : Thermogramme DSC de l'ensimage	90
Figure II-4 : Comparaison entre (a) le spectre FT-IR du composé d'ensimage et (b) le spectre FT-IR de la DGEBA tiré de [6]	90
Figure II-5 : Formule chimique de la GDEBA	91
Figure II-6 : Spectres RMN du <sup>1</sup> H de l'ensimage (rouge) et de la DGEBA (commerciale)	91
Figure II-7 : Spectres RMN du <sup>13</sup> C de l'ensimage (rouge) et de la DGEBA (commerciale)	92
Figure II-8 : Réacteur de fluoration employé pour traiter les fibres ensimées	93
Figure II-9 : Schéma du circuit de fluoration	93
Figure II-10 : Pourcentage atomique et massique en fluor en fonction du temps de fluoration obtenu par EDX	95
Figure II-11 : Spectres FT-IR des fibres de lin brutes et fluorées.	96
Figure II-12 : Spectres RMN du <sup>19</sup> F à l'état solide des fibres ensimées fluorées	98
Figure II-13 : Équation bilan de perfluoruration des cycles aromatiques et des groupement CH <sub>x</sub> , selon Lagow & Margrave [15]	98
Figure II-14 : Groupements sur-fluorés potentiels de la DGEBA	100
Figure II-15 : Évolution de l'intensité relative des bandes de RMN du <sup>19</sup> F en fonction du temps de fluoration	101
Figure II-16 : Molécule de DGEBA perfluorée	104
Figure II-17 : Proposition du bilan de fluoration de la DGEBA	105
Figure II-18 : Spectres XPS C1s des fibres (a) brutes, (b) fluorées 5min et (c) fluorées 15min	107
Figure II-19 : (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le « méthode du pont » ; (b) photographie du porte-fibres ; (c) image d'une gouttelette d'eau sur deux fibres parallèles de nylon 6,6 ; (d) schéma d'un pont liquide entre deux fibres de diamètre a séparées d'une distance d et formant des ménisques sphériques de hauteur h ; (e) image d'une colonne d'eau entre deux fibres parallèles de nylon 6,6 ; R - rayon de courbure du ménisque.	108
Figure II-20 : Schéma du "pont de liquide" entre deux fibres hydrophobes séparées d'une distance d	109
Figure II-21 : Photographie (a) globale et (b) zoomée sur le porte-échantillon des fibres, du dispositif expérimental de la méthode du pont pour mesurer les angles de contact des fibres de lin ensimées.	109
Figure II-22 : (a) Composantes polaires, dispersives et totales de la tension de surface des fibres de lin ensimées ; (b) Temps d'absorption moyen d'une goutte d'eau de 5mm <sup>3</sup> par les tissus de fibres	110
Figure II-23 : Impact de la fluoration sur l'angle de contact entre du PE fondu et les fibres brutes et fluorées	111
Figure II-24 : Photographies MEB des fibres de lin ensimées brutes et fluorées	112
Figure II-25 : Images AFM des fibres de lin ensimées brutes et fluorées	112
Figure II-26 : Schéma des différentes étapes lors de la fluoration, en relation avec les changements de rugosité	113
Figure II-27 : Réalisation d'un essai de traction sur fibre (d'après [50])	114

Figure II-28 : Évolutions des propriétés mécaniques des fibres en fonction du temps de fluoration : (a) Module d'Young (E) ; (b) Résistance maximal à la rupture ( $\sigma_m$ ) ; (c) Pourcentage d'élongation maximale (A%) \_\_\_\_\_ 115

Figure III-1 : Ruban de fibres de lin FlaxTape destiné à l'étude de la fluoration des fibres de lin.....	122
Figure III-2 : Réacteur de fluoration de 5L (semi-pilote).....	123
Figure III-3 : Photo d'un papier pH posé sur les fibres de lin en sortie du four de fluoration, la couleur démontrant un pH de 1 de par la désorption de HF.....	124
Figure III-4 : (a) exemple représentatif des échantillons fluorés ; la zone 1 est la plus proche de l'injection de gaz F <sub>2</sub> ; (b) image de l'échantillon "overfluorinated".....	125
Figure III-5 : Évolution de la pression au sein du réacteur de fluoration lors de l'introduction des gaz, couplée à l'évolution de la température mesurée par 5 thermocouples positionnés en surface du réacteur au niveau des zones 1, 2, 3, 4 des fibres (Figure III-4a) et 10cm avant la bande de fibres, du côté de l'introduction du fluor. .	126
Figure III-6 : Comparaison des spectres de RMN <sup>19</sup> F (à l'état solide) enregistrés sur chaque zone de chaque échantillon.....	127
Figure III-7 : Spectres FT-IR de fibres de lin brutes et fluorées. Pour les échantillons fluorés, les lignes bordeaux et violettes, proches de la ligne horizontale correspondent respectivement aux contributions "positives" et "négatives" du spectre par rapport au spectre de l'échantillon brut. Le spectre brut est soustrait de celui des fibres fluorées afin de faire apparaître ces contribution "positive" et "négative".	129
Figure III-8 : Spectres RMN du <sup>19</sup> F (à l'état solide) des fibres de lin fluorées (vitesse de rotation à l'angle magique 30 kHz) .....	130
Figure III-9 : Comparaison entre les spectre FT-IR des fibres brutes et du composé "overfluorinated".....	131
Figure III-10 : Comparaison des scans XPS globaux des fibres brutes et F-5min.....	133
Figure III-11 : Spectres XPS de la raie C1s des fibres (a) brutes, (b) F-5min, (c) F-10min, (d) F-20min, (e) F-60min .....	134
Figure III-12 : Équation bilan de perfluoruration du cycle aromatique et du groupe CHx, selon Lagow & Margrave [13].....	134
Figure III-13 : Spectres XPS de la raie O1s des fibres (a) brutes, (b) F-5min, (c) F-10min, (d) F-20min, (e) F-60min .....	135
Figure III-14 : (a) Schéma de principe d'un tensiomètre de Wilhelmy à fibre unitaire [43] ; (b) Photo du tensiomètre employé lors de nos essais.....	136
Figure III-15 : Exemple d'une mesure de mouillabilité via le tensiomètre de Wilhelmy entre une fibre de lin brute et de l'eau.....	137
Figure III-16 : Composantes polaires dispersives et totales de la tension de surface des fibres de lin anté- et post-fluoruration .....	139
Figure III-17 : (a) Schéma de principe et (b) photo de la balance transformée en appareil de mesure DVS .....	140
Figure III-18 : Courbes DVS des fibres de lin brutes et fluorées à taux d'humidité fixes de 59% .....	141
Figure III-19 : Images MEB des fibres de lin brutes et fluorées .....	142
Figure III-20 : Images AFM des fibres de lin brutes et fluorées .....	142
Figure III-21 : Évolution des propriétés mécaniques des fibres de lin en fonction du temps de fluoration : (a) Module d'Young (E) ; (b) Résistance maximal à la rupture ( $\sigma_m$ ) ; (c) Pourcentage d'élongation maximale (A%)	143
Figure III-22 : Diffractogrammes DRX des fibres de lin brutes et fluorées, entre 2 $\theta$ = 5 et 30° .....	144
Figure III-23 : Liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires dans la cellulose.....	145
Figure III-24 : Courbes ATG-MS pour les échantillons brutes et fluorés (F-10min et F-60min).....	146
Figure III-25 : Spectre de masse global (a) sur l'ensemble des températures de l'expérience (b) à 350°C (maximum de décomposition).....	146
Figure III-26 : Comparaison des effets du traitement de torrification et du traitement de fluoration sur l'énergie de surface.....	147
Figure III-27 : Courbes DVS des fibres de lin brutes, fluorées et torrifiées à taux d'humidité fixe de 59% .....	148
Figure III-28 : Photographie des fibres brutes fluorées et torrifiées avec post-traitement de fluoration.....	148
Figure III-29 : Comparaison entre les spectres RMN du <sup>19</sup> F des fibres (a) fluorées et (b) torrifiées-fluorées.....	149
Figure III-30 : Composantes polaires, dispersives et totales de la tension de surface des fibres de lin brutes, torrifiées et torrifiées fluorées.....	150

Figure III-31 : Déconvolution de la raie XPS C1s des fibres (a) torréfiées et (b) T,F-10min, (c) T,F-60min.....	151
Figure III-32 : Courbes DVS des fibres de lin brutes et fluorées, torréfiées et fluorées torréfiées à taux d'humidité fixe de 59%.....	152
Figure IV-1 : Photo (a) d'un des plateaux et (b) du réacteur de 50L avec 4 plateaux à l'intérieur _____	158
Figure IV-2 : (a) spectres FT-IR et (b) RMN du <sup>19</sup> F des fibres de lin fluorées en fonction des plateaux et de la distance à la source de F <sub>2</sub> _____	160
Figure IV-3 : Spectre XPS C1S des fibres (a) Brutes ; (b) Fluorées, sur la zone 0cm ; (c) Fluorées, sur la zone 32cm ; (d) Fluorées, sur la zone 65cm. _____	161
Figure IV-4 : Spectres FT-IR sur la largeur du plateau 2 _____	162
Figure IV-5 : Comparaison entre les spectres FT-IR des fibres (a) upscale et FT-5min ; (b) upscale et FT-10min _____	162
Figure IV-6 : Comparaison entre les spectres RMN du <sup>19</sup> F des fibres upscale, FT-5min et FT-10min _____	163
Figure IV-7 : Fibres torréfiées à la fin de la première séquence de torréfaction ; (b) Représentation schématique du gradient de température au sein du four ; (c) Fibres torréfiées à la fin de la deuxième séquence de torréfaction. _____	164
Figure IV-8 : Composantes L*, a* et b* de la couleur des fibres torréfiées (a) entre les 4 plateaux et (b) sur toute la longueur du plateau 2. _____	165
Figure IV-9 : Composantes polaire, dispersive et énergie de surface totale des fibres de lin brutes, torréfiées et fluorées _____	166
Figure IV-10 : Observations M.E.B. des fibres de lin brutes, torréfiées et fluorées _____	167
Figure IV-11 : Mesures de la force d'Archimède pour le n-Hexane (a), de la tension superficielle de la résine(b) et de la tension interfaciale entre la résine et le n-Hexane (c) [22]. _____	169
Figure IV-12 : Schéma du montage d'infusion sous vide _____	170
Figure IV-13 : (a) Placement des fibres au sein du moule ; (b) réalisation de l'infusion _____	170
Figure IV-14 : Images avant (gauche) et après (droite) la réalisation du traitement d'image au sein du logiciel Ilastik _____	171
Figure IV-15 : Identification des zones d'intérêts "fibre" et "interface" _____	172
Figure IV-16 : Reconstitutions tridimensionnelles et visualisation 3D des micropores pour les composites renforcés de fibres de lin brutes (a et b respectivement), torréfiées (c et d respectivement) et fluorées (e et f respectivement) avec à gauche les fibres et à droite les pores. _____	172
Figure IV-17 : Taux de porosité (a) au sein du composite et (b) à l'interface fibres/matrice _____	173
Figure IV-18 : Essai de traction d'un composite _____	174
Figure IV-19 : Évolution des propriétés mécaniques en traction des composites à base de résine (a) 1050 et (b) Infugreen, en fonction du traitement des fibres ((E = module d'Young ; $\sigma_m$ = résistance à la traction ultime ; A% = pourcentage d'allongement maximal) _____	175
Figure IV-20 : Photographie de la zone de rupture des éprouvettes de traction de (a) I-R ; (b) I-T ; (c) I-F _____	176
Figure IV-21 : Images MEB de la zone de rupture des échantillons testés en traction _____	176
Figure IV-22 : Essai de traction d'un composite _____	177
Figure IV-23 : Évolution des propriétés mécaniques en flexion des composites à base de résine (a) 1050 et (b) Infugreen, en fonction du traitement subit par les fibres (E = module de flexion ; $\sigma_m$ = contrainte en flexion à la rupture ; A% = déformation maximal) _____	179
Figure IV-24 : Photographies de la zone de rupture des éprouvettes de traction de (a) I-R ; (b) I-T ; (c) I-F _____	179
Figure IV-25 : Images MEB de la zone de rupture des échantillons testés en flexion _____	180
Figure IV-26 : Schéma de principe de l'essai de choc Charpy [27] _____	180
Figure IV-27 : (a) Mouton de Charpy et (b) éprouvette composite en position normal à plat _____	181
Figure IV-28 : Résistances au choc Charpy des éprouvettes composites en fonction de la résine et du type de renfort _____	181
Figure IV-29 : État des éprouvettes post-essai de Charpy _____	182
Figure IV-30 : Éprouvettes de puits de chute post-essais sur les composites renforcés par des (a) fibres fluorées, (b) fibres torréfiées et (c) fibres brutes _____	183

Figure IV-31 : Gain de poids des éprouvettes de traction des composites à base de résine (a) 1050 et (b) Infugreen durant leur vieillissement en milieu humide pendant 1000h à 60°C. Les données pour les résines seules sont également reportées et notées 1050-/ et I-/. _____	185
Figure IV-32 : Évolution des propriétés mécaniques en traction des composites à base de résine (a) 1050 et (b) Infugreen, en fonction du traitement des fibres après une immersion dans l'eau de 2mois à 60°C ((E = module d'Young ; $\sigma_m$ = résistance à la traction ultime ; A% = allongement maximal) _____	186
Figure V-1 : Perte de masse des blocs de bois après 12 mois d'exposition à l'extérieur à <i>Reticulitermes flaviceps</i> (A) Blocs témoins (A-J sur l'axe des x), (B) Blocs traités au NaF (K-T indiqué sur l'axe des x, à l'exception de deux blocs O et P perdus). _____	194
Figure V-2 : Représentation schématique des cellules unitaires des structures cellulosiques I <sub>a</sub> et I <sub>b</sub> _____	195
Figure V-3 : Représentation structurels de la cellulose II _____	195
Figure V-4 : Représentation schématique des étapes de la transformation de la cellulose I en cellulose II par mercerisation [25] _____	196
Figure V-5 : DRX des fibres de lin traitées avec 1, 5, 8, et 10% en masse de NaOH pendant 2h a) et 24h (b) _____	197
Figure V-6 : Diffractogramme RX du NaOH commercial _____	198
Figure V-7 : Diffractogramme simulé de diffraction de la cellulose II (avec une orientation aléatoire des cristallites) [39] _____	199
Figure V-8 : Diffractogramme simulé de diffraction de la cellulose III (avec une orientation aléatoire des cristallites) [39] _____	199
Figure V-9 : La variation de l'indice de cristallinité avec la concentration de NaOH _____	200
Figure V-10 : Diffractogrammes RX des fibres de lin brutes et mercerisées en upscale avec une solution de soude à 5% et 8% et 10% durant 2h accompagné du diffractogramme de NaOH _____	201
Figure V-11 : Diffractogramme des fibres mercerisées en upscale avec une solution de soude à 8% puis séchées à l'air et à l'étuve. _____	201
Figure V-12 : Images MEB des fibres brutes, L-M-8,2-80°C (séchées à l'étuve) et L-M-8,2-air (séchées à l'air) _____	202
Figure V-13 : Comparaison entre les diffractogrammes des fibres LM8 séchées à l'air et à l'étuve, non fluorées et fluorées _____	203
Figure V-14 : Comparaison entre le diffractogramme de l'échantillon L-M-8,2-F et la poudre de NaF commercial _____	203
Figure V-15 : Diffractogrammes RX des poudres de NaHF <sub>2</sub> , NaOH fluorée, NaF et NaF fluorée _____	204
Figure V-16 : Comparaison entre le spectre DRX des fibres L-M-8,2-F et ceux de NaF et NaHF <sub>2</sub> _____	204
Figure V-17 : Comparaison entre le diffractogramme X des fibres L-M-8,2-F, L-M-8,2-F-traité, NaF et NaHF <sub>2</sub> _____	205
Figure V-18 : Spectres RMN du solide de NaHF <sub>2</sub> , des fibres L-M-8,2-F, L-M-8,2-F-traitées sur le noyau (a) <sup>19</sup> F et (b) <sup>23</sup> Na _____	206
Figure V-19 : Image MEB et cartographies EDX de l'échantillon _____	206
Figure V-20 : Images AFM des fibres L-M-8,2-F traitées _____	206
Figure V-21 : Image MET des nanoparticules de silice _____	207
Figure V-22 : Observation MEB des fibres L-S-4 à un grossissement de 1000x et 5000x _____	208
Figure V-23 : Spectres RMN du <sup>19</sup> F des fibres de lin brutes fluorées (FT-F-5min) et traitées à la silice pendant 4h et 8h avant fluoration (L-S-4-F et L-S-8-F respectivement) _____	209
Figure V-24 : Observation MEB des fibres L-S-4-F à un grossissement de 1000x et 5000x _____	210
Figure V-25 : Photo de l'un des échantillons de lin brutes, post-test de résistance aux champignons à un grossissement de 80x _____	213
Figure V-26 : a) Enceinte plasma Alliance Concept EVA 300+ ; b) fibres disposées au sein du porte échantillon _____	215
Figure V-27 : Évolution des spectres FT-IR en fonction de la puissance RF appliquée, sur des échantillons traités par un plasma CF <sub>4</sub> /Ar introduit à des débits de 12 SCCM pendant 10min. Le spectre des fibres brutes est soustrait de celui des fibres fluorées afin de faire apparaître la contribution "positive" et "négative" par différence entre les deux spectres. Les lignes bordeaux et bleu, proches de la ligne horizontale correspondent respectivement aux contributions "positive" et "négative" du spectre par rapport aux spectres bruts de l'échantillon. _____	216

<i>Figure V-28 : Spectres FT-IR de fibres fluorées par CF<sub>4</sub> destinées pour l'optimisation des conditions expérimentales</i>	217
<i>Figure V-29 : Spectres FT-IR de fibres de lin brutes et fluorées par plasma avec a) CF<sub>4</sub>/Ar et b) C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H/Ar.</i>	218
<i>Figure V-30 : Spectre XPS C1s des fibres de lin (a) brutes, (b) CF<sub>4</sub>/Ar - 10min, (c) CF<sub>4</sub>/Ar - 40min, (d) CF<sub>4</sub>/Ar - 60min, (e) C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H/Ar - 10min, (f) C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H/Ar - 40min, (g) C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H/Ar - 60min.</i>	219
<i>Figure V-31 : Spectres RMN du <sup>19</sup>F à l'état solide des fibres de lin fluorées par un plasma à base de CF<sub>4</sub>/Ar (à gauche) et de C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H/Ar (à droite).</i>	221
<i>Figure V-32 : Exemple d'un spectre SEO entre 690nm et 710nm</i>	222
<i>Figure V-33 : Composantes polaire, dispersive et totale de l'énergie de surface des fibres de lin brutes et fluorées par plasma (échantillons optimums)</i>	225
<i>Figure V-34 : Images MEB des fibres de lin brutes et traitées par plasma</i>	226
<i>Figure V-35 : Zoom (MEB) sur une fibre ayant subi un etching de surface après avoir été traitée par un plasma CF<sub>4</sub>/Ar</i>	226
<i>Figure V-36 : Images AFM des fibres de lin brutes et fluorées</i>	226
<i>Figure V-37 : Évolution des propriétés mécaniques des fibres de lin en fonction du temps de fluoration et du type de gaz employé : (a) Module d'Young (E) ; (b) Résistance maximale à la rupture (<math>\sigma_m</math>) ; (c) Pourcentage d'élongation maximale (A%)</i>	228
<i>Figure V-38 : Courbes ATG-MS pour les échantillons bruts et les échantillons fluorés par plasma</i>	229
<i>Figure V-39 : Vue schématique du mécanisme de fluoration dans les plasmas C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H/Ar et CF<sub>4</sub>/Ar</i>	231



## Tableaux

Tableau I-1 : Caractéristiques mécaniques intrinsèques et spécifiques de matériaux usuels (d'après [4,5])	6
Tableau I-2: Caractéristiques mécaniques intrinsèques et spécifiques des fibres synthétiques usuelles (d'après [6,7])	6
Tableau I-3 : Caractéristique physiques et mécaniques des résines UP polymérisées [17]	8
Tableau I-4 : Caractéristiques physiques et mécaniques des résines EP polymérisées [16,19]	9
Tableau I-5 : Caractéristiques physiques et mécaniques des résines phénoliques [3]	10
Tableau I-6 : Caractéristiques physiques et mécaniques de 3 polyoléfines (PE-LD, PE-HD, PP)	11
Tableau I-7 : Caractéristiques physiques et mécaniques du PEEK [25]	12
Tableau I-8 : Types et compositions chimiques des différentes fibres de verre (d'après [8,26])	13
Tableau I-9 : Propriétés mécaniques des fibres de verre	14
Tableau I-10 : Propriétés mécaniques des fibres d'aramide	15
Tableau I-11 : Propriétés mécaniques des fibres de carbone	18
Tableau I-12 : Propriétés mécaniques de différentes fibres de renforts	18
Tableau I-13 : Composition chimique de différentes fibres naturelles (d'après [7,15,50-55])	27
Tableau I-14 : Abondance de chaque motif dans les différents types de lignine [66]	30
Tableau I-15 : Angles microfibrillaires de différentes fibres naturelles [87]	34
Tableau I-16 : Propriétés mécaniques de différentes fibres	38
Tableau I-17 : Caractéristiques mécaniques de SMC à 22% et 38% en volume de fibres (d'après [6])	38
Tableau I-18 : Consommation énergétique de la production de différentes fibres [104]	39
Tableau I-19 : Réductions de poids obtenues par l'utilisation de fibres naturelles [104]	40
Tableau I-20 : Composante polaire, dispersive et totale de la tension de surface de différents polymères	52
Tableau I-21 : Valeurs de B et k pour différents polymères en fonction de la température de traitement et du mélange réactionnel [199]	62
Tableau I-22 : Angles de contact à l'eau de différents matériaux lignocellulosiques [212]	65
Tableau I-23 : Composition en cellulose, lignine et hémicelluloses des matériaux lignocellulosiques étudiés [212]	67
Tableau I-24 : Propriétés mécaniques du bois brut et fluoré, d'après [79]	68
Tableau I-25 : Propriétés mécaniques en traction et en flexion des composites fabriqués à partir de farine de bois traitée ou non [234]	72
Tableau I-26 : Propriétés mécaniques en flexion des composites entreposés 20 jours à 80% d'humidité relative [234]	73
Tableau II-1 : Déplacements chimiques des groupements perfluorés de la DGEBA	99
Tableau II-2 : Déplacements chimiques des groupements "sur-fluorés" de la DGEBA	100
Tableau II-3 : Conjectures sur la présence ou l'absence des groupements perfluorés	102
Tableau II-4 : Conjectures sur la présence ou l'absence des groupements sur-fluorés	104
Tableau II-5 : Composition atomique en surface de fibres de lin ensimées brutes et fluorées, obtenue par XPS	107
Tableau II-6 : Pourcentages atomiques des groupement carbonés en surface de fibres de lin ensimées brutes et fluorées, obtenus grâce aux spectres C1s en XPS	107
Tableau II-7 : Comparaison de la tension de surface de différents polymères avec celles des fibres brutes et fluorées	110
Tableau II-8 : Comparaison de l'écart-type des résultats et des incertitudes expérimentales pour le module d'Young	114
Tableau III-1 : : Composition chimique des fibres de lin étudiées	123
Tableau III-2 : Attributions des bandes de résonance nucléaire dans le composé "overfluorinated", selon [21-23]	131
Tableau III-3 : Composition atomique de la surface de fibres de lin brutes et fluorées obtenue pas XPS	133



Tableau III-4 : Taux de présence des groupements obtenus à partir de la raie C1s des spectres XPS des fibres de lin brutes et fluorées	134
Tableau III-5 : Énergie de surface et composantes polaires et dispersives des liquides de test, d'après [46]	137
Tableau III-6 : Taille des cristallites de la cellulose et nombre de chaînes de cellulose dans la direction (200) pour les fibres de lin brutes et fluorées	145
Tableau III-7 : Composition atomique de la surface de fibres de lin brutes, torréfiées et torréfiées fluorées obtenue par XPS	150
Tableau III-8 : Taux de présence des groupements à base de carbone obtenus à partir de la raie C1s des spectres XPS des fibres de lin brutes, torréfiées et torréfiées fluorées	151
Tableau IV-1 : Pourcentage de présence des groupements carbonés selon les spectres XPS C1S des fibres brutes et fluorées	161
Tableau IV-2 : Évolution des propriétés mécaniques des fibres en fonction du traitement subi	167
Tableau IV-3 : Composantes polaire, dispersive et totale des énergies de surface des résines 1050 et Infugreen	169
Tableau IV-4 : Nomenclature des composites	171
Tableau IV-5 : Taux de renfort au sein des composites en fonction du type de fibres	173
Tableau IV-6 : Diamètre moyen laissé par la masse et force maximale absorbée par l'échantillon au moment de l'impact	183
Tableau IV-7 : Pourcentage de diminution de $\sigma_m$ entre les composites à base de fibres brutes et ceux à base de fibres torréfiées ou fluorées avant et après vieillissement	187
Tableau IV-8 : Taux de relargages en ions F <sup>-</sup> des composites fluorées	187
Tableau V-1 : Les conditions de traitement alcalin de différentes fibres naturelles telles que rapportées par les chercheurs	196
Tableau V-2 : Propriétés mécaniques des fibres de lin mercerisées et mercerisées fluorées	207
Tableau V-3 : Propriétés mécaniques des fibres de lin mercerisées et mercerisées fluorées	210
Tableau V-4 : Nomenclature et traitement(s) subis par les échantillons analysés	210
Tableau V-5 : Barème de notation de l'inspection visuelle du test relatif aux termites	211
Tableau V-6 : Photographies des échantillons post-exposition aux termites et notation (en rouge)	212
Tableau V-7 : Barème de notation de l'inspection visuelle du test relatif aux moisissures	213
Tableau V-8 : Notes de chaque échantillon et moyenne de chaque traitement vis-à-vis de la résistance aux moisissures	213
Tableau V-9 : Composition atomique de surface (obtenue par XPS) des fibres de lin brutes et fluorées par plasma	220
Tableau V-10 : Pourcentages de présence des groupements chimiques obtenus à partir des spectres XPS C1s des fibres de lin brutes et fluorées	220
Tableau V-11 : Ratios normalisés par l'intensité de la raie de l'argon (706,5nm) des groupements chimiques du plasma	222
Tableau V-12 : Énergies de liaison des liaisons C-C, C-H et C-F (selon [77])	223
Tableau V-13 : Composition des fibres de lin et des feuillus (de manière générale)	230





# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

<b>CHAPITRE I - ÉTAT DE L'ART .....</b>	<b>3</b>
---	----------

<b>I.A- LES MATÉRIAUX COMPOSITES .....</b>	<b>5</b>
--	----------

<b>I.A.1- LES COMPOSITES POLYMÈRES À RENFORT FIBRES : DES MATÉRIAUX D'AVENIR .....</b>	<b>5</b>
--	----------

I.A.1.1- POURQUOI LES MATÉRIAUX COMPOSITES.....	5
---	---

I.A.1.2- LES CONSTITUANTS DES MATÉRIAUX COMPOSITES .....	6
--	---

I.A.1.3- LA MISE EN FORME DES MATÉRIAUX COMPOSITES [3,33] .....	19
---	----

<b>I.A.2- LES MATÉRIAUX COMPOSITES : DES MATÉRIAUX RÉELLEMENT MODÈLE EN TERMES D'ÉCOLOGIE ? .....</b>	<b>25</b>
---	-----------

<b>I.B- LES ÉCO-COMPOSITES .....</b>	<b>26</b>
--------------------------------------	-----------

<b>I.B.1- LES FIBRES VÉGÉTALES .....</b>	<b>26</b>
--	-----------

I.B.1.1- PRÉSENTATION GÉNÉRALE .....	26
--------------------------------------	----

I.B.1.2- COMPOSITION CHIMIQUE.....	27
------------------------------------	----

I.B.1.3- L'ORGANISATION STRUCTURALE DES FIBRES VÉGÉTALES .....	33
--	----

<b>I.B.2- LES COMPOSITES À RENFORT FIBRES VÉGÉTALES : UN PAS VERS UN MONDE PLUS PROPRE .....</b>	<b>35</b>
--	-----------

I.B.2.1- L'HISTOIRE DES COMPOSITES À FIBRES VÉGÉTALES .....	35
---	----

I.B.2.2- LES RAISONS DE L'UTILISATION ACTUELLE DES FIBRES NATURELLES COMME RENFORTS .....	37
---	----

I.B.2.3- LES ÉCO-COMPOSITES : UNE RÉELLE ALTERNATIVE ÉCOLOGIQUE ? .....	39
---	----

<b>I.B.3- LA PRODUCTION DU LIN : DE LA PLANTE À LA FIBRE TECHNIQUE.....</b>	<b>41</b>
---	-----------

I.B.3.1- L'ARRACHAGE .....	41
----------------------------	----

I.B.3.2- LE ROUISSAGE .....	41
-----------------------------	----

I.B.3.3- LE TEILLAGE .....	42
----------------------------	----

I.B.3.4- LE PEIGNAGE.....	42
---------------------------	----

I.B.3.5- FACTEURS INFLUENÇANT LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES .....	43
--	----

<b>I.B.4- LA PROBLÉMATIQUE DES COMPOSITES À RENFORT FIBRES NATURELLES .....</b>	<b>44</b>
---	-----------

I.B.4.1- LA NOTION D'ÉNERGIE DE SURFACE.....	44
--	----

I.B.4.2- LA NOTION D'INTERFACE FIBRES/MATRICE .....	47
---	----

I.B.4.3- LES FIBRES DE LIN, UN MATÉRIAU POLAIRE, HYDROPHILE ET HYGROSCOPIQUE.....	49
---	----

I.B.4.4- POLARITÉ ET HYGROSCOPIE : UN PROBLÈME MAJEUR LORS DE L'UTILISATION DU LIN DANS DES ÉCO-COMPOSITES .....	51
--	----

I.B.4.5- LES TRAITEMENTS ACTUELS POUR LUTTER CONTRE L'HYDROPHILIE DES FIBRES VÉGÉTALES .....	53
--	----

<b>I.C- LA FLUORATION .....</b>	<b>57</b>
---------------------------------	-----------

<b>I.C.1- LA FLUORATION DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES .....</b>	<b>57</b>
--	-----------

I.C.1.1- HISTORIQUE .....	57
---------------------------	----

I.C.1.2- LES MÉTHODES DE FLUORATION .....	57
---	----

I.C.1.3- LA FLUORATION DU BOIS.....	63
-------------------------------------	----

<b>I.C.2- LA FLUORATION POUR LES MATÉRIAUX ÉCO-COMPOSITES.....</b>	<b>70</b>
--	-----------

I.C.2.1- LE FLUOR, UN ÉLÉMENT DÉJÀ EMPLOYÉ POUR MODIFIER LA TENSION DE SURFACE DE RENFORTS DESTINÉS AUX MATÉRIAUX COMPOSITES .....	70
--	----

I.C.2.2-	LES COMPOSITES FARINE DE BOIS FLUORÉ/POLYESTER : LA PREMIÈRE INTRODUCTION DU FLUOR DANS DES ÉCO-COMPOSITES.....	70
I.C.2.3-	DIMINUTION DE LA POROSITÉ DU COMPOSITE.....	71
I.C.2.4-	AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU COMPOSITE.....	72

**CONCLUSION CHAPITRE I..... 74**

**RÉFÉRENCES CHAPITRE I ..... 76**

**CHAPITRE II - FLUORATION DE L'ENSIMAGE DES FIBRES DE LIN ..... 87**

**II.A- IDENTIFICATION DE LA COMPOSITION DE L'ENSIMAGE ..... 88**

II.A.1-	MATÉRIEL D'ÉTUDE.....	88
II.A.2-	IDENTIFICATION DE L'ENSIMAGE.....	89
II.A.2.1-	EXTRACTION.....	89
II.A.2.2-	IDENTIFICATION DE L'ENSIMAGE.....	89

**II.B- FLUORATION DES FIBRES DE LIN ENSIMÉES..... 92**

II.B.1-	PROCÉDÉ DE FLUORATION.....	92
II.B.1.1-	LES MODES DE FLUORATION.....	93
II.B.1.2-	PROTOCOLE DE FLUORATION.....	94
II.B.2-	COMPOSITION CHIMIQUE DE LA COUCHE FLUORÉE.....	95
II.B.2.1-	PRÉSENCE DU FLUOR À LA SURFACE DES FIBRES.....	95
II.B.2.2-	MÉCANISME DE FLUORATION.....	97
II.B.2.3-	COMPOSITION DE L'EXTRÊME SURFACE DES FIBRES.....	106

**II.C- IMPACT DE LA FLUORATION SUR LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES FIBRES .....107**

II.C.1-	RÉDUCTION DE LA POLARITÉ DES FIBRES DE LIN.....	107
II.C.1.1-	MÉTHODE DE MESURE.....	108
II.C.1.2-	MODIFICATION DE LA TENSION DE SURFACE.....	110
II.C.2-	CHANGEMENT MORPHOLOGIQUE.....	112
II.C.3-	PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES POST-TRAITEMENT.....	113

**CONCLUSION CHAPITRE II.....116**

**RÉFÉRENCES CHAPITRE II .....117**

**CHAPITRE III - FLUORATION DES FIBRES DE LIN.....121**

**III.A- LA FLUORATION DES FIBRES DE LIN.....122**

III.A.1-	MATÉRIAUX ET PROCÉDÉS DE FLUORATION UTILISÉS.....	122
III.A.1.1-	LES FIBRES DE LIN.....	122
III.A.1.2-	LE PROCÉDÉ DE FLUORATION.....	123

<b>III.A.2-</b>	<b>HOMOGENÉITÉ DU TRAITEMENT .....</b>	<b>127</b>
<b>III.A.3-</b>	<b>COMPOSITION CHIMIQUE DE LA COUCHE FLUORÉE.....</b>	<b>128</b>
III.A.3.1-	MÉCANISME RÉACTIONNEL DE FLUORATION DU LIN .....	128
III.A.3.2-	MODIFICATION À L'EXTRÊME SURFACE DES FIBRES DE LIN .....	132
<b>III.B-</b>	<b>IMPACT DE LA FLUORATION SUR LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES FIBRES .....</b>	<b>135</b>
<b>III.B.1-</b>	<b>RÉDUCTION DE LA POLARITÉ DES FIBRES DE LIN .....</b>	<b>135</b>
III.B.1.1-	LA MÉTHODE DU TENSIONMÈTRE DE WILHELMY .....	135
III.B.1.2-	MODIFICATION DE LA TENSION DE SURFACE DES FIBRES.....	138
<b>III.B.2-</b>	<b>RÉDUCTION DE L'HYGROSCOPIE DES FIBRES.....</b>	<b>139</b>
III.B.2.1-	MISE EN PLACE DE MESURE DE DVS (DYNAMIC VAPOUR SORPTION).....	139
III.B.2.2-	MODIFICATION DU CARACTÈRE HYGROSCOPIQUE DES FIBRES DE LIN .....	140
<b>III.B.3-</b>	<b>CHANGEMENT MORPHOLOGIQUE.....</b>	<b>141</b>
<b>III.B.4-</b>	<b>PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES POST-TRAITEMENT.....</b>	<b>143</b>
<b>III.B.5-</b>	<b>POTENTIEL LIBÉRATION DE FLUOR.....</b>	<b>145</b>
<b>III.C-</b>	<b>COUPLAGE FLUORATION/TORRÉFACTION.....</b>	<b>147</b>
<b>III.C.1-</b>	<b>COMPARAISON DE LA TORRÉFACTION ET DE LA FLUORATION .....</b>	<b>147</b>
III.C.1.1-	PROTOCOLE DE TORRÉFACTION .....	147
III.C.1.2-	COMPARAISON DE LA TENSION DE SURFACE INDUITE PAR LES 2 TRAITEMENTS .....	147
III.C.1.3-	COMPARAISON DE L'HYGROSCOPIE DES FIBRES APRÈS LES TRAITEMENTS DE FLUORATION ET DE TORRÉFACTION .....	147
<b>III.C.2-</b>	<b>RÉALISATION DU COUPLAGE FLUORATION /TORRÉFACTION .....</b>	<b>148</b>
III.C.2.1-	PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.....	148
III.C.2.2-	GREFFAGE DU FLUOR.....	149
III.C.2.3-	IMPACT DU TRAITEMENT SUR LA TENSION DE SURFACE DES FIBRES .....	149
III.C.2.4-	ÉTUDE DE LA SURFACE DES FIBRES TORRÉFIÉES/FLUORÉES.....	150
III.C.2.5-	IMPACT DE LA COMBINAISON DES TRAITEMENTS SUR L'HYGROSCOPIE DES FIBRES.....	152
<b>CONCLUSION CHAPITRE III.....</b>		<b>153</b>
<b>RÉFÉRENCES CHAPITRE III .....</b>		<b>154</b>

***CHAPITRE IV - VERS DES ECO-COMPOSITES PLUS PERFORMANTS GRACE A LA FLUORATION DES FIBRES DE LIN .....*** **157**

<b>IV.A-</b>	<b>TRAITEMENTS DES FIBRES DE LIN.....</b>	<b>158</b>
<b>IV.A.1-</b>	<b>MISE À L'ÉCHELLE DU TRAITEMENT DE FLUORATION.....</b>	<b>158</b>
IV.A.1.1-	FLUORATION DES FIBRES DE LIN .....	158
IV.A.1.2-	GREFFAGE HOMOGENÈME DES ATOMES DE FLUOR .....	159
<b>IV.A.2-</b>	<b>TRAITEMENT DE TORRÉFACTION .....</b>	<b>163</b>
IV.A.2.1-	TORRÉFACTION DES FIBRES DE LIN .....	164
IV.A.2.2-	HOMOGENÉITÉ DE LA TORRÉFACTION .....	165
<b>IV.A.3-</b>	<b>IMPACT DES TRAITEMENTS SUR LES FIBRES .....</b>	<b>166</b>
IV.A.3.1-	TENSION DE SURFACE.....	166
IV.A.3.2-	PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES UNITAIRES .....	167

<b>IV.B- ÉTUDES DES COMPOSITES RENFORCÉES PAR DES FIBRES DE LIN FLUORÉES .....</b>	<b>168</b>
<b>IV.B.1- MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES .....</b>	<b>168</b>
IV.B.1.1- MATIÈRE PREMIÈRE .....	168
IV.B.1.2- PROTOCOLE D'INFUSION.....	170
IV.B.1.3- NOMENCLATURE.....	171
<b>IV.B.2- ÉVALUATION DE LA POROSITÉ INTERNE DES COMPOSITES .....</b>	<b>171</b>
IV.B.2.1- ACQUISITION ET RECONSTRUCTION DES IMAGES .....	171
IV.B.2.2- VISUALISATION 2D ET 3D DES ÉCHANTILLONS .....	171
<b>IV.B.3- EFFET DES TRAITEMENTS SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES .....</b>	<b>174</b>
IV.B.3.1- ESSAIS DE TRACTION .....	174
IV.B.3.2- ESSAIS DE FLEXION.....	177
IV.B.3.3- RÉSISTANCE AU CHOC.....	180
IV.B.3.4- DISCUSSION .....	184
<b>IV.C- VIEILLISSEMENT À L'EAU .....</b>	<b>184</b>
<b>IV.C.1- MISE EN PLACE DE L'ÉTUDE DE VIEILLISSEMENT .....</b>	<b>185</b>
<b>IV.C.2- RÉSULTATS DE L'ÉTUDE DE VIEILLISSEMENT À L'EAU .....</b>	<b>185</b>
IV.C.2.1- REPRISE EN EAU .....	185
IV.C.2.2- ESSAIS DE TRACTION .....	185
<b>IV.C.3- RELARGAGE DU FLUOR DANS L'EAU .....</b>	<b>187</b>
<b>CONCLUSION CHAPITRE IV.....</b>	<b>188</b>
<b>RÉFÉRENCES CHAPITRE IV.....</b>	<b>189</b>

## **CHAPITRE V - VERS DE NOUVELLES FONCTIONNALITES OU UN PROCEDE PLUS EFFICIENT !.....191**

<b>V.A- VERS DES FIBRES NATURELLES RÉSISTANTES AUX MOISSURES ET AUX TERMITES GRÂCE AU FLUOR !.....</b>	<b>192</b>
<b>V.A.1- SÉLECTION DU COMPOSÉ PROTECTEUR CIBLE .....</b>	<b>192</b>
V.A.1.1- IDENTIFICATIONS DES COMPOSÉS PROMETTEURS .....	192
V.A.1.2- PRÉSENTATION DES COMPOSÉS SÉLECTIONNÉS EN TANT QU'AGENT DE PROTECTION .....	194
<b>V.A.2- LE TRAITEMENT À NAF.....</b>	<b>195</b>
V.A.2.1- ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	195
V.A.2.2- PHASE EXPLORATOIRE .....	197
V.A.2.3- UPSCALE DE LA MERCERISATION .....	200
V.A.2.4- FLUORATION DES FIBRES MERCERISÉES.....	202
V.A.2.5- CARACTÉRISATION DES FIBRES FLUORÉES.....	202
<b>V.A.3- LE TRAITEMENT À LA SILICE.....</b>	<b>207</b>
V.A.3.1- IMPRÉGNATION DES FIBRES PAR LES NANOPARTICULES DE SILICE.....	207
V.A.3.2- FLUORATION DES FIBRES TRAITÉES À LA SILICE .....	208
<b>V.A.4- ANALYSE DE LA RÉSISTANCE AUX MOISSURES ET AUX TERMITES DES FIBRES DE LIN TRAITÉES .....</b>	<b>210</b>
V.A.4.1- TEST DE RÉSISTANCES AUX TERMITES .....	211
V.A.4.2- TEST DE RÉSISTANCE AUX CHAMPIGNONS .....	213
<b>CONCLUSION DES TRAITEMENTS DE PROTECTION ÉTUDIÉS VIS-À-VIS DES NUISIBLES DU LIN.....</b>	<b>214</b>

<b>V.B- RÉDUCTION DE LA POLARITÉ DES FIBRES DE LIN PAR FLUORATION PLASMA .....</b>	<b>215</b>
<b>V.B.1- FLUORATION PLASMA DES FIBRES DE LIN .....</b>	<b>215</b>
V.B.1.1- CONDITIONS DE TRAITEMENTS .....	215
V.B.1.2- OPTIMISATION DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX .....	216
V.B.1.3- INFLUENCE DU TEMPS DE TRAITEMENT .....	217
V.B.1.4- COMPOSITION CHIMIQUE DE LA COUCHE FLUORÉE .....	218
<b>V.B.2- IMPACT DE LA FLUORATION PAR PLASMA .....</b>	<b>224</b>
V.B.2.1- MODIFICATION DE LA TENSION DE SURFACE DES FIBRES DE LIN .....	224
V.B.2.2- CHANGEMENT MORPHOLOGIQUE .....	226
V.B.2.3- ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES .....	227
<b>V.B.3- POTENTIEL LIBÉRATION DE FLUOR .....</b>	<b>228</b>
<b>V.B.4- DISCUSSION .....</b>	<b>229</b>
V.B.4.1- COMPARAISON ENTRE LA FLUORATION PLASMA DES FIBRES DE LIN ET CELLES DU BOIS .....	229
V.B.4.2- COMPARAISON ENTRE LA FLUORATION PLASMA DES FIBRES DE LIN ET LA FLUORATION DIRECTE .....	230

<b>CONCLUSION DES TRAITEMENTS DE FLUORATION PAR PLASMA ET VERS UNE MULTIFONCTIONNALITÉ .....</b>	<b>231</b>
--	------------

<b>RÉFÉRENCES CHAPITRE V .....</b>	<b>233</b>
------------------------------------	------------

<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>239</b>
----------------------------------	------------

<b>RÉFÉRENCES CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>243</b>
---	------------

<b>ANNEXES.....</b>	<b>245</b>
---------------------	------------





# Introduction générale

En réponse à la diminution inquiétante des ressources naturelles de notre planète (pétrole, gaz, charbon, etc.), au dérèglement climatique et aux récents conflits géopolitiques, les politiques gouvernementales et industrielles tendent à encourager un mode d'exploitation des ressources plus durable et éco-responsable. Dans de nombreux secteurs, notamment celui des transports, cette préoccupation se traduit notamment par l'allègement des différents moyens de transport (voiture, avion, bateau, etc.) afin de réduire leur consommation en carburant.

En conséquence de cela, les matériaux composites, de par leurs excellentes performances mécaniques et leur très faible masse, se sont imposés depuis quelques années comme une alternative aux alliages métalliques classiquement employés pour ces applications afin de réduire la masse des véhicules tout en conservant le même niveau de propriétés mécaniques. Ainsi, la consommation en carburant des différents engins de transport a pu être significativement diminuée.

Si historiquement, les fibres de verre, d'aramide et de carbone furent privilégiées pour la confection de composites, les fibres végétales se posent en alternative éco-responsable de choix et sont ainsi de plus en plus employées comme bio-renfort de matériaux composites car elles permettent non seulement de valoriser des ressources naturelles, locales et renouvelables, mais aussi de diminuer le poids global des matériaux ainsi que leur coût pour des propriétés mécaniques spécifiques équivalentes aux fibres de verre. En outre, l'emploi de ces matériaux étant plus respectueuse de l'environnement que l'usage de fibres synthétiques, elle s'inscrit parfaitement dans la problématique environnementale du XXI<sup>ème</sup> siècle avec l'utilisation de fibres naturelles et de matrices polymères biodégradables et/ou recyclables, afin de fabriquer des "éco-composites", présentant une faible empreinte écologique.

Parmi la très grande diversité de fibres végétales qui existe, les fibres de lin sont généralement considérées comme l'un des meilleurs bio-renforcements pour les composites du fait de leurs excellentes propriétés mécaniques. En outre, leur disponibilité au sein du territoire Français en fait un excellent choix d'éco-renfort pour des applications prenant place sur notre territoire. Cependant, au même titre que pour l'ensemble des autres fibres végétales, leur caractère hydrophile les rend sensibles à l'absorption d'humidité et incompatibles avec une majorité de résines hydrophobes (qui représentent la plupart des matrices polymères utilisées). Ainsi, pour obtenir les performances mécaniques optimales de ces composites, une comptabilisation de ces fibres avec la matrice est nécessaire afin d'éviter la formation de cavité de taille micrométrique lors de la fabrication des matériaux qui fragiliserait grandement ces derniers.

À l'heure actuelle, plusieurs méthodes chimiques et/ou physiques sont employées pour réaliser cette comptabilisation (acétylation, traitement alcalin, traitement aux peroxydes, etc.). Cependant, elles s'avèrent généralement nocives pour l'environnement étant donné l'emploi de produits et solvants toxiques ce qui va à l'encontre de l'idée même de réaliser des éco-composites, censés être plus respectueux de l'environnement.

C'est dans ce contexte que le projet "FLUONAT" s'inscrit, avec comme objectif de fluorer des fibres végétales. En effet, un traitement sous fluor moléculaire F<sub>2</sub> des matériaux naturels tels que le bois est déjà connu pour permettre de greffer de manière covalente des atomes de fluor en substitution de groupements hydroxyles, responsables de l'hydrophilie, de manière rapide et contrôlée. Ainsi, ce greffage permet de réduire la polarité de ces matériaux, sans pour autant dégrader leurs performances mécaniques, car étant uniquement localisé en extrême surface.

Aussi, l'application de ce traitement sur des fibres végétales telles que le lin devrait permettre de réduire l'écart entre les énergies de surface des fibres et des matrices ; en d'autres termes, le mouillage des fibres par le polymère lors du processus d'infusion serait amélioré, diminuant significativement la porosité du composite ainsi formé, et *in fine* augmentant ses performances mécaniques sans agent de couplage chimique nocif pour les Hommes et l'environnement.

En conséquence, au sein de ce mémoire, après nous être intéressés au cours d'un premier chapitre aux enjeux des matériaux composites à renforts naturels et à l'intérêt du traitement de fluoration appliqué à des fibres lignocellulosiques, les chapitres II et III porteront sur l'application du traitement de fluoration à une échelle

"laboratoire" afin d'identifier les mécanismes réactionnels et les impacts du traitement sur des fibres de lin. Le IV<sup>ème</sup> chapitre décrira la démarche pour transposer le traitement à une échelle "semi-industrielle" afin d'étudier les possibilités d'industrialisation de celui-ci, avant de fabriquer des matériaux composites à partir de nos renforts fluorés dans le but d'évaluer l'impact de la fluoration sur les performances mécaniques de nos matériaux. Enfin, au sein d'un V<sup>ème</sup> chapitre, les possibles effets insecticide et fongicide de la fluoration ainsi que les potentialités d'une fluoration par plasma seront investigués pour accroître la plus-value conférée par le traitement. Celle-ci peut concerner les propriétés acquises ou le recyclage de gaz fluorés dans l'industrie.

# Chapitre I - État de l'art

## Sommaire

<b>I.A- LES MATÉRIAUX COMPOSITES .....</b>	<b>5</b>
<b>I.A.1- LES COMPOSITES POLYMÈRES À RENFORT FIBRES : DES MATÉRIAUX D'AVENIR .....</b>	<b>5</b>
I.A.1.1- POURQUOI LES MATÉRIAUX COMPOSITES.....	5
I.A.1.2- LES CONSTITUANTS DES MATÉRIAUX COMPOSITES .....	6
I.A.1.3- LA MISE EN FORME DES MATÉRIAUX COMPOSITES [3,33] .....	19
<b>I.A.2- LES MATÉRIAUX COMPOSITES : DES MATÉRIAUX RÉELLEMENT MODÈLE EN TERMES D'ÉCOLOGIE ? .....</b>	<b>25</b>
<b>I.B- LES ÉCO-COMPOSITES .....</b>	<b>26</b>
<b>I.B.1- LES FIBRES VÉGÉTALES .....</b>	<b>26</b>
I.B.1.1- PRÉSENTATION GÉNÉRALE .....	26
I.B.1.2- COMPOSITION CHIMIQUE.....	27
I.B.1.3- L'ORGANISATION STRUCTURALE DES FIBRES VÉGÉTALES .....	33
<b>I.B.2- LES COMPOSITES À RENFORT FIBRES VÉGÉTALES : UN PAS VERS UN MONDE PLUS PROPRE .....</b>	<b>35</b>
I.B.2.1- L'HISTOIRE DES COMPOSITES À FIBRES VÉGÉTALES .....	35
I.B.2.2- LES RAISONS DE L'UTILISATION ACTUELLE DES FIBRES NATURELLES COMME RENFORTS .....	37
I.B.2.3- LES ÉCO-COMPOSITES : UNE RÉELLE ALTERNATIVE ÉCOLOGIQUE ? .....	39
<b>I.B.3- LA PRODUCTION DU LIN : DE LA PLANTE À LA FIBRE TECHNIQUE.....</b>	<b>41</b>
I.B.3.1- L'ARRACHAGE .....	41
I.B.3.2- LE ROUISSAGE .....	41
I.B.3.3- LE TEILLAGE .....	42
I.B.3.4- LE PEIGNAGE.....	42
I.B.3.5- FACTEURS INFLUENÇANT LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES .....	43
<b>I.B.4- LA PROBLÉMATIQUE DES COMPOSITES À RENFORT FIBRES NATURELLES .....</b>	<b>44</b>
I.B.4.1- LA NOTION D'ÉNERGIE DE SURFACE.....	44
I.B.4.2- LA NOTION D'INTERFACE FIBRES/MATRICE .....	47
I.B.4.3- LES FIBRES DE LIN, UN MATÉRIAU POLAIRE, HYDROPHILE ET HYGROSCOPIQUE.....	49
I.B.4.4- POLARITÉ ET HYGROSCOPIE : UN PROBLÈME MAJEUR LORS DE L'UTILISATION DU LIN DANS DES ÉCO-COMPOSITES .....	51
I.B.4.5- LES TRAITEMENTS ACTUELS POUR LUTTER CONTRE L'HYDROPHILIE DES FIBRES VÉGÉTALES .....	53
<b>I.C- LA FLUORATION .....</b>	<b>57</b>
<b>I.C.1- LA FLUORATION DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES.....</b>	<b>57</b>
I.C.1.1- HISTORIQUE .....	57
I.C.1.2- LES MÉTHODES DE FLUORATION .....	57
I.C.1.3- LA FLUORATION DU BOIS.....	63
<b>I.C.2- LA FLUORATION POUR LES MATÉRIAUX ÉCO-COMPOSITES.....</b>	<b>70</b>

I.C.2.1- LE FLUOR, UN ÉLÉMENT DÉJÀ EMPLOYÉ POUR MODIFIER LA TENSION DE SURFACE DE RENFORTS DESTINÉS AUX MATÉRIAUX COMPOSITES .....	70
I.C.2.2- LES COMPOSITES FARINE DE BOIS FLUORÉ/POLYESTER : LA PREMIÈRE INTRODUCTION DU FLUOR DANS DES ÉCO-COMPOSITES.....	70
I.C.2.3- DIMINUTION DE LA POROSITÉ DU COMPOSITE.....	71
I.C.2.4- AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU COMPOSITE.....	72
<b>CONCLUSION CHAPITRE I.....</b>	<b>74</b>
<b>RÉFÉRENCES CHAPITRE I.....</b>	<b>76</b>

**A**u début des années 70, au même moment que l'explosion de la conquête spatiale et notamment lunaire, le début de l'exploration des abysses, l'invention des microprocesseurs et avant même l'apparition du CD, est publié un rapport intitulé « *The Limits to Growth* » [1] alarmant sur les conséquences écologiques du développement économique dans le monde. À la suite de ce manuscrit, de nombreuses organisations entamèrent une transition vers un modèle de production et de consommation qui vise à poursuivre la croissance économique tout en préservant l'environnement et les ressources terrestres, modèle que l'on retrouve sous le nom d'économie circulaire [2].

Dans le domaine des matériaux, ce modèle de croissance se traduit par la volonté de concevoir ces derniers toujours plus performants, tout en réduisant leur impact environnemental ainsi que leur coût. En outre, un objectif de diminution du poids est aussi souvent recherché pour des applications dans le domaine des transports, car permettant de diminuer les consommations énergétiques des véhicules et donc de limiter l'impact environnemental de la production et/ou de l'utilisation des énergies employées pour mouvoir les véhicules.

Parmi le large choix de matériaux utilisables pour les applications "techniques", les matériaux composites, du fait de leurs très bonnes caractéristiques mécaniques couplées à une très faible densité, sont de plus en plus utilisés industriellement et, par conséquent, étudiés afin d'augmenter leurs propriétés mécaniques tout en préservant la planète.

### I.A- Les matériaux composites

La dénomination "*composites*" renvoie d'une manière générale, à l'assemblage d'au moins deux constituants de natures différentes, non miscibles entre eux, pour former un nouveau matériau dont les performances mécaniques globales sont supérieures à celles des X composants pris séparément. Parmi les différents composés qui forment le matériau composite, on distingue une ou plusieurs phase(s) discontinue(s) dispersée(s) au sein d'une unique phase continue [3]. Ce ou ces phase(s) discontinue(s) apporte(nt) généralement les propriétés mécaniques au matériau composite final, et vien(nen)t donc renforcer la phase continue qui apporte en général une forme et de la cohésion au sein du matériau. Aussi, les deux constituants précédemment cités sont respectivement appelés "*renfort(s)*" et "*matrice*" du composite.

Au sens large, la définition d'un matériau composite renvoie à une très grande versatilité de produits, allant du béton (des pierres qui viennent renforcer une matrice ciment) aux pneumatiques (métaux et particules renforçant un élastomère), en passant par des alliages d'aluminium renforcés par des fibres de carbone pour des applications spatiales, ou encore différentes charges venant renforcer des matrices polymères. Toutefois, dans le cadre de cette thèse, nous emploierons le terme "composite" de manière beaucoup plus restrictive en nous restreignant aux composites à matrice polymère notamment renforcés par des fibres longues et continues (mais aussi, dans une moindre mesure, renforcées par des particules et/ou des fibres courtes).

#### I.A.1- Les composites polymères à renfort fibres : des matériaux d'avenir

##### I.A.1.1- Pourquoi les matériaux composites

Comme précédemment discuté dans ce chapitre, l'objectif dans l'étude des matériaux est généralement d'augmenter les performances mécaniques de ces derniers tout en allégeant les structures des constructions. Le Tableau I-1 présente les caractéristiques mécaniques et les densités d'alliages métalliques communément utilisés pour différentes applications. On remarque immédiatement qu'en dépit des bonnes voire très bonnes propriétés mécaniques de ceux-ci, leur densité élevée constitue un handicap non négligeable.

En effet, avec notamment l'explosion récente des coûts des énergies (notamment fossiles) et la raréfaction de ces dernières, alléger les différents moyens de transport (voiture, avion, bateau, etc.) afin de diminuer leur consommation en carburant est devenu un enjeu majeur du XXI<sup>ème</sup> siècle. Or, lorsque l'on observe les propriétés mécaniques spécifiques de ces alliages métalliques (c'est-à-dire, les performances mécaniques apportées par 1kg de matière), on se rend compte que certains bois ou verres présentent un module spécifique équivalent, mais aussi une contrainte spécifique largement supérieure pour le verre par exemple (bien moindre pour le bois en revanche).

À côté des matériaux précédemment cités, il en existe que l'on trouve sous forme de fibres et dont les

caractéristiques mécaniques et la densité sont renseignées dans le Tableau I-2. En observant leurs propriétés spécifiques, on comprend tout de suite l'intérêt d'employer ce genre de composés pour alléger les structures. En effet, ramenées à une densité de 1, les fibres de verre possèdent un module équivalent à l'acier mais une meilleure contrainte spécifique, tandis que les fibres de carbone possèdent un module et une contrainte spécifique environ 10 fois supérieure aux alliages métalliques classiques. En d'autres termes, une pièce en carbone qui possède les mêmes performances mécaniques que cette même pièce en acier sera 10 fois plus légère que cette dernière.

Toutefois, du fait de leur taille (inférieure à 20µm de diamètre) ces fibres ne peuvent pas être utilisées telles quelles pour concevoir des pièces techniques. Néanmoins, en incorporant ces dernières au sein d'une matrice polymère, il est possible de créer un matériau dit composite dont les performances mécaniques seront proches de celles des fibres employées comme renfort et où la matrice viendra lier les fibres entre elles et les protégera de l'environnement extérieur [3].

Tableau I-1 : Caractéristiques mécaniques intrinsèques et spécifiques de matériaux usuels (d'après [4,5])

	Module d'Young Traction E (GPa)	Contrainte à la rupture $\sigma_m$ (MPa)	Masse volumique $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Module spécifique E/ $\rho$	Contrainte spécifique $\sigma_m/\rho$
Acier (35 NDC 16)	200	1850	7900	26,3	234
Alliage d'aluminium (AU 4 SG)	72	500	2800	25,7	179
Alliage de titane (TA 6 V)	110	1000	4450	24,7	225
Bois (Résineux)	10	3,5	400	25	8,75
Verre	70	700-2100	2500	28	280-840

Tableau I-2: Caractéristiques mécaniques intrinsèques et spécifiques des fibres synthétiques usuelles (d'après [6,7])

	Module d'Young Traction E (GPa)	Contrainte à la rupture $\sigma_m$ (MPa)	Masse volumique $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Module spécifique E/ $\rho$	Contrainte spécifique $\sigma_m/\rho$	Références
Verre-E	72-73	3200-3400	2550	28,3-28,6	1255-1333	[6-9]
Verre-S	86-89	4400-4900	2460-2550	33,7-36,2	1725-1992	[3,8,10,11]
Aramide	45-160	2400-3620	1440-1470	30,6-111,1	1633-2514	[6,7,11-13]
Carbone	206-825	1900-5000	1700-2000	103-485	950-2941	[11,12,14]

### I.A.1.2- Les constituants des matériaux composites

#### I.A.1.2.1- Les matrices polymères

Les matrices polymères jouent avant tout un rôle structural au sein des matériaux composites en apportant la forme et l'aspect de surface à ce dernier. Toutefois, elles conditionnent aussi la résistance de ces matériaux à leur environnement. En effet, comme expliqué précédemment, les renforts tels que les fibres ne peuvent être utilisés tels quels pour former des pièces techniques ; la forme des pièces confectionnées est donc uniquement définie par celle de la résine dans laquelle les renforts sont dispersés. En outre, la matrice crée un lien entre les différentes fibres et permet donc de répartir la charge mécanique entre l'ensemble des renforts. De ce fait, les matrices polymères doivent être assez déformables et présenter une bonne compatibilité chimique avec ces renforts pour assurer au mieux le transfert des contraintes entre les charges. En outre, une faible masse volumique est aussi recherchée, afin de conserver l'atout du faible poids des fibres de renfort [3,15].

L'une des contraintes principales pour la fabrication des composites est que le polymère à l'origine de la matrice doit être suffisamment fluide au moment de la mise en forme du matériau (afin d'assurer le mouillage des fibres), et qu'il faut qu'il durcisse sous l'effet de la chaleur et/ou de l'atmosphère et/ou du temps, dans un délai suffisamment court pour permettre la fabrication de pièces à l'échelle industrielle. Pour cela, les polymères sont généralement vendus sous forme non réticulés en deux parties ou en solution dans des solvants empêchant le pontage chimique jusqu'au moment où les conditions de température ou d'environnement permettront sa polymérisation et donc le durcissement de la résine. Sur ce marché, deux grandes familles existent : les thermodurcissables et les thermoplastiques [3,15]. Ces deux types de polymères permettent d'obtenir respectivement un produit fini (figé "à jamais") ou semi-fini (dont la forme pourra être modifiée par la suite).

Dans un polymère thermoplastique, les macromolécules ne sont maintenues entre elles que par des liaisons faibles de type interactions secondaires, liaisons de Van Der Waals ou liaisons hydrogènes (Figure I-1a). En augmentant la température ambiante, ces liaisons faibles peuvent être rompues de manière temporaire pour permettre un mouvement des chaînes les unes par rapport aux autres, *i.e.* une augmentation de la viscosité. L'état figé, sans mouvement entre les chaînes, est appelé "vitreux", tandis que celui dans lequel les mouvements des chaînes est permis se nomme "visqueux". La température de transition entre les deux se nomme "transition vitreuse" ou  $T_g$ . C'est grâce à cette propriété que la forme des composites fabriqués avec une matrice thermoplastique peut être modifiée, en augmentant la température au-delà de la  $T_g$  avant de modifier la forme du composite et de redescendre la température pour re-fixer cette dernière. C'est aussi cette caractéristique qui permet de rendre facilement recyclable et réutilisable ces polymères.

À l'opposé, les résines thermodurcissables sont composées de macromolécules liées entre elles par des pontages chimiques (Figure I-1b) créant une structure rigide. Une fois formés durant l'étape de polymérisation, ces ponts ne peuvent plus être rompus sans une destruction totale du polymère, rendant la modification de forme impossible et le recyclage complexe [16].

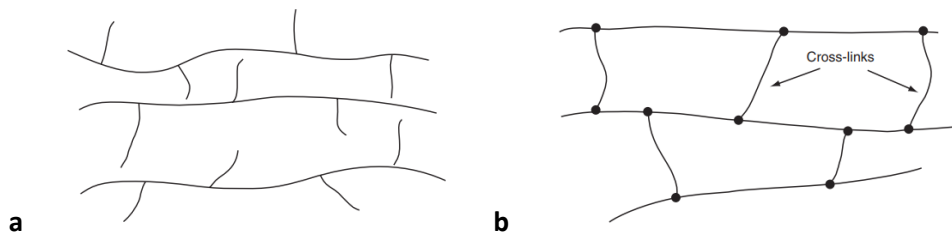


Figure I-1 : Représentation schématique d'un a) polymère thermoplastique, b) polymère thermodurcissable [16]

En règle générale, les résines thermodurcissables sont conditionnées sous forme de produit liquide à très petit poids moléculaire et donc à très faible viscosité. Les procédés de mise en œuvre des fibres longues nécessitant que ces renforts soient tirés au travers ou immergés dans ces produits chimiques avant que la réaction de polymérisation ne commence, la fluidité de ces composés permet un bon mouillage des fibres par le polymère. À l'opposé, la viscosité des polymères thermoplastiques étant bien plus élevée, elle rend l'utilisation de ces composés sur des fibres longues plus complexe. En outre, ces résines thermodurcissables possèdent une meilleure stabilité thermique et une résistance chimique supérieure. Elles présentent également beaucoup moins de fluage et de relaxation des contraintes que les polymères thermoplastiques. De leur côté, en plus de la possibilité de post-formage et de la facilité de recyclage induite par les résines thermoplastiques, ces dernières possèdent une meilleure résistance à l'impact et à la rupture ainsi qu'une possibilité de réparation des pièces par chauffage de la zone et rajout de matière. De plus, en terme de processabilité, les résines thermoplastiques peuvent être stockées (presque) indéfiniment (pas de risque de pré-durcissement dans le pot de stockage, contrairement aux thermodurcissables) et la fabrication ne nécessite pas d'étape de cuisson ou de séchage [16].

### I.A.1.2.1.1- Les résines thermodurcissables

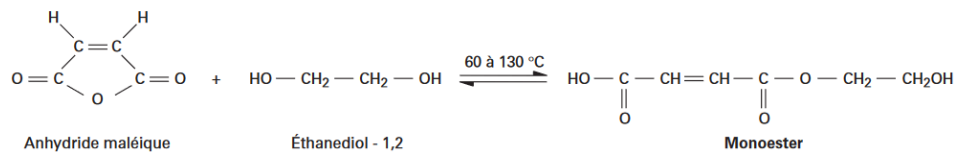
- *Polyester insaturé (UP)* [17]

Résines très couramment utilisées de par leur faible coût et leur facilité d'emploi, les résines polyesters insaturés ont temporairement dominé le marché des polymères thermodurcissables, avant d'être rattrapées et devancées par les résines époxy. Elles sont fabriquées par estérification-condensation de diols ou d'époxydes



(Figure I-2). Par la suite, le polymère est dilué dans un monomère comme le styrène afin d'obtenir la résine UP proprement dite.

• Première étape : estérification :



• Seconde étape : polycondensation :

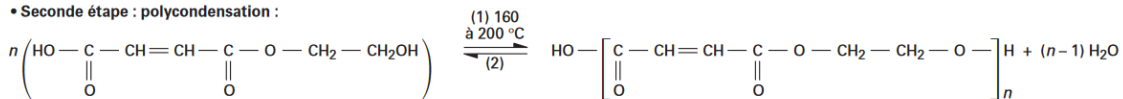


Figure I-2 : Réaction d'obtention des résines polyester insaturé [17]

La résine UP une fois fabriquée peut alors être employée pour former différentes pièces. Pour être utilisée, cette dernière utilise le principe de copolymérisation : sous l'action de la chaleur et/ou d'initiateur de réaction, une réticulation de la résine se produit.

Les initiateurs utilisés sont de type peroxydes, de formule chimique R-O-O-R' où R et R' sont des alkyls. Ces composés sont notamment connus pour se décomposer chimiquement en radicaux libre du type R-O• et •O-R'. Ces radicaux, non stables de par la présence d'un électron libre, sont naturellement attirés par l'orbitale π du polymère ou du styrène présentent sur les doubles liaisons de ces composés. Cette double liaison est donc rompue pour former une simple liaison entre l'un des carbones de la double liaison et l'oxygène du peroxyde. L'électron π restant forme un nouveau radical qui va lui aussi chercher à se stabiliser avec une autre double liaison du polymère ou du styrène, provoquant ainsi une réaction en chaîne et la réticulation du polymère (Figure I-3) ; en outre, des accélérateurs (sels de cobalt ou amines tertiaires aromatiques) ou des inhibiteurs de réaction (principalement des composés de la famille des quinones) peuvent également être introduits pour contrôler la cinétique de réaction.

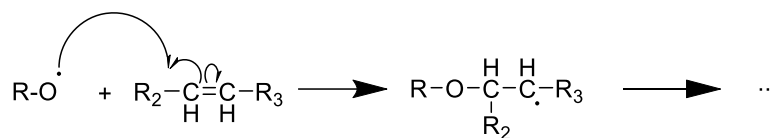


Figure I-3 : Réaction de polymérisation des résines UP

Les caractéristiques physiques et mécaniques des résines UP polymérisées sont les suivantes (Tableau I-3) :

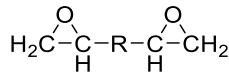
Tableau I-3 : Caractéristique physiques et mécaniques des résines UP polymérisées [17]

Masse volumique	1130-1500 kg/m <sup>3</sup>
Taux de retrait	6-10%
Résistance en flexion	40-170 MPa
Résistance en traction	7-70 MPa
Allongement à la rupture	1-3%
Module d'Young en flexion	1,4-6 GPa

- Epoxy (EP) [18,19]

Les résines époxy (ou EP) furent découvertes dans les années 30 conjointement par le suisse Pierre Castan en 1936, alors qu'il cherchait un matériau de prothèse dentaire, et par le Dr Greenlee aux USA en 1939. Au sein des matériaux thermodurcissables, ces résines dominent totalement le marché avec près de 70% des parts de marché et une production mondiale s'élevant à 4 millions de tonnes. Ce succès s'explique par les excellentes performances mécaniques de ces matériaux couplées à la forte résistance de ces derniers aux produits chimiques, à l'humidité et à la corrosion.

Ces résines tirent leur nom du groupement époxydiques  $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{R} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$  présent de part et d'autre de la molécule utilisée au sein de la résine et qui participent à la réticulation de cette dernière. Ainsi, la formule générique d'un monomère de résine époxy est la suivante :



La réaction de réticulation des résines EP peut se réaliser de deux manières :

- *Par addition d'un composé durcisseur* : dans quel cas des agents réticulant, que l'on nomme généralement "durcisseurs", sont ajoutés au sein du mélange de monomères. Ces agents sont des composés chimiques possédant *a minima* deux fonctions chimiques réactives vis-à-vis des cycles époxy (amines primaires et secondaires, acides carboxyliques et anhydrides d'acide). Ainsi, un agent de réticulation peut réagir avec deux monomères et former un pontage entre ces molécules, comme illustré en Figure I-4 avec un groupement amine. Au global, une réaction en chaîne se produit, donnant lieu à un durcissement de la résine.

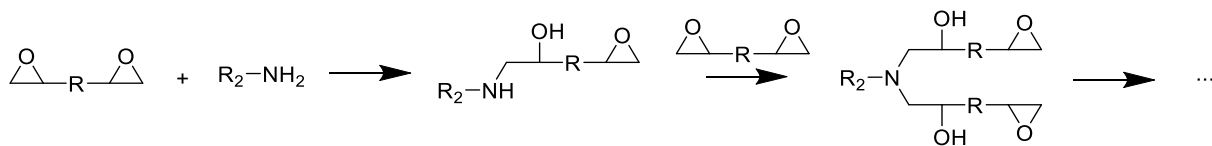


Figure I-4 : Réaction de réticulation des résines époxy avec un durcisseur de type amine primaire

- *Par homopolymérisation* : pour que ce mode de polymérisation s'amorce, il est nécessaire d'ajouter au mélange de monomères un catalyseur qui va initier l'ouverture des groupes époxydiques et initier une réaction en chaîne entre ces derniers. Ainsi, seul le motif du pré-polymère se retrouve au sein de la structure chimique de la résine réticulé, permettant d'obtenir des résistances à la chaleur et à l'environnement supérieures à celles obtenues par l'ajout de durcisseur. En revanche, cette technique de réticulation nécessite des températures élevées pour initier les réactions, et induit des matériaux particulièrement rigides, peu résistants en termes de tenue à l'impact et présentant une faible résistance à l'essai de pelage.

Les caractéristiques physiques et mécaniques des résines EP polymérisées sont les suivantes (Tableau I-4) :

Tableau I-4 : Caractéristiques physiques et mécaniques des résines EP polymérisées [16,19]

Masse volumique	1200-1300 kg/m <sup>3</sup>
Taux de retrait	1-5%
Résistance en flexion	110-140 MPa
Résistance en traction	55-130 MPa
Allongement à la rupture en flexion	1,2-1,7%
Allongement à la rupture en traction	1-1,5%
Module d'Young en traction	2,5-4,1 GPa

- *Phénolique (PF)* [3,20]

Premier type de résine thermodurcissable de l'histoire, dont la plus connue est la bakélite (créée entre 1907 et 1909 par Léo Baekeland), les résines phénoliques ou résines phénol-formaldéhydes sont synthétisées à partir de formaldéhyde et du phénol (ou d'un de ses dérivés) en présence d'un catalyseur acide ou basique. Il existe deux variétés de ces résines :

- *Les Novolacs*, qui sont préparées avec un excès de composés phénoliques (ratio phénol : formaldéhyde compris entre 1,49 et 1,72 pour 1) en présence d'un catalyseur acide selon le schéma réactionnel présenté en Figure I-5. Ces résines peuvent être utilisées telles quelles (elles seront alors considérées comme un thermoplastique) ou être réticulées avec de l'hexaméthylène tétramine (HMTA).

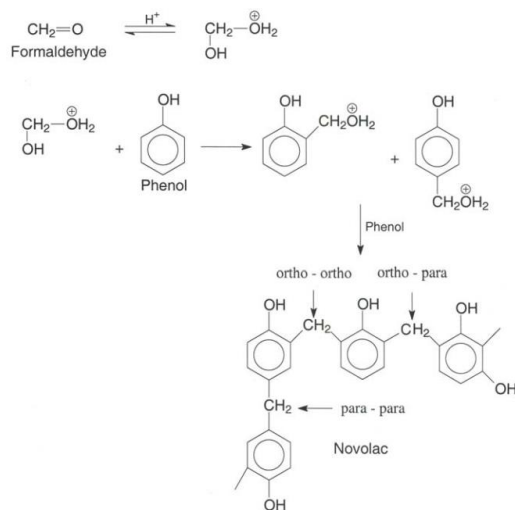


Figure I-5 : Mécanisme réactionnel des résines phénoliques de type Novolac [20]

- Les Résoles, préparées en catalyse basique et avec un excès de formaldéhyde selon le schéma réactionnel présenté en Figure I-6. Ces résines sont réticulées par activation thermique.

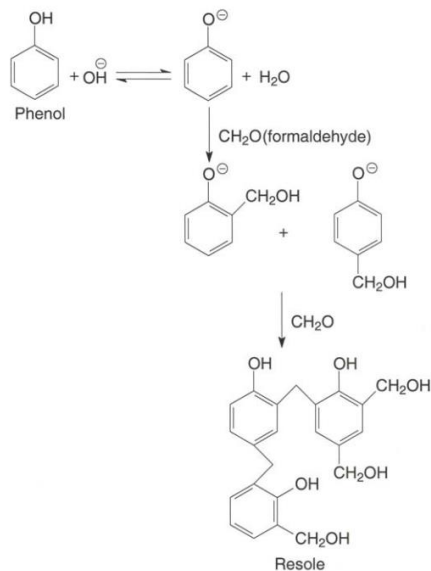


Figure I-6 : Mécanisme réactionnel des résines phénoliques de type résoles [20]

D'une manière générale, on trouve les résines Novolac sous forme solide tandis que les résines de type Résoles sont vendues sous forme de solution (avec de l'eau ou de l'éthanol en tant que solvant). L'intérêt des résines Résoles réside dans le fait qu'elles ne nécessitent pas d'agent de réticulation supplémentaire pour être durcies, mais possèdent une durée de vie plus limitée (inférieure à 1 an).

Ces résines ont comme atout majeur une tenue en température et une résistance aux produits chimiques supérieures aux autres résines thermodurcissables ce qui en fait des candidates de choix pour des applications soumises à des conditions nécessitant ce genre de résistance.

Les caractéristiques physiques et mécaniques des résines phénoliques sont les suivantes (Tableau I-5) :

Tableau I-5 : Caractéristiques physiques et mécaniques des résines phénoliques [3]

Masse volumique	1200 kg/m <sup>3</sup>
Résistance en flexion	90 MPa
Résistance en traction	40 MPa
Allongement à la rupture en traction	2,5%
Module d'Young en flexion	3 GPa

I.A.1.2.1.2- Les résines thermoplastiques

- *Polyoléfines* [3,21–23]

La classe des polyoléfines renvoie aux polymères aliphatiques saturés issus de la polymérisation d'un alcène (aussi appelé oléfine, d'où leur nom) et dont la formule chimique générale est  $-(CH_2-CRR')_n$ , avec R : H ou un groupement alkyl. Parmi l'ensemble des polymères appartenant à cette classe ce sont le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) qui sont les plus produits et utilisés. Ils sont généralement obtenus par polymérisation coordinative *via* l'emploi de catalyseur de type Ziegler-Natta.

Les caractéristiques mécaniques et physiques de ces composés dépendent généralement de leur poids moléculaire moyen (poids moyen des chaînes de polymères) et du degré de cristallinité (plus ces deux grandeurs sont élevées, meilleures sont les propriétés mécaniques : module d'Young, résistance maximale, etc.). Ces composés 100% constitués de carbone et d'hydrogène sont parfaitement hydrophobes et leurs intérêts principaux résident dans leur faible coût et leur recyclabilité.

D'une manière générale, les composites à base de polyoléfine sont fabriqués en mixant la charge (fibres courtes, particules, etc.) et le polymère à l'état fondu avant de fabriquer la pièce souhaitée par moulage, injection, etc.

Les caractéristiques physiques et mécaniques de trois polyoléfines (Polyéthylène basse densité PE-LD, Polyéthylène haute densité PE-HD et le polypropylène PP) sont données ci-dessous (Tableau I-6) :

Tableau I-6 : Caractéristiques physiques et mécaniques de 3 polyoléfines (PE-LD, PE-HD, PP)

	PE-LD [24]	PE-HD [24]	PP [22,24]
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	855	950	900
Contrainte à la rupture (traction) (MPa)	9-15	17-31	28-42
Module d'Young (traction) (GPa)	0,1-0,3	0,06-0,29	0,9-1,7
Allongement à la rupture (%)	100-800	400-1800	100-900
Cristallinité (%)	33-53	0,92-0,99	0 (atactique) 50-70 (isotactique)
Tg (K)	140-170	140-160	270-280

- *Polyether ether cetone (PEEK)* [16,25]

La recherche continue pour obtenir de meilleures performances des matériaux composites pour des applications aéronautiques, militaires, spatiales, etc. a poussé les chercheurs à sans cesse développer des polymères toujours plus performants. L'exemple le plus marquant est celui du PolyEther Ether Cetone (PEEK) (Figure I-7).

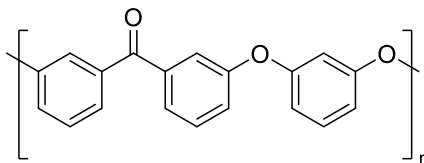


Figure I-7 : Formule chimique du PEEK

La synthèse de ce composé se réalise généralement par substitution nucléophile entre un bisphénol et un composé aromatique fluoré, dans un solvant aprotique polaire (Figure I-8). Il est également possible d'obtenir ce composé par une substitution nucléophile entre des chlorures d'acides carboxyliques.

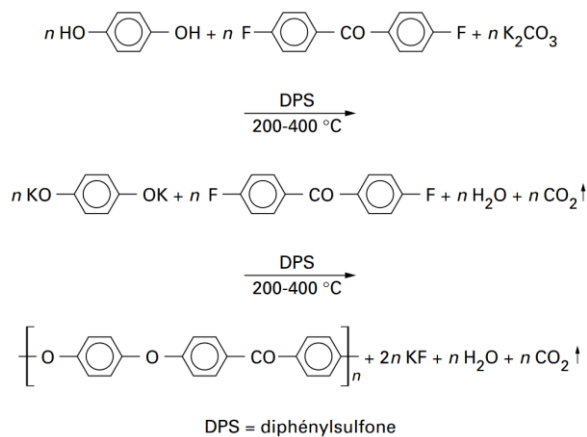


Figure I-8 : Mécanisme de synthèse du PEEK par substitution nucléophile [25]

L'intérêt majeur de ce polymère réside dans sa structure quasi linéaire et aromatique qui lui confère une très bonne résistance aux hautes températures (avec une température de fusion de 340°C et une température de service en continu jusqu'à 240°C) ainsi qu'une très faible dilatation thermique.

Les caractéristiques physiques et mécaniques du PEEK sont données au sein du Tableau I-7

Tableau I-7 : Caractéristiques physiques et mécaniques du PEEK [25]

Masse volumique	1300 kg/m <sup>3</sup>
Résistance en traction	100-230 MPa
Allongement à la rupture en traction	>50%
Module d'Young en flexion	4-20 GPa

Dans la même famille que le PEEK, on retrouve tout un ensemble de polymères constitué de cétones et d'esters entre des cycles aromatiques. Ces composés diffèrent seulement au niveau de l'enchaînement de ces groupements chimiques : ce sont le PEK, le PEKK, le PEKEKK, etc.

Que ce soit au niveau des thermoplastiques ou des thermodurcissables, il existe un grand nombre d'autres polymères qui peuvent servir de matrice. À titre d'exemple, on peut citer les résines furaniques, aminoplastes, polyimides pour les thermodurcissables et le PTFE (polytétrafluoroéthylène), PLA (acide polylactique), PS (polystyrène), PET (polyéthylène téréphtalate), PVC (Chlorure de polyvinyle) pour les thermoplastiques. Toutefois, les grandes familles présentées précédemment sont les polymères principaux en termes de tonnage produits.

#### I.A.1.2.2- Les renforts usuels

Nous venons de voir différents polymères qui peuvent servir de matrice pour la fabrication de matériaux composites. Toutefois, comme nous l'avons mentionné précédemment, l'amélioration des propriétés mécaniques est notamment conditionnée par le renfort. Nous allons donc voir quels composés peuvent servir pour renforcer des matériaux composites. Toutefois, notre étude s'intéressant au renforcement par des fibres longues (plus intéressantes d'un point de vue mécanique), nous ne nous intéresserons pas aux charges (*i.e.* aux renforts) sous forme de fibres courtes ou de particules.

##### I.A.1.2.2.1- Les fibres de verre

Le verre est un matériau fragile étant donné sa très forte sensibilité à la fissuration. Toutefois, élaboré sous forme de fibres longues de quelques dizaines de microns de diamètre, cette sensibilité diminue fortement et permet d'obtenir un renfort extrêmement intéressant d'un point de vue mécanique [3]. Ces fibres sont, en termes de volume, les fibres inorganiques les plus utilisées à travers le monde de par les performances mécaniques et thermiques qu'elles prodiguent pour un coût relativement faible. Aussi, si initialement elles étaient principalement employées pour l'isolation électrique, aujourd'hui, l'utilisation première de ces fibres est le renforcement de polymères [26].

Sur le marché, 5 types de fibres sont présentes et diffèrent en terme de composition et donc d'usage (Tableau I-8). Pour des applications composites, ce sont principalement les fibres de type E et R/S qui sont employées, les propriétés atteintes par les autres types de fibres étant rarement intéressantes pour ce genre d'application.

Tableau I-8 : Types et compositions chimiques des différentes fibres de verre (d'après [8,26])

Type	Caractéristique générale	Composition verrière (% masse)
Verre E	Usage général (Bonnes propriétés Électriques)	SiO <sub>2</sub> : 53-55
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 12-16
Verre D	Hautes propriétés Diélectriques	CaO + MgO : 21-23
		Na <sub>2</sub> O : 0,8
Verre A	Haute teneur en Alcali	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 5-9
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,3
Verre C	Bonne résistance Chimique	K <sub>2</sub> O : 0,2
		TiO <sub>2</sub> : 0,7
Verre R ou S	Haute Résistance (Strength) mécanique	SiO <sub>2</sub> : 73-74
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 22-23
Verre A	Haute teneur en Alcali	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : traces
		CaO : 0,5-0,6
Verre C	Bonne résistance Chimique	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O : 2
		SiO <sub>2</sub> : 70-72
Verre R ou S	Haute Résistance (Strength) mécanique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,5-2,5
		CaO : 5-10
Verre E	Usage général (Bonnes propriétés Électriques)	MgO : 1-4
		Na <sub>2</sub> O : 12-15
Verre D	Hautes propriétés Diélectriques	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0-0,5
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : traces
Verre A	Haute teneur en Alcali	K <sub>2</sub> O : 1-2,5
		SiO <sub>2</sub> : 60-65
Verre C	Bonne résistance Chimique	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2-5,5
		CaO : 12-14
Verre R ou S	Haute Résistance (Strength) mécanique	MgO : 1-3
		Na <sub>2</sub> O : 8-10
Verre E	Usage général (Bonnes propriétés Électriques)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2-5,5
		SiO <sub>2</sub> : 60
Verre D	Hautes propriétés Diélectriques	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 25
		CaO : 9
Verre A	Haute teneur en Alcali	MgO : 6

Les fibres de verre sont généralement fabriquées par fibrage du verre fondu. Le verre en fusion est versé au travers de filières, fabriquées en alliage de platine-rhodium pour résister aux températures appliquées de l'ordre de 1250°C. À cette température, le verre se trouve dans un état de viscosité lui permettant de s'écouler par gravité au travers d'orifices mesurant 1 à 2mm de diamètre que l'on appelle "tétons". À la sortie de ces derniers, le verre est simultanément étiré et refroidi pour former des monofilaments de 5 à 15µm de diamètre. Par la suite ces derniers sont rassemblés (sans torsion) pour former un fil de base, également appelé "silionne", qui va être enroulé sur une bobine (Figure I-9). Ce sont ces fils qui serviront de renfort aux matériaux composites.

Toutefois, ces composés ne peuvent pas être utilisés ainsi pour quelque application que ce soit. En effet, les fibres de verre "nues" ne possèdent aucune cohésion entre les filaments qui vont donc s'opposer à la constitution des fils. En outre, ces matériaux sont très sensibles à l'abrasion et vont se détériorer si utilisés tels quels. Enfin, ces fibres sont extrêmement sujettes aux attaques par l'eau. Aussi, pour pouvoir quand même employer les fibres de verres pour diverses applications, on les enduit d'un produit (généralement un polymère) que l'on appelle "ensimage" et dont la fraction massique représente 0,1 à 0,3% massique. Ce dernier a pour but de protéger les fibres de verre et de permettre de réaliser les différentes étapes de tissage ou autres [3,8].

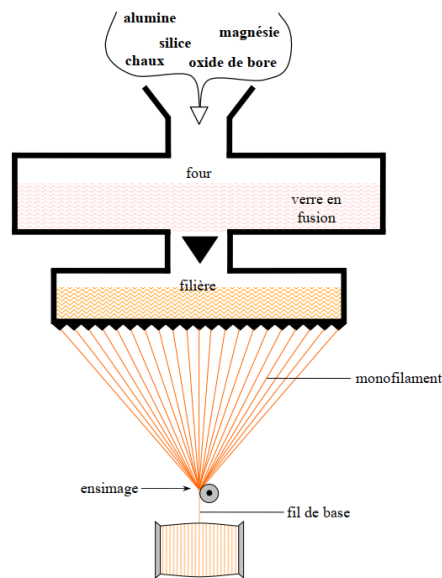


Figure I-9 : Schéma du principe de formation des fibres continues de verre [3]

Le Tableau I-9 présente les propriétés mécaniques des fibres de verre E et S, qui sont celles utilisées comme renfort de composites. On remarque immédiatement que les fibres de verre S sont meilleures mécaniquement que les fibres de type E. Elles permettront donc d'obtenir des composites plus performants, toutefois, leur coût est 10 fois supérieur.

Dans tous les cas, le rapport performances/prix des fibres de verre les font se placer en leader des renforts de matériaux composites. On les retrouve énormément dans le domaine de la construction et des transports (respectivement 36% et 34% des usages globaux) mais également dans d'autres domaines variés tels que le sport, l'éolien, etc. [3,12].

Tableau I-9 : Propriétés mécaniques des fibres de verre

Fibres	Prix (US\$/kg)	E (GPa)	$\sigma_m$ (MPa)	A (%)	$\rho$	Références
Verre E	2-2,55	72-73	3200-3500	4,5-4,9	2,55	[6-9]
Verre R/S	20	86-89	4400-4900	5,2	2,46-2,55	[3,8,10,11]

#### I.A.1.2.2.2- Les fibres d'aramide

Apparue dans les années 60, la fibre d'aramide est une fibre polyamide aromatique qui s'est notamment démarquée par son ininflammabilité, propriétés qui lui a notamment valu d'être utilisée pour la fabrication de vêtements de protection destinés à la résistance au feu et aux produits chimiques.

Elle existe sous deux versions : la fibre méta-aramide, développée en 1961 par la société DuPont sous le nom de Nomex® et la para-aramide, développée en 1965 une nouvelle fois par DuPont sous le nom de Kevlar®.

La légère différence de structure moléculaire entre ces deux produits (Figure I-10) induit une meilleure résistance thermique et chimique aux fibres méta-aramides mais une résistance mécanique en traction plus faible que les para-aramides. Aussi, ce sont ces dernières qui sont utilisées pour les applications renforçantes (composites, protection balistique, cordes et cordages, etc.) tandis que les méta-aramides servent davantage à la confection de tissus techniques.

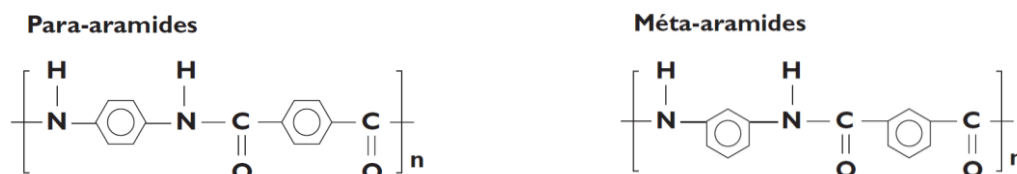


Figure I-10 : Formules chimiques des fibres para- et méta-aramides [13]

La fabrication des fibres d'aramide est un processus en quatre étapes qui commence par la synthèse du polymère. Cette première phase se produit à  $-10^{\circ}\text{C}$  à partir de la réaction entre une diamine aromatique et du dichlorure d'acide aromatique [25] (Figure I-11). Par la suite, ce polymère est mis en solution dans de l'acide sulfurique, avant de réaliser le filage du polymère par voie humide. Enfin la fibre subit un traitement thermique et un étirage pour augmenter son module d'élasticité.

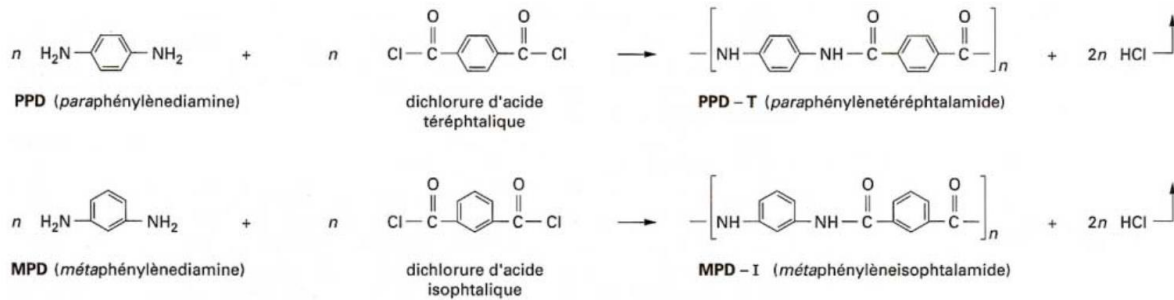


Figure I-11 : Réaction de polymérisation des polymères aramides [27]

Les performances mécaniques des fibres d'aramide (méta- et para-) sont présentées dans le Tableau I-10. On remarque immédiatement que le module d'Young  $E$  et la résistance maximale  $\sigma_m$  sont largement plus élevés pour les fibres para-aramides, et l'on comprend aisément que ce seront ces dernières qui seront principalement employées dans des matériaux composites pour des pièces structurales. Toutefois, les fibres méta sont aussi très employées. À titre d'exemple, la Figure I-12 présente la répartition des matériaux composites dans un ATR-42 (avion de transport de passager à turbopropulseur). Les dénominations Kevlar® et Nomex® correspondent respectivement aux fibres para- et méta- aramides de l'entreprise DuPont. On remarque l'association de ces deux types de fibres dans différentes zones de l'avion, chacune apportant des propriétés complémentaires.

Tableau I-10 : Propriétés mécaniques des fibres d'aramide

Fibres	Prix (US\$/kg)	E (GPa)	$\sigma_m$ (MPa)	A (%)	$\rho$	Références
Para-aramides	26-50	45-160	2400-3620	1,9-4,5	1,44-1,47	[6,7,11-13]
Meta-aramides	/	12-20	700-850	15-30	1,38	[13,27]

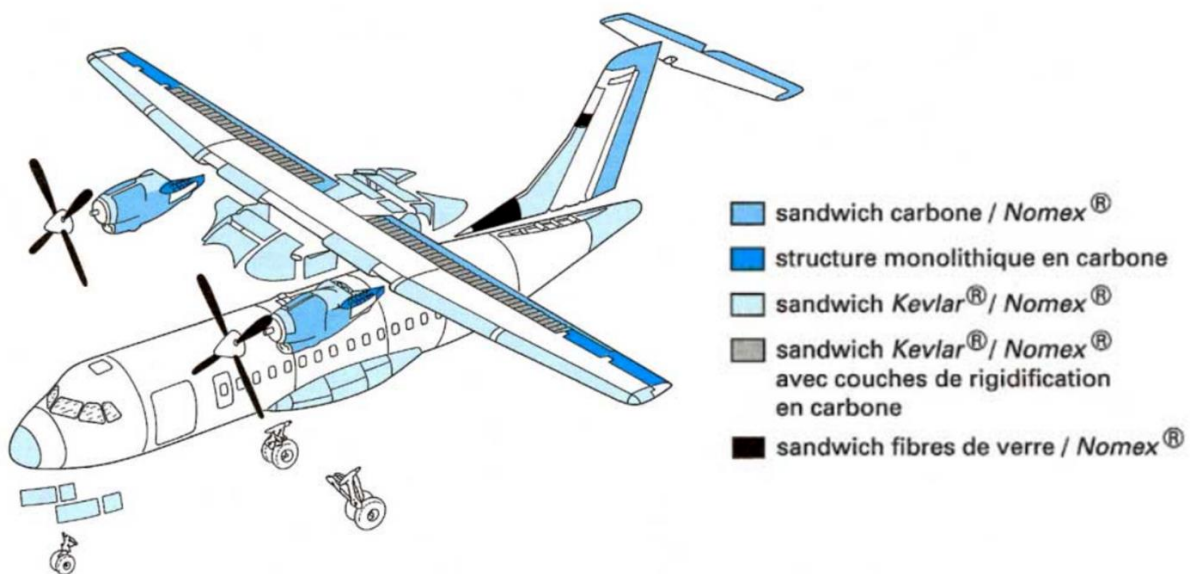


Figure I-12 : Répartition des matériaux composites composant un ATR-42 [27]



I.A.1.2.2.3- Les fibres de carbone [3,14,28]

Apparues pour la première fois en 1879 avec les travaux de T. Edison, les premières fibres de carbone étaient utilisées comme filaments de lampe à incandescence. Cependant, il faudra attendre 1955 pour qu'elles soient réinventées par la *National Carbon Company* aux États-Unis et le groupe industriel *Carbone Lorraine* en France pour qu'enfin ces composés connaissent un succès commercial, dû notamment aux contraintes d'allègement des structures de l'aviation civile et militaire [14,29].

Aujourd'hui, la quête continuelle du gain de performances et de poids fait qu'on les retrouve en très grandes proportions dans les applications les plus exigeantes : aéronautique, militaire, spatiale, compétition automobile, etc. (Figure I-13).

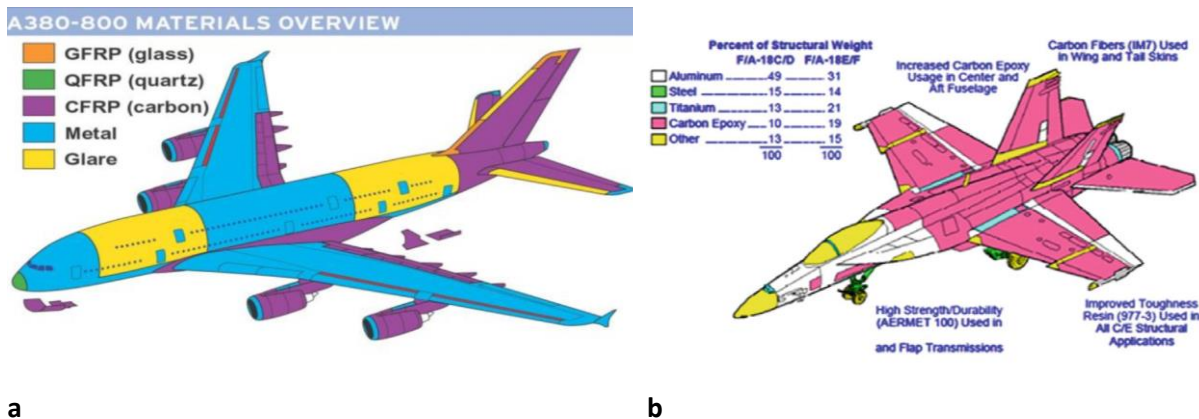


Figure I-13 : Matériaux composant l'extérieur d'un a) A380-800 [30] ; b) US Navy's F/A-18E/F [29]

Les fibres de carbone sont fabriquées à partir d'une base que l'on appelle précurseur qui est un polymère déjà sous forme de fibres. Si les premières fibres de carbone étaient fabriquées à partir d'un précurseur nommé "rayonne", on utilise aujourd'hui des composés permettant d'obtenir des performances mécaniques bien supérieures ; ce premier n'étant plus utilisé que pour des fibres dont la caractéristique recherchée concerne la conduction thermique. Aussi, à l'heure actuelle on retrouve deux méthodes industrielles principales pour fabriquer des fibres de carbone :

- À partir du précurseur polyacrylonitrile (PAN)

Aujourd'hui, les fibres de carbone sont majoritairement conçues à partir de précurseurs PAN. Ce sont des fibres acryliques connues sous différents noms commerciaux (crylor, courtelle, dralon, etc). Celles-ci, initialement développées pour des usages textiles, sont fabriquées par voie solvant et coagulation en milieu solvant/non solvant. Il est important de noter que de la qualité de ces fibres dépendra la qualité des fibres de carbone.

Le principe de fabrication consiste à décomposer thermiquement les fibres PAN sans pour autant les faire rentrer en fusion. Ceci aura pour effet de graphitiser le polymère PAN qui, en se trouvant déjà sous forme de fibres, gardera cette structure donnant ainsi une fibre de carbone en 4 étapes.

La première phase est l'oxydation : en chauffant les fibres PAN entre 200 et 300°C en atmosphère oxygène (sous air) durant 30min à 3h, elles s'oxydent conduisant à une réticulation des chaînes moléculaires et à la création d'un réseau tridimensionnel comme présenté en Figure I-14. Cette étape présente la particularité de faire passer les filaments PAN d'un état plastique et d'une couleur blanche à un état infusible noir thermiquement stable.

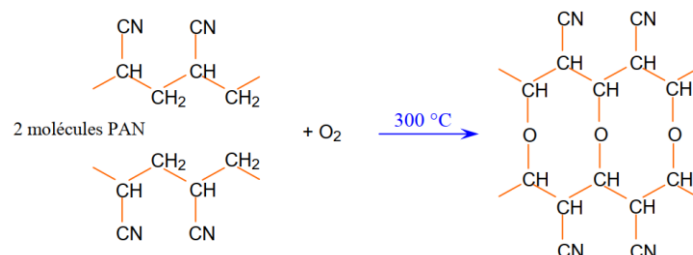


Figure I-14 : Oxydation des fibres PAN [3]

Une fois l'oxydation terminée, une phase de *carbonisation* est réalisée. Ici, les filaments oxydés sont carbonisés sous azote durant 2 à 10min jusqu'à des températures de 1200°C à 1500°C. Durant ce processus, les filaments perdent 50% de leur masse en libérant notamment de l'eau et de l'acide cyanhydrique, seuls les carbones étant conservés dans la structure (Figure I-15). Après cette étape, les fibres ainsi obtenues contiennent 90 à 97% de carbone, moins de 10% d'azote et moins de 1% d'oxygène. D'une manière générale, plus la température du traitement de carbonisation est élevée plus le module en traction et les propriétés mécaniques générales augmentent, à l'exception de la ténacité dont l'optimum est atteint à 1400°C. Aussi, à partir de ce moment, on parle de fibres de carbone HR (Haute Résistance), qui peuvent être utilisées après l'application d'un traitement de surface (Figure I-16).

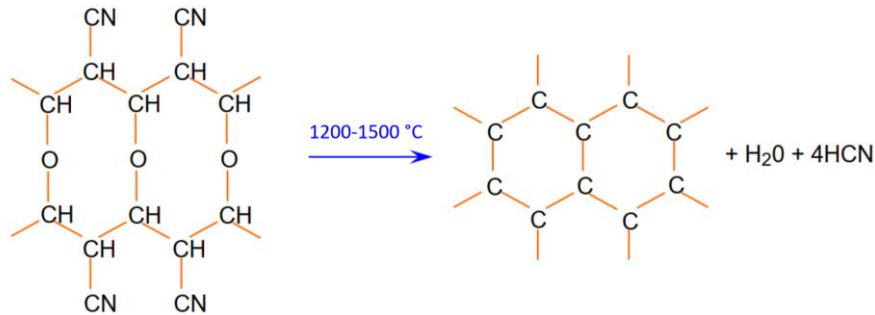


Figure I-15 : Étape de carbonisation (d'après [3])

Toutefois, si l'on désire fabriquer des fibres dites HM (Haut Module), une étape de *graphitisation ou graphitation* est alors réalisée. Elle consiste en une pyrolyse de quelques minutes des fibres, entre 2000 et 3000°C sous atmosphère inerte, afin que celles-ci ne contiennent plus que du carbone à 99%. En outre, le traitement réoriente les réseaux hexagonaux de carbone suivant l'axe des fibres ce qui induit une augmentation du module d'Young. Finalement, les fibres, qu'elles soient HR ou HM, subissent un traitement de surface par oxydation destiné à créer une légère rugosité de surface. Ce traitement peut être réalisé par immersion des fibres dans un bain bouillant d'acide nitrique à 60-70% pendant plusieurs heures, passage dans une solution électrolytique d'acide sulfurique, de soude, de bicarbonate d'ammonium où le courant électrique passe via une anode en fibre de carbone ou encore introduction dans une phase gazeuse sous air à 450 °C.

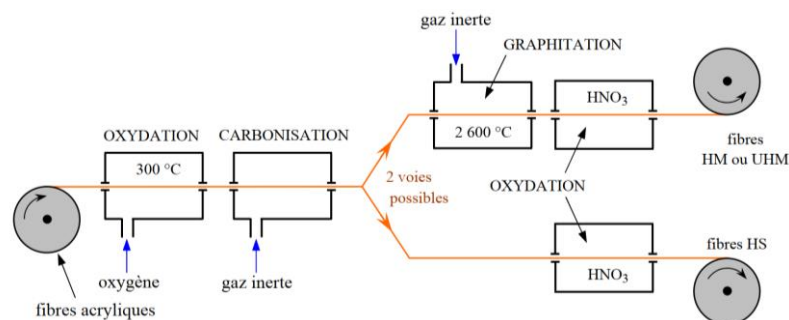


Figure I-16 : Schéma du processus d'obtention des fibres de carbone à partir du PAN [3]

- À partir du précurseur brai

Historiquement, Union-Carbide fut la première société à utiliser un résidu issu du raffinement du pétrole nommé "brai", constitué de molécules poly-aromatiques inférieures à une dizaine de cycles et sans orientation particulière, comme précurseur de fibres de carbone. Dans cette méthode, le précurseur est tout d'abord chauffé sous atmosphère inerte entre 350 et 450°C afin de réaliser des réactions de condensation et de permettre l'apparition de composés ayant un poids moléculaire bien plus élevé (qui croît avec le temps de traitement). Par la suite, cette phase est filée au travers de filières coniques de 0,1 à 0,4mm de diamètre avant d'être étirée (de 300 à 500%) orientant ainsi la structure dans la direction axiale et permettant d'obtenir des fibres. Enfin, les fibres sont, de la même manière que pour le procédé à précurseur PAN, oxydées, carbonisées et enfin pyrolysées. Toutefois, cette méthode induit un niveau moyen de résistance en traction, car inférieur à celui obtenu par le procédé PAN à cause de la grande difficulté pour éliminer les impuretés dans le brai d'origine.

Si ces deux modes de synthèse des fibres de carbone sont massivement employés aujourd'hui, de nombreux travaux tentent de produire des fibres de carbone à partir de composés biosourcés et renouvelables de manière à diminuer l'impact environnemental des fibres de carbone [31,32].

Quel que soit le précurseur utilisé, les fibres de carbone, de la même manière que les fibres de verre, sont régulièrement ensimées. Par définition, ce traitement est l'application d'un produit à la surface des filaments après leur sortie de la filière de fabrication avant le rassemblement sous forme de fils. Le traitement peut être constitué d'une certaine quantité de corps gras, généralement une huile en émulsion dans l'eau. Grâce à cet agent, la résistance au frottement est améliorée par la liaison des mono-filaments d'une mèche. Il permet également la diminution de la formation de "bourres" et facilite la mise en œuvre de la fibre de carbone lors des opérations d'enroulement, de tissage et de pré-imprégnation. Il est également sans impact néfaste sur les propriétés mécaniques des fibres et, généralement, les fabricants en proposent plusieurs types, de manière à s'adapter aux différentes matrices polymères employées.

Au global, la comparaison des propriétés mécaniques des fibres de carbone HR et HM (Tableau I-11) aux valeurs des fibres d'aramide (Tableau I-10) et de verre (Tableau I-9) montre aisément l'apport mécanique des fibres de carbone et leur intérêt pour des applications nécessitant des performances et un grain de poids élevés.

Tableau I-11 : Propriétés mécaniques des fibres de carbone

Fibres	Prix (US\$/kg)	E (GPa)	$\sigma_m$ (MPa)	A (%)	$\rho$	Références
Carbone HR	40-60	206-245	3140-5000	1,4-2,1	1,7-2	[11,12,14]
Carbone HM/THM	40-60	382-825	1900-4900	0,6-1,6	1,7-2	[11,12,14]

#### I.A.1.2.2.4- Les autres fibres de renforts

En plus des 3 types de fibres cités précédemment, un grand nombre d'autres renforts fibreux peut être utilisé. On trouve notamment les fibres de PBO (poly(p-phénylène-2,6-benzobisoxazole)), les fibres de bore, les fibres de UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene ou Polyéthylène à Très Haut Poids Moléculaire), les fibres céramiques, etc. dont les propriétés mécaniques sont réunies dans le Tableau I-12.

Tableau I-12 : Propriétés mécaniques de différentes fibres de renforts

Fibres	Prix (US\$/kg)	E (GPa)	$\sigma_m$ (MPa)	A (%)	$\rho$	Références
PBO	120	280-360	5700-5800	2,5	1,56	[11,26]
UHMWPE	80	103-170	2830-3000	2,8	0,97	[11,26]
Bore	/	415-430	3500	/	2,55	[3,26]
Carbure de silicium (céramique)	/	200	2800	1,5	2,8	[3,26]

Si les fibres présentées ci-avant sont utilisées ponctuellement comme renfort de matériaux composites, pour leur tenue thermique (fibres céramiques), leurs performances mécaniques supérieures (PBO), ou encore leur très faible poids (UHMWPE), ces renforts sont, en termes de tonnage, loin derrière les fibres de verre, de carbone ou d'aramide. En revanche, un autre type de fibres est de plus en plus utilisé pour diminuer les coûts, le poids et l'empreinte carbone des matériaux : ce sont les fibres végétales. Nous rentrerons en détails plus tard sur ces dernières (I.B.1-Les fibres végétales, p26).

### I.A.1.3- La mise en forme des matériaux composites [3,33]

Maintenant que nous avons vu les différents éléments qui peuvent constituer un matériau composite, il nous est désormais nécessaire de voir comment mettre en forme ces derniers. Comme cette étude s'intéresse au renforcement de polymères par des fibres longues, ne seront présentés que les procédés permettant de mettre en œuvre ce type de fibres ou, à la rigueur, des mats de fibres (*i.e.* filaments discontinus disposés de manière aléatoire).

#### I.A.1.3.1- Procédés de mise en œuvre de petite série (moins de 1000 pièces/an)

##### I.A.1.3.1.1- Moulage au contact

Certainement l'une des méthodes les plus simples à mettre en œuvre des pièces composites, le moulage au contact est aussi la première à avoir été employée dans le moulage des résines UP.

Cette technique permet la réalisation de pièces de dimensions variées allant de quelques dm<sup>2</sup> à des piscines de plusieurs centaines de m<sup>2</sup> de surface par exemple. En revanche, elle est limitée à la confection de pièces de formes simples et avec une seule face lisse qui reproduit l'aspect du moule. Le principe du moulage au contact est le suivant (Figure I-17) :

Le moule est tout d'abord recouvert d'un agent de démoulage afin de faciliter l'extraction de la pièce. Par la suite, on dépose une fine couche de résine de surface appelée "*gel coat*" de 300 à 500µm d'épaisseur (plus fine, elle ne serait pas suffisamment imperméable, plus épaisse, elle aurait tendance à se fendiller).

Une fois ce *gel coat* déposé et sec, le moule est recouvert d'une première couche de résine catalysée de manière à prendre plus rapidement.

Par la suite, le renfort (mat, tissu, etc.) est disposé au sein de cette résine, en lui faisant prendre la forme du moule (la catalyse précédente servant à faciliter cette mise en forme). Enfin, le renfort est imprégné de résine et un débullage est effectué à l'aide d'un rouleau cannelé. Une fois cette couche gélifiée, d'autres couches peuvent être réalisées de la même manière.

Une fois toutes les couches appliquées, la polymérisation de la résine s'effectue soit à température ambiante, soit accélérée (par un chauffage à une température de 40 à 80°C ou par application d'un rayonnement ultraviolet) pour augmenter la cadence de production.

Pour finir, une étape de finition est réalisée (débardage, ponçage, peinture, etc.).

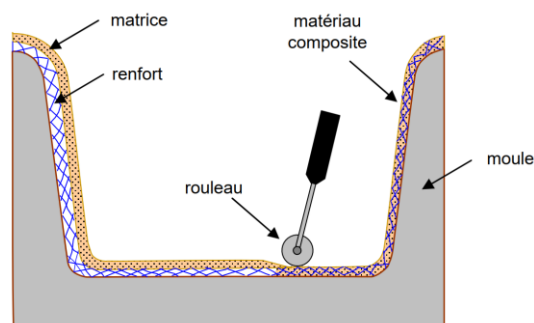


Figure I-17 : Schéma du principe du moulage au contact [3]

D'une manière générale, cette technique a l'avantage de permettre une fabrication simple et avec peu de moyen de pièces de toute taille avec un très bel aspect. En revanche, elle ne permet la fabrication que de pièces en faible série et dont une seule des faces est lisse (sans opération de ponçage ultérieure). En outre, les performances mécaniques de ce genre de pièces sont très limitées de par le débullage sommaire réalisé. Aussi, cette méthode ne peut donc pas être employée pour la confection de pièces structurales critiques. Enfin, les opérateurs réalisant ces composites sont directement soumis aux vapeurs de résine, toxiques pour la santé, ce qui nécessite des protections adaptées (masque, ventilation, etc.).

Néanmoins, le moulage au contact est une technique très utilisée pour la fabrication de piscines, de toboggans, de capots de machines-outils ou de matériel agricole, de carrosseries de voitures de sport ou de compétition, de cabines de téléphériques, mais également pour la fabrication de bateaux de plaisance ou pour des équipements industriels soumis à la corrosion (industrie chimique, plateforme pétrolière, etc.)

I.A.1.3.1.2- Moulage par projection simultanée

Une évolution du moulage au contact, appelée moulage par projection simultanée, permet de réaliser des pièces avec des fibres courtes (de l'ordre de 3cm de long). Elle consiste à projeter simultanément des fibres et de la résine sur le *gel coat* en remplacement de l'étape de dépôt du renfort et de l'imprégnation de ce dernier (Figure I-18). Cette technique a l'avantage d'être rapide et à très faible coût, mais en ne permettant d'utiliser que des fibres courtes, les performances mécaniques finales sont limitées.

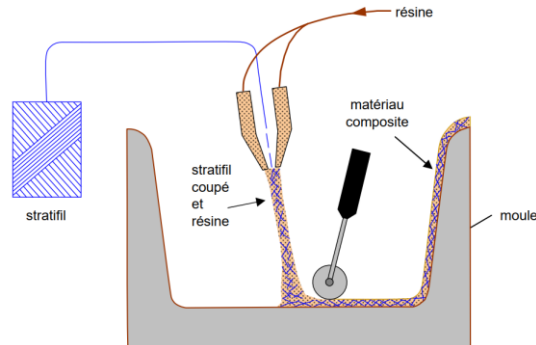


Figure I-18 : Schéma du principe du moulage par projection simultanée [3]

I.A.1.3.2- Procédés pour des moyennes séries (1000 à 15000 pièces/an)

I.A.1.3.2.1- Moulage sous vide

Le moulage sous vide (ou par dépression) consiste à utiliser une dépression pour imprégner un renfort par la matrice (généralement un TP très fluide : 0,15 et 0,4Pa.s) au sein d'un moule et d'un contre moule de manière à avoir une pièce aux deux faces lisses sans opération ultérieure. Il existe plusieurs variantes de ce type de moulage qui se distinguent essentiellement par la technique d'alimentation de la résine ou par la conception du moule. Néanmoins, d'une manière générale, le moulage sous vide s'effectue de la manière suivante : Les 2 parties du moule sont enduites d'un agent de démoulage pour assurer le retrait du moule ainsi qu'un état de surface propre. Par la suite, le renfort est positionné au sein du moule ainsi que la résine. Le contre moule est alors emboîté ainsi qu'une membrane ou un joint (en caoutchouc par exemple) pour assurer l'étanchéité de l'ensemble. Une fois le montage mis en place, le tout est mis sous vide créant une dépression au sein du moule qui débulle et étale la résine dans l'ensemble du moule. Ce vide est appliqué jusqu'au durcissement de la résine (Figure I-19). Enfin, une fois cette dernière sèche, le composite est démoulé.

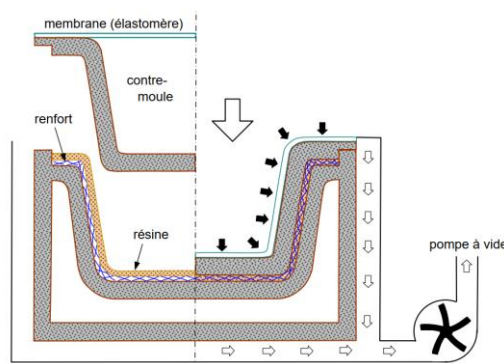


Figure I-19 : Schéma du moulage sous vide [3]

Le principal intérêt de cette méthode par rapport au moulage au contact est la rapidité de mise en œuvre, avec des cadences pouvant aller jusqu'à 2 pièces/heure pour des composites de 1m<sup>2</sup>, l'obtention de deux faces lisses avec des investissements faibles, ainsi que la diminution des risques pour les opérateurs qui sont beaucoup moins exposés aux résines polymères. En revanche, cette technique a comme inconvénient majeur la difficulté de contrôler la régularité des produits finis. En effet, cette méthode conduit des variations plus ou moins importantes des épaisseurs des pièces (saut en cas d'emploi d'un contre moule très rigide), des risques de pièces incomplètes ou encore la présence de bulles induisant des défauts d'aspect et des chutes de caractéristiques mécaniques, le tout conduisant au rebus des pièces. Aussi, les points négatifs cités précédemment limitent

l'utilisation de cette technique à des pièces simples de grandes dimensions avec comme facteur limitant l'investissement nécessaire à la conception des pièces. On l'utilise néanmoins pour fabriquer des panneaux sandwichs pour camions isothermes, des capots de machines, des bornes de distribution d'eau ou encore des armoires électriques.

### I.A.1.3.2.2- Moulage par injection basse pression/Infusion sous vide/procédé RTM (Resin Transfert Moulding) [34]

Variante du moulage sous vide, l'infusion consiste à remplir l'intérieur d'un moule fermé par injection de résine au sein de ce dernier alors que les renforts sont déjà présents à l'intérieur de celui-ci. Comme pour le moulage sous vide, il existe un nombre assez conséquent de variantes de la méthode qui se distinguent essentiellement par la conception du moule et surtout du contre moule (pièce rigide, "vacuum bag", etc.) [35]. En outre l'insertion de la résine peut se faire *via* une ou plusieurs entrée(s). Quoiqu'il en soit, le principe général est schématisé en Figure I-20.

On commence par enduire le moule et le contre moule d'un agent de démoulage adapté à la résine utilisée. Par la suite, le renfort est placé au sein du moule, et ce dernier fermé hermétiquement (*via* l'utilisation d'un joint en caoutchouc dans le cadre d'un moule solide par exemple). L'ensemble du moule est mis sous vide à l'aide d'une pompe, et par différence de pression, la résine est aspirée au travers du tissu et imprègne ce dernier. Le nombre d'entrées de résine doit être adapté en fonction de la taille et de la forme du moule. Une fois l'intégralité du moule rempli, le mélange est laissé au repos durant plusieurs heures, le temps que la polymérisation s'effectue, éventuellement avec chauffage. Enfin, la pièce est démoulée, les traitements ultérieurs de finitions (détourage, ébavurage, etc.) sont réalisés et une post-cuisson est souvent effectuée selon la matrice employée.



Figure I-20 : Schéma du procédé d'infusion

L'intérêt majeur de cette méthode de fabrication réside dans la cadence de production et la reproductibilité des pièces produites. En effet, de par le fait que le moule est identique et fermé avant le début de chaque infusion, les pièces sont rigoureusement identiques dans le cas de l'emploi d'un contre-moule rigide (dans le cas d'un film plastique, des variations peuvent être observées). En outre, le procédé RTM possède globalement les mêmes atouts que le moulage sous vide (2 faces lisses, peu d'investissement, etc.) mais permet de positionner une plus grande quantité de renfort au sein du composite par rapport à cet autre procédé, de par le fait que le moule est clos avec les fibres uniquement, et non avec la quantité de résine nécessaire à fabriquer la pièce. Ceci permet d'avoir donc un composite avec un taux de renfort plus important et, par conséquent, de meilleures performances mécaniques sans les inconvénients de stockage des matériaux pré-imprégnés par exemple, que nous verrons plus tard. En outre, cette technique permet de fabriquer des pièces de grande voire très grande taille (Figure I-21).

Pour ces raisons, l'infusion est utilisée pour différentes applications, comme des pièces automobiles, aéronautiques et techniques en tout genre ou encore des coques de bateaux (Figure I-21) [35]



Figure I-21 : Yacht de croisière durant sa fabrication par infusion [36]



### I.A.1.3.2.3- Moulage par compression basse pression

Aussi appelé moulage à la presse à froid, le moulage par compression basse pression permet de fabriquer un composite sous une pression réduite (< 5bars) sans chauffage, en mettant à profit l'exothermicité de la réaction de polymérisation du polymère.

Le principe, illustré dans la Figure I-22, consiste à placer les fibres et la matrice dans le moule préalablement enduit d'agent de démoulage et d'un gel coat. Par la suite, le contre moule (lui aussi couvert de démoulant et du gel coat) est placé sur l'ensemble résine/renfort et le tout est positionné dans une presse. Cette dernière, en se fermant, va appliquer une pression entre les deux parties du moule, permettant de répartir la résine.

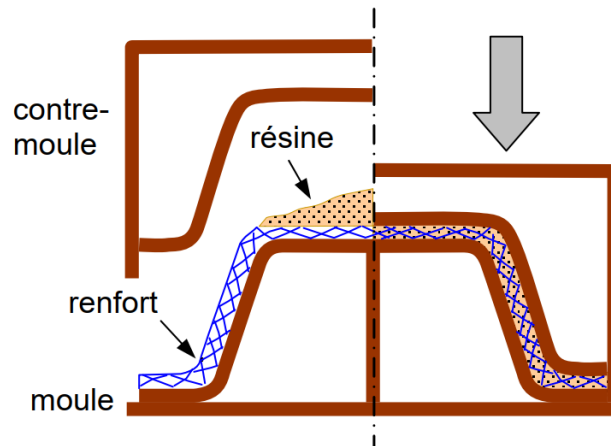


Figure I-22 : Schéma du principe du moulage par compression [3]

Les intérêts de cette méthode sont à peu de choses près les mêmes que ceux de la RTM mais permettent une cadence plus élevée pour les pièces de grande épaisseur. En revanche, cette technique ne permet la fabrication que de pièces de petites et moyennes tailles, qui possèdent alors un aspect de surface bien moins propre (porosité de surface) et les investissements initiaux sont plus importants (presse).

Par conséquent, les principales applications de cette technique sont les coffrets électriques, des fonds de cuves, des pièces de capotage pour matériel agricole, des panneaux de signalisation, etc.

### I.A.1.3.3- Procédés pour des grandes séries (plus de 15000 pièces/an)

#### I.A.1.3.3.1- Moulage par compression à chaud

Afin d'augmenter les cadences de fabrication du moulage à froid, et de passer à une production industrielle de très grande série, un moulage à chaud peut être réalisé. La chaleur accélérant les cinétiques de polymérisation, cela permet de réduire la durée du procédé. Le principe est exactement le même que le pressage à froid, à la différence près que lors du pressage, les moules (en métal) sont chauffés à des températures supérieures à 100 °C (110 à 140 °C), permettant ainsi d'obtenir des pièces finies en sortie de presse.

Dans le but d'accélérer toujours plus les temps de cycle, les systèmes réactifs sont étudiés pour avoir une forte viscosité afin d'obtenir un écoulement lent et régulier (permettant d'obtenir un meilleur aspect de surface du point de vue des porosités). En outre, du fait des hautes températures du procédé, il est possible d'ajouter des agents anti-retrait et d'obtenir des aspects de surface du type classe A, assimilés à l'aspect requis pour les carrosseries automobiles.

L'apport majeur de cette méthode réside dans la bonne répartition des renforts sur toute la surface de la pièce, induisant une excellente régularité des caractéristiques mécaniques. En outre, cette méthode permet de réaliser des pièces à haut taux de renfort, compatible avec la fabrication de pièces structurales. Toutefois, cette technique reste plus lente que d'autres méthodes que nous verrons plus tard et ne permet pas de fabriquer des pièces complexes (sans nervure, ni bossage, ni angle vif, etc.) et enfin, les investissements de base pour sa mise en œuvre restent conséquents. Si cette technique fut très utilisée dans le passé, et a permis l'explosion des composites à l'échelle industrielle, elle n'est aujourd'hui pratiquement plus employée, notamment du fait des limitations de formes réalisables.

### I.A.1.3.3.2- Moulage par compression à chaud de pré-imprégné

Pour pallier les contraintes de formes induites durant le moulage par compression à chaud discuté précédemment, la recherche et l'industrie ont développé les pré-imprégnés (ou "prepregs" en anglais). Ce sont des produits vendus sous forme de stratifils, rubans, tissus, etc. préalablement imprégnés par une matrice (résines époxydes, poly-imides, etc.) qui donne d'excellentes caractéristiques d'adhésion, de tenue en fatigue et de tenue en température.

La mise en œuvre de cette technique consiste à déposer (manuellement ou par robot) sur la partie inférieure d'un moule, les différentes feuilles de pré-imprégnés (Figure I-23). Par la suite, sous l'action de la chaleur (température qui dépend de la résine employée) et de la pression (5 à 10 MPa), le matériau s'écoule lentement pour remplir l'entièreté de l'empreinte du moule, et la résine polymérise, liant entre elles chimiquement les différentes couches.

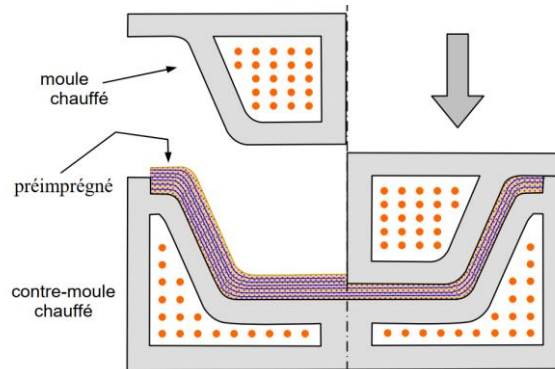


Figure I-23 : Schéma du moulage par compression à partir d'un pré-imprégné [3]

L'intérêt majeur de cette méthode est la possibilité d'obtenir des géométries avec des contre-dépouilles, des angles vifs, des nervures, des bossages, des variations d'épaisseur, des trous lisses, etc. En outre, l'utilisation de semi-produits fabriqués industriellement permet de contrôler précisément la régularité des pièces et d'obtenir des performances mécaniques élevées, résultant de la forte proportion de fibres. Enfin, cette méthode offre une amélioration des conditions de travail et de sécurité, du fait de la suppression des manipulations de résine et du dégagement de vapeurs toxiques. En outre, une automatisation est possible, améliorant les cadences de production. Toutefois les pré-imprégnés doivent absolument être stockés à froid, afin d'éviter la polymérisation de la résine déjà présente sur les fibres.

Cette méthode de fabrication des composites a grandement pris place dans l'industrie automobile, avec des pare-chocs, capots, couvercles de coffres, toits ouvrants, etc. fabriqués *via* cette technique.

### I.A.1.3.3.3- Enroulement filamentaire

Si des pièces à corps creux ayant un axe de révolution (tuyaux, citernes, silos, tubes, etc.) peuvent être réalisées par moulage au contact, *via* l'utilisation de pré-imprégnés par exemple, l'enroulement filamentaire reste l'une des méthodes de choix pour concevoir des pièces creuses avec une proportion élevée en renfort fibreux (jusqu'à 80% en volume).

Le principe de l'enroulement filamentaire est relativement simple : les fibres passent tout d'abord au sein d'un bac d'imprégnation, rempli de résine dans lequel les renforts se chargent en polymère.

Par la suite, les renforts recouverts de la matrice arrivent au niveau du mandrin, d'une longueur de 2 à 10 m, en général. À proximité de ce dernier, la nappe de fibres (généralement composée de 10 à 30 filaments, mais ce chiffre est néanmoins variable) est guidée jusqu'à un peigne qui va lui donner sa largeur définitive et assurer son bon positionnement. À ce moment-là, l'enroulement à proprement dit commence. Le système de guidage va se déplacer devant le mandrin, lui-même en rotation, par un mouvement de va-et-vient. En ajustant la vitesse de déplacement du peigne par rapport à la vitesse de rotation du mandrin, il est possible d'obtenir soit un enroulement circonférentiel (Figure I-24a) (mèches déposées perpendiculairement à l'axe du mandrin), soit un enroulement hélicoïdal (mèches déposées selon un angle  $\theta$  par rapport à l'axe du mandrin) (Figure I-24b). Une fois les fibres enroulées, la polymérisation de la résine s'effectue en température ou sous activation UV/thermique. Durant cette dernière étape, afin d'éviter les coulées de résine ou autres défauts dans la disposition des renforts, le mandrin reste en rotation.



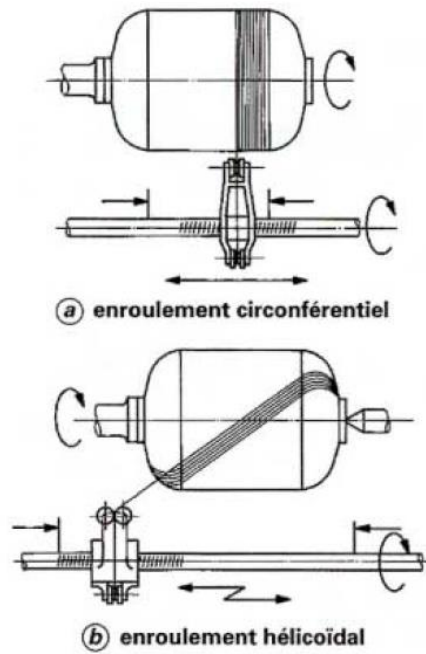


Figure I-24 : Schéma du principe de l'enroulement filamentaire [33]



Figure I-25 : Photo d'un enroulement filamentaire [37]

L'intérêt majeur de cette méthode est de concevoir des pièces cylindriques de grande taille avec une très grande proportion de fibres et ce, en orientant ces renforts dans la direction souhaitée. Au niveau des points négatifs, le seul réellement impactant est le coût assez important des installations pour la mise en place de cette méthode. Au global, l'enroulement filamentaire permet de fabriquer différentes tubulures (tubes pour les installations pétrolières, des tuyaux pour le chauffage urbain, pour l'assainissement ou pour l'adduction d'eau, etc.), mais on peut aussi citer comme application plus singulière des corps de fusées, des tubes de bazookas, des arbres de transmission, ou encore des bouteilles de gaz comprimé.

### *1.A.2- Les matériaux composites : Des matériaux réellement modèle en termes d'écologie ?*

Comme dit précédemment, la réduction du poids des automobiles, avions et autres moyens de transport est une véritable problématique de notre société actuelle. En effet, de nombreux scientifiques se sont penchés sur l'impact d'un allègement des structures de différents véhicules (notamment des voitures et des petits tracteurs) pour savoir quel est l'impact réel de cette diminution de masse.

Pour les véhicules terrestres cités précédemment, les études s'accordent sur le fait qu'une diminution de 10% de leur masse permet de rouler de 6 à 8% de plus avec la même quantité de carburant et en conservant les mêmes performances que le véhicule initial. En outre, cette amélioration est portée à 13,7% pour les véhicules équipés d'un moteur électrique [38]. Donc, il existe un intérêt écologique majeur à réduire la masse de ces produits.

Les matériaux composites, de par leurs excellentes performances mécaniques spécifiques, sont des candidats de choix pour réaliser cette économie de masse. Toutefois, en ce XXI<sup>ème</sup> siècle, les enjeux écologiques entrepris par les états et industriels tendent à limiter l'impact environnemental occasionné par l'ensemble du cycle de vie du matériau et objets que les Hommes utilisent. Or, ne regarder que l'économie d'énergie que permet l'utilisation de ce genre de matériaux serait une erreur. En effet la fabrication des fibres synthétiques qui permettent de renforcer les polymères présente elle aussi un fort impact environnemental. À titre d'exemple, on peut citer les très hautes températures de traitement pour fabriquer les fibres de verre ou de carbone (jusqu'à 3000°C), les origines souvent pétro-sourcées des précurseurs employés pour concevoir ces fibres, etc. En outre, l'utilisation de matrices polymères généralement elles aussi issues du raffinage du pétrole est également discutable en matière d'environnement, conduit à l'épuisement des ressources terrestres et n'est en aucun cas neutre en carbone.

Aussi, les scientifiques ont étudié l'impact de ces matériaux sur l'ensemble de leur cycle de vie. En moyenne, *via* l'utilisation de composites à base de fibres de carbone, ces derniers étant 50-60% plus légers que de l'acier conventionnel, il serait possible de diminuer la consommation d'énergie totale de 12 à 26% sur l'ensemble du cycle de vie d'une voiture équipée d'un moteur à combustion [39].

De manière évidente, l'utilisation de ces matériaux est et reste une alternative écologique viable pour permettre de maintenir les performances actuelles des véhicules tout en préservant une partie des ressources de notre planète. Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment, de nombreux points relatifs aux matériaux composites restent discutables en matière d'environnement et par voie de conséquence, doivent être améliorés !

Parmi les solutions possibles, on peut notamment penser à l'utilisation de renforts dont la fabrication présente une empreinte carbone plus faible que les fibres synthétiques précédemment citées, ainsi que l'utilisation de matrices polymères plus "vertes" (recyclées, bio-sourcées, réutilisables, etc.). En conséquence, depuis plusieurs années, on voit de plus en plus apparaître une nouvelle classe de matériaux nommée "éco-composites", regroupant les composites dont l'enjeu majeur est d'être plus respectueux de l'environnement.

## I.B- Les éco-composites

L'idée d'éco-composites, qui émerge depuis quelques années, découle naturellement du concept d'éco-matériaux, proposé par Kohmei Halada en 1992 [40]. Ce dernier vise à promouvoir des matériaux toujours plus performants, utilisant moins de substances dangereuses, plus facilement recyclables, avec des sources de fabrication à meilleur rendement mais aussi et surtout en poussant à l'utilisation de matériaux qui présentent un profil environnemental plus écologique [41]. C'est notamment dans ce sens qu'une grande partie des éco-composites se positionnent.

En effet, si à l'heure actuelle le recyclage des fibres et des matrices ainsi que la réutilisation de ces dernières fait l'objet de nombreuses études [42–46], c'est aussi et surtout l'utilisation de composés bio-sourcés qui est encouragée pour fabriquer ces éco-composites. Pour ce faire, il existe 2 solutions (qui sont parfaitement combinables entre elles) :

- Utiliser des matrices polymères bio-sourcées et/ou bio-dégradables comme des bio-époxy par exemple [18].
- Employer des fibres naturelles, et notamment végétales, pour renforcer la matrice.

C'est notamment dans ce second point que les travaux de cette thèse se positionnent.

### I.B.1- Les fibres végétales

#### I.B.1.1- Présentation générale

Les fibres végétales sont des matériaux appartenant à la classe des fibres naturelles. Ces dernières sont des matériaux utilisés par l'Homme, mais aussi par certains animaux, depuis des temps immémoriaux afin de confectionner des lieux d'habitation, des outils ou encore des vêtements. Ce sont des composés qui peuvent être obtenus sans intervention humaine, contrairement aux fibres synthétiques qui sont produites artificiellement depuis quelques décennies.

Elles sont regroupées en 3 sous-familles de matériaux, en fonction de leur origine : les fibres végétales, les fibres animales et les fibres minérales (Figure I-26). Dans le cadre du renforcement de polymères, on s'intéresse essentiellement aux fibres possédant des fonctions structurelles qui leur confèrent des propriétés mécaniques intéressantes, soit notamment les fibres végétales [6].

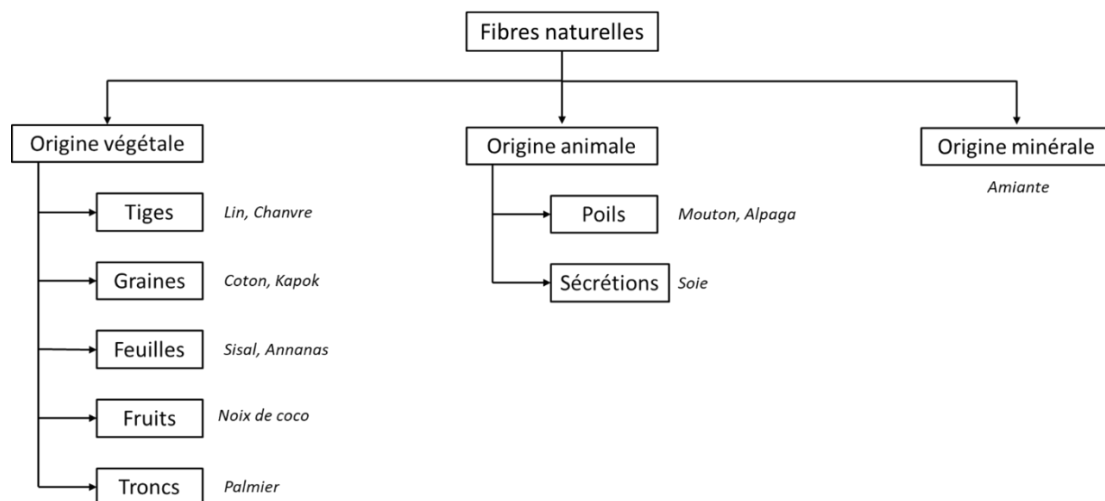


Figure I-26 : Classification des fibres naturelles

Les fibres végétales sont, au sens strict du terme, une expansion cellulaire morte, principalement composée de cellulose, lignine, et hémicelluloses. Ces fibres, d'une longueur variant de 10 à 150mm de long et d'un diamètre de 10 à 50µm, sont assemblées en paquets et placées en périphérie de la tige de la plante (voir Figure I-27) [6,47].

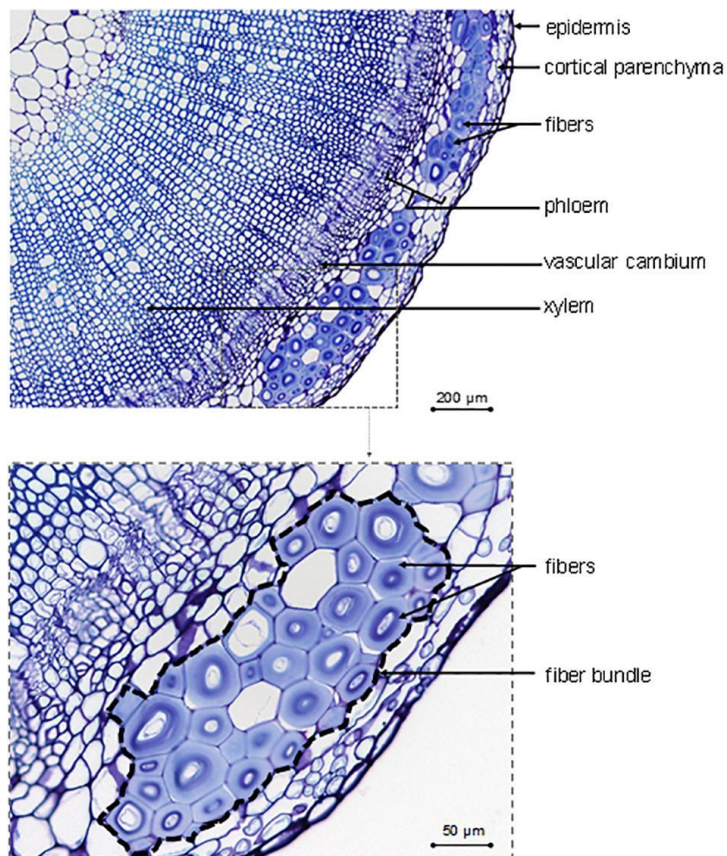


Figure I-27 : Observation microscopique de la section d'une tige de lin [48]

### I.B.1.2- Composition chimique

Les fibres végétales, au même titre que le bois, sont une association complexe de 3 constituants principaux : la lignine, la cellulose et les hémicelluloses. On trouve également, en plus de ces composés, un faible pourcentage d'autres éléments comme les extractifs [49]. La proportion en chacune de ces molécules est variable en fonction des espèces (Tableau I-13). En outre, on retrouve également des composés inorganiques et des pectines au sein de la structure des fibres naturelles

Tableau I-13 : Composition chimique de différentes fibres naturelles (d'après [7,15,50-55])

Fibres	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine
Lin	64-72	16-21	2-4
Chanvre	57-77	14-23	3-13
Jute	45-72	13-21	13-26
Bambou	25-45	25-30	25-30
Sisal	78-65	10-12	8-10
Coton	83-95	/	3-15

#### I.B.1.2.1- La cellulose

Isolée pour la première fois par le chimiste français Anselme Payen, en 1838, il faudra attendre l'évolution des techniques de caractérisation et les travaux d'un grand nombre de scientifiques à la fin du XIX<sup>ème</sup> et au début du XX<sup>ème</sup> siècle pour comprendre la constitution de la cellulose [56].

La cellulose est un polysaccharide, c'est-à-dire un polymère appartenant à la famille des glucides. Elle est constituée d'une chaîne linéaire d'unités  $\beta$ -D-glucose, reliées entre elles par des liaisons du type " $\beta$ -1-4" (Figure I-28). Ces dernières prennent place entre le carbone C<sub>1</sub> d'une unité  $\beta$ -D-glucose et le carbone C<sub>4</sub> de l'unité voisine (on l'appelle donc également "liaison C<sub>1</sub>-O-C<sub>4</sub>"). On estime que le degré de polymérisation de la cellulose (c'est-à-dire le nombre de monomères qui constituent la macromolécule) est compris entre 9000 et 15000 [57].

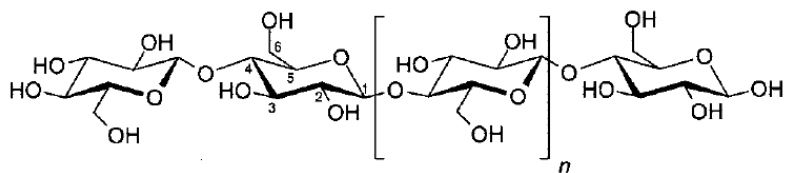


Figure I-28 : Structure de la cellulose [58]

En plus de cette liaison covalente C<sub>1</sub>-O-C<sub>4</sub>, il existe trois types de liaisons hydrogènes intra- et inter- chaînes renforçant la structure du composé (Figure I-29). Ces dernières apportent également à la cellulose un caractère semi-cristallin relativement important (60 à 70% en moyenne) mis pour la première fois en évidence en 1913 par Nishikawa et Ono [59]. À l'état naturel, 40 à 70 chaînes de celluloses sont interconnectées entre elles formant des microfibrilles d'un diamètre moyen d'environ 250Å [58,60].

La structure de la cellulose lui confère une grande stabilité chimique accompagnée de bonnes propriétés mécaniques (~25GPa de module d'Young [61]. Elle possède également une hydrophilie marquée due aux groupements -OH non engagés dans une liaison hydrogène. Ainsi, plus la cellulose est cristalline, moins elle est hydrophile.

Au global, la cellulose, constituant majoritaire du bois et des plantes, est le polymère organique le plus abondant sur terre. On estime qu'entre 10<sup>10</sup> et 10<sup>11</sup> de tonnes de cellulose sont synthétisées et détruites chaque année par la biomasse végétale.

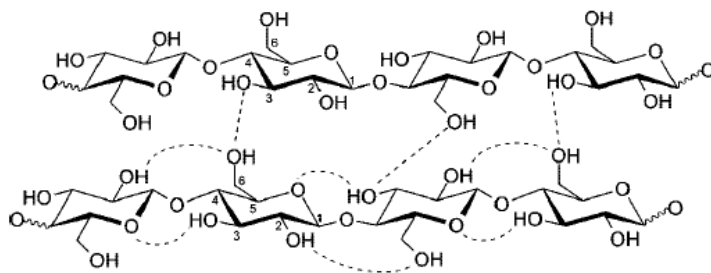


Figure I-29 : Représentation des liaisons intra et intermoléculaires de la cellulose [58]

#### I.B.1.2.2- Les hémicelluloses

Composant représentant 20 à 30% des parois cellulaires des plantes, les hémicelluloses sont également des polysaccharides dont le nom fut introduit par E. Schulze en 1891, pensant que ces composés étaient des précurseurs de la cellulose (ce qui s'avéra être faux en définitif) [62].

À la différence de la cellulose, qui est un polymère de structure identique pour l'ensemble des végétaux, les hémicelluloses sont des polymères linéaires amorphes, composés des monomères présentés en Figure I-30, et dont l'enchaînement varie d'une espèce de plante à une autre. Une macromolécule d'hémicellulose est généralement composée de cinquante à deux cent monomères consécutifs et présente donc un degré de polymérisation bien moindre que la cellulose [63,64].

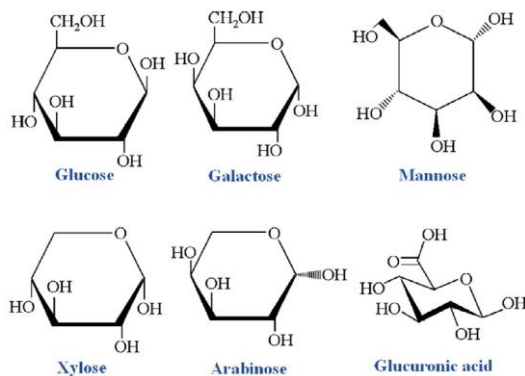


Figure I-30 : Structure des différents monomères présents dans les hémicelluloses [64]

I.B.1.2.3- La lignine

Composé nommé pour la première fois en 1819 par le botaniste Français A. P. Candolle [65,66], la lignine est un polymère, le 2<sup>ème</sup> le plus abondant sur Terre après la cellulose, qui établit un réseau tridimensionnel dont le motif est formé par des phénylpropanes méthoxylées (Figure I-31). Ces unités sont connectées les unes aux autres (Figure I-32) de manière "aléatoire" mais dépendant entre autres de l'origine de la plante. Ainsi, le terme "la lignine" englobe l'ensemble des types de lignines qui peuvent être rencontrés en fonction de la plante qui l'a synthétisée.

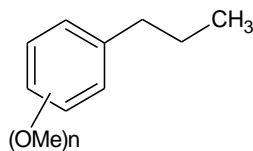


Figure I-31 : Structure générale d'une unité phénylpropane méthoxylée

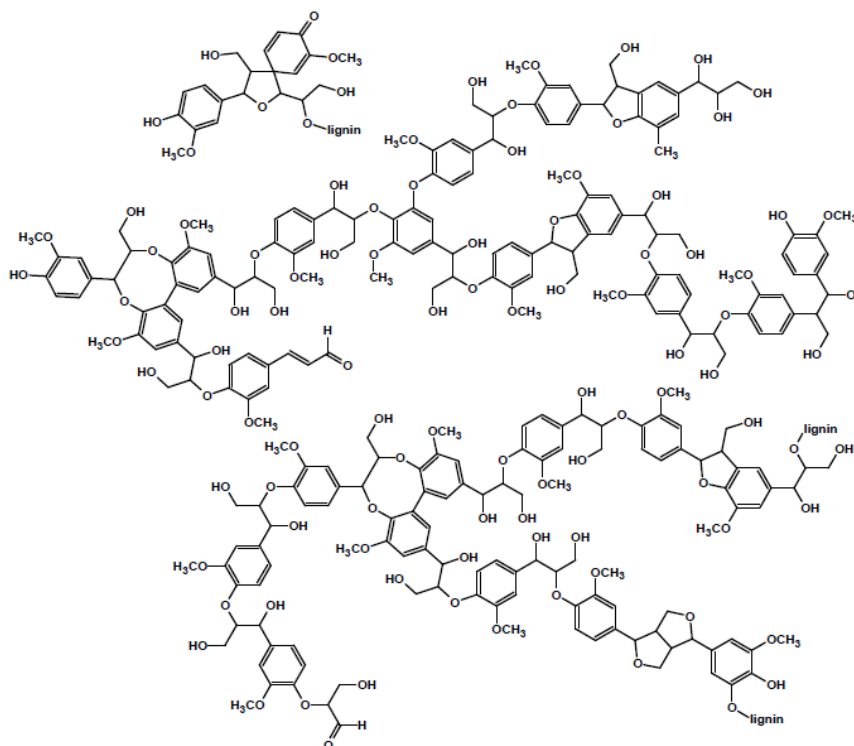


Figure I-32 : Motifs structuraux d'une lignine de conifère [67]

La biosynthèse de la lignine est un processus faisant intervenir trois précurseurs principaux : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure I-33) [66,68,69].

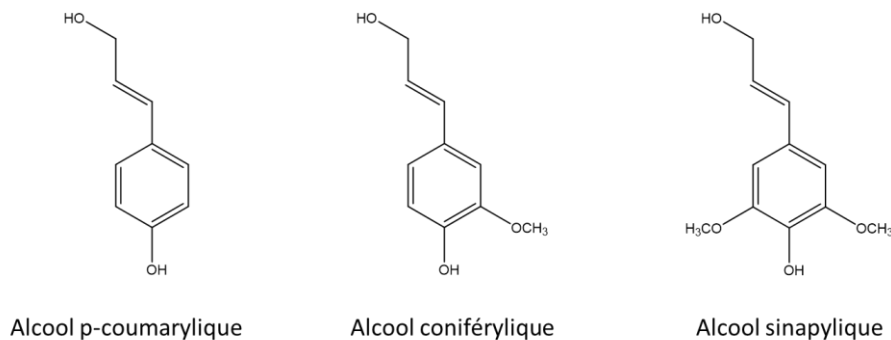


Figure I-33 : Les précurseurs de la lignine

Ces trois précurseurs vont ensuite subir une déshydrogénation au niveau du groupement hydroxyle porté par le cycle aromatique. Cette réaction génère un radical, stabilisé par la délocalisation de l'électron libre (Figure I-34).

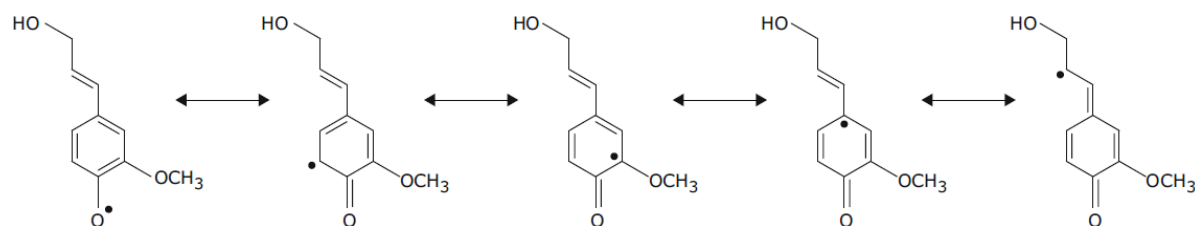


Figure I-34 : Exemples de formes radicalaires (issues de l'alcool coniférylique) à l'origine de la lignification [66]

Par la suite, les différentes espèces radicalaires vont réagir entre elles deux à deux pour former différentes molécules (dont le nom provient directement des positions des radicaux qui ont réagi) (Figure I-35).

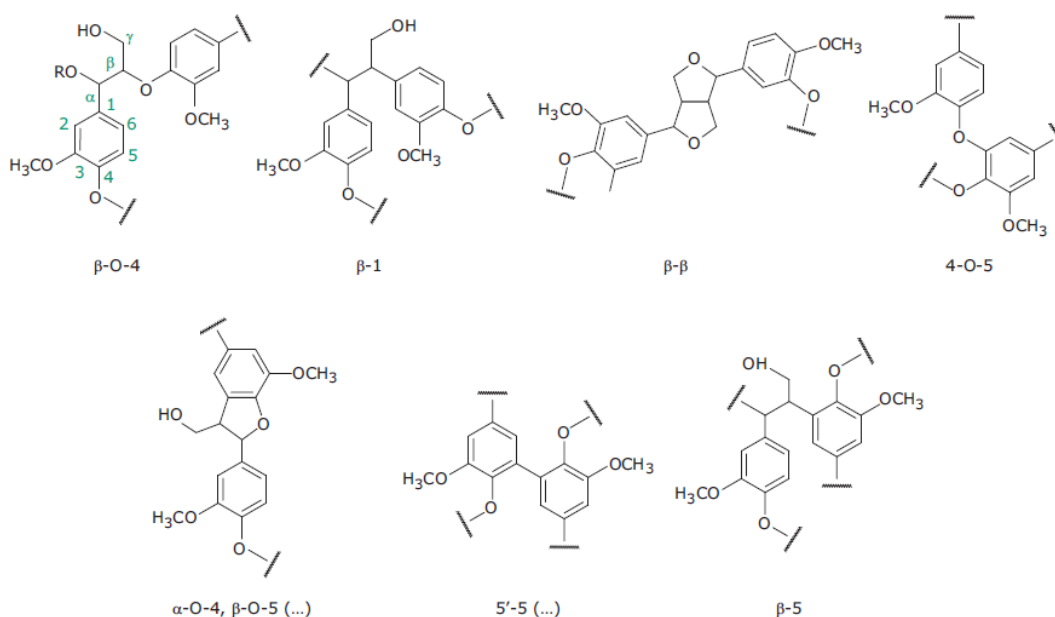


Figure I-35 : Principales liaisons (issues de l'alcool coniférylique) inter-motifs de la lignine [66]

Ainsi, les réactions en chaîne de ces molécules sont assimilables à un processus de polymérisation qui va mener à la formation de la lignine. Toutefois, en fonction du taux de chacun des précurseurs présents au sein de la plante, les unités répétitives vont être différentes et par voie de conséquence, faire diverger la structure de la lignine formée. Au globale, on distingue principalement trois grandes familles de lignines (Tableau I-14) : les lignines de résineux (gymnospermes), de feuillus (angiospermes) et d'herbacée.

Tableau I-14 : Abondance de chaque motif dans les différents types de lignine [66]

Précurseur	Herbacée	Résineux	Feuillus
<b>Alcool sinapylique</b>	25 – 50%	0 - 1%	50 – 75%
<b>Alcool coniférylique</b>	25 – 50%	90 -95%	25 – 50%
<b>Alcool p-coumarylique</b>	10 – 25%	0.5 – 3,4%	Trace

À l'heure actuelle, après plus de cinquante années d'études sur ces composés, la structure globale des lignines est encore inconnue (toutes les représentations proposées n'étant que partielle et/ou spéculative).



1.B.1.2.4- Les extractibles

On appelle extractifs ou extractibles, l'ensemble des produits naturels contenus dans les végétaux et "facilement" extractibles *via* des solvants courants comme l'acétone, l'eau ou encore l'éther. Ces composés proviennent des réactions du processus métabolique de la plante et peuvent être séparés en quatre groupes : les composés aliphatiques, les terpénoïdes, les stéroïdes et les composés phénoliques (Figure I-36). Généralement présents à moins de 10% massique dans les végétaux, ils permettent notamment de prémunir les plantes de la prolifération d'insectes et/ou de champignons de par leur toxicité mais ne jouent aucun rôle mécanique [64,70,71].

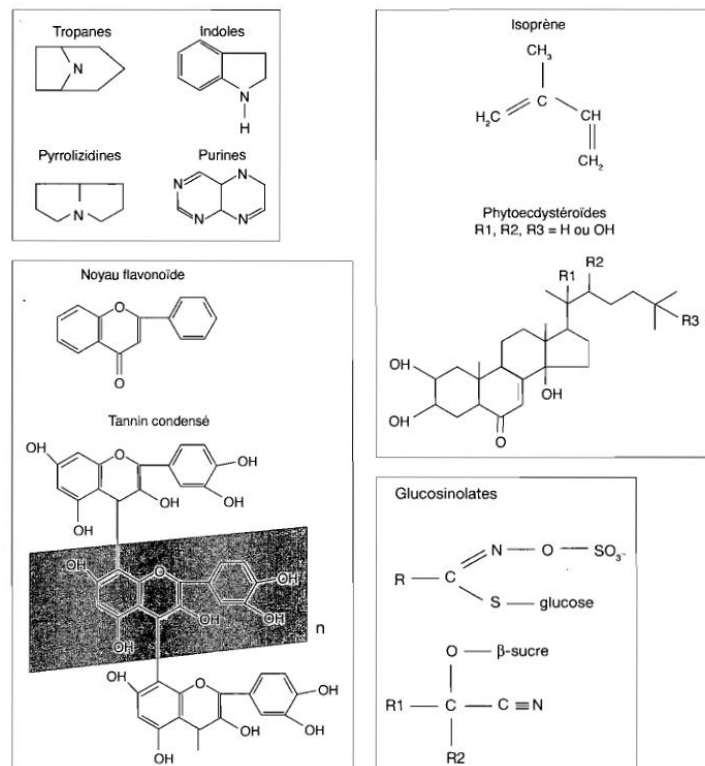


Figure I-36 : Structure chimique des principaux composés secondaires des plantes [71]

1.B.1.2.5- Les pectines [72]

Les pectines sont des polymères glucidiques à haut poids moléculaire que l'on retrouve dans pratiquement toutes les plantes. Leur nom vient du Grec *pektos* qui signifie ferme et dur, reflétant la capacité de la pectine à former des gels.

D'un point de vue moléculaire, la structure chimique des pectines est constituée de chaîne d'acide  $\alpha$ -D-galacturonique partiellement estérifié sous forme de méthyle esters et relié entre elles par des liaisons  $\alpha$ -1,4 glycosidique avec un degré de polymérisation pouvant aller jusqu'à 1000 (Figure I-37). On retrouve également dans la structure de faibles quantités de molécule  $\alpha$ -L-rhamnos.

D'un point de vue structural, les pectines sont des éléments essentiels de la structure des parois cellulaires, agissant comme un ciment pour le réseau cellulosique comme agent hydratant, en s'attachant à d'autres composants de la paroi cellulaire tels que la cellulose ou les hémicelluloses par des liaisons covalentes, des liaisons hydrogène et/ou des interactions ioniques.

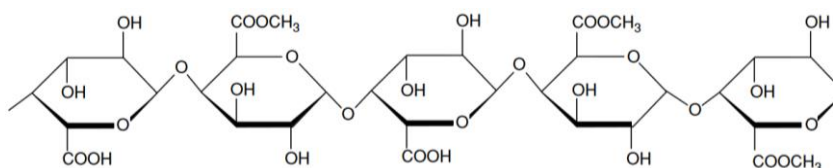


Figure I-37 : Structure chimique des pectines [72]



### I.B.1.2.6- Les inorganiques

Les fibres végétales contiennent, en plus de l'ensemble des éléments précédemment cités, une très faible proportion de composés inorganiques. Parmi ceux-ci, la quasi-totalité correspond à de la silice, mais l'on retrouve également quelques traces de différents métaux en fonction de l'emplacement de culture [53].

### I.B.1.2.7- Le dosage des constituants des matériaux lignocellulosiques

Afin de doser les différents constituants des fibres végétales, plusieurs méthodes ont vu le jour, notamment pour permettre à l'industrie alimentaire de connaître les concentrations en lignine, cellulose et hémicelluloses des produits qu'ils utilisent et produisent pour leurs activités.

Les techniques de dosage les plus couramment employées sont dites "gravimétriques". Elles se basent sur un même schéma expérimental, qui consiste à éliminer les uns après les autres les constituants des fibres pour finalement obtenir les pourcentages massiques des différents composants par différence de masses.

D'autres méthodes de dosage non gravimétriques existent et l'on peut par exemple citer la méthode calorimétrique de Schramm & Bergner [73] ou encore une technique basée sur la mesure des propriétés optiques, nommée méthode au bromure d'acétyle de Morrison [74]. Toutefois, ces dosages étant globalement moins précis et/ou plus complexes à mettre en œuvre que les gravimétriques, leurs principes ne seront pas détaillés ici.

#### I.B.1.2.7.1- Dosage ADF-NDF

Aussi appelée méthode de Van Soest & Wine, ce procédé de dosage fut développé entre 1963 et 1968 par les 2 scientifiques cités précédemment [75,76]. Il permet de déterminer les pourcentages massiques des différents constituants des fibres par élimination successive de chacun d'entre eux (Figure I-38).

Pour réaliser ce dosage, on commence par effectuer la procédure NDF. Celle-ci consiste à exposer les fibres à une solution nommée "détergent neutre" (ou NDF) à base d'EDTA (Éthylènediaminetétraacétique), qui élimine les extractifs. Ainsi, à l'issue de cette étape, on se retrouve avec des fibres uniquement constituées d'un ensemble de cellulose, lignine et hémicellulose et il est donc possible de connaître le pourcentage massique des extractifs par différence de masses.

Parallèlement au dosage NDF, on réalise une autre attaque sur les fibres. Cette fois-ci elles sont exposées à un "détergent acide" (ou ADF) à base de CTAB (Bromure de cétrimonium) et d'acide sulfurique. Cette solution va venir extraire les hémicelluloses et les extractifs des fibres. Ainsi, comme le pourcentage massique d'extractif a été mesuré précédemment, il est possible de déterminer la teneur des fibres en hémicelluloses.

Dans un 3<sup>ème</sup> temps, la concentration des fibres en lignine et en hémicelluloses est recherchée. Pour ce faire, deux méthodes peuvent-être utilisées : le dosage ADL ou le dosage "Permanganate Lignin". Le choix de la technique dépend des fibres à analyser et des moyens disponibles au laboratoire. En effet, la technique à base de permanganate a l'avantage d'être plus rapide que le dosage ADL. Elle utilise des réactifs bien moins corrosifs et les résultats ne sont pas affectés par les potentiels traitements thermiques violents qui peuvent être appliqués. En revanche, le permanganate pénètre difficilement en profondeur des échantillons, ce qui oblige à les broyer très finement. Ces deux méthodes fonctionnent globalement de la manière suivante :

- Avec le dosage ADL, on vient traiter le résidu du dosage ADF par une solution d'acide sulfurique concentrée (72%). L'acide va isoler la lignine en dissolvant la cellulose, permettant ainsi de déterminer les concentrations de ces deux constituants [75].
- Le dosage au permanganate utilise une solution de permanganate de potassium qui oxyde la lignine et l'élimine. Ainsi, il sera possible de déterminer la teneur en ce composé *via* la mesure de la masse restante (qui correspond à la masse de cellulose) [76].

Finalement, la dernière étape consiste à mesurer le taux de cendres et autres minéraux contenus dans les végétaux. Pour cela, une pyrolyse est réalisée à 500°C sur le résidu obtenu à l'issue de l'étape précédente. Ainsi, la masse restante après le traitement thermique va permettre de corriger les pourcentages massiques des différents constituants mesurés antérieurement [77,78].

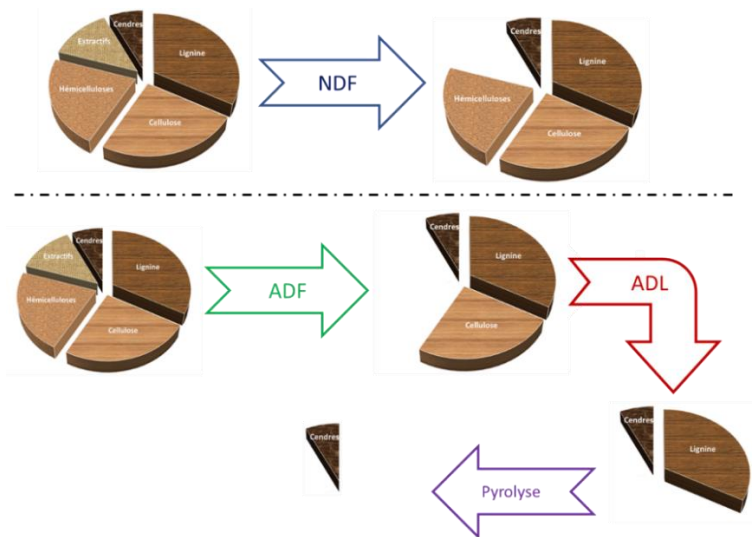


Figure I-38 : Schéma du dosage ADF-NDF-ADL (d'après [79,80])

#### I.B.1.2.7.2- Dosage par lignine de Klason

Initialement proposé par Klason en 1880, cette méthode, aussi connue sous le nom d'"acid-insoluble lignin" a subi un grand nombre de modifications au fur et à mesure du temps, notamment pour éliminer les composés CMR, toxiques etc. de son mode opératoire [81]. Aujourd'hui, le protocole expérimental est décrit dans la norme TAPPI 222 [82,83].

Globalement facile et rapide à réaliser, cette technique de dosage est relativement répandue et très utilisée dans l'industrie agroalimentaire. Elle se base sur une des propriétés de la lignine qui, en milieu acide concentré, est insoluble, au contraire des autres constituants des matériaux lignocellulosiques. Ainsi, expérimentalement, on attaque les fibres naturelles à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à 72% durant 2h, afin de ne conserver que la lignine après filtration.

Toutefois, contrairement au dosage ADF-NDF, seul le pourcentage de lignine est ici obtenu. Il n'est pas possible de connaître les pourcentages de cellulose, hémicelluloses et d'extractifs. De plus, d'autres constituants comme des protéines peuvent se condenser en même temps que la lignine. Ces molécules étant présentes en quantité non négligeable dans les fibres végétales [79], cet aspect constitue une source d'erreur.

D'autres techniques gravimétriques décrites dans la littérature [81] permettent aussi de doser la lignine et les autres constituants des matières végétales. Cependant, elles ne sont que très peu répandues de par les difficultés de mise en œuvre et/ou du domaine d'application restreint qu'elles concernent.

#### I.B.1.3- L'organisation structurale des fibres végétales

Une fibre végétale est un matériau composé de deux parois cylindriques concentriques : primaire (P) et secondaire (S), cette dernière étant elle-même constituée de 3 sous-couches (S1, S2 et S3) comme illustré sur la Figure I-39. De plus, au centre de la couche S3 se trouve une cavité nommée le lumen (Figure I-40) dont la taille varie d'une fibre à une autre et qui contribue à la circulation de l'eau et des nutriments durant la vie de la plante.

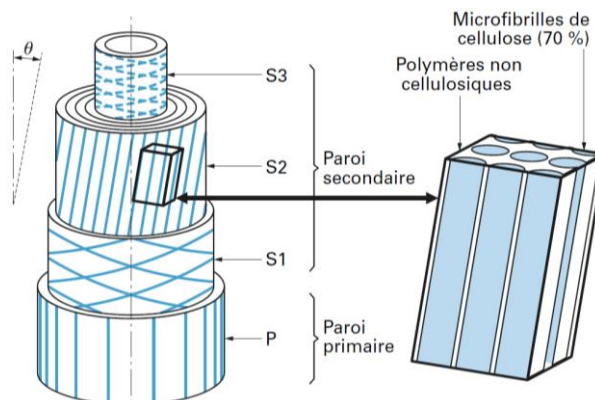


Figure I-39 : Organisation schématique de la microstructure d'une fibre élémentaire [6]

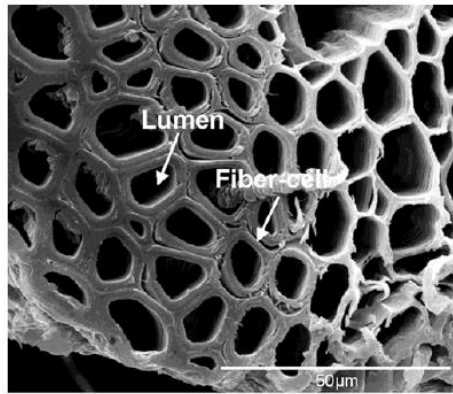


Figure I-40 : Image MEB de fibres [84]

Chacune des deux parois principales des fibres végétales possède une composition chimique différente des autres, influençant ses caractéristiques (Figure I-41).

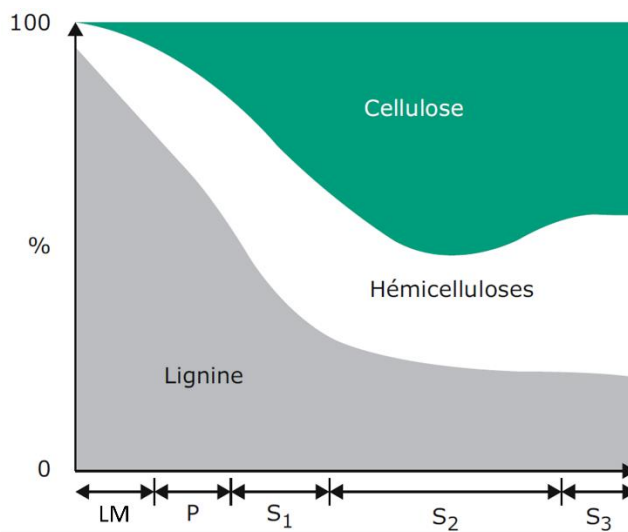


Figure I-41 : Répartition des principaux constituants de la paroi cellulaire en fonction de la couche considérée [66]

La paroi externe (ou primaire) est une couche très poreuse et hydratée dont l'épaisseur est d'environ 0,2μm. Principalement constituée d'une matrice amorphe de lignine, elle contient 3 à 4 couches de microfibrilles de celluloses orientées de manière aléatoire [54,85].

La paroi secondaire est quant à elle majoritairement constituée de cellulose, dont la proportion varie en fonction de la sous-couche. Parmi elles, c'est la sous-couche S2 qui est la plus épaisse (75 à 85% de l'épaisseur de la paroi secondaire qui mesure elle entre 2 et 10μm) et qui conditionne (majoritairement) les caractéristiques mécaniques de la fibre. En effet, dans cette zone, les fibrilles de celluloses sont orientées parallèlement les unes aux autres, selon un angle précis par rapport à l'axe longitudinal de la fibre, le tout formant une spirale. Cet angle, nommé "angle microfibrillaire", est propre à chaque fibre naturelle (Tableau I-15) et régit le comportement mécanique de ces dernières. En effet, pour une composition chimique fixée, plus cet angle est faible, plus la rigidité et la résistance de la fibre sont élevées. Au contraire, plus l'angle sera important et plus l'allongement à la rupture sera important [6,86].

Tableau I-15 : Angles microfibrillaires de différentes fibres naturelles [87]

Fibres	Angle microfibrillaire
Lin	6-10°
Chanvre	6°
Bambou	2-10°
Jute	8°
Sisal	10-25°

Les sous-couches S1 et S3 sont quant à elles bien plus fines (0,2-0,3µm nm pour S1 et 0,5-1µm pour S3 [66]) et possèdent des microfibrilles de celluloses orientées de manière transversale, avec un angle est bien plus élevé que celui de la couche S2 (70-90° pour S1 et 40-50° pour S3) [85].

Ainsi, d'une manière générale, si l'on assimile une fibre naturelle à un matériau composite, la cellulose, qui forme des microfibrilles orientées en hélice, correspondrait au renfort, en apportant rigidité et résistance au végétal. Elle serait imprégnée par des hémicelluloses qui serviraient de matrice. Enfin, la lignine servirait de "liant" pour assurer la cohésion entre la cellulose et les hémicelluloses [63].

Concernant la taille, la longueur des fibres unitaires est plus ou moins constante pour une même espèce de fibre, mais elle est très disparate d'une espèce à une autre. En effet, la littérature annonce une longueur de 2 à 3mm pour des fibres de kénaf, quand celles de chanvre ou de lin mesurent entre 2 et 5cm [85].

### *I.B.2- Les composites à renfort fibres végétales : un pas vers un monde plus propre*

#### **I.B.2.1- L'histoire des composites à fibres végétales**

De tout temps, les fibres naturelles furent utilisées pour confectionner différents produits. Parmi eux on retrouve des habits fabriqués en fibres de coton par exemple et dont les plus vieilles traces, datant de -5000 à -6000 avant J.C., furent retrouvées dans les grottes de Tehuacan au Mexique [88]. Une autre application de ces composés fut la construction d'habitations à base de torchis, dont les fibres naturelles pouvaient être un des constituants. Enfin, on peut aussi penser à l'utilisation de ces matériaux pour la fabrication de cordages pouvant servir à un grand nombre d'applications (maritime, construction, etc.).

Si ces utilisations sont toutes plus ou moins encore présentes à l'heure actuelle (notamment pour la fabrication de vêtements et de cordages), un des nouveaux enjeux des fibres végétale, est leur utilisation comme renforts de matrices polymères pour la fabrication d'éco-composites.

L'histoire de l'utilisation des fibres végétales comme renfort de pièces structurales composites remonte aux années 30 avec l'utilisation de tissus de coton imprégnés dans de la résine phénolique (Tufnol®) pour fabriquer des pièces mécaniques destinées à la marine. Toutefois, ce sont essentiellement les travaux de Norman de Bruyne qui marquent le début d'une utilisation notable des composites renforcés par des fibres végétales. En effet, aux prémices de la seconde guerre mondiale, 12 avions bombardiers anglais furent fabriqués à partir de résine phénolique renforcée par du papier Kraft. La moitié de ces avions passa l'hiver au Royaume-Uni, en extérieur où les conditions météorologiques (pluie et neige) engendrèrent des gonflements et des déformations au niveau du fuselage composite. À l'opposé, l'autre moitié des avions fut envoyée en Afrique, et montrèrent eux des fissures au niveau des rivets de fixation. De Bruyne, intrigué par cette différence de comportement à l'environnement extérieur se mit donc à étudier des composites faits à partir de résines phénoliques renforcées par des fibres de coton. Ce dernier publiera ces travaux sur ce matériau qu'il nommera "Cord Aerolite" en 1937 [89] suivi, en 1939, d'une nouvelle publication sur des composites fibres de lin/résine phénolique : le "Gordon Aerolite". Ces travaux marquant le début de la recherche sur composite à renfort en fibres végétales [90].

En parallèle de ces recherches, De Bruyne fonda la société Cambridge Aeroplane en 1931 qui deviendra Aero Research en 1934. Durant la 2<sup>nd</sup>e guerre mondiale, du fait d'une pénurie d'aluminium, cette dernière sera mandatée par le gouvernement anglais pour fabriquer les longerons des ailes du "Bristol Blenheim fighterbomber" (Figure I-42a) ainsi que le cockpit et le fuselage du "Supermarine Spitfire" (Figure I-42 b) (à partir de "Gordon Aerolite"). Toutefois, aucun de ces avions ne sera utilisé en vol [90,91].

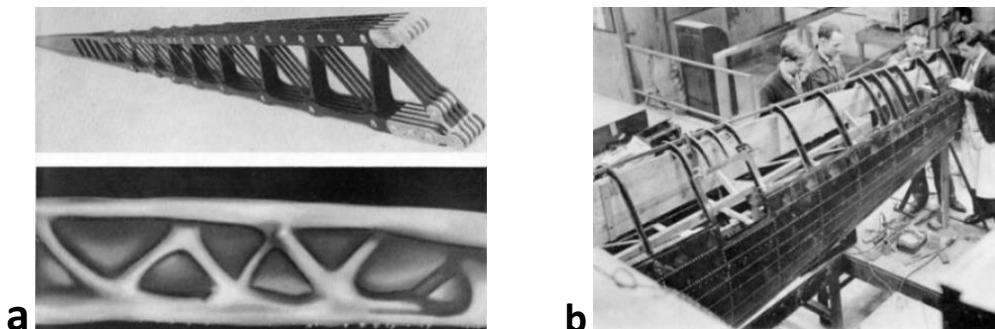


Figure I-42 : a) design des longerons des ailes du "Bristol Blenheim fighterbomber", b) construction du fuselage d'un Spitfire Gordon Aerolite ; images provenant de [90].

À la même période, une autre utilisation marquante des composites à fibres végétales fût la "Hemp Car". En 1941, Henry Ford utilisa des fibres de chanvre et de lin pour fabriquer la carrosserie d'une de ses automobiles, avec comme argument de vente la capacité à résister à un impact 10 fois supérieur à celui un panneau métallique équivalent (Figure I-43). Toutefois cette voiture n'aura pas le succès escompté à cause des limitations économiques de l'époque. Plus tard, le succès commercial des fibres de verre durant la 2<sup>nd</sup>e guerre mondiale les verra être privilégiées aux fibres végétales pour un grand nombre d'applications [92].

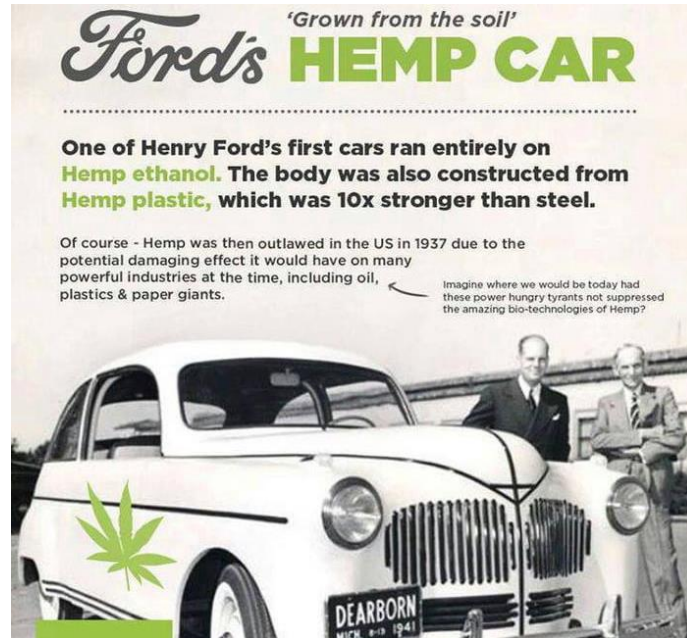


Figure I-43 : Illustration de la Hemp car

Néanmoins, la prise de conscience écologique des années 90 a engendré un regain d'intérêt pour les composites à base de fibres naturelles. Cela s'observe tout particulièrement en Allemagne, où, entre 1999 et 2005, en excluant la laine et le coton, la quantité de fibres végétales employée dans des composites destinés à l'automobile est passée de 9600 à 19000 tonnes, dont 65% de fibres de lin et 10% de fibres de chanvre.

Depuis, les mentalités changeantes et les process toujours plus performants permettent de retrouver des fibres végétales au sein de nos véhicules pour différentes pièces telles que le tableau de bord, l'intérieur des portes, etc. ou pour d'autres applications diverses (Figure I-44) [93].



Figure I-44 : Différents objets fabriqués en fibres de lin (éolienne, casque et portière de voiture)

Certains constructeurs, tel que Lotus avec la Elise Éco (Figure I-45), ont même fait de l'utilisation des fibres végétales un argument commercial, au travers de cette voiture en fibres de chanvre, sisal et laine.



Figure I-45 : Lotus Elise Éco



En outre, et pour parler de "composites" d'une manière plus générale, on retrouve également ces fibres végétales en tant que renfort dans certains bâtiments, car elles permettent de consolider les constructions en utilisant un produit renouvelable, peu cher, disponible en grandes quantités localement et résistant à la corrosion.[93–95]

Les fibres naturelles ont donc largement été utilisées comme renfort pour la fabrication de différents matériaux "composites" au sens large du terme. Nous allons maintenant voir pourquoi ces matériaux sont si intéressants.

### I.B.2.2- Les raisons de l'utilisation actuelle des fibres naturelles comme renforts

L'augmentation exponentielle du nombre de publications scientifiques dans ce domaine est illustrée en Figure I-46.

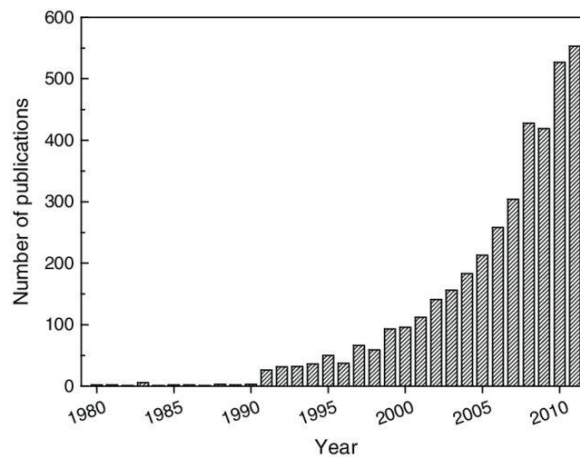


Figure I-46 : Nombre de publications dans le domaine des fibres naturelles et des composites publiées entre 1980 et 2011 [96]

Si l'une des premières raisons de l'engouement pour les fibres végétales est bien entendu l'écologie, avec la valorisation d'une ressource locale, renouvelable et bio-dégradable, réduire l'explication à ce seul avantage serait une erreur. En effet, ces composés possèdent notamment deux autres atouts majeurs.

Le premier se mesure bien entendu en termes de performances mécaniques et de densité. Le Tableau I-16 présente les performances mécaniques de quelques fibres végétales et synthétiques. On remarque immédiatement qu'en terme de module d'Young, les fibres de carbone sont très largement supérieures à l'ensemble des autres fibres. En revanche, les fibres de lin et de chanvre notamment présentent un module proche de celui des fibres de verre et d'aramide, la différence étant plus marquée au niveau de la résistance maximale  $\sigma_m$ . Toutefois, la densité des fibres végétales est aussi très faible comparée à leurs homologues synthétiques. Ainsi, la comparaison du module spécifique et de la résistance maximale spécifique de toutes ces fibres (Figure I-47) met clairement en évidence que le lin, le jute et le bambou (parmi les fibres présentées) possèdent un module spécifique équivalent aux fibres de verre (voire à certaines fibres d'aramide) et que les autres fibres végétales ne sont pas très loin derrière. Au niveau de la résistance maximale spécifique, en revanche, le résultat est plus contrasté, avec le lin qui est le seul capable de rivaliser avec les fibres de verre, ce qui explique d'ailleurs sa forte utilisation, vue précédemment.

Au vu de leurs très bonnes performances mécaniques, beaucoup d'auteurs voient dans les fibres végétales des remplacements évidents aux fibres de verre voire aux fibres d'aramide [9,97,98]. Les chercheurs ont donc régulièrement voulu vérifier que, dans les faits, les composites fabriqués à partir de ce genre de fibres étaient mécaniquement équivalents à ceux confectionnés à base de fibres de verre. Au niveau des performances mécaniques dans le cadre de composites fabriqués par SMC (Sheet Molding Compound ou pré-imprégné en Français ; voir I.A.1.3.3.2-Moulage par compression à chaud de pré-imprégné, p23 ) [6], les performances des composites à base de fibres naturelles ou de verre sont tout à fait comparables (Tableau I-17) (à l'exception de la résilience, mesurée par l'essai de Charpy, où les fibres de lin mènent à des propriétés nettement inférieures à celles des composites à fibres de verre).

Tableau I-16 : Propriétés mécaniques de différentes fibres

	Fibres	Prix (US\$/kg)	E (GPa)	$\sigma_m$ (MPa)	A (%)	$\rho$	Références
Synthétique	Verre E	2-2,55	72-73	3200-3500	4,5-4,9	2,55	[6-9]
	Carbone	40-60	206-825	1900-5000	0,6-2,1	1,7-2	[11,12,14]
	Aramide	26-50	45-160	2400-3620	1,9-4,5	1,44-1,47	[6,7,11-13]
Naturelle	Lin	0,2-2	12-85	600-2000	1-4	1,4-1,54	[6,7,54,91]
	Chanvre	1,4-1,55	23-90	550-900	1,6-4	1,5	[6,7,54]
	Bambou	2,2-3,25	11-24	290-500	2,9	0,6-1,25	[7,99,100]
	Jute	0,3-0,9	13-26	350-800	1,16-1,8	1,3-1,48	[6,7,54]
	Sisal	0,3-0,65	9-41	350-700	2,3-7	1,3-1,45	[6,7,54]
	Coton	1,5-2,2	5-13	287-597	1-8	1,5-1,6	[6,7]

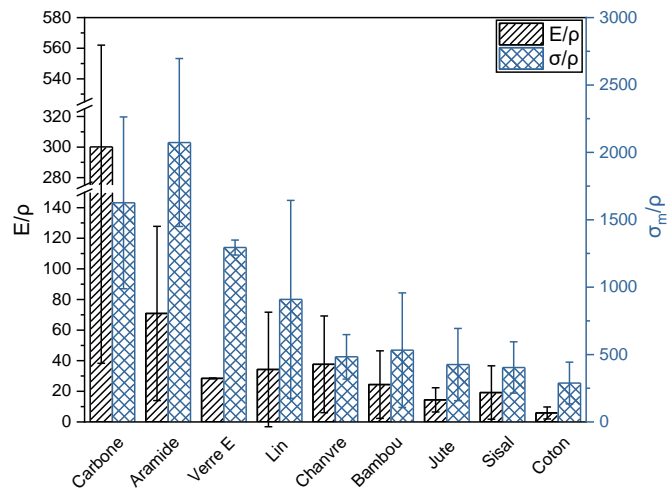


Figure I-47 : Comparaison du module spécifique et de la résistance maximale spécifique de différentes fibres

Tableau I-17 : Caractéristiques mécaniques de SMC à 22% et 38% en volume de fibres (d'après [6])

Caractéristiques	Verre/polyester (22% en volume de fibres)	Lin/polyester (22% en volume de fibres)	Verre/polyester (38% en volume de fibres)	Lin/polyester (38% en volume de fibres)
Longueur des fibres (mm)	6	6	25	25
Module d'Young en traction (GPa)	8	7	11	12
Résistance en traction (MPa)	35	40	75	80
Module d'Young en flexion (GPa)	7	7	11	12
Résistance en flexion (MPa)	70	83	160	144
Choc Charpy (kJ/m²)	40	11	70	22

Wambua *et al.* [98] fabriquent des composites fibres de chanvre/PP, et fibres de verre/PP, tous deux chargés à 40% en masse. Les résistances maximales en traction de ces deux matériaux étaient respectivement de 5MPa et 60MPa, donc équivalent aux incertitudes de mesure près. Toutefois, en s'intéressant aux propriétés spécifiques de ces composites, ceux en chanvre s'avèrent meilleurs que ceux en verre (36,5 contre 24MPa respectivement).

De la même manière, la littérature dénombre une très grande quantité d'études visant à comparer les performances mécaniques des différents composites fabriqués à partir de fibres de lin par rapport à leurs homologues synthétiques [101–103]. D'une manière générale, les conclusions soulignent la similarité des performances, voire l'avantage des composés biosourcés en termes de propriétés spécifiques !

La 2<sup>ème</sup> raison qui explique l'intérêt des fibres végétales est économique. Pour illustrer ce propos, le Tableau I-16 reporte le prix de différentes fibres, qu'elles soient synthétiques ou naturelles, mettant en évidence les tarifs bien plus onéreux des fibres de carbone et d'aramide. En outre, les tarifs des fibres végétales se situent tous en dessous du prix des fibres de verre, et donc de l'ensemble des fibres synthétiques à module équivalent aux fibres de verre ; certaines fibres comme le lin possèdent également une résistance maximale équivalente à celle-ci. Aussi, l'utilisation de ces matériaux permet de réduire les coûts de production pour de nombreuses applications, notamment dans le domaine des véhicules "grand public".

En résumé, les fibres végétales se positionnent en concurrents sérieux pour le remplacement des fibres de verre dans le domaine des matériaux composites. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, pour un tarif moins élevé, les fibres de lin par exemple engendrent les mêmes performances mécaniques que leurs homologues en verre. Économiquement parlant, ces fibres sont plus intéressantes !

De plus, leur aspect biosourcé leur octroie un atout supplémentaire non négligeable en ce XXI<sup>ème</sup> siècle. On peut néanmoins se demander si l'ensemble des étapes de production des fibres végétales n'alourdit pas l'empreinte carbone de ces composés, et ne rend pas l'argument du respect de l'environnement caduque.

### I.B.2.3- Les éco-composites : une réelle alternative écologique ?

D'une manière générale, les fibres végétales sont considérées comme neutres vis-à-vis des émissions de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). En effet, leur combustion ou bio-dégradation libère une quantité de CO<sub>2</sub> égale à celle que la plante à l'origine des fibres a absorbé dans sa vie [6]. Toutefois, si l'on considère réellement toutes les opérations mécaniques nécessaires à l'extraction des fibres, au transport, à leur mise en forme, à la fabrication des composites, etc., nous sommes en droit de nous demander si effectivement, un éco-composite fait à partir de fibres végétales est réellement plus respectueux de l'environnement que celui conçu à partir de fibres synthétiques.

Pour répondre à cela, Joshi *et al.* [104] ont étudié différentes publications sur les performances environnementales des fibres naturelles utilisées en tant que renforts pour composites par rapport à des fibres de verre. Ils ont conclu que l'emploi de ces fibres biosourcées avait bien un impact environnemental plus faible que leurs homologues synthétiques pour quatre raisons :

- Tout d'abord, la production de ces fibres se fait avec une consommation énergétique environ 3 fois plus faible que celui des fibres de verre (Tableau I-18).

Tableau I-18 : Consommation énergétique de la production de différentes fibres [104]

Nonrenewable energy requirements for production of different fibers (MJ/kg)					
Nonrenewable energy requirements (MJ/kg)					
Glass fiber mat <sup>a</sup>		Flax fiber mat <sup>a</sup>		China reed fiber <sup>b</sup>	
Raw materials	1.7	Seed production	0.05	Cultivation	2.50
Mixture	1.0	Fertilizers	1.0	Transport plant	0.40
Transport	1.6	Transport	0.9	Fiber extraction	0.08
Melting	21.5	Cultivation	2.0	Fiber grinding	0.40
Spinning	5.9	Fiber separation	2.7	Transport fiber	0.26
Mat production	23.0	Mat production	2.9		
Total	54.7	Total	9.55	Total	3.64



- Ensuite, les composites faits à partir de matériaux biosourcés ont généralement une teneur en fibres plus élevée pour des performances équivalentes, ce qui réduit la quantité de polymères petro-sourcés utilisée pour réaliser une pièce de même dimension.
- Le poids des composites à renfort naturel, également plus faible que celui des composites à base de fibres de verre, améliore le rendement énergétique et réduit les émissions de CO<sub>2</sub> pendant la phase d'utilisation du composite (dans le cas d'un matériau destiné aux moyens de transport, notamment dans les applications automobiles) (Tableau I-19).

Tableau I-19 : Réductions de poids obtenues par l'utilisation de fibres naturelles [104]

Weight Reduction with natural fiber composites						
Component	Source study	Conventional composite materials	Weight (g) of reference component	NFR materials	Weight (g) of NFR component	Weight reduction (%)
Auto side panel	[7]	ABS	1125	Hemp-Epoxy	820	27
Auto insulation panel	[5]	Glass Fiber—PP	3500	Hemp—PP	2600	26
Transport pallet	[4]	Glass Fiber—PP	15,000	China reed—PP	11,770	22

NFR = Composite à renfort fibres naturelles

- Enfin, l'incinération des fibres en fin de vie du composite permet de générer un crédit en carbone (à condition de pouvoir les isoler de la matrice).

En parallèle de l'utilisation de fibres naturelles pour concevoir des matériaux éco-composites, il est également possible de coupler ces renforts à une matrice de type bio-sourcée (polymère issu de ressources renouvelables) et/ou d'un polymère biodégradable (voir Figure I-48) afin de renforcer la démarche environnementale. En effet, l'utilisation d'un polymère biosourcé, type époxy biosourcé, PE biosourcé, etc. permet de limiter l'exploitation des ressources pétrolières et les rejets de CO<sub>2</sub> liés au raffinage du pétrole et ainsi d'obtenir un matériau avec une empreinte carbone encore plus faible.

En outre, l'utilisation d'un composite biodégradable (lorsque cela est possible, car ne risquant pas d'engendrer une casse prématurée du matériau) permettra encore de limiter la pollution liée à ce matériau en lui offrant une seconde vie après son usage. Toutefois, dans le cadre d'un recyclage, les performances mécaniques du nouveau matériau formé pourront être quelque peu amoindries [43].

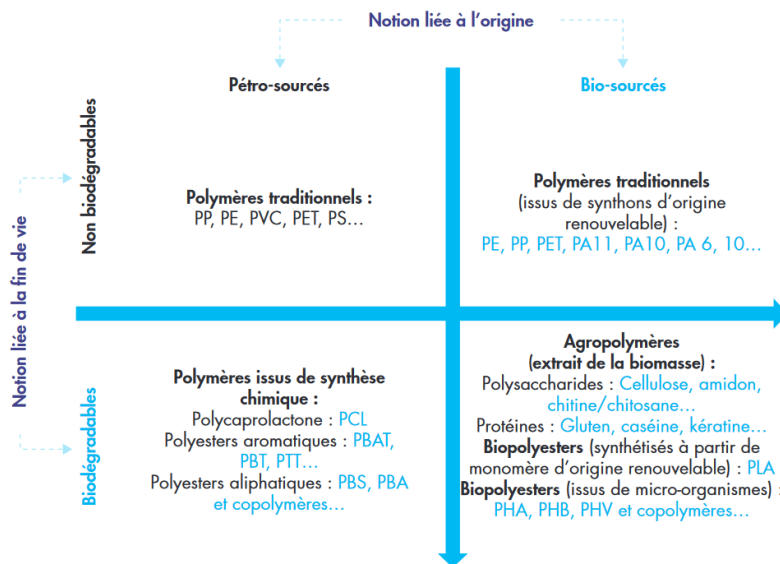


Figure I-48 : Classification des polymères selon leur origine [105]

Parmi l'ensemble des bio-renforts pour la fabrication d'éco-composites, l'un des candidats de choix est la fibre de lin qui, comme nous l'avons vu précédemment (Tableau I-17 et Figure I-47), possède des propriétés spécifiques équivalentes aux fibres de verre (voire d'aramide), pour un prix au kilo plus faible. Ce sera donc cette fibre que nous étudierons dans le cadre de cette thèse.

De surcroît, comme l'objectif des éco-composites est de promouvoir une ressource locale et que 80% de la production mondiale des fibres longues est réalisée en Europe, la France étant le leader mondial de cette production (Figure I-49) [106], l'idée d'utiliser cette fibre comme renfort d'étude est consolidée.

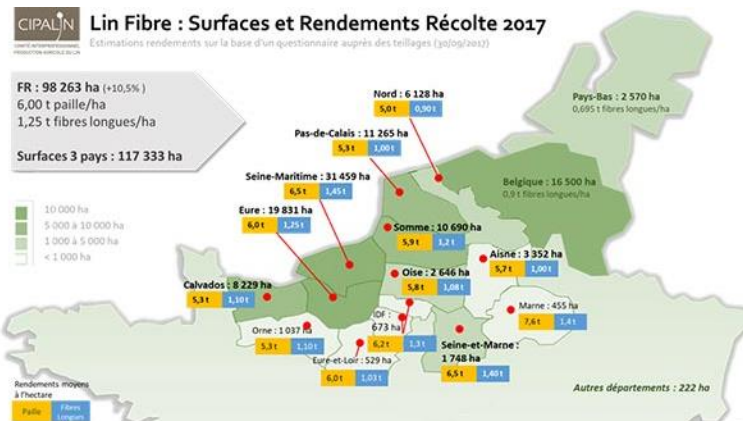


Figure I-49 : Production du lin en France, Belgique et Pays-bas [106]

### I.B.3- La production du lin : de la plante à la fibre technique

Les fibres naturelles d'origine végétale sont extraites des plantes et végétaux qui les contiennent. Une fois que la plante d'intérêt est arrivée à maturité, elle est récoltée et subit différents traitements qui permettront d'obtenir des fibres unitaires, utilisables pour différentes applications. Pour chaque type de fibre, le ou les procédé(s) d'extraction(s) diffère(nt) quelque peu. Néanmoins, d'une manière générale, l'extraction des fibres se compose de trois types d'étapes principales, similaires pour l'ensemble d'entre elles [107].

Dans un premier temps, l'objectif est de casser la structure interne du végétal sans abîmer les fibres qu'elle contient, pour pouvoir les extraire par la suite. Dans un second temps, on cherche justement à extraire les fibres de la plante pour pouvoir en faire des fibres techniques (assemblage de plusieurs fibres unitaires). Enfin, différentes opérations sont réalisées pour obtenir les fibres sous la forme souhaitée (rubans, fils, tissus, etc.).

Le lin, qui est principalement cultivé pour ses graines et ses fibres, est une plante annuelle, c'est-à-dire qu'il n'est possible de réaliser qu'une unique récolte par an. Il faut environ 120 jours à la plante pour que ses tiges atteignent leur hauteur maximale et qu'elles soient récoltées (à partir de la mi-juillet en France).

#### I.B.3.1- L'arrachage

Première étape pour obtenir des fibres de lin, l'arrachage s'effectue lorsque la plante a atteint sa maturité. Les plantes sont alors arrachées du sol afin de ne pas détériorer ou perdre les fibres présentes dans la partie basse des tiges, mais également car les tiges sont dures à couper.

#### I.B.3.2- Le rouissage

Une fois que les plantes sont extraites du sol, il est possible de commencer les étapes d'extraction des fibres. Pour ce faire, les plantes arrachées sont disposées dans le champ en andains (une bande régulière de plantes fauchées) (Figure I-50) pour subir le rouissage. Durant plusieurs semaines à plusieurs mois, sous les actions successives de l'humidité, de la chaleur et du vent, les micro-organismes (champignons, bactéries, etc.) présents dans le sol vont dégrader les parties non fibreuses de la plante et permettre la libération des fibres. Durant toute la durée de l'étape, les plantes sont régulièrement retournées de manière à obtenir un rouissage homogène.

Durant de nombreux siècles, le rouissage s'effectuait dans l'eau, où les plantes étaient plongées durant plusieurs jours. Aujourd'hui cette technique est interdite par l'Union Européenne pour des questions de protection environnementale.

Une fois le lin suffisamment roui, les andains sont ramassés et enroulés entre eux pour former des balles qui sont stockées à l'abri de l'humidité en attendant l'étape de teillage (Figure I-51).



Figure I-50 : Arrachage du lin et positionnement en andain [108]



Figure I-51 : Stockage de balles de lin [109]

### I.B.3.3- Le teillage

Première étape nécessitant une action mécanique, le teillage a pour objectif d'éliminer les morceaux de "bois" contenus dans la plante (qui correspond à la partie interne du faisceau fibro-vasculaire se situant à l'intérieur du cambium, voir Figure I-27). Durant ce processus, la paille est tout d'abord broyée à l'aide de rouleaux cannelés (Figure I-52), ce qui permet de briser la tige, tout en préservant les fibres intactes. Dans un second temps, un battage permet de séparer le bois des fibres. À l'issue de cette étape, deux types de fibres sont récupérés : des courtes dites "les étoupes", et des longues appelées "la filasse". C'est à partir de cette dernière que sont produites les fibres "techniques".



Figure I-52 : Broyage de la paille de lin [110]

### I.B.3.4- Le peignage

Étape finale pour obtenir des fibres utilisables pour différentes applications, le peignage consiste à faire passer la filasse au travers de différents peignes afin d'aligner les fibres parallèlement les unes aux autres et ainsi obtenir un ruban de fibres (Figure I-53).



Figure I-53 : Ruban de lin peigné [111]

Une fois peignées, les fibres de lin peuvent subir différents traitements comme du filage ou du tissage pour fabriquer des fils, des cordes, et des tissus. En outre, des traitements chimiques peuvent aussi être appliqués pour modifier leurs caractéristiques (la couleur par exemple) [54,112].

**I.B.3.5- Facteurs influençant les propriétés mécaniques des fibres**

Les fibres végétales, contrairement aux synthétiques (verre, carbone et aramide), sont "fabriquées" par les plantes de manière naturelle, sans que l'intervention de l'Homme soit nécessaire. Ce mode de production génère pour un même type de fibre, une très grande variabilité de propriétés mécaniques, de composition chimique et de structure.

Intrinsèquement, les performances mécaniques sont conditionnées par la composition chimique, la nanostructure, le pourcentage de cellulose (et son degré de cristallisation) et l'angle microfibrillaire des fibres. En effet pour ce dernier, comme expliqué partie I.B.1.3-L'organisation structurale des fibres végétales, p33, pour une composition chimique fixée, plus cet angle est faible, plus la rigidité et la résistance de la fibre sont élevées. Au contraire, plus cet angle sera important et plus l'allongement à la rupture sera important [6].

En outre, plusieurs paramètres extérieurs induisent une variabilité supplémentaire sur les caractéristiques de ces composés :

- Les conditions ayant un impact sur la croissance des plantes, comme la méthode de culture, le sol ou encore le climat, génèrent une disparité entre les fibres d'une même espèce.
- Les propriétés mécaniques des fibres peuvent aussi être affectées par la position de cette dernière dans la plante. En effet, les fibres extraites dans la partie basse de la tige présentent des propriétés mécaniques plus faibles que celles provenant d'une autre région. Ce phénomène est dû à la concentration plus faible en cellulose de cette section par rapport aux autres. À l'inverse, la partie centrale de la plante étant plus riche en ce composé, les fibres provenant de cette zone présentent de meilleures propriétés mécaniques (Figure I-54) [113].

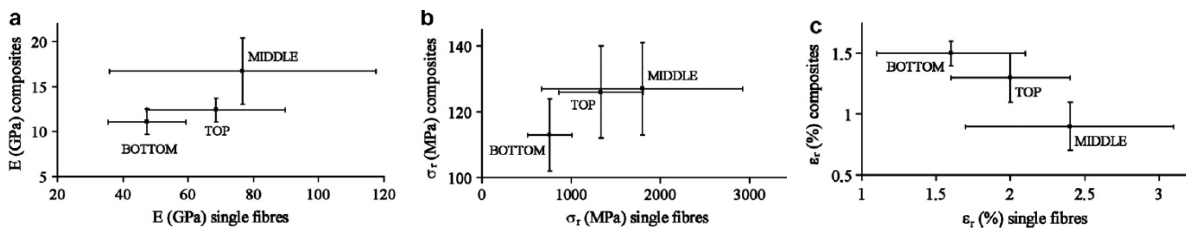


Figure I-54 : Propriétés mécaniques de fibres de lin et de composites faits à partir de fibres de lin en fonction de leur zone de prélèvement dans la plante [113]

D'autres éléments, comme la méthode d'extraction des fibres par exemple, impactent également leurs performances mécaniques. Différentes études ont montré que l'extraction mécanique génère des dommages qui altèrent les propriétés de ces matériaux [114–116]. Pour pallier ce problème, de nouvelles techniques d'extraction ont été élaborées (via des enzymes ou par l'utilisation de solution aqueuse d'ammoniaque) afin de réduire les détériorations lors de cette étape [114,117].

Parallèlement aux points cités précédemment, on peut également lire que le diamètre de la fibre influence également ses performances mécaniques. La valeur du module d'Young diminuerait lorsque le diamètre de la fibre augmente [54,118,119]. Une explication à ce phénomène se trouve dans la présence du lumen au cœur des fibres qui induit un biais de mesure. En effet, pour déterminer les propriétés mécaniques d'une fibre, il est nécessaire de connaître son diamètre. Comme au centre de la fibre se trouve le lumen qui est creux, la section réelle des parois de la fibre est plus faible que celle mesurée, ce qui conduit à une sous-estimation des propriétés. En effet, la valeur de contrainte mesurée ( $\sigma$ ) s'obtient en divisant la force mesurée (F) par la section (S) de la fibre (1). Or, si la surface réelle est inférieure à la surface mesurée, on obtient une contrainte réelle supérieure à celle mesurée et donc à une sous-estimation du  $\sigma_{réel}$ .

$$\sigma = F/S \tag{1}$$

Différents auteurs ont, dans le but d'éviter ce biais, mesuré les performances mécaniques de différentes fibres à partir de l'aire réelle occupée par les parois cellulaires, mettant en évidence une grande diversité dans les résultats (Figure I-55) en lien avec une complexité intrinsèque [84].

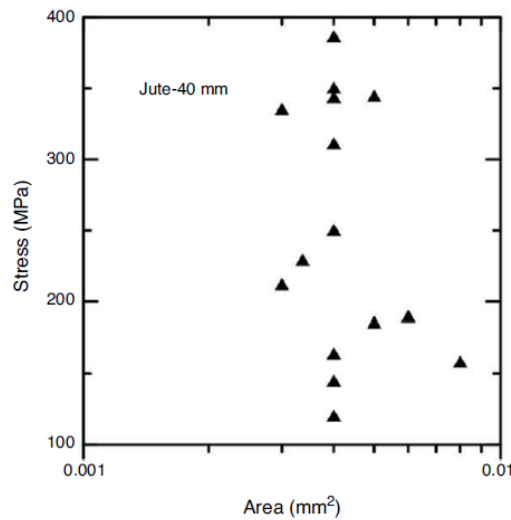


Figure I-55 : Performances mécaniques de fibres naturelles en fonction de l'aire réelle des parois cellulaires [84]

L'ensemble de ces paramètres combinés explique la forte variabilité des propriétés mécaniques observées sur les fibres naturelles. Pour obtenir des grandeurs moyennes les plus fiables possibles, la réalisation d'un grand nombre d'essais est absolument nécessaire (plus de 50 essais de traction à titre d'exemple, selon la norme ISO 5079 [120]).

#### I.B.4- La problématique des composites à renfort fibres naturelles

Malgré les bonnes propriétés mécaniques spécifiques des fibres de lin (et végétales d'une manière générale) équivalentes aux fibres de verre pour un coût inférieur, ces dernières restent le renfort de matériaux polymères le plus utilisé sur Terre, avec 85% des parts de marché en Europe en 2010, par exemple [9]. Outre le fait que la production de fibre de verre qui se fait 365 jours/an contrairement à leurs homologues naturelles permette de produire ces renforts en quantité bien supérieure, le marché des éco-composites ne représentait en 2014 que 530 millions de dollars (US\$) contre 100 milliards pour celui des composites dans sa globalité, soit 0,53% [9]. La seule raison de la production plus faible des fibres végétales n'expliquant pas cette différence, une caractéristique relative à ces composés limite donc encore leur utilisation comme renfort de composites. Aussi, dans l'objectif d'aller vers un avenir plus propre, comprendre ce phénomène et trouver une/des solution(s) pour augmenter ce chiffre est nécessaire ! Toutefois, avant de rentrer dans le détail de cette problématique, il est nécessaire de comprendre que l'assemblage de deux matériaux entre eux fait naturellement apparaître une interface et que dans cette zone, de nombreuses interactions prennent places et conditionnent les performances mécaniques du matériau.

##### I.B.4.1- La notion d'énergie de surface

L'interface entre un liquide et un corps, qu'il soit solide, gaz ou un autre liquide, est le siège d'une force nommée "tension superficielle" qui est liée aux forces de cohésion interne au sein des molécules du fluide ; forces : de van der Waals, liaisons hydrogène (dans l'eau par exemple), liaisons ioniques ou encore liaisons métalliques (dans les métaux comme le mercure) sont à considérer. Au sein d'un fluide pur, cette force, exercée par chaque molécule, est équilibrée par celles exercées par les molécules voisines. D'une manière imagée, l'intégralité des molécules du fluide est "poussée" de manière identique et dans toutes les directions de l'espace par les autres molécules du même liquide, générant une force résultante nulle.

Si une interface est introduite entre ce fluide pur et du vide, les forces dans cette zone particulière ne sont plus équilibrées et la résultante est appelée *tension superficielle* [121]. En cas de contact entre 2 corps, comme lorsqu'une goutte de liquide pur est posée sur un solide dans l'air, les molécules présentes à la surface de la goutte sont poussées vers l'intérieur de cette dernière par les molécules de gaz extérieures, créant ainsi une pression interne (Figure I-56). Cette force, appelée la *tension interfaciale*, dépend de la tension superficielle de chacun des 2 composés en contact, ainsi que de l'énergie d'interaction entre eux. Cette dernière est notée  $\gamma_{AB}$  où A et B représentent les corps en présence. Dans le cas de notre exemple, nous sommes en présence d'une tension interfaciale de type gaz - liquide qui sera donc notée  $\gamma_{LV}$  (L = liquide et V = vapeur) [121,122].



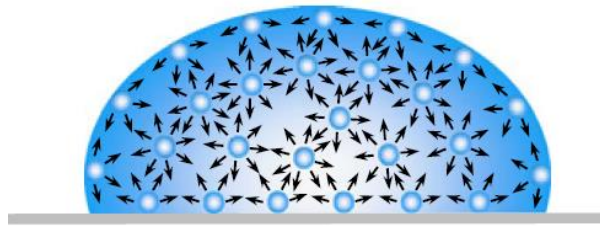


Figure I-56 : Schéma des interactions moléculaires dans une goutte de liquide [122]

Dans le système décrit précédemment, il existe trois forces de tension interfaciale différentes entre les 3 composants du système : liquide - vapeur, solide - liquide et solide - vapeur. Ces grandeurs sont respectivement notées  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{SV}$  (il est à noter que dans le cadre d'un équilibre solide/air ou liquide/air, ces grandeurs sont abrégées en  $\gamma_s$  et  $\gamma_l$  respectivement). De plus, il existe une zone (nommée point triple) pour laquelle ces 3 forces sont à l'équilibre (Figure I-57).

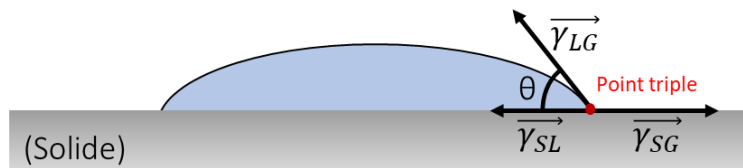


Figure I-57 : Équilibre des phases solide, liquide et gazeuse au point triple

Thomas Young en 1805 [123] (dont les travaux furent complétés par Athanase Dupré) décrit une relation (2) entre les 3 forces de tension existant au niveau du point triple, en fonction de l'angle de contact noté  $\theta$  et qui correspond à l'angle entre les vecteurs  $\vec{\gamma}_{SL}$  et  $\vec{\gamma}_{LG}$

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

Afin de quantifier la mouillabilité (*i.e.* la capacité d'un liquide à s'écouler à la surface d'un solide) d'un matériau donné, cette relation (2) sert généralement de référence. En effet, en fonction de la valeur de l'angle de contact  $\theta$ , il est possible de qualifier la surface du matériau [124]:

- Si  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ , la surface possède une forte affinité avec le liquide
- Si  $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ , la surface possède une non-affinité avec le liquide

Ainsi, pour quantifier l'affinité d'un liquide avec un échantillon, la méthode la plus simple est celle de la goutte sessile, qui consiste à analyser la forme d'une goutte de liquide au repos déposée sur une surface plane. L'angle de contact  $\theta$  est mesuré directement. Il est aussi possible en connaissant la tension superficielle du liquide utilisé de remonter à la valeur de tension de surface du solide (Figure I-58).

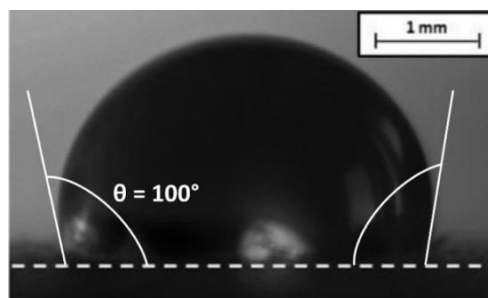


Figure I-58 : Détermination de l'angle de contact d'un matériau via la méthode de la goutte sessile

Si l'énergie de surface d'un solide parfait peut être calculée en utilisant la relation de Young-Dupré (2), elle ne suffit pas pour les matériaux réels. En effet, ces derniers présentent des interactions plus complexes avec les fluides, dues aux défauts de surface et aux interactions chimiques. Afin de prendre en compte l'ensemble de ces éléments, plusieurs méthodes ont été développées.

L'une des méthodes les plus complètes pour caractériser l'énergie de surface est celle de la théorie Acide – Base (ou de Lifshitz – Van Der Waals) [79]. Cette technique, développée par Van Oss, Chadhury et Good en 1987 [125]

se base sur le fait que chaque composante de tension de surface est en fait la somme de 2 composantes de Lifshitz – Van Der Waals  $\gamma^{LW}$  d'une part et "Acide – Base"  $\gamma^{AB}$  d'autre part [126].

La composante AB correspond aux interactions acide-base et peut être déterminée par la relation (3), où les composantes + et - rendent compte respectivement des contributions des acides et des bases de Lewis.

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (3)$$

La composante LW représente quant à elle les interactions chimiques qui ont lieu entre le liquide et le solide et peut être exprimée par l'équation (4) :

$$\gamma_{SL}^{LW} = \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (4)$$

En se basant sur les travaux réalisés à partir de l'équation de Young-Dupré, il est possible d'aboutir à l'équation (5) :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} \right) \quad (5)$$

Afin de déterminer la valeur de  $\gamma_S$ , il est nécessaire de connaître  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_S^+$  et  $\gamma_S^-$ . Sachant que les grandeurs  $\gamma_L^{LW}$ ,  $\gamma_L^+$  et  $\gamma_L^-$  sont des valeurs tabulées pour un grand nombre de liquides, il suffit de réaliser les mesures d'angle de contact avec 3 liquides différents pour pouvoir résoudre un système de 3 équations à 3 inconnues. Ensuite, la valeur de  $\gamma_S$  est donnée par l'équation (6) :

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} = \gamma_S^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (6)$$

Une seconde méthode, développée par Owens et Wendt en 1969 [127], permet de déterminer les composantes polaire et dispersive d'un solide de manière plus rapide qu'avec la technique précédente, mais sans obtenir la distinction entre les grandeurs + et - de la composante polaire.

Cette méthode se base sur les travaux de Fowkes [128] qui démontra que l'énergie de surface d'un liquide est en fait la somme de ses composantes dispersives et polaire (7)

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (7)$$

En supposant que la tension de surface du solide avec un liquide peut se décomposer comme dans l'équation (8) et en se basant sur une autre équation (9) obtenue par Fowkes et qui découle de la relation d'Young (2),

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d + \gamma_s^p} - 2\sqrt{\gamma_s^p + \gamma_s^d} \quad (8)$$

$$1 + \cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left( \frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l} \right) \quad (9)$$

Il est possible d'obtenir l'équation d'Owens et Wendt (10) qui peut également s'écrire sous la forme de l'équation (11) :

$$1 + \cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left( \frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^p} \left( \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\gamma_l} \right) \quad (10)$$

$$\frac{\gamma_l(1 + \cos \theta)}{2} = \sqrt{\gamma_s^d}\sqrt{\gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p}\sqrt{\gamma_l^p} \quad (11)$$

Ainsi, à partir des angles de contact avec deux liquides différents, il est possible de remonter aux composantes polaires  $\gamma_s^p$  et dispersives  $\gamma_s^d$  de la tension de surface du solide. Il est à noter que pour que la mesure soit possible, au moins un des liquides doit posséder une composante polaire  $\gamma_l^p$  supérieure à 0.

**I.B.4.2- La notion d'interface fibres/matrice**

L'assemblage de deux matériaux différents pour former un composite forme automatiquement une zone d'interface entre le renfort et la matrice. Cet espace est le siège d'interactions chimiques mais aussi physiques entre ces deux constituants, qui doivent toutes deux être les plus favorables possibles pour optimiser les performances mécaniques globales du matériau. En effet, lorsque la compatibilité entre les deux constituants n'est pas optimale, des zones de décohésion entre les charges et le polymère peuvent apparaître, réduisant les performances mécaniques du matériau. Ainsi, l'amélioration de l'interface peut être optimisée par différents types d'interactions [129] que nous allons détailler.

*1.B.4.2.1- Attraction électrostatique*

Ce type d'interaction se produit lorsque des liaisons faibles (hydrogène ou van de Walls) sont créées entre la charge et le polymère. C'est par exemple le cas pour un composite à base de fibres de verre et d'une matrice époxy (Figure I-59).

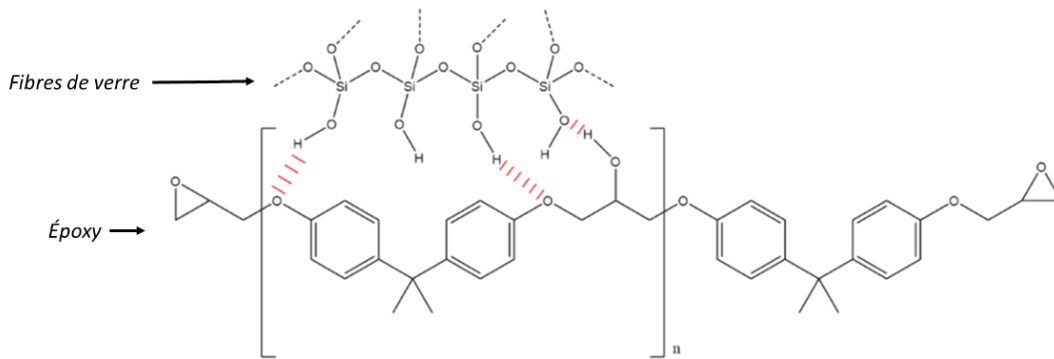


Figure I-59 : Schématisation des liaisons hydrogène pouvant exister entre une fibre de verre et une matrice époxy

*1.B.4.2.2- Réaction chimique*

Il peut arriver que les groupements en surface du renfort réagissent avec un des groupements chimiques du polymère, entraînant la création d'une liaison covalente entre la matrice et la charge. Un des exemples les plus connus est la création d'une liaison entre des fibres de verre et une matrice thermodurcissable par l'ajout d'un agent de couplage chimique (Figure I-60) [130]. La nature covalente du lien renforce énormément l'adhésion fibres/matrice et donc les propriétés mécaniques du composite ainsi formé.

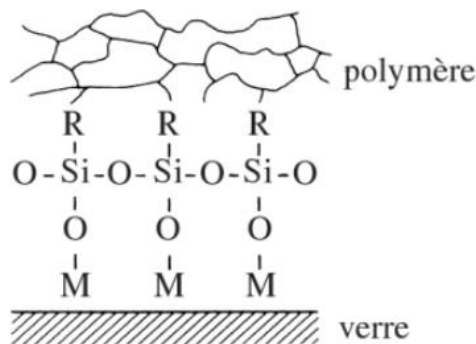


Figure I-60 : Création d'une liaison chimique entre un polymère et une fibre de verre par l'intermédiaire d'un agent de couplage (ici de type silane) [130]



I.B.4.2.3- Enchevêtrement moléculaire

Lors d'un contact entre deux polymères (matrice et ensimage des fibres par exemple), les chaînes moléculaires vont potentiellement s'enchevêtrer les unes dans les autres et ainsi interagir entre elles (Figure I-61). Il est à noter que dans ce cas l'ancrage est à la fois physique et chimique (par la potentielle création de liaisons faibles entre les chaînes enchevêtrées).

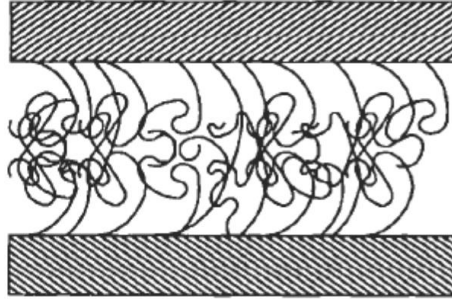


Figure I-61 : Enchevêtrement moléculaire [129]

I.B.4.2.4- Interdiffusion atomique

État supérieur de l'enchevêtrement, l'interdiffusion atomique se produit lorsque que le polymère qui constitue la matrice pénètre à l'intérieur même de la structure moléculaire du renfort et inversement, créant un ancrage encore plus important (Figure I-62).

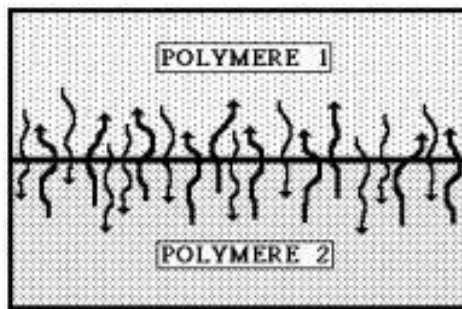


Figure I-62 : Schéma de l'interdiffusion dans le cadre de 2 polymères [129]

I.B.4.2.5- Ancrage mécanique

Interaction purement physique, l'ancrage mécanique se manifeste lors de l'utilisation de renforts poreux ou possédant des aspérités de surface. En effet, ces morphologies présentes en surface de la charge vont créer des sites d'emboitements mécaniques pour la matrice polymère, renforçant l'adhésion entre les fibres et la matrice (Figure I-63).

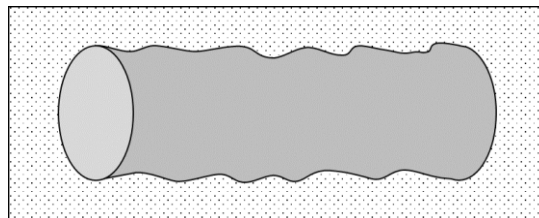


Figure I-63 : Schéma de l'ancrage mécanique

Dans le but de permettre un bon transfert des contraintes mécaniques entre les différents renforts au travers de la matrice, une bonne voire très bonne compatibilité entre les deux constituants du composite est primordiale [131]. En outre, une mauvaise affinité chimique entre ces éléments induit l'apparition de porosités au sein du composite se comportant comme des défauts qui vont réduire les performances mécaniques des composites ainsi formés. Or, comme nous allons le voir ci-après, les fibres végétales, intrinsèquement polaire, possèdent une incompatibilité naturelle avec la majorité des matrices polymères.

### I.B.4.3- Les fibres de lin, un matériau polaire, hydrophile et hygroscopique

#### I.B.4.3.1- Lien entre la microstructure des fibres de lin et leur hydrophilie

Tous les composants majoritaires des fibres de lin, cellulose, de lignine et d'hémicelluloses, possèdent un grand nombre de groupements hydroxyles -OH et carboxyles C(=O)OH, connus pour induire une forte polarité (et donc une forte hydrophile) [97]. Les doublets non-liants des oxygènes et hydrogènes de ces groupements favorisent l'établissement de liaisons hydrogène avec les solvants polaires tel que l'eau. Ainsi, les fibres de lin, au même titre que l'ensemble des matériaux lignocellulosiques, présentent une forte polarité  $\gamma_s^p$  de  $\sim 26\text{mN/m}$ , tandis qu'une constante dispersive  $\gamma_s^d$  de  $\sim 34\text{mN/m}$  est typiquement mesurée [132].

À la vue du point précédent, différents auteurs ont étudié les relations qui existent entre l'eau et les différents polymères naturels qui composent les végétaux.

Pour la cellulose, les travaux ont montré une diminution significative de la quantité d'eau liée à celle-ci lorsque la cristallinité de ce composé augmente. Ainsi, les résultats ont mis en évidence que les molécules d'eau créent des liaisons hydrogène avec l'ensemble des hydroxyles appartenant aux groupements glycosidiques qui composent les zones amorphes de la cellulose. En revanche, la formation d'une liaison faible entre l'eau et les molécules des zones cristallines est quant à elle imprévisible [133].

La lignine et les hémicelluloses participent également à rendre les fibres naturelles hydrophiles mais d'une manière différente l'une de l'autre. En effet, l'élimination sélective des hémicelluloses de fibres de chanvre a entraîné une augmentation de leurs capacités à absorber l'humidité de l'air mais a également diminué la capacité du matériau à retenir l'eau qu'il contient. Des résultats inverses furent observés lors de l'élimination de la lignine. Ainsi, chacun de ces deux constituants joue un rôle bien distinct sur l'hydrophilie des fibres végétales [134].

En plus des groupements cités précédemment, les pectines participent elles aussi à l'hydrophilie des fibres du fait des nombreuses fonctions carbonyles qu'elles contiennent avec la possibilité de créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.

Parallèlement aux groupements chimiques, la structure des fibres joue elle aussi un rôle très important dans l'hydrophilie des fibres végétales de par leur porosité et la grande surface spécifique qui en découle. Cette caractéristique fait que l'eau peut facilement être stockée au sein de ces matériaux et accroît donc leur hygroscopie (*i.e.* leur capacité à absorber de l'eau).

#### I.B.4.3.2- Les mécanismes d'absorption de l'eau

Comme vu précédemment, les différents constituants à l'origine de la polarité et de l'hygroscopie de la biomasse sont parfaitement connus. En revanche, les mécanismes qui entraînent l'insertion de l'eau au sein de la structure des fibres sont quant à eux toujours incomplets et partiellement compris.

D'un point de vue macroscopique, en pénétrant au sein des fibres, les molécules d'eau vont, à fort taux d'humidité, rompre les liaisons inter-chaînes de la cellulose et s'absorber en formant parfois des liaisons hydrogène ; ce processus conduit au gonflement [134,135].

Au sein d'une fibre végétale, il existe trois types de molécules d'eau : des molécules d'eau libres sans interaction au sein de la structure, celles faiblement liées aux fibres ou "freezing bound water" et enfin la "non-freezing bound water" qui correspond aux molécules d'eau fortement liées [133].

L'étude des isothermes d'absorption pour des niveaux d'humidité modérés a permis de mettre en évidence les mécanismes d'absorption avec trois fonctionnements selon l'humidité relative.

Pour des valeurs inférieures à 10% (zone I de la Figure I-64), l'eau est uniquement absorbée sur les groupements hydroxyles et carbonyles des phases amorphes des fibres. En outre, dans cette gamme d'humidités, le modèle d'adsorption s'apparente à celui de Langmuir.

Lorsque la teneur en eau augmente au-delà de 10% (zone II, Figure I-64), une saturation en molécules d'eau des groupements cités précédemment est observée. Toutefois, la structure poreuse des fibres leur permet de quand même continuer à absorber la vapeur d'eau jusqu'à un taux d'humidité relative de 65%. Ainsi, dans cette zone, la concentration en eau des fibres augmente linéairement en suivant une loi de Henry.

Enfin, lorsque l'humidité relative continue d'augmenter, la concentration en eau est trop importante et les fibres ne sont plus en mesure d'en adsorber davantage en surface. En conséquence, ce sont les molécules d'eau elles-mêmes qui vont se lier entre elles pour ainsi former un cluster.

Il est toutefois à noter que ces mécanismes sont uniquement valables pour l'absorption de vapeur d'eau. En effet, lorsque des fibres végétales sont exposées à un taux d'humidité relative de 80%, elles contiennent entre 10 et 15% massique d'eau, alors que la prise de masse est comprise entre 100 et 200% massique lors d'une immersion totale des fibres dans l'eau [136]. Ceci montre que d'autres mécanismes, encore inconnus, existent.

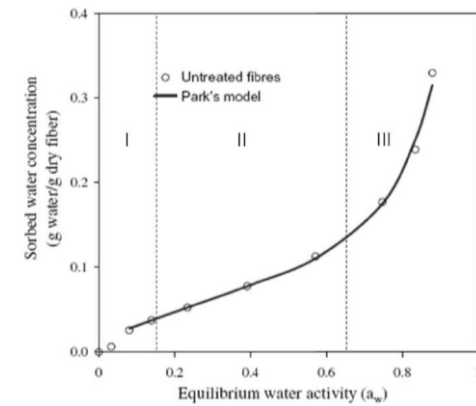


Figure I-64 : Isotherme de sorption de vapeur d'eau pour des fibres d'agave modifiées [136]

#### I.B.4.3.3- Impact direct de l'hygroscopie sur les fibres

La sorption de molécules d'eau au sein de la structure des fibres conduit à des modifications des propriétés physiques mais aussi chimiques de ces dernières.

Le premier impact concerne les modifications dimensionnelles de ces matériaux. En effet, lorsque des fibres végétales absorbent de l'eau, elles grossissent dans leur largeur ce qui génère des contraintes internes. De manière inverse, lorsque les fibres désorbent des molécules d'eau (dans le cadre d'un séchage), elles rétrécissent. L'intensité de ces changements dimensionnels dépend directement de la composition chimique des fibres mais aussi et surtout de leur angle microfibrillaire [137].

Au niveau du module d'Young, bien que certains auteurs aient observé une augmentation de cette propriété [138], une plus large majorité relève une diminution du module lorsque les fibres absorbent de l'eau [139,140] (Figure I-65). Une hypothèse avancée pour expliquer cette dualité serait la concomitance de deux phénomènes :

- Un réarrangement des microfibrilles de cellulose qui induirait ainsi une augmentation des performances mécaniques ;
- Une plastification des fibres à cause de la formation de liaisons hydrogène qui remplacent d'autres liaisons faibles au sein du réseau d'hémicelluloses, rendant ce dernier plus souple (diminuant ainsi les propriétés mécaniques).

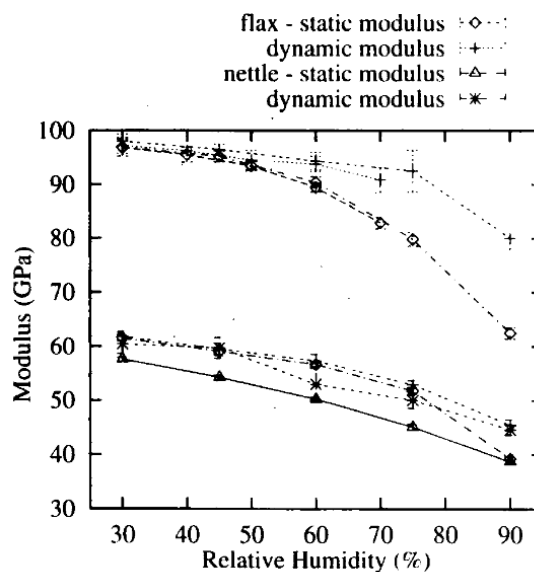


Figure I-65 : Variation du module d'Young en fonction de l'humidité relative [139]

La résistance maximale à rupture augmente lorsque le niveau d'humidité relative croît, jusqu'à une valeur de 50 à 70% d'humidité (selon les auteurs), suivie d'une diminution. Cette baisse finale pourrait être due à la rupture de liaisons hydrogène au sein de la partie cristalline de la cellulose au-delà d'un certain taux d'humidité [136].

Ainsi, la sorption d'eau impacte les fibres végétales mais les répercussions sont loin d'être identiques pour tous ces composés.

#### I.B.4.4- Polarité et hygroscopie : un problème majeur lors de l'utilisation du lin dans des éco-composites

##### I.B.4.4.1- Les éco-composites, des matériaux qui n'aiment pas l'eau

Les fibres végétales (et donc de lin) étant naturellement hydrophiles et poreuses, avec un très fort caractère hygroscopique, elles peuvent absorber la vapeur d'eau contenue dans l'air afin de subvenir aux besoins de la plante [141]. Cette propriété de la biomasse est un point négatif en science des matériaux. En effet, en cas de contact avec de l'eau, le matériau va absorber cette dernière, et ses propriétés mécaniques vont être significativement impactées comme nous venons de le voir. En outre, ce caractère hygroscopique induit un problème de durabilité des matériaux éco-composites puisque les variations volumiques, gonflement/retrait lors de la sorption/désorption d'eau, génèrent des fractures au sein du matériau, comme cela est visible sur la Figure I-66 [142].

L'apparition de fissures et autres points de rupture du matériau au sein de ce dernier va le fragiliser, questionnant sa durée de vie, voire le fait qu'il puisse continuer à pleinement remplir sa fonction.

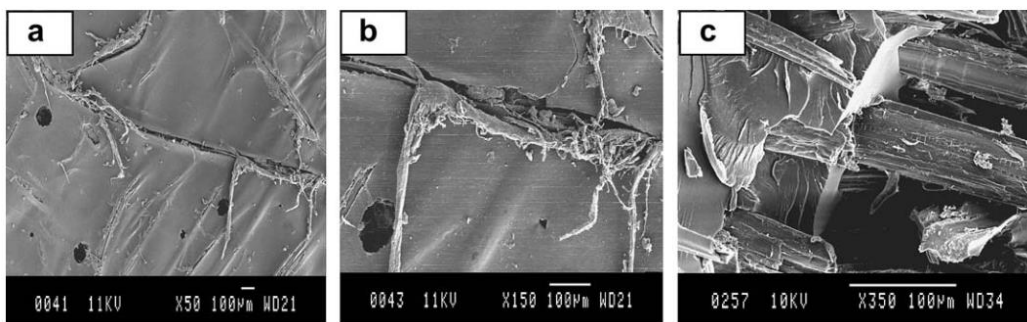


Figure I-66 : Images MEB de craquelures liées à l'immersion d'un composite fibres de chanvre/UPE [142]

##### I.B.4.4.2- Le lin, naturellement incompatible avec la majorité des polymères

Comme vu précédemment, la surface des fibres végétales est hautement polaire à cause des polymères qui la constitue et cela pose un problème majeur lors de leur incorporation dans des matrices polymères pour la fabrication d'éco-composites.

Pour obtenir une bonne compatibilité chimique entre les fibres et la matrice, et par conséquent de bonnes propriétés interfaciales de transfert de charge, les deux matériaux doivent posséder des composantes polaires et dispersives de tension superficielle proches (notamment au niveau de la composante polaire qui traduit l'affinité chimique des constituants). Les matrices polymères étant principalement dispersives, avec un  $\gamma_s^p$  très faible (Tableau I-20), une mauvaise adhésion interfaciale est souvent créée entre la matrice polymère et les fibres végétales, engendrant de faibles performances mécaniques globales du composite [55,131,136,142–145]. En effet, cette mauvaise compatibilité chimique induit des difficultés à la matrice polymère pour mouiller les fibres de renfort (et donc bien les imprégner).

D'une manière générale, la littérature et les personnes parlent "du caractère hydrophile des fibres qui les rend incompatibles avec les polymères hydrophobes". Ces termes, "hydrophile" et "hydrophobe", prêtent souvent à confusion car ils ne concernent que l'interaction avec l'eau et ne permettent pas de décrire parfaitement et rigoureusement les interactions physico-chimiques qui ont lieu à l'interface fibre/matrice au sein du composite. Par conséquent, les notions de polarité et de dispersivité seront privilégiées tout au long de ce manuscrit (l'hydrophilie étant principalement liée à une polarité élevée, tandis que l'hydrophobie est liée à une polarité faible).

Tableau I-20 : Composante polaire, dispersive et totale de la tension de surface de différents polymères

	Polymère	$\gamma_s$ (mN/m)	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	Référence
Biosourcé Biodégradable	<b>Acide Polylactique (PLA)</b>	41,6	30,8	10,8	[146]
	<b>poly(<math>\beta</math>-hydroxybutyrate) (PHB)</b>	34,3	22,8	11,5	[147]
(Potentialy) Biosourcé Non Biodégradable	<b>Polyéthylène (PE)</b>	35,5	35,3	0	[148]
	<b>Polyisobutylène (PB)</b>	33,6	33,6	0	[148]
	<b>Polyamide 66 (PA 66)</b>	47	40,8	6,2	[24]
	<b>Polypropylène (PP)</b>	30,1	30,1	0	[148]
	<b>Epoxy (SP106)</b>	40,3	35,8	4,5	[149]
	<b>Poly(etheretherketone) (PEEK)</b>	44,8	43,4	1,4	[150]
Non Biosourcé Biodégradable	<b>Polycaprolactone (PCL)</b>	30,8	26,1	4,7	[151]

Partant du constat précédemment établi, de nombreux auteurs s'accordent sur le fait qu'un traitement de comptabilisation visant à diminuer la polarité des fibres est nécessaire pour obtenir les meilleures performances possibles du matériau composite [131,145,152].

Ce point fût notamment démontré par Liotier et al. [153] qui ont appliqué un traitement thermique destiné à réduire le caractère polaire de fibres de lin. Ainsi, en passant 2h à 220°C, ces renforts ont vu leur composante polaire  $\gamma_s^p$  chuter de 26,0 à 20,0mN/m [132]. En revanche, les propriétés à rupture sont fortement réduites, avec une résistance maximale qui a été diminuée de 1009 à 447MPa et l'allongement à rupture de 2,5 à 1,5%. Ces fibres (traitées ou non) furent ensuite introduites au sein d'une matrice époxy afin d'étudier l'impact du traitement sur les composites. Des analyses de tomographie X ont permis de montrer que la porosité micrométrique du composite fait à partir des fibres de lin brutes (Figure I-67a) était très largement supérieure à celles des composites obtenus avec les renforts traités (Figure I-67b). Cette diminution de la porosité interne du matériau est supposée augmenter ses performances mécaniques. Les composites furent donc testés en Short Beam Shear Tests (SBST) et en flexion 4 points ; une augmentation globale des propriétés mécaniques de ces matériaux fût observée et ce, malgré que les propriétés mécaniques intrinsèques des renforts aient été diminuées par le traitement. Ces travaux permettent donc de mettre en lumière l'intérêt des traitements de compatibilisation, et montrent que l'inconvénient majeur des fibres végétales, à savoir leur polarité, peut être atténué voire supprimé.

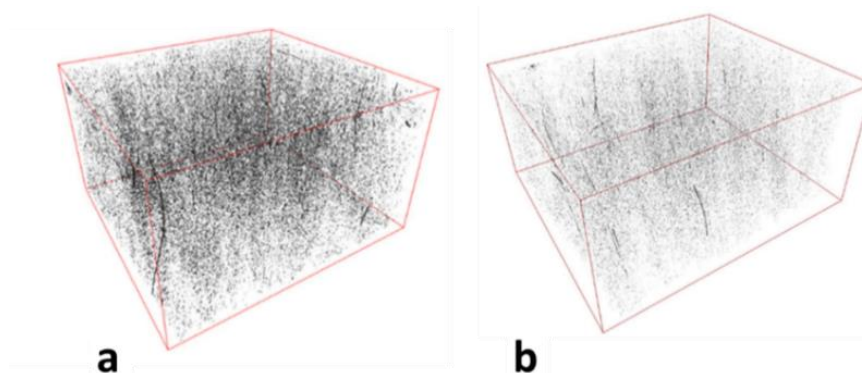


Figure I-67 : Reconstruction 3D des micropores présents au sein du composite fait à partir des (a) fibres brutes (b) fibres de lin traitées [132]

### I.B.4.5- Les traitements actuels pour lutter contre l'hydrophilie des fibres végétales

Réduire le caractère hydrophile des fibres naturelles est, depuis très longtemps, une problématique à laquelle se sont heurtés les chercheurs, mais aussi les artisans et autres personnes évoluant dans le domaine du textile. Au cours des âges, différentes méthodes de traitement furent développées.

#### I.B.4.5.1- L'Acétylation

Réalisée pour la première fois en 1928 et initialement destinée au traitement du bois [154], l'acétylation est une réaction d'estérification qui se produit entre les groupements -OH libres du bois et de l'anhydride acétique. Durant le processus (présenté en Figure I-68), les groupements hydroxyles de la biomasse sont substitués par l'un des groupements acétyles de l'anhydride acétique, produisant de l'acide acétique en tant que co-produit de la réaction (lequel va réagir avec un de ses homologues pour reformer de l'anhydride acétique).

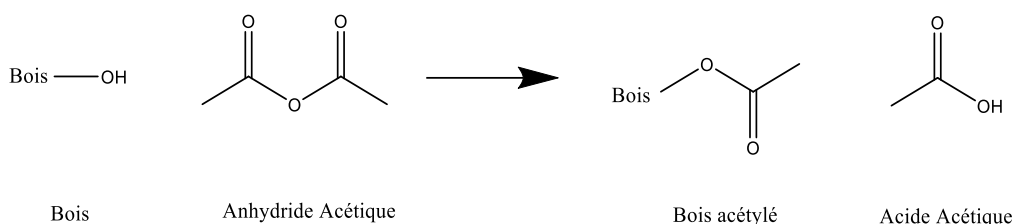


Figure I-68 : Réaction d'acétylation entre le bois et l'anhydride acétique

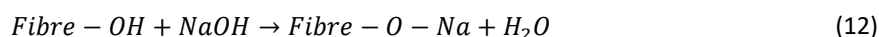
Le remplacement d'une partie des hydroxyles par des groupements acétyles a pour effet de diminuer significativement l'hygroscopicité du bois. En effet, les analyses menées sur différents matériaux acétylés, issus de la biomasse, montrent que ces derniers dépassent rarement les 20% (massique) de teneur en eau même dans un environnement à 90% d'humidité relative [141]. De plus, l'application de ce traitement sur des fibres destinées à renforcer des composites permet d'augmenter l'adhésion entre une matrice polymère hydrophobe et des fibres de manière marquée (et par conséquent les propriétés mécaniques des composites) [155,156]. En outre, l'acétylation apporte également une protection contre les rayons UV ainsi qu'une amélioration des propriétés acoustiques et diélectriques. Enfin, comme ce traitement additionne un groupement chimique uniquement constitué d'atomes de carbone et d'oxygène, les déchets à base de biomasse acétylée peuvent être traités comme du bois "classique".

Néanmoins, le coût élevé des matériaux ayant subi ce traitement et les limites d'approvisionnement en anhydride acétique limitent l'utilisation de l'acétylation de manière plus récurrente [141] [157]. En outre, l'anhydride acétique est un liquide corrosif et inflammable qui possède une toxicité aiguë par voie orale et par inhalation. Aussi, d'un point de vue environnemental et sécuritaire, son utilisation reste discutable.

#### I.B.4.5.2- Traitement alcalin

Le traitement alcalin, aussi appelée mercerisation, fut développée par J. Mercer en 1844 dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques d'étoffes de coton [158]. Encore aujourd'hui, ce procédé est l'un des plus utilisés pour traiter les fibres naturelles employées comme renforts de matrices thermoplastiques ou thermodurcissables [152,155].

La méthode consiste à faire réagir les fibres avec de la soude pour provoquer l'ionisation des groupements -OH, permettant ainsi de former une liaison ionique entre l'oxygène et le sodium [152] :



Lors de la réaction, environ 25% des liaisons hydrogène des fibres sont détruites puis reformées, ce qui a notamment pour conséquence de diminuer l'angle microfibrillaire de ces dernières et donc d'augmenter leurs propriétés mécaniques. Parallèlement à cela, une fibrillation des fibres va s'opérer augmentant ainsi la rugosité de surface et améliorant ainsi l'ancrage mécanique avec une matrice polymère lors de la formation des composites [158]. Ainsi, grâce à ce traitement, un gain de 30% des propriétés mécaniques d'un composite époxy-fibres de lin fut observé [152].



### 1.B.4.5.3- Les traitements plasma

Permettant de modifier uniquement la surface des fibres naturelles sans altérer leur volume, les traitements plasma se basent sur l'utilisation d'un gaz ionisé, électriquement neutre qui se forme lorsque l'énergie du milieu devient suffisamment élevée et dans lequel au moins un électron n'est plus lié à un atome ou à une molécule [159].

Si l'utilisation de plasmas est courante pour traiter des polymères afin de modifier leurs propriétés de surface (hydrophobie, adhésion, frottement, biocompatibilité etc.) [160], ils furent aussi utilisés pour modifier la surface de différentes fibres naturelles depuis les années 60 [161–165]. L'objectif était alors de fonctionnaliser la surface de ces matériaux afin d'améliorer l'interface fibres/polymère pour la fabrication d'éco-composites.

Deux types de plasma sont généralement référencés en fonction de la pression régnant dans l'enceinte de traitement, pression atmosphérique ou basse pression. Toutefois, le principe général de la modification de surface reste identique quelle que soit la méthode employée. Au sein de l'enceinte, les électrons libres contenus dans le plasma vont gagner de l'énergie grâce au champ électrique imposé. Ces particules vont alors entrer en contact avec les molécules de gaz neutre et leur transférer leur surplus d'énergie. À ce moment-là, différentes espèces réactives, comme des ions ou des radicaux, sont générées, ainsi que l'émission de photons s'il existe un surplus d'énergie non transmis aux molécules. Finalement, ce sont les interactions entre ces espèces réactives et le substrat qui vont induire les modifications physiques et ou chimiques de ce dernier [166].

Lors d'un traitement de surface réalisé par plasma, différents paramètres influencent les résultats obtenus: le type de gaz à l'origine du plasma, la puissance appliquée pour le générer et le débit du ou des gaz, le temps de traitement ou encore la distance entre le substrat et le plasma. Ainsi, l'utilisation d'un plasma d'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) sur des fibres de lin a permis à Lee *et al.* [162] d'observer une diminution de la quantité de groupements -OH et l'apparition de groupements éther O-R. Ce traitement a également augmenté la stabilité thermique (+50°C) ainsi que l'hydrophobie des fibres, tout en conservant les propriétés mécaniques en traction. Sun & Stylios [167] ont montré que l'utilisation d'un plasma de dioxygène sur des fibres de coton améliorait la mouillabilité des fibres de manière significative.

En fonction du type de plasma utilisé, les résultats peuvent être diamétralement opposés. Toutefois, d'une manière générale, les plasmas générant des greffages avec des groupements qui contiennent des atomes d'oxygène (C=O et COO) ont tendance à produire une augmentation de la mouillabilité des fibres [166]. Au contraire, les traitements qui augmentent l'hydrophobie ont généralement diminué la quantité de groupements polaires (COOH, OH, etc.) en surface du matériau [168].

En parallèle des modifications chimiques apportées par les traitements plasmas, des transformations de la topologie de surface sont aussi observées. Là aussi, les effets dépendent de la nature du plasma utilisé. Certains auteurs ont observé une augmentation de la rugosité de surface de leurs matériaux [164,168,169], tandis que d'autres ont relevé sa diminution [162,166]. Il est à noter que dans le cas de la fabrication de composites, obtenir une rugosité s'avère bénéfique en augmentant l'ancrage mécanique de la matrice avec les fibres.

### 1.B.4.5.4- La torréfaction

La torréfaction est un processus thermique qui s'apparente à une pyrolyse incomplète de végétaux sous atmosphère inerte, à des températures comprises entre 200 et 300°C. La température, la vitesse de chauffe ou encore la durée du traitement sont des paramètres influents.

Ce traitement se décompose en trois phases, chacune bornée par les températures à lesquelles elles se produisent [170] :

- La phase de séchage sans réaction, qui se produit à des températures comprises entre 50°C et 150°C retire l'eau présente dans les composés naturels, sans modifier de manière importante la structure chimique de l'ensemble de ses constituants (cellulose, hémicelluloses et lignine). Cette étape est caractérisée par sa réversibilité car si les composés sont réhydratés, ils retrouveront leur configuration initiale.
- Dans la phase de séchage réactif entre 150°C et 200°C, une partie des liaisons hydrogène et covalentes de la structure commence à se rompre, entraînant le rejet de gaz et d'extrait lipophile. En outre, à ces températures, l'hémicellulose entame sa dépolymérisation et sa recondensation. Contrairement à la phase précédente, les changements chimiques sont irréversibles.

- La phase de séchage destructif est l'étape finale du processus de torréfaction. Elle se déroule entre 200° et 300°C et entraîne la carbonisation des plantes avec rupture de la majorité des liaisons hydrogène, C-C et C=O et la libération de différents gaz et composés. La structure cellulaire du matériau est complètement détruite et ce dernier devient cassant. Pour les températures supérieures à 250°C, une perte de masse importante se réalise à cause de la décomposition rapide de l'hémicellulose ainsi que de la cellulose et de la lignine mais de manière bien plus limitée et lente (Figure I-69).

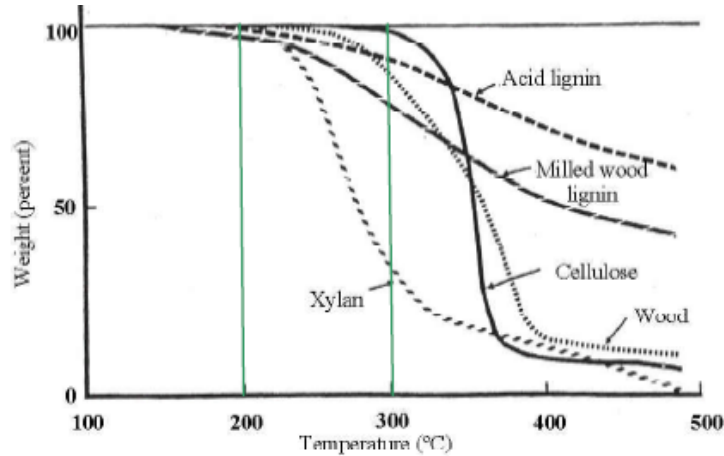


Figure I-69 : Thermogravimétrie de bois, de coton et de ses constituants (Xylan=Xylan based hemicellulose) [171]

En plus de ces modifications propres à la structure interne, des changements de couleur allant du brun au noir interviennent dans la plage 150°C-300°C. L'ensemble de ces transformations est résumé à la Figure I-70.

	Nonreactive drying (no changes in chemical composition)		Reactive drying (initiates changes in chemical composition)	Destructive drying (alters chemical composition)		
Water, organic emissions, and gases	Mostly surface moisture removal	Insignificant organic emissions	Initiation of hydrogen and carbon bonds breaking. Emission of lipophilic compounds like saturated and unsaturated fatty acids, sterols, terpenes, which have no capacity to form hydrogen bonds.	Breakage of inter- and intramolecular hydrogen, C-O and C-C bonds. Emission of hydrophilic extractives (organic liquid product having oxygenated compounds). Formation of higher molecular mass carboxylic acids ( $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , $n=10-30$ ), alcohols, aldehydes, ether and gases like $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ and $\text{CH}_4$		
Cell and tissue	Initial disruption of cell structure	Maximum cell structure disruption and reduced porosity	Structural deformity	Complete destruction of cell structure. Biomass loses its fibrous nature and acts very brittle.		
Hemicellulose		Drying (A)	Depolymerization and recondensation (C)	Limited devolatilization and carbonization (D)	Extensive devolatilization and carbonization (E)	
Lignin		A Glass transition/softening (B)	C	D	E	
Cellulose		A		C	D E	
Color changes in biomass						
	50	100	150	200	250	300
	Temperature (°C)					

Figure I-70 : Changements structurels, chimiques et de couleur de la biomasse qui interviennent lors des différentes étapes du processus de torréfaction [170]

L'un des intérêts de la torréfaction est la diminution de l'hygroscopicité des végétaux en détruisant l'hémicellulose, constituant le plus hydrophile du bois (de par le grand nombre de groupements -OH libres présents) [172]. Toutefois, ce gain d'hydrophobicité n'est pas sans conséquence car les propriétés mécaniques, en particulier la contrainte à rupture, sont défavorablement affectées à cause de la dégradation des hémicelluloses [173].



I.B.4.5.5- Utilisation d'Anhydride Maléique

Initialement développé pour les fibres renforçant du polypropylène (PP) par un procédé nommé le "Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene" (MAPP), le traitement à l'anhydride maléique permet de grandement augmenter les interactions entre le renfort et la matrice en créant une liaison chimique covalente entre eux. Ceci se réalise par une modification de la structure chimique de la matrice, au sein de laquelle on vient incorporer de l'anhydride maléique. Par la suite, grâce à une réaction d'estérification entre la matrice et les fonctions anhydrides de l'anhydride maléique (Figure I-71), une liaison covalente est créée renforçant le transfert de charges entre ces deux éléments [131,145,174–176].

L'intérêt majeure de cette technique réside dans la création d'une liaison chimique entre la fibre et la matrice, ce qui induit un interface quasi-"parfait". Toutefois, l'anhydride maléique étant un produit corrosif, qui présente des risques avérés d'effets graves pour les organes (système respiratoire) à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée en cas d'inhalation, son utilisation reste un réel problème et tend à diminuer.

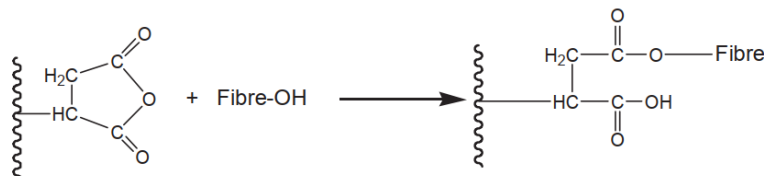


Figure I-71 : Principe du traitement MAPP [145]

I.B.4.5.6- Les autres traitements

En plus des traitements cités précédemment, un grand nombre d'autres procédés fut développé pour diminuer la polarité de surface des fibres végétales. On peut notamment citer : le couplage de silane, la benzoylation, le greffage de groupement acryl ou acrylonitrile, des traitements à base de peroxyde, d'ozone, de permanganate, d'isocyanate etc. [152,158,161].

Toutefois, leur problème majeur est qu'ils utilisent pour la plupart des produits chimiques toxiques pour les Hommes et l'environnement. À titre d'exemple, l'anhydride maléique utilisé dans le couplage MAPP qui est un CMR (Cancérigène, Mutagène, Repro-toxique) s'attaque aux organes respiratoires. Si ces composés se retrouvent dans la nature, ils la détérioreront, en opposition totale avec l'idée des éco-composites qui vise à rendre les matériaux plus respectueux de l'environnement ! De plus, la plupart des traitements discutés précédemment sont opérés en voie aqueuse, augmentant les risques de rejet dans l'environnement des produits utilisés. En outre, s'ils ne sont pas ou peu nuisibles à l'environnement, les autres traitements industriels utilisés pour compatibiliser les fibres végétales avec des polymères essentiellement dispersifs sont malheureusement coûteux, longs et/ou énergivores. De nouvelles méthodes plus respectueuses de l'environnement doivent donc être développées pour être pleinement en accord avec le concept d'"éco-composite".

Dans cet objectif, de nouveaux procédés "verts" sans impact sur l'environnement commencent à voir le jour. Parmi ces traitements novateurs, on peut citer le dépôt de particules d'un film de cuivre à la surface des fibres [177], la fonctionnalisation des renforts par bio-greffage de l'acide férulique par l'intermédiaire d'enzymes [178], et bien d'autres [179–185]. Si ces approches fonctionnent à l'échelle du laboratoire, leur transposition à l'échelle industrielle reste souvent assez complexe et/ou nécessite de forts investissements supplémentaires pour le développement de nouvelles technologies d'industrialisation et/ou d'équipement. Ainsi, des méthodes aussi prometteuses que les traitements plasma sont encore difficiles à réaliser sur des pièces d'une très grande taille. Aujourd'hui, l'une des méthodes les plus éco-responsables pour diminuer la polarité des fibres de lin reste la torréfaction et ce malgré le besoin en énergie pour chauffer les fibres jusqu'à plus de 200°C. Cette méthode, nous l'avons vu plus tôt, a déjà fait ses preuves vis-à-vis de l'amélioration des propriétés mécaniques des composites (I.B.4.4.2-Le lin, naturellement incompatible avec la majorité des polymères, p51) et ce, en dépit du fait que ce traitement diminue de 60% la résistance maximale des fibres. Toutefois, la technique reste perfectible car encore énergivore puisque réalisée à plus de 200°C et elle réduit sensiblement les performances mécaniques des fibres et *in fine* celles des composites.

Avec l'objectif de trouver un traitement facilement industrialisable et permettant de réduire la polarité de la surface des fibres végétales, le cahier des charges est copieux : ne pas rejeter de composés toxiques dans l'environnement (idéalement en voie sèche pour éviter de générer des déchets liquides à traiter), être non énergivore et permettre de ne pas ou peu diminuer les propriétés mécaniques des fibres de lin. La solution originale que nous proposons dans ce travail est la fluoration hétérogène gaz/solide.

## I.C- La fluoration

La fluoration est une réaction chimique qui vise à greffer, de manière covalente, un ou des atome(s) de fluor à la surface de différents types de substrats (matériaux, molécules, etc.). Aux conditions normales de température et de pression, le fluor se trouve sous forme d'un gaz diatomique : F<sub>2</sub>. Ce composé est extrêmement réactif au vu de sa faible énergie de dissociation (155 kJ/mol [186]). Une fois sous la forme F<sup>-</sup>, sa forte électronégativité (la plus élevée de toute la classification périodique : 3,98 sur l'échelle de Pauling [187]), sa petite taille et sa grande stabilité lui octroie de former une liaison très stable avec le carbone (ΔH=490 kJ.mol<sup>-1</sup>). Toutefois, si ces caractéristiques sont un atout pour l'utilisation de la fluoration, le caractère toxique et extrêmement corrosif du fluor couplé à sa forte réactivité font que de nombreuses précautions sont à prendre pour limiter les risques liés à l'emploi de ce composé.

### I.C.1- La fluoration des matériaux lignocellulosiques

#### I.C.1.1- Historique

La première fluoration d'un matériau lignocellulosique a été réalisée en solution aqueuse par Polčín en 1955 [188]. Pour cela, une lignine chlorée (teneur en chlore de 18-20%) a été utilisée dans une solution d'éthanol, de toluène et de xylène en présence de fluorure de sodium, de potassium, d'argent, et de trifluorure d'antimoine à 80-150°C. Toutefois, seulement 2% de fluor furent incorporés dans les molécules de lignine. Si ce travail marque le début de la recherche fondamentale sur la fluoration des produits lignocellulosiques, il faudra attendre 1990, où Saphieha *et al.* [189] utilisèrent un plasma fluoré CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> sur du papier Kraft, augmentant ainsi de manière significative l'hydrophobicité de ce matériau ; le papier traité n'absorbait plus les gouttes d'eau pour des ratios CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> supérieurs à 50% en CF<sub>4</sub> grâce au greffage covalent d'atomes de fluor. Plus tard, un plasma radiofréquence à base de CF<sub>4</sub> fût employé pour fluorer la surface d'une feuille de papier [190]. Les résultats de ces deux dernières études sur des papiers ont montré une augmentation des angles de contact entre l'eau et le substrat après fluoration, démontrant une diminution de l'affinité des papiers avec ce liquide.

Néanmoins, durant de nombreuses années, la fluoration des matériaux lignocellulosiques fût principalement réalisée en utilisant une molécule chimique contenant du fluor dans un solvant organique (comme : acétonitrile, diméthyl-formamide, diméthyl-acetamide, diméthyl-sulfoxyde, hexaméthylène-phosphoamide, monoglyme, diglyme, triglyme, tétraglyme, etc.) [191]. Si ces méthodes sont encore utilisées aujourd'hui, l'utilisation de ce type de solvant et de catalyseurs (à titre d'exemple : KF, NaF, CsF, etc.) pour modifier un produit naturel est néfaste pour l'environnement et, par conséquent, en contradiction avec la problématique environnementale du XXI<sup>ème</sup> siècle, et l'idée même d'"éco-composite". En outre, l'utilisation d'une phase liquide peut endommager le matériau lignocellulosique en raison de ses propriétés hygroscopiques. Par conséquent, l'utilisation d'un procédé de fluoration en voie sèche, par exemple, la fluoration au plasma ou la fluoration directe avec du gaz F<sub>2</sub> semble beaucoup plus appropriée pour développer des éco-composites.

#### I.C.1.2- Les méthodes de fluoration

##### I.C.1.2.1- La fluoration directe par F<sub>2</sub>

Réaction chimique étudiée depuis 1890 par Moissan (qui avait également isoler le fluor 4 ans plus tôt), il faudra attendre 1974 pour qu'une technique nommée "*La-Mar direct fluorination process*" permette enfin de contrôler la réaction de fluoration [192,193] ; ceci a conduit à envisager des travaux plus approfondis sur ce procédé et d'arriver aux applications actuelles de la fluoration directe.

Dans le cadre des traitements de surface des matériaux, la fluoration directe renvoie à une réaction chimique de type gaz-solide visant à faire réagir sur un solide, le fluor gazeux sous sa forme F<sub>2</sub> éventuellement dilué par un gaz inerte tels que N<sub>2</sub> ou Ar pour mieux contrôler la réaction. Elle se base sur la forte réactivité du gaz qui va dans un premier temps se dissocier et venir réagir à la surface du matériau dans un second temps selon l'équation (13) :



Son exothermicité lui permet d'être réalisée à température ambiante (voire à la température de l'azote liquide) car la chaleur produite favorise la réaction. En outre, si le procédé est contrôlé, la zone réactive se situe uniquement à la surface du matériau grâce à un processus de création et de croissance d'une couche fluorée en superficie du substrat. Ainsi, cette technique permet (si elle est bien maîtrisée) de modifier les propriétés de surface d'un matériau sans pour autant modifier celles à cœur.

Cependant, la fluoration *via* F<sub>2</sub> sur un (bio)polymère s'accompagne de la formation de co-produits tels que HF, CF<sub>4</sub> ou encore C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. HF résulte de la conversion de liaisons C-H ou de groupements C-OH en C-F alors que CF<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, voire des fragments fluorés plus lourds, sont formés par un processus de décomposition (combustion) sous F<sub>2</sub> (comme sous O<sub>2</sub> à beaucoup plus haute température). La fluoration de (bio)polymères sera toujours une compétition entre greffage covalent de fluor et décomposition. Il est donc nécessaire d'évacuer et de neutraliser ces gaz fluorés compte-tenu du risque important que représente l'acide fluorhydrique HF (mortel par inhalation, mortel par contact cutané, mortel en cas d'ingestion, provoque de graves brûlures de la peau et lésions des yeux).

#### I.C.1.2.1.1- Objectif et principe de la fluoration directe par F<sub>2</sub>

Les fluoropolymères tels que le PTFE (ou Téflon®) ont la particularité de présenter une polarité nulle (et donc une très grande hydrophobie) accompagnée d'une très bonne stabilité chimique, thermique, de propriétés barrière au gaz, de faible énergie de frottement, etc. Toutefois, le coût élevé de ces matériaux et leur complexité de synthèse limitent leur utilisation. Comme il est très courant que seule la surface d'un polymère ait besoin de ces caractéristiques, réaliser un traitement de fluoration superficiel est une solution plus économique. La propriété recherchée imposera l'épaisseur optimale de la couche fluorée : quelques nm pour une énergie de surface faible et proche du micron pour des propriétés barrière au gaz (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) ou tribologiques. La fluoration de surface est particulièrement utilisée dans l'industrie automobile ou encore dans l'emballage.

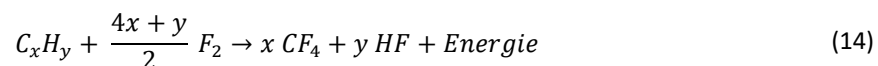
À l'heure actuelle, l'application la plus connue est celle de la fluoration des réservoirs d'essence automobile à base de polyéthylène Haute Densité (PE-HD). Ce traitement permet de diminuer la perte de carburant par un facteur 80 (pour de l'essence d'indice d'octane 93) par rapport à un PE HD non traité. La fluoration est aussi utilisée pour d'autres applications pour augmenter les propriétés d'adhésion (pour l'application de peinture ou encore la fabrication de composites à renfort polymère), la diminution du coefficient de frottement (pour des revêtements de ski en polyéthylène très haute densité), l'obtention de propriétés anti-UV (dans le but de protéger le polymère) ou encore l'amélioration de la résistance chimique (pour accroître la durée de vie d'un polymère en contact avec différentes substances chimiques) [194,195].

Le traitement classique de fluoration consiste à faire réagir le matériau polymère avec le gaz F<sub>2</sub> (éventuellement dilué avec un gaz inerte comme N<sub>2</sub>, He, Ar, etc.). Dans ce cas, en fonction du type de polymère traité, une partie des atomes d'hydrogène proches de la surface du substrat peut être substitué par des atomes de fluor et/ou les doubles et triples liaisons rompues et saturées en fluor.

Lorsqu'un mélange F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> est employé, on parle d'oxyfluoruration et des groupements C=O, -C(O)F et C(O)OH sont introduits au sein de la structure du polymère [196].

#### I.C.1.2.1.2- Les mécanismes de fluoration directe

Depuis plusieurs décennies, la fluoration et les mécanismes alors mis en jeu ont été étudiés par différents chercheurs. En 1958, Lovelace *et al.* [197] assimilaient la réaction de fluoruration sur les composés carbonés à une réaction de combustion où le mécanisme réactionnel présenté était :



Cette représentation restera durant de nombreuses années le modèle de prédilection des chercheurs principalement parce que personne n'avait réussi à parfaitement canaliser cette réaction. Il faudra attendre 1974 pour que la technique nommée "La-Mar direct fluorination process" permette de contrôler la fluoruration et donc de travailler de manière plus approfondie sur les mécanismes réactionnels mis en jeu [192]. C'est ainsi qu'en 1979, Lagow et Margrave [193], en se basant sur les tables de JANAF, développèrent des modèles de réaction radicalaire du fluor sur une liaison C-H (résultat obtenu en prenant comme modèle d'étude la fluoruration de la molécule CF<sub>4</sub>) et sur une double liaison (en étudiant cette fois-ci la fluoruration de C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, tout en précisant que ce n'était peut-être pas le meilleur choix), le tout selon une approche thermodynamique (Figure I-72).

TABLE I  
Thermodynamic Data for Steps in Fluorination of CH<sub>4</sub><sup>a</sup>

Step	Reaction	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{K}$ kcal mole <sup>-1</sup>	$\Delta H_{598}^{\circ} \text{K}$ kcal mole <sup>-1</sup>	$\Delta G_{298}^{\circ} \text{K}$ kcal mole <sup>-1</sup>	$\Delta G_{598}^{\circ} \text{K}$ kcal mole <sup>-1</sup>
Initiation	1a F <sub>2</sub> → 2F•	+ 37.7	+ 38.5	+ 29.55	+ 20.9
	1b F <sub>2</sub> + RH → R• + HF + F•	+ 3.9	+ 5.1	- 5.84	- 18.904
Propagation	2a RH + F• → R• + HF	- 33.8	- 33.4	- 36.215	- 37.51
	2b R• + F <sub>2</sub> → RF + F•	- 69.1	- 69.5	- 68.1	- 64.15
Termination	3a R• + F• → RF	- 106.8	- 108.0	- 97.5	- 85.091
	3b R• + R• → R - R	- 83.8	- 83.06	- 70.3	- 57.5
Overall reaction	R - H + F <sub>2</sub> → RF + HF	- 102.9	- 102.9	- 103.4	- 103.9

<sup>a</sup> Based on JANAF Table data for CH<sub>4</sub>.

TABLE II  
Thermodynamic Data for Steps in Fluorination of Double Bonds

Step	Reaction	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{K}$ <sup>a</sup>	$\Delta H_{598}^{\circ} \text{K}$ <sup>a</sup>	$\Delta G_{298}^{\circ} \text{K}$ <sup>a</sup>	$\Delta G_{598}^{\circ} \text{K}$ <sup>a</sup>
Initiation	1a F <sub>2</sub> → 2F•	+ 37.7	+ 38.5	+ 29.53	+ 20.9
	1b R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub> + F <sub>2</sub> → •R <sub>2</sub> C-FCR <sub>2</sub> + F•	- 37.5	- 35.9	- 36.1	- 34.8
Initiation and termination	2 R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub> + F <sub>2</sub> → R <sub>2</sub> CF-FCR <sub>2</sub>	- 161.3	- 161.2	- 149.2	- 136.8
Propagation	3a R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub> + F• → •R <sub>2</sub> C-FCR <sub>2</sub>	- 75.2	- 74.4	- 65.6	- 56.3
	3b •CR <sub>2</sub> -FCR <sub>2</sub> + F <sub>2</sub> → R <sub>2</sub> CF-FCR <sub>2</sub> + F•	- 86.0	- 86.7	- 83.5	- 80.4
Termination	4a F• + •CR <sub>2</sub> -FCR <sub>2</sub> → R <sub>2</sub> CF-FCR <sub>2</sub>	- 163.7	- 125.3	- 113.1	- 101.4
	4b F• + F• → F <sub>2</sub>	- 37.7	- 38.5	- 29.53	- 20.9
4c	•CR <sub>2</sub> -FCR <sub>2</sub> + •CR <sub>2</sub> FCR <sub>2</sub> → FCR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> -CR <sub>2</sub> FCR <sub>2</sub>	-	-	-	-
Overall reaction	R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub> + F <sub>2</sub> → R <sub>2</sub> CF-FCR <sub>2</sub>	- 161.3	- 161.2	- 149.2	- 136.8

Figure I-72 : Modèles thermodynamiques de la réaction de F<sub>2</sub> sur CF<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> [193]

Au fur et à mesure des études sur la fluoration de différents composés et notamment des polymères, les mécanismes de fluoration des principaux groupements chimiques constituant ces matériaux sont bien mieux connus.

D'une manière générale, la présence du fluor élémentaire F<sub>2</sub> au contact du matériau induit dans un premier temps une réaction sur les groupements C-H, C-OH et certains groupements contenant C=C. L'ablation de ces liaisons est suivie par la formation de groupements C-F, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> (ainsi que la création de groupements C=O dans le cas de la présence d'oxygène, on parlera alors d'oxyfluoration) [198]. Il est à noter que lorsque les groupements CF<sub>2</sub> sont formés, le carbone (s'il appartient à la chaîne principale du substrat) est saturé en fluor, on parle alors de perfluoration. Si à ce stade, l'ajout de fluor est prolongé, des groupements CF<sub>3</sub> vont se former par rupture de la chaîne carbonée principale et perfluoration. En prenant l'exemple de la fluoration du polyéthylène, le mécanisme jusqu'à la perfluoration peut être résumé de la manière suivante (Figure I-73) :

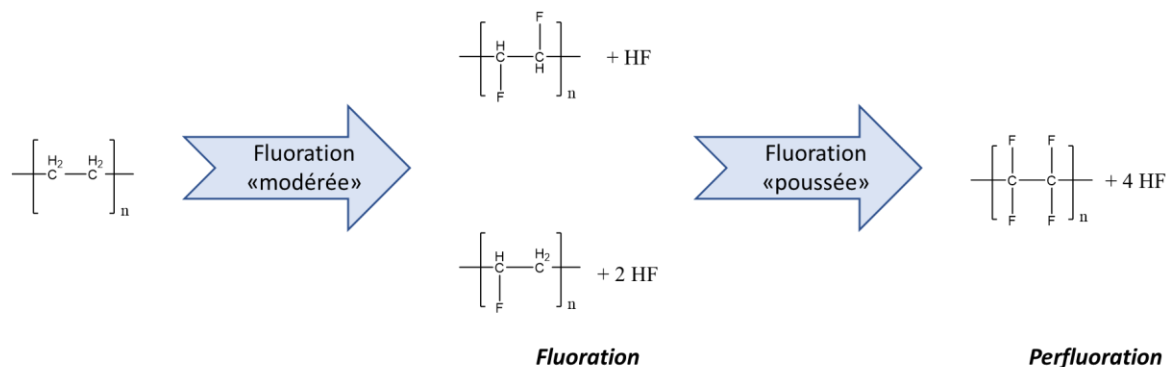


Figure I-73 : Mécanisme de fluoration du polyéthylène (d'après [79])

La perfluoruration est donc le résultat d'une fluoruration "poussée" d'un matériau qui entraîne la saturation de ce dernier en fluor, sans pour autant engendrer de dégradation. Bien que ce terme soit employé pour l'ensemble des substrats fluorés, la cinétique de perfluoruration de chaque composé est différente. En effet, si la perfluoruration de certains matériaux peut être atteinte en quelques minutes comme le polystyrène (pour une quantité donnée de gaz  $F_2$ , soit une pression relative fixée), pour d'autres, comme le polyéthylène (dont le mécanisme est présenté en Figure I-73), une fluoruration de plusieurs semaines est nécessaire pour obtenir le motif du Teflon® en surface :  $(-CF_2-CF_2-)_n$  [198].

Les cycles aromatiques, les phénols, les amines ou encore les amides des polymères réagissent avec le fluor comme présenté en Figure I-74.

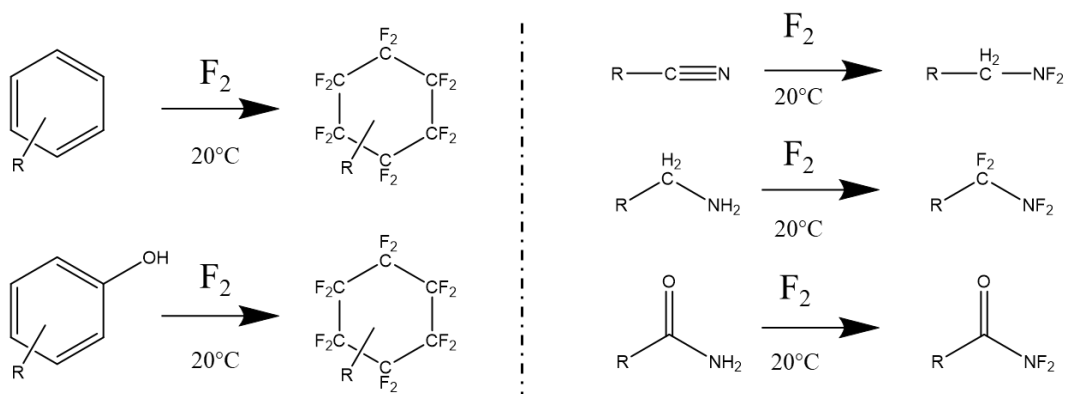


Figure I-74 : Mécanismes de fluoruration de différents groupements chimiques présents dans les polymères (d'après [193])

En outre, en cas de présence de dioxygène lors de la réaction de fluoruration, des groupements  $-COF$  sont formés puis subissent ensuite une réaction d'hydrolyse avec l'humidité de l'air, créant des groupements  $-COOH$ . Cette réaction étant généralement parasite et impactante sur l'énergie de surface, il est nécessaire de l'éviter par un dispositif parfaitement étanche pour éviter les entrées de  $O_2$  et une pureté élevée du gaz  $F_2$ . Même avec ces précautions, la formation de radicaux lors de la fluoruration et leur neutralisation partielle induit une post-réactivité à l'air à l'ouverture du réacteur préalablement purgé avec un gaz inerte ; des groupements oxygénés sensibles à l'hydrolyse sont alors aussi formés. Enfin, il est souvent nécessaire de réaliser la fluoruration avec  $F_2$  dilué à l'aide d'un gaz inerte tel que  $N_2$ , Ar ou encore He pour privilégier le greffage d'atomes de fluor au détriment de la décomposition et de la rupture de liaisons C-C de la chaîne polymérique (formant des radicaux, pas toujours neutralisés, induisant une post-réactivité à l'air).

Au niveau macroscopique, la fluoruration se produit de la même manière pour l'ensemble des polymères (et pour la plupart des matériaux) en débutant par la formation d'une couche fluorée à son extrême surface. Cette dernière va, au fur et à mesure des réactions, se propager plus en profondeur. La réaction étant limitée par la diffusion du fluor dans la couche créée, l'extrême surface qui sera en contact avec une quantité plus importante de fluor, elle subira des dégradations que l'on qualifie souvent d'hyperfluoruration. Ainsi, il existe un gradient de concentration en fluor de la surface vers le cœur du substrat (Figure I-75). L'hyperfluoruration provoque souvent une érosion (aussi appelée etching) de l'extrême surface et la rugosité augmente.

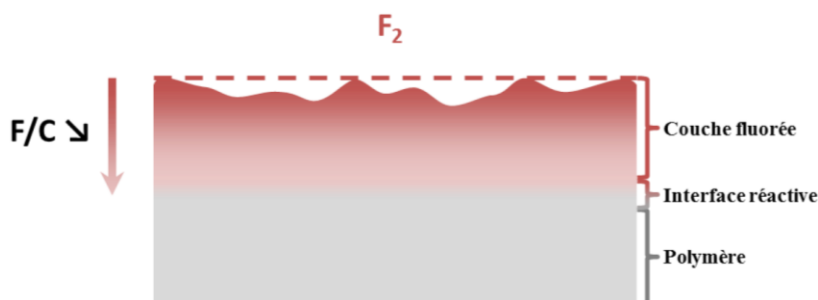


Figure I-75 : Gradient de concentration en fluor lors de la fluoruration sous  $F_2$  d'un polymère [79]

La cinétique de formation de la couche fluorée est dépendante du substrat. Ainsi, A.P. Kharitonov [198] étudia le temps nécessaire pour obtenir une couche fluorée de  $1\mu\text{m}$  sur différents polymères sous une pression relative  $P_{F_2}$  de 0,1bar (Figure I-76). Plusieurs tendances peuvent être extraites de cette comparaison :

- Les atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée principale sont les plus compliqués à faire réagir (cas du PE :  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ ).
- La présence de groupements carbonés ( $-\text{CH}_3$ , phényl, etc.) accélère la substitution des atomes d'hydrogène par du fluor (cas du PP, PS, etc.).
- Les groupements oxygène ( $\text{C}-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COOR}$ , etc.) ou d'hétéroatomes (comme le Cl), accroissent aussi la réactivité du polymère.

Ces généralités laissent présager une forte réactivité des biopolymères riches en OH, phényles et C=O vis-à-vis du fluor élémentaire qu'il faudra contrôler.

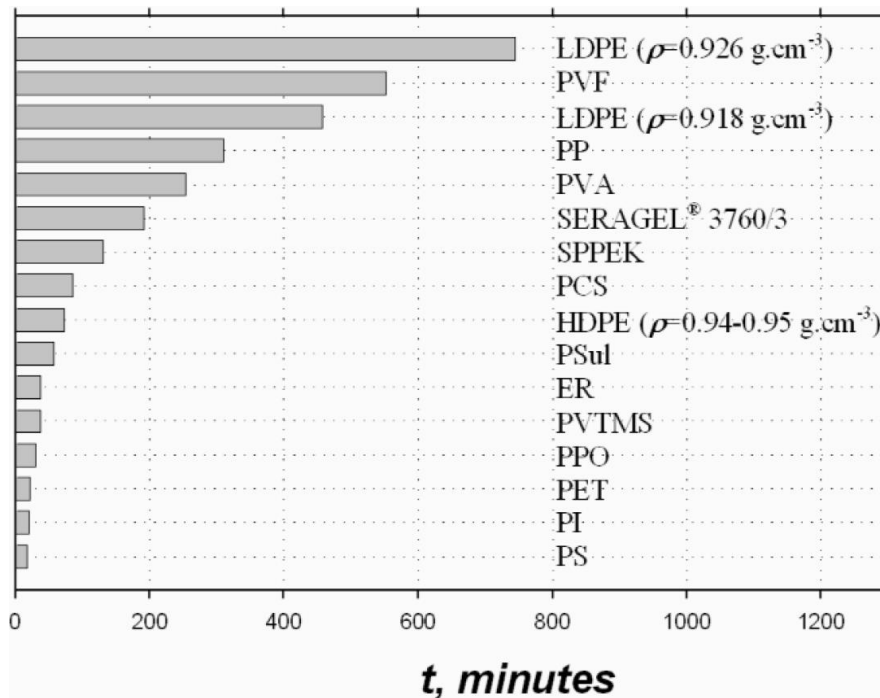


Figure I-76 : Temps de fluoration nécessaire pour former une couche de fluor  $\delta_F=1\mu\text{m}$  sous une pression partielle de  $F_2$  de 0.1 bar à température ambiante [198]

Dans le même article, A.P. Kharitonov [198] montra qu'en fluoration statique (réacteur fermé après ajout d'une quantité définie de fluor), l'épaisseur de la couche fluorée  $\delta_F$  suit une loi en racine carré du temps (15) :

$$\delta_F = A t^n + \text{const.} = B (p_F)^k t^{0.5} + \text{const.} \quad (15)$$

Dans cette équation, A dépend de  $p_{O_2}$ ,  $p_{He}$ ,  $p_N$  et  $p_{HF}$  qui sont respectivement les pressions partielles en  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $N_2$  et HF. B et k sont des valeurs qui dépendent du polymère et dont les valeurs sont tabulées (Tableau I-21).



Tableau I-21 : Valeurs de B et k pour différents polymères en fonction de la température de traitement et du mélange réactionnel [199]

Polymer	Fluorinating mixture	T, K	B, $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0.5}$	k
PS	F <sub>2</sub>	293±1	0.14	0.67
PCS	F <sub>2</sub>	296±2	0.09	0.81
PPO (molecular weight 224,000)	F <sub>2</sub>	293±1	0.14	0.76
PPO (molecular weight 34,000)	F <sub>2</sub>	296±2	0.073	0.53
PVTMS	F <sub>2</sub>	294±1	0.095	0.65
PVTMS	20%F <sub>2</sub> +80%He	294±2	0.079	0.60
PVTMS	5%F <sub>2</sub> +95%He	294±2	0.082	0.64
PVTMS	2%F <sub>2</sub> +98%He	294±2	0.054	0.50
PI	F <sub>2</sub>	295±2	0.073	0.41
PET	F <sub>2</sub>	295±2	0.080	0.45
PVA	F <sub>2</sub>	295±2	0.025	0.48
ER	F <sub>2</sub>	295±2	0.070	0.52
S3760/3	F <sub>2</sub>	295±2	0.037	0.60
PMP (RT181)	F <sub>2</sub>	295±2	0.049	
PMP (RT181)	94%F <sub>2</sub> +5%HF+1%O <sub>2</sub>	295±2	0.025	
PP (20PCT)	F <sub>2</sub>	295±2	0.034	0.66
PP (40HST)	F <sub>2</sub>	295±2	0.022	0.65
LDPE (density 0.926 g.cm-3)	F <sub>2</sub>	295±2	0.017	0.56
LDPE (density 0.926 g.cm-3)	9.7%F <sub>2</sub> +90.3%He	295±2	0.018	0.57
LDPE (density 0.918 g.cm-3)	F <sub>2</sub>	295±2	0.020	0.52
PSul (Udel 3500)	F <sub>2</sub>	295±1	0.046	0.43
SPEEK	F <sub>2</sub>	297±1	0.057	0.70
70% SPEEK+30% Polyethersulfone	F <sub>2</sub>	297±1	0.069	0.73
PVDF	F <sub>2</sub> ; F <sub>2</sub> & UV-irradiation	295-430	0	-

#### I.C.1.2.2- La fluoration par plasma fluoré

Comme vu dans la partie I.B.4.5.3- *Les traitements plasma*, p54, les plasmas sont des traitements très intéressants pour modifier les propriétés superficielles de différents matériaux et, plus particulièrement ici, des fibres naturelles.

En ce qui concerne les plasmas fluorés, on retrouve principalement ceux issus des gaz SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> et C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>. Ils furent d'abord développés pour les gravures dans le domaine de la microélectronique avant d'être employés également pour des traitements de surface visant à modifier la réflectance ou la mouillabilité de certains matériaux [200].

Dans le cas d'un traitement sur des fibres naturelles, quatre mécanismes réactionnels prépondérants peuvent avoir lieu, chacun présent de manière plus ou moins importante en fonction du temps de réaction, de la pression du gaz et de la puissance appliquée [201] (Figure I-77) :

- La fonctionnalisation de la surface avec des atomes de fluor (fluoruration) *via* la réaction sur les groupements hydroxyles ;
- Le dépôt de groupements fluorés en surface du matériau comme CF<sub>x</sub>, CH<sub>x</sub>F<sub>y</sub> ou SF<sub>x</sub> ;
- La création d'une rugosité de surface par "etching" contrôlée ou subie ;
- La stabilisation de la surface par des réactions de réarrangement des molécules excitées (AB + CD → AC + BD [202]), y compris celles en surface des fibres.

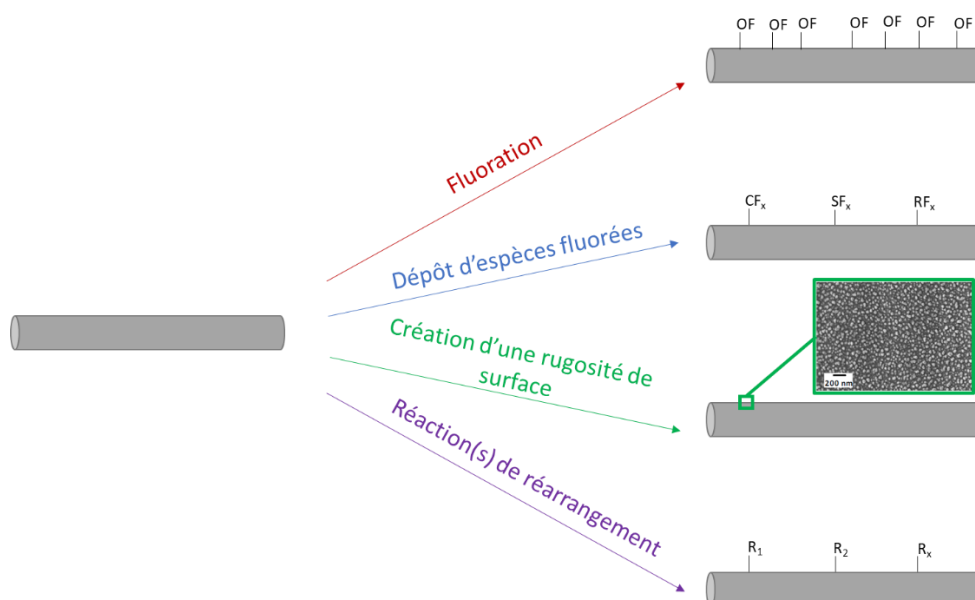


Figure I-77 : Mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'utilisation de plasma fluoré sur des fibres naturelles (photo MEB issue de [203])

Pour modifier la tension de surface des matériaux lignocellulosiques par traitement plasma, l'objectif est de conjointement former une couche fluorocarbonée à leur extrême surface et d'augmenter la rugosité du substrat. Ces deux modifications permettent d'augmenter chimiquement et physiquement l'hydrophobie des échantillons [200,204]. Ainsi, des traitements de tissus en coton, réalisés avec des plasmas à base de  $\text{CF}_4$  ou de  $\text{C}_3\text{F}_6$ , ont permis d'obtenir des angles de contact entre ces matériaux et de l'eau allant de  $30^\circ$  à  $150^\circ$  (selon les conditions expérimentales) [205,206]. Toujours dans le but de fabriquer des matériaux lignocellulosiques hydrophobes, certains chercheurs se sont intéressés à la combinaison d'une gravure par plasma d' $\text{O}_2$  et d'un dépôt par plasma  $\text{CF}_4$ . Grâce à ce traitement, Sapiuha *et al.* [189] ont réussi à obtenir des fibres de cellulose qui n'absorbent plus les gouttes d'eau, pour un ratio  $\text{CF}_4:\text{O}_2$  supérieur à 50% en  $\text{CF}_4$  au sein du plasma. En utilisant le même mélange gazeux, Xie *et al.* [207] ont présenté un bois superhydrophobe, avec un angle de contact avec l'eau allant jusqu'à  $161^\circ$ . En outre, d'autres travaux traitant des traitements au plasma de fluor ont également réussi à augmenter le caractère hydrophobe des matériaux lignocellulosiques, par exemple, les tissus de laine et de coton traités avec de l'hexafluoroéthane [208], les fibres de bois modifiées avec du plasma  $\text{CF}_4$  et  $\text{SF}_6$  [201], du "chemithermomechanical pulp (CTMP) sisal paper" traité par du fluorotriméthylsilane ( $\text{CH}_3\text{SiF}$ ) [209].

### I.C.1.3- La fluoration du bois

Étudiée lors de la thèse de M. Pouzet soutenue en 2017 [79] à la suite des recherches de F. Saulnier [210], la réalisation de la fluoration du bois a permis de poser les bases des connaissances actuelles de la fluoration directe de l'ensemble des matériaux lignocellulosiques.

Afin d'étudier l'effet de la composition chimique des substrats lignocellulosiques, Pouzet *et al.* [86] ont sélectionné sept composés lignocellulosiques, de la cellulose pure, de la lignine pure, des fibres de coton, des fibres de lin, du Sapin (*Abies sp.*), du Douglas (*Pseudotsuga menziesii*) et un mélange d'épicéa et de Douglas. Ces matériaux, préalablement dégazés (pendant au moins 1h à  $90^\circ\text{C}$  et sous vide primaire (à  $10^{-3}\text{mbar}$ ) furent fluorés en utilisant 20mbar de fluor pur ( $\text{F}_2$ ), en condition statique, c'est-à-dire à l'intérieur d'un réacteur fermé en nickel passivé (recouvert de  $\text{NiF}_2$ ).

#### I.C.1.3.1- Apparition d'un greffage covalent du fluor

Les caractérisations effectuées sur les produits traités au fluor élémentaire  $\text{F}_2$  dans les conditions citées précédemment ont permis de mettre en évidence le greffage covalent du fluor sur la surface des matériaux lignocellulosiques. En effet, la Figure I-78 montre les spectres FT-IR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) des échantillons bruts et traités. L'apparition de bandes de vibration à  $1080$ ,  $1160$ ,  $1200$  et  $1280\text{cm}^{-1}$  (courbes en gras sur la Figure I-78) après fluoration démontre la formation de liaisons fluor-carbone (C-F). Il a



également été noté que la contribution des groupements -OH entre 3500 et 3000 $\text{cm}^{-1}$  a diminué suite au traitement. Ceci permet de mettre en évidence que le traitement de fluoruration se fait par substitution des groupements C-OH par des C-F. De plus, sachant que ces groupements hydroxyles (-OH) sont responsables de l'affinité des matériaux lignocellulosiques avec l'eau, *via* la formation de liaisons hydrogène, une diminution de l'affinité de ces composés avec l'eau était attendue et sera discutée par la suite.

Afin d'identifier les différentes espèces fluorées qui se sont formées à la suite du traitement, des analyses de RMN du solide en rotation à l'angle magique sur le noyau  $^{19}\text{F}$  ont été réalisées (Figure I-79). Selon [211], trois environnements de l'atome de fluor ont été identifiés :

- -CHF (de -180 à -220ppm) ;
- -CF<sub>2</sub> (de -100 à -160ppm), liés à un mécanisme de perfluoration ;
- -CF<sub>3</sub> (de -70 à -90ppm), liés à un clivage de la chaîne carbonée principale (hyperfluoration).

Ainsi, le greffage covalent d'atomes de fluor sur la surface des fibres a été prouvé à la fois par RMN et FT-IR.

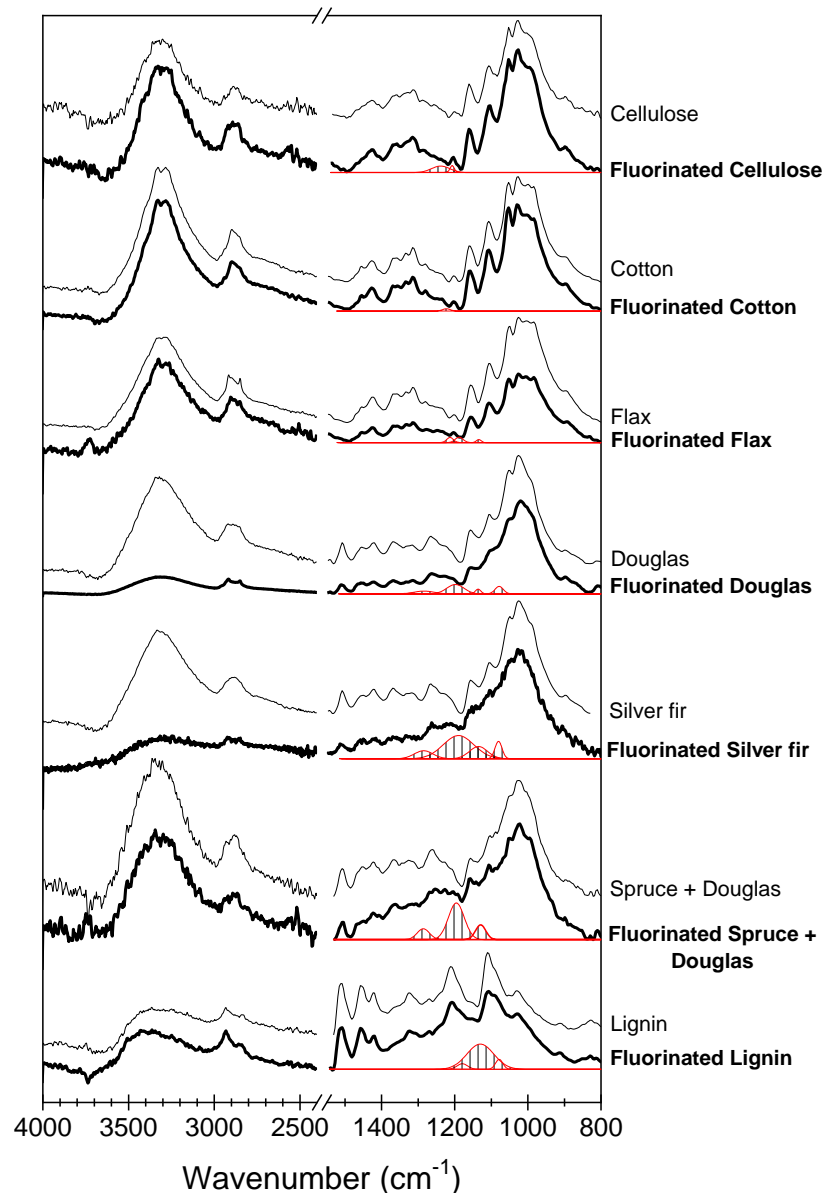


Figure I-78: Spectres FT-IR de fibres non traitées (ligne grise) et fluorées (en gras) [212]

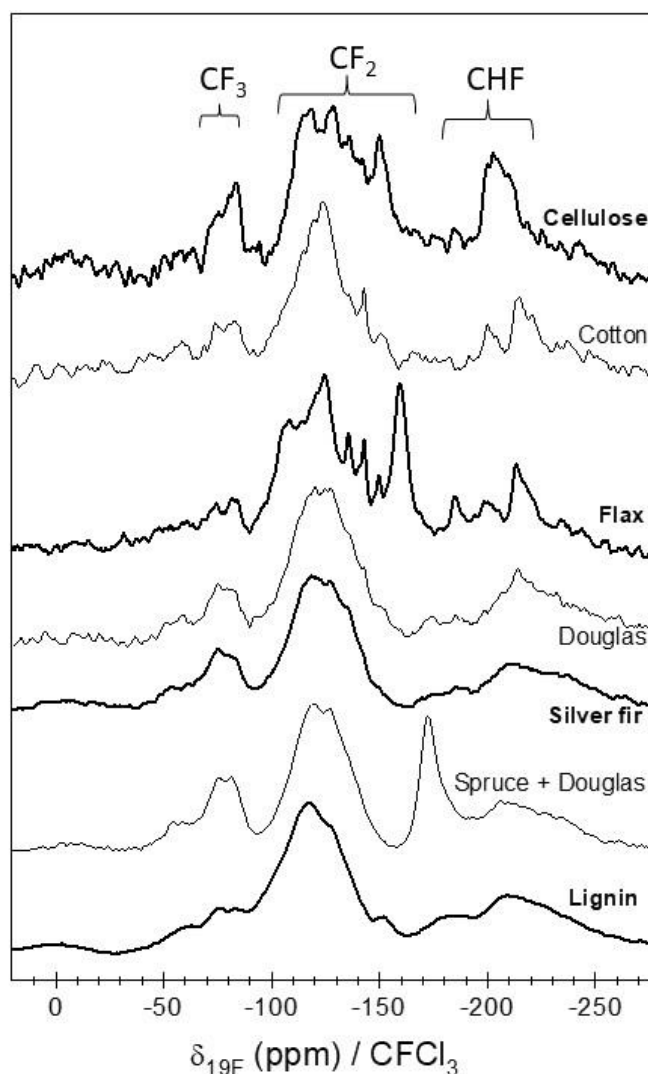


Figure I-79 : Spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  des fibres fluorées en rotation à l'angle magique (MAS) à 30 kHz [212]

I.C.1.3.2- Un traitement permettant de diminuer le caractère polaire et hydrophile

Comme expliqué précédemment, la fluoration permet de diminuer la tension de surface du substrat, grâce à la diminution de la composante polaire de la tension de surface [213,214]. Ainsi, les mêmes résultats étaient attendus sur les matériaux naturels fluorés. Afin de mettre en évidence cela, des mesures d'angle de contact avec l'eau ont été effectuées. Le caractère polaire et hydrophile d'un matériau est caractérisé par une forte affinité du substrat avec l'eau et l'apparition d'un petit angle de contact avec ce liquide. Les résultats (Tableau I-22) montrent que la fluoration augmente significativement le caractère hydrophobe (et donc abaisse la polarité) des matériaux lignocellulosiques. Cependant, ce phénomène n'est pas observé sur les composés cellulosiques, c'est-à-dire la cellulose et le coton.

Tableau I-22 : Angles de contact à l'eau de différents matériaux lignocellulosiques [212]

Échantillon	Brute	Fluoré
Cellulose	28°	30°
Cotton	NM <sup>a</sup>	20°
Douglas	70°	85°
Sapin	51°	98°
Farine de bois	80°	95°
Lignine	48°	77°

<sup>a</sup>Non mesurable pour cause d'absorption instantanée de la goutte d'eau

En plus des angles de contact à l'eau, des échantillons de bois fluorés ou non ont été placés pendant 800min dans une enceinte à respectivement 30% et 60% d'humidité relative. Les résultats (Figure I-80) montrent que les échantillons fluorés présentent une teneur en eau nettement inférieure à celle des échantillons bruts, ce qui démontre une fois de plus le caractère hydrophobe apporté par le traitement de fluoration.

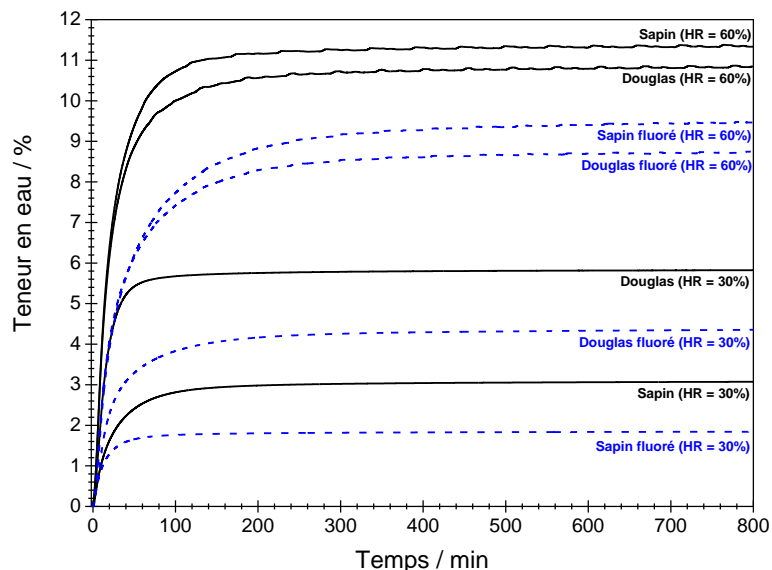


Figure I-80 : Sorption dynamique de la vapeur d'eau dans des bois bruts et fluorés [215]

#### I.C.1.3.3- La lignine : le facteur clé

Comme nous l'avons vu précédemment, le traitement de fluoration ne fonctionne pas sur les matériaux uniquement cellulotiques tel que le coton (et la cellulose elle-même). Ce point a été étudié, mettant en évidence que les matériaux lignocellulosiques n'ont pas la même réactivité vis-à-vis du fluor moléculaire F<sub>2</sub> lors de la fluoration directe. Les différences s'expliquent par la composition chimique des plantes, et plus particulièrement, par la teneur en lignine et en cellulose.

En effet, lors du traitement de fluoration directe statique (dans un réacteur fermé), l'étude de la baisse de pression dans le four a montré que la consommation du fluor diffère selon le matériau. Cette baisse de pression (qui est directement liée à la réactivité des échantillons vis-à-vis de F<sub>2</sub>) est présentée en Figure I-81 et montre que la réactivité des matériaux lignocellulosiques suit l'ordre suivant :

Lignine > Farine de bois > Sapin > Douglas > Lin > Coton > cellulose.

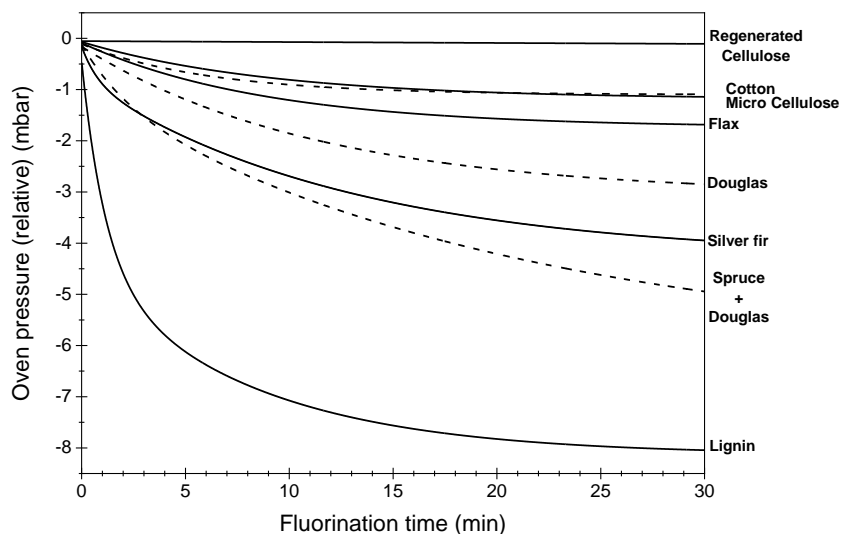


Figure I-81 : Évolution de la pression au sein du réacteur durant le processus de fluoration [212]

Le Tableau I-23 résume la composition chimique des matériaux lignocellulosiques traités par fluoration directe et classés par réactivité, du moins réactif (cellulose pure) au plus réactif (lignine pure). En observant ce classement, il apparaît qu'il existe une corrélation entre la réactivité du composé à la fluoration directe et la teneur en cellulose/lignine : plus la teneur en lignine est élevée, plus la réactivité du substrat est importante. À l'opposé, la cellulose semble quant à elle inhiber la réaction [89]. Ce phénomène apparaît également au niveau des spectres FT-IR (Figure I-78) puisque la réduction de la bande -OH (et par conséquent la substitution des groupements hydroxyles au cours du traitement) est plus importante avec les fibres lignocellulosiques qu'avec celles celluloses.

Tableau I-23 : Composition en cellulose, lignine et hémicelluloses des matériaux lignocellulosiques étudiés [212]

Échantillon	Cellulose	Lignine	Hémicelluloses	Autres
Cellulose	100	/	/	/
Coton	90-93	0-2	1-5	2-3
Lin	64-72	16-21	2-4	4-6
Douglas	45-56	23-29	13-21	2-7
Sapin	42-52	29-31	/	1-3
Farine de bois	39-45	32-35	15-24	3-4
Lignine	100	/	/	/

En outre, Belov *et al.* [216] ont réalisé la fluoration directe (en milieu perfluordecalin) de deux celluloses modifiées, à savoir l'acétyle-cellulose et l'éthyle-cellulose (structures illustrées sur la Figure I-82). Les spectres RMN <sup>13</sup>C ne présentaient pratiquement aucune différence avec les celluloses fluorées à l'exception d'un affinement des pics correspondant aux atomes de carbone dans les groupements méthyl et éthyle. Cela peut indiquer que les cycles glycopyranosyle de la cellulose n'ont pas réagi avec le fluor. Les spectres RMN <sup>19</sup>F ont également confirmé cela, car seuls les groupements méthyl et éthyl hors de la cellulose présentent un environnement fluoré. Ceci démontrant une fois de plus la résistance de la cellulose à la fluoration.

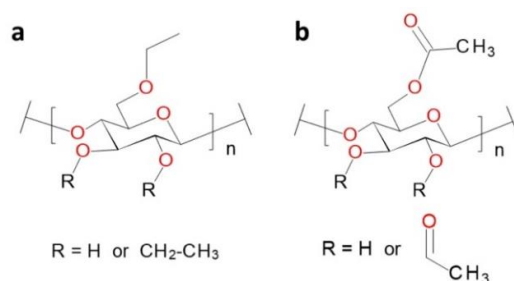


Figure I-82 : Structure chimique de l'éthyle-cellulose (a) et de l'acétyle cellulose (b), d'après [87]

Partant de ces observations, Pouzet *et al.* [212] ont prouvé que la réactivité des composés lignocellulosiques est corrélée, selon une loi linéaire, à la teneur en lignine et en cellulose (Figure I-83).

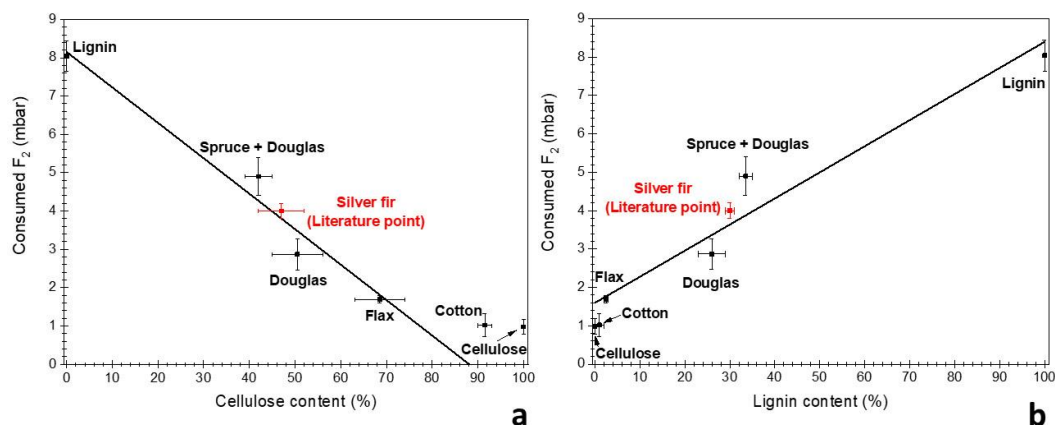


Figure I-83 : Corrélation entre la consommation de fluor et (a) la teneur en cellulose (b) la teneur en lignine [212]

I.C.1.3.4- Un traitement localisé en surface n'induisant pas de dégradation

Comme nous l'avons vu précédemment, la fluoration directe permet notamment de substituer les groupements C-OH par des liaisons C-F, ce qui induit une diminution de la polarité et donc un caractère hydrophobe à la surface des fibres sans modifier les propriétés de cœur de ces matériaux. Ce phénomène est directement relié à la structure des plantes. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie I.B.1.3-L'organisation structurale des fibres végétales, p33, le bois et les fibres végétales sont constitués de cellules dont le diamètre est compris entre 10 et 100µm. Les parois de ces cellules sont elles-mêmes composées de différentes sous-couches (Figure I-39). Depuis l'extérieur de la cellule, la lamelle moyenne (ML) fait la jonction entre les différentes cellules qui constituent le végétal ; la paroi primaire (P) délimite la cellule et est principalement composée de microfibrilles de cellulose disposée en spirale au sein d'une matrice amorphe de lignine. Enfin, on trouve la paroi secondaire (S) qui est elle-même subdivisée en trois sous-zones (S1, S2 et S3), qui sont principalement composées de cellulose. Ces dernières sous-zones confèrent à la cellule ses propriétés mécaniques. De plus, comme le montre la Figure I-41, les teneurs relatives en cellulose, hémicelluloses et lignine dépendent de la localisation considérée, c'est-à-dire de la lamelle moyenne, de la paroi primaire ou secondaire [66,217].

Comme la réactivité des plantes vis-à-vis du fluor est proportionnelle à leur teneur en lignine [212], les zones riches en lignine (i.e. lamelle moyenne et paroi primaire) (Figure I-39) sont les plus sensibles à la fluoration, et c'est dans ces zones que les atomes de fluor seront préférentiellement greffés. Par conséquent, lorsque le processus est contrôlé, les groupements chimiques -CHF, -CF<sub>2</sub> et -CF<sub>3</sub> sont principalement greffés dans les parties externes de la paroi, laissant le cœur, responsable de la rigidité des fibres, non modifié. Ainsi, le Tableau I-24 montre que le traitement de fluoration permet de maintenir les propriétés mécaniques des matériaux traités, contrairement à la torréfaction qui apporte des propriétés hydrophobes d'une part mais détériore les performances mécaniques des composés traités d'autre part [218].

Tableau I-24 : Propriétés mécaniques du bois brut et fluoré, d'après [79]

Échantillon		Sapin		Douglas	
		Brut	Fluoré (5min, T <sub>0</sub> )	Brut	Fluoré (5min, T <sub>0</sub> )
Test de traction	Module d'Young (MPa)	699 ± 276	599 ± 214	348 ± 66	381 ± 129
	Résistance à la traction (MPa)	3,5 ± 0,9	3,6 ± 0,5	3,4 ± 0,4	3,5 ± 0,6
Test de flexion	Module d'Young (MPa)	332 ± 106	342 ± 94	338 ± 46	328 ± 38
	Résistance critique (MPa)	6,2 ± 1,0	6,6 ± 1,0	8,8 ± 1,3	8,4 ± 1,1

En outre, il est bien connu qu'une fluoration prolongée de la biomasse entraîne une détérioration du squelette carboné des biomolécules [219]. Ce phénomène peut être mis en évidence par la présence de groupements CF<sub>3</sub>, marqueur d'une rupture de la chaîne carbonée principale suite à une saturation en fluor [199,213,220]. Cependant, dans les travaux de M. Pouzet, la RMN <sup>19</sup>F à l'état solide (Figure I-79) n'a pas montré la présence d'une quantité significative de groupements CF<sub>3</sub> et les images MEB (Figure I-84) n'ont pas mis en évidence la présence de dégradation (après un traitement de 3 heures à température ambiante). Ceci démontre qu'il est possible, en contrôlant la réaction, d'éviter la dégradation du substrat.

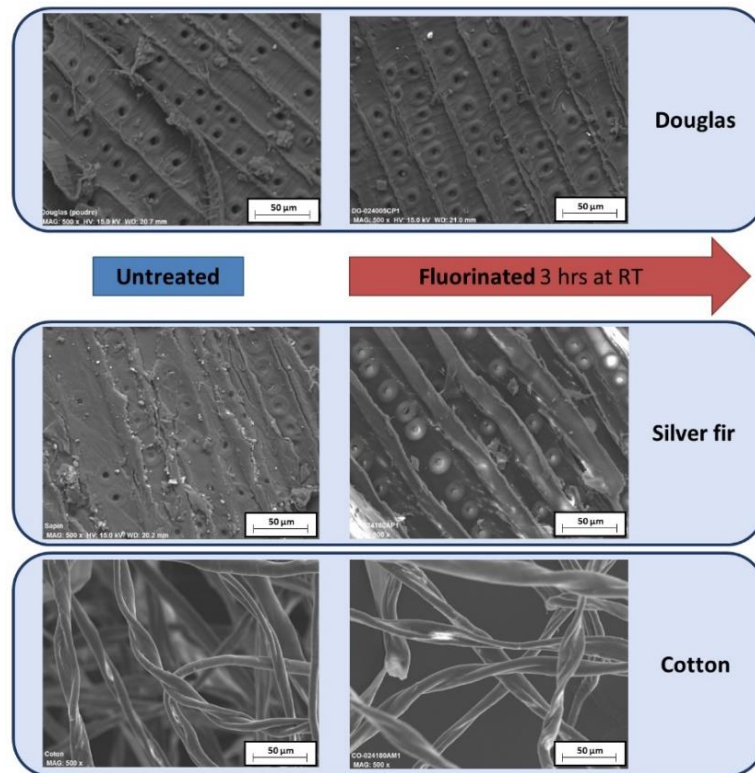


Figure I-84 : Image MEB de composés végétaux brutes et fluorés [79]

La fluoration des matériaux lignocellulosiques permet d'améliorer le caractère hydrophobe de ces composés sans impact sur le cœur du matériau et, par conséquent, sans diminuer les autres caractéristiques du matériau traité, notamment les propriétés mécaniques.

Toutefois, M. Pouzet [79] a aussi montré l'existence d'un point de saturation de la biomasse en fluor. En effet, après un certain temps de fluoration en mode dynamique (c'est-à-dire sous flux continu de  $F_2$  dans un réacteur ouvert), la quantité de groupements hydroxyles retirés est plus importante que le nombre de liaisons C-F créées (la substitution des fonctions -OH par des atomes de fluor étant compensée par la formation de gaz ( $CF_4$  et  $C_2F_6$ )). La présence d'un point de saturation en fluor des fibres signifie qu'il existe un temps de fluoration optimal pour une certaine quantité de composés (et donc par rapport au taux de lignine). De plus, au-delà du temps optimal de fluoration, la surface du matériau commence à subir d'importantes détériorations, ce qui entraîne une diminution de l'hydrophobie générée par la fluoration ainsi qu'une des propriétés mécaniques (Figure I-85).

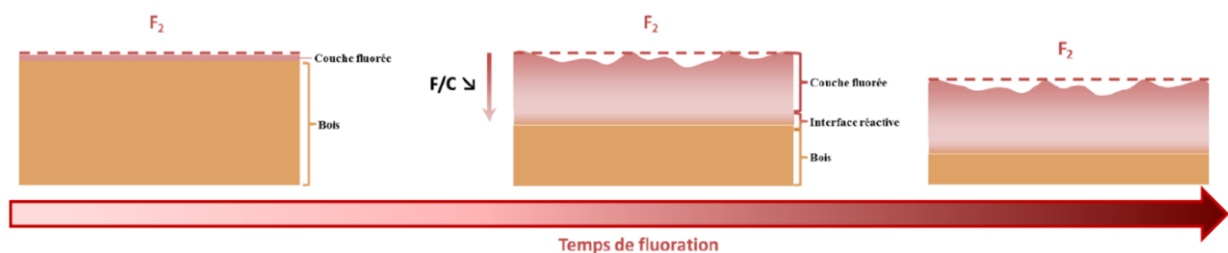


Figure I-85 : Schéma de la diffusion du fluor au cours du temps [79]

## I.C.2- La fluoration pour les matériaux éco-composites

### I.C.2.1- Le fluor, un élément déjà employé pour modifier la tension de surface de renforts destinés aux matériaux composites

Dans le but d'optimiser chimiquement voire physiquement l'interface renfort/matrice de matériaux composites, différents travaux portant sur la fluoration (ou l'oxyfluoruration) des fibres de carbone furent réalisés [195,221–224]. Bien que ces études visaient à greffer des groupements chimiques différents en surface des fibres, l'ensemble des traitements a permis de modifier (positivement ou négativement) l'énergie de surface des renforts en modifiant leur affinité chimique avec la matrice polymère. Ces traitements ont ainsi induit une meilleure cohésion des charges avec les matrices polymères appropriées, le tout générant des composites qui présentent de plus hautes performances mécaniques.

En outre, il a été prouvé par Maity *et al.* [225] que la fluoration de fibres d'aramide permet d'améliorer l'adhésion entre les fibres d'aramide et le PE. Les mêmes résultats furent également observés entre des fibres d'UHMWPE et du PE-LD [226]. En effet, ce type de modification des fibres par fluoration augmente le transfert de charge mécanique entre ces dernières et les matrices polymères hydrophobes dans le composite (résultant en de meilleures propriétés mécaniques), améliore sa stabilité thermique et ses propriétés de mouillage.

De plus, d'autres travaux portant sur la fluoration de fibres d'aramide [227–230] ou sur des fibres polymères par exemple [231,232] sont également à noter. Ils démontrent que le contrôle de la fluoration est possible sur ce type de fibres.

### I.C.2.2- Les composites farine de bois fluoré/polyester : la première introduction du fluor dans des éco-composites

Dans le but d'évaluer l'impact de la fluoration sur les matériaux lignocellulosiques pour le renforcement des polymères dispersifs, Saulnier *et al.* [233] ont réalisé une fluoration sur de la farine de bois (mélange d'épicéa et de douglas) obtenue à partir de coproduits de scieries en Auvergne (France), dont le diamètre des particules était inférieur à 250 $\mu$ m. La farine de bois (~5g) a été fluorée en condition statique dans un réacteur en nickel passivé. L'échantillon a d'abord été dégazé sous vide (-960mbar) à 150°C pendant 2h. Par la suite, un vide partiel de -20mbar a été appliqué au sein du réacteur et du fluor pur (acheté chez Solvay Fluor, pureté 99,9% (V)) ainsi que de l'azote pur (pureté 99,999) ont été injectés, afin d'atteindre 1atm au sein de l'enceinte de fluoration. La réaction fut réalisée durant 3h dans un four à trois zones de températures différentes en fonction de l'emplacement de la farine au sein du réacteur (respectivement 42°C, 55°C et 70°C, de gauche à droite du réacteur tubulaire) comme présentée en Figure I-86, afin de limiter l'hétérogénéité du traitement et compenser la réactivité supérieure à proximité de l'injection de F<sub>2</sub> (à gauche, voir Figure I-86). Une fois le temps de réaction avec F<sub>2</sub> passé, de l'azote pur est introduit dans le réacteur pendant 2h à 150°C pour arrêter la réaction. Enfin, après 11h de refroidissement, la farine de bois a été traitée thermiquement à nouveau pendant 1h à 150°C sous azote pour éliminer les traces de gaz réactif F<sub>2</sub> adsorbé ou de produits secondaires (HF, CF<sub>4</sub>, et C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>).

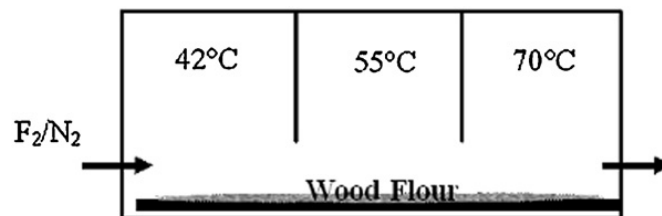


Figure I-86 : Système de fluoration directe de la farine de bois [233]

La farine de bois et le polyester (Norsodyne G703) ont été mélangés pour préparer des composites, avec une fraction massique de charges égale à 45%. La fabrication de ce matériau fut réalisée à 80 °C, par moulage par compression à chaud sous 60kN de pression pendant 2h. Le greffage covalent du fluor dans la structure de la farine de bois a été prouvé par des expériences de RMN <sup>19</sup>F et de FT-IR (Figure I-87). Les attributions des spectres FT-IR et <sup>19</sup>F RMN sont rigoureusement similaires à celles vu précédemment sur les autres produits lignocellulosiques.



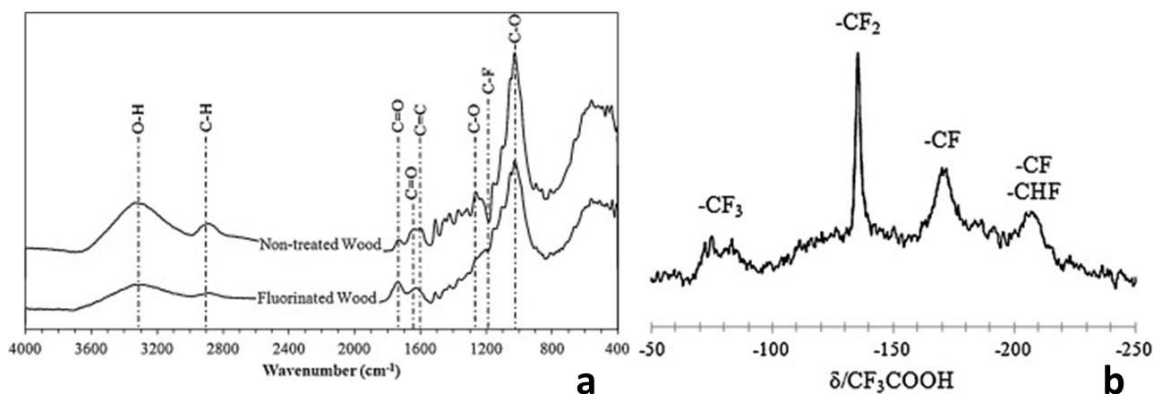


Figure I-87 : Spectre a) FT-IR et b) RMN du <sup>19</sup>F de la farine de bois fluorée [233]

### I.C.2.3- Diminution de la porosité du composite

Une fois préparés, les composites furent analysés par tomographie à rayons X afin de visualiser la porosité interne de ces derniers. Le bois et le polyester présentant une densité similaire (~1,4 et ~1,2 respectivement), il est extrêmement complexe de les distinguer ; seules les bulles d'air formées lors de la fabrication des composites présentent une différence de densité suffisante et permettent donc de souligner la porosité dans la masse (Figure I-88). Les données ont mis en évidence une nette différence entre les deux composites : celui renforcé avec de la farine de bois non traité (Figure I-88a) présentait beaucoup plus de porosités que celui fabriqué à partir de renforts fluorés (Figure I-88b). Puisque les deux composites ont été préparés selon le même protocole, la diminution de la porosité ne peut être attribuée qu'à une meilleure mouillabilité des renforts par la résine grâce à la présence d'atomes de fluor à la surface de la charge. En d'autres termes, l'amélioration de la compatibilité entre le polyester et les particules de bois grâce à la fluoration permet de diminuer la porosité au sein du composite, résultant du manque de compatibilité charge/polymère, comme cela a déjà été observé par le traitement de torréfaction sur des fibres de lin [132]. Les porosités des composites sont des lieux privilégiés de rupture et de naissance de fissures. Ainsi, de meilleures propriétés mécaniques étaient attendues.

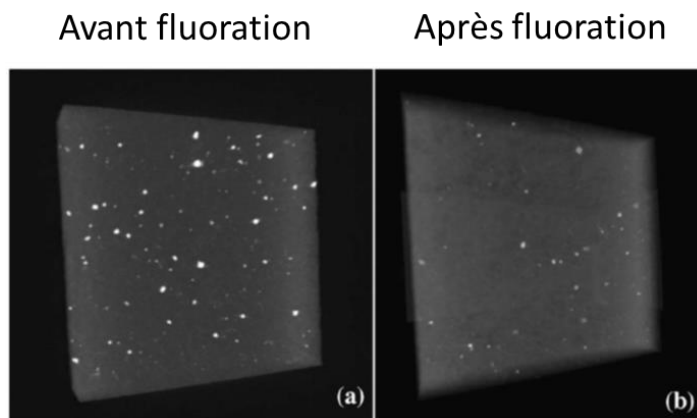


Figure I-88 : Reconstruction 3D des échantillons de composite polyester-bois non-traité (gauche) et polyester-bois fluoré (droite) après scan par tomographie par rayons X [219]



**I.C.2.4- Amélioration des propriétés mécaniques du composite**

Afin d'évaluer l'impact de la fluoration sur les propriétés mécaniques des composites précédemment formés, des tests de traction et de flexion ont été effectués [234]. La rigidité du composite (liée à l'augmentation du module d'Young) et la résistance moyenne à la traction sont augmentées après fluoration des renforts contrairement à l'élongation à la rupture qui reste constante (Tableau I-25). Ainsi, en raison de l'amélioration des propriétés de traction, on peut conclure que l'interface charge/matrice fluorée est de meilleure qualité que la charge brute. En d'autres termes, la compatibilisation entre les renforts de farine de bois et la résine polyester est réalisée. Ceci génère un meilleur transfert de charge entre les deux composants et donc de meilleures propriétés mécaniques globales.

Les auteurs indiquent que l'ampleur de ces augmentations est similaire à celles observées par Garcia R.A. [235] après un traitement à l'anhydride maléique ou par Nachtigall *et al.* [236] après un traitement au silane. Ce point met en évidence l'efficacité du traitement de fluoration directe pour l'application des éco-composites. Ce traitement en voie sèche est compétitif vis-à-vis de procédés utilisant produits chimiques et solvants.

Tableau I-25 : Propriétés mécaniques en traction et en flexion des composites fabriqués à partir de farine de bois traitée ou non [234]

Échantillon	Traction		Flexion	
	Bois/UP non traité	Bois/UP fluoré	Bois/UP non traité	Bois/UP fluoré
Module d'Young (MPa)	4,4 ± 0,2	4,8 ± 0,2	4,5 ± 0,3	5,6 ± 0,6
Résistance maximale (MPa)	32,4 ± 1,5	41,7 ± 2,4	50,1 ± 1,8	63,8 ± 5,7
Allongement à rupture (%)	1,4 ± 0,3	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1

Pour aller plus loin, les composites furent stockés 20 jours à 20°C sous 80% d'humidité relative. La Figure I-89 montre l'augmentation temporelle de leur teneur en eau mettant en évidence que les composites à base de farine de bois fluorée absorbent moins d'eau que les composites avec charges non traitées.

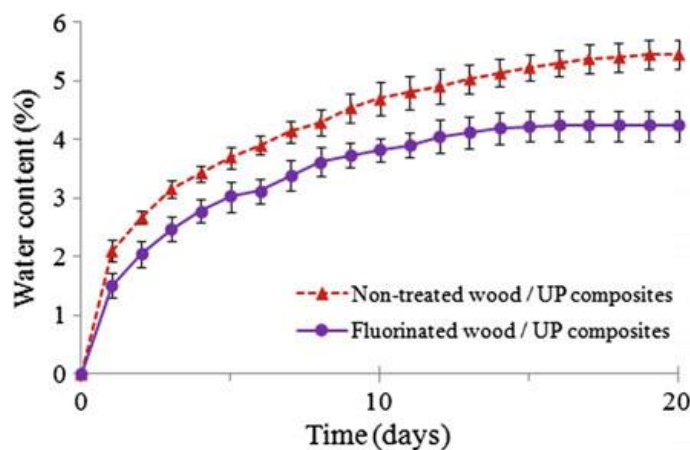


Figure I-89 : Évolution de la prise en eau des composites fabriqués à partir de farine de bois fluoré ou non [234]

Afin de voir si cette diminution de l'absorption d'eau des composites a un impact sur la mécanique des composites, des essais de flexion furent effectués (dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment) et les résultats sont présentés dans le Tableau I-26. On remarque tout d'abord que ces échantillons présentent une augmentation des modules par rapport à ceux qui n'ont pas subi de vieillissement dans un environnement humide (Tableau I-25). Il a été suggéré par Charlet *et al.* [234] que cela peut être lié au fait que les composites n'ont pas été durcis après leur fabrication. Ainsi, l'humidité aurait permis de terminer la réticulation de la matrice polyester comme cela a déjà été observé dans certains travaux sur des résines

thermodurcissables [237,238]. Quoi qu'il en soit, il est clair que les échantillons fluorés présentent de meilleures propriétés mécaniques (module d'Young et résistance à la traction moyenne) après vingt jours passés à 80% d'humidité relative que les échantillons non traités, montrant que la couche fluorée des charges pourrait également avoir eu un effet protecteur vis-à-vis de l'eau. L'emploi du conditionnel est important ici car sachant que les propriétés mécaniques initiales des matériaux fabriqués à base de renfort fluoré étaient déjà supérieures, il est difficile de dire si ce n'est pas seulement ce phénomène qui fût observé.

Tableau I-26 : Propriétés mécaniques en flexion des composites entreposés 20 jours à 80% d'humidité relative [234]

Échantillon	Flexion	
	Bois non traité/UP	Bois fluoré/UP
<b>Module d'Young (MPa)</b>	5,8 ± 0,5	7,8 ± 0,4
<b>Résistance maximale (MPa)</b>	50,6 ± 0,4	59,2 ± 3,4
<b>Allongement à rupture (%)</b>	1,0 ± 0,1	0,8 ± 0,1

Au global, l'utilisation de matériaux lignocellulosiques fluorés pour renforcer un polymère hydrophobe permet de compatibiliser la charge avec la matrice polymère, d'améliorer le mouillage du renfort et donc le transfert de charge à l'interface. Cette compatibilisation réduit la porosité du composite, renforçant la durabilité de ce dernier et ses performances mécaniques.

## Conclusion chapitre I

Les fibres végétales sont de plus en plus utilisées pour remplacer les fibres de verre comme renforts de polymère dans la fabrication des éco-composites. Outre le fait que les fibres végétales et les fibres de verre présentent des propriétés spécifiques similaires, l'utilisation des premières permet de valoriser des matières biosourcées et locales tout en allégeant les composites et en diminuant le coût de ces derniers [54,55,93,94,98,116,239,240]. Ainsi, tous ces avantages permettent à ces renforts naturels d'être de plus en plus employés dans l'industrie du transport notamment (aéronautique, automobile, etc.) et leur utilisation devrait augmenter en raison des problèmes environnementaux actuels et du contexte émergent de la bio-économie visant à poursuivre la croissance économique tout en préservant l'environnement et les ressources terrestres [93,94,98].

Les performances mécaniques des matériaux composites sont principalement liées à la qualité de l'interface fibre/matrice. Or, si les fibres de lin sont considérées comme l'un des meilleurs renforts naturels pour les matrices polymères [97] en raison de leurs très bonnes propriétés mécaniques intrinsèques [113,241,242], leur forte polarité (induisant un fort caractère hydrophile) les rend difficiles à utiliser *talis qualis* pour le renforcement des polymères. En effet, la cellulose, la lignine et les hémicelluloses qui composent les matériaux lignocellulosiques présentent une quantité élevée de groupements hydroxyle et carboxyle dans leur structure chimique qui leur confèrent une grande polarité (une composante polaire de tension de surface  $\gamma_s^p$  de 26,0mN/m et une composante dispersive  $\gamma_s^d$  de 34mN/m sont typiquement mesurées [132]). D'une part, ce caractère les rend sensibles à l'eau et à l'absorption d'humidité, remettant en cause la viabilité des composites à fibres végétales en milieu humide. En effet, les gonflements et contractions des fibres causés par l'absorption et la désorption d'eau peuvent conduire à des fissures dans la structure du composite [142]. D'autre part, la polarité élevée des fibres de lin induit un manque de compatibilité avec les résines hydrophobes (les plus communes et les moins chères), occasionnant des problèmes de mouillage de ces renforts par ces matrices [243–245]. Cette incompatibilité se traduit par l'apparition de porosités micrométriques entre les fibres et la matrice, ce qui affaiblirait considérablement les performances mécaniques de ces éco-composites [55,136,142,143].

Ainsi, dans le but d'obtenir les performances mécaniques optimales de ces composites, il est souvent considéré comme nécessaire de mieux compatibiliser ces fibres végétales avec la matrice polymère. Plusieurs méthodes chimiques et/ou physiques ont été développées dans ce but (traitement thermique [20-22], décharge électrique [23,24], traitement chimique (acétylation, traitement MAPP, mercerisation, etc.) [25-31]). Si ces traitements permettent de diminuer la polarité des fibres et donc de réduire la présence de cavités à l'interface fibre/matrice, ces derniers sont généralement nocifs pour l'environnement de par l'utilisation de solvant chimique et/ou d'un coût énergétique élevé ; ceci induit dans tous les cas une augmentation de l'empreinte carbone des composites, incompatible avec le principe même d'"éco-composite" visant à réduire autant que possible l'impact environnemental de ces matériaux.

Notre stratégie consiste à employer sur des fibres de lin la fluoration directe, c'est-à-dire le traitement d'un substrat avec du fluor élémentaire  $F_2$  qui est fréquemment utilisée à l'échelle industrielle afin d'améliorer diverses propriétés des matériaux polymères [194]. Dans des conditions contrôlées, ce traitement chimique n'affecte que l'extrême surface du substrat ( $\sim 0.01-10\mu\text{m}$  de profondeur) sans modifier le volume du matériau, ce qui permet de conserver ses propriétés initiales (module d'Young, biodégradabilité, etc.) [194,196,225,246]. Parmi les différentes propriétés apportées par cette couche fluorée (la réduction de la perméabilité aux hydrocarbures et autres composés, l'amélioration des propriétés de friction, l'amélioration de la résistance chimique, etc. [194,196,199]), la réduction du caractère polaire des matériaux [196,198,213,214,217,246] s'avère la plus prometteuse dans le contexte des éco-composites. De plus, cette réaction hétérogène de type gaz/solide est possible sans utiliser de solvant toxique au sein d'un réacteur fermé, sans rejet de substance toxique dans l'atmosphère, et sans chauffage (n'occasionnant donc pas de surcoût énergétique). Ce traitement présente donc une très faible empreinte environnementale. De plus, la méthode est rapide, sans aucun contact humain avec le réactif, reproductible, et présente donc tous les avantages requis pour une voie industrielle écoresponsable permettant de rendre les fibres végétales moins polaires.

C'est dans ce contexte que nous proposons d'utiliser ce traitement de fluoration directe pour rendre les fibres de lin plus dispersives de manière "éco-responsable". En effet, si de précédents travaux sur la fluoration du bois ont permis de prouver que cette réaction chimique est réalisable [217,233], ces études ont aussi identifié que la lignine était le composant le plus impacté par la fluoration, permettant même un traitement localisé là où elle est la plus présente, *i.e.* dans la lamelle moyenne et la paroi primaire ; le volume étant peu affecté, les propriétés mécaniques sont maintenues [212]. Or, si le bois contient une quantité de lignine importante (~environ 30%), les fibres de lin n'en comportent que 2%. Aussi, les questions qui se posaient au début du travail étaient nombreuses : est-ce que le traitement de fluoration appliqué à des fibres de lin, moins riches en lignine que le bois, sera contrôlable sans affecter leurs propriétés mécaniques intrinsèques ? La compatibilisation renfort/matrice permettra-t-elle d'augmenter de manière significative les performances mécaniques des composites formés à partir de ces renforts ? Comment quantifier l'hydrophobie des fibres de lin ? Peut-on s'affranchir de l'ensimage des fibres grâce à la fluoration ? Quel(s) avantage(s) par rapport à la torréfaction ? Une multifonctionnalité peut-elle être amenée par ce traitement ?

Les objectifs de cette thèse seront donc d'étudier l'influence des paramètres de la fluoration appliquée aux fibres de lin, de comprendre son mécanisme et la nature des modifications physico-chimiques (positives et négatives) apportées. Par la suite, le traitement devra être appliqué à des quantités importantes de matières dans le but de concevoir des composites à partir de ces fibres fluorées et de pouvoir étudier si le traitement induit une amélioration des propriétés mécaniques de ces matériaux. Le passage à une échelle semi-industrielle (voire industrielle) de la fluoration avec des éléments en présence aussi réactifs que le fluor élémentaire et des biopolymères est un verrou technologique majeur à lever.

## Références chapitre I

- [1] Meadows, D.H.; Meadows, D.L.; Randers, J.; Behrens, W.W.I. *The Limits to Growth*; Universe Books.; Universe Books: New York, **1972**.
- [2] McDonald, M.; Normandin, D.; Sauvé, S. *L' conomie circulaire: Une transition incontournable*; Presses de l'Université de Montréal, **2016**.
- [3] Berthelot, J.-M. *Matériaux Composites : Comportement mécanique et analyse des structure*; 5e  d.;  d. Tec & doc: Paris, **2012**.
- [4] Chatain, M. Matériaux composites : présentation générale. *Plastiques et composites*, **2010**.
- [5] Trouy, M.-C.; Triboulot, P. Matériaux bois - Structure et caractéristiques. *Edition T.I.*, **2019**, base documentaire : TIP100WEB.
- [6] Baley, C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'ingénieur Matériaux composites : présentation et renforts*, **2013**, TIB142DUO.
- [7] Mochane, M.J.; Mokhena, T.C.; Mokhothu, T.H.; Mtibe, A.; Sadiku, E.R.; Ray, S.S.; Ibrahim, I.D.; Daramola, O.O. Recent Progress on Natural Fiber Hybrid Composites for Advanced Applications: A Review. *Express Polym. Lett.*, **2019**, *13*, 159–198.
- [8] Lamanche, J. Renforts en fibres de verre. *Edition T.I.*, **1988**, base documentaire : TIP100WEB.
- [9] Shaker, K.; Nawab, Y.; Jabbar, M. Bio-Composites: Eco-Friendly Substitute of Glass Fiber Composites. In *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*; Kharisova, O.V.; Martínez, L.M.T.; Kharisov, B.I., Eds.; Springer International Publishing: Cham, **2020**; pp. 1–25.
- [10] Li, X.; Bhushan, B.; McGinnis, P.B. Nanoscale Mechanical Characterization of Glass Fibers. *Materials Letters*, **1996**, *29*, 215–220.
- [11] *Fiberglass and Glass Technology*; Wallenberger, F.T.; Bingham, P.A., Eds.; Springer US: Boston, MA, **2010**.
- [12] Pico, D.; Steinmann, W. Synthetic Fibres for Composite Applications. In *Fibrous and Textile Materials for Composite Applications*; Rana, S.; Fanguero, R., Eds.; Textile Science and Clothing Technology; Springer Singapore: Singapore, **2016**; pp. 135–170.
- [13] Fibres d'aramide :  l ments pour l'évaluation des risques. *Documents pour le médecin du travail*, **2003**, *95*, 295–306.
- [14] Dupupet, G. Fibres de carbone. *Edition T.I.*, **2008**, base documentaire : TIP100WEB.
- [15] Faruk, O.; Bledzki, A.K.; Fink, H.-P.; Sain, M. Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000–2010. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, *37*, 1552–1596.
- [16] Mallick, P.K. *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*; 3. ed.; CRC Press: Boca Raton, Fla., **2008**.
- [17] Jannel, J.-C. Polyesters insatur s UP. *Techniques de l'ingénieur Plastiques et composites*, **2004**, base documentaire : TIP100WEB.
- [18] Caillol, S. Résines  poxy biosourcées. *Editions T.I.*, **2021**, base documentaire : TIP100WEB.
- [19] Bardonnat, P. Résines  poxydes (EP) - Composants et propriétés. *Editions T.I.*, **1992**, base documentaire : TIP100WEB.
- [20] Ratna, D. *Handbook of Thermoset Resins*; iSmithers Rapra Publishing: Shawbury, **2010**.
- [21] Dossogne, R. Polyéthylène haute densité PE-HD. *Edition T.I.*, **1996**, base documentaire : TIP100WEB.
- [22] Duval, C. Polypropyl nes (PP). *Techniques de l'ingénieur Plastiques et composites*, **2004**, base documentaire : TIP100WEB.
- [23] Levresse, B. Polyéthylène basse densité. *Editions T.I.*, **1993**, base documentaire : TIP100WEB.
- [24] Mark, J.E. *Polymer Data Handbook*; Oxford University Press, Inc.; **1999**.
- [25] Villoutreix, J.; Acetarin, J.-D. Polyétheréthercétone (PEEK). *Edition T.I.*, **1998**, base documentaire : TIP100WEB.
- [26] Caramaro, L. Fibres et fils à usage technique. *Edition T.I.*, **2015**, base documentaire : TIP100WEB.
- [27] Pinzelli, R. Fibres aramid s pour matériaux composites. *Edition T.I.*, **1995**, base documentaire : TIP100WEB.
- [28] Luyckx, J. Composites   fibres de carbone dans le génie civil. *Edition T.I.*, **1999**, base documentaire : TIP100WEB.

- [29] Park, S.-J. Recent Uses of Carbon Fibers. In *Carbon Fibers*; Springer Series in Materials Science; Springer Singapore: Singapore, **2018**; Vol. 210, pp. 241–277.
- [30] Shivi Kesarwani; Central Institute of Plastic Engineering and Technology (CIPET), Lucknow (U.P.), INDIA. Polymer Composites in Aviation Sector. *IJERT*, **2017**, *6*, 518-525.
- [31] Plee, D. Procédé de Fabrication de Fibres de Carbone. EP 2 159 309 A1.
- [32] Thunga, M.; Chen, K.; Grewell, D.; Kessler, M.R. Bio-Renewable Precursor Fibers from Lignin/Polylactide Blends for Conversion to Carbon Fibers. *Carbon*, **2014**, *68*, 159–166.
- [33] Berbain, F.; Chevalier, A. Mise en œuvre des composites - Méthodes et matériels. *Edition T.I.*, **1997**, *base documentaire : TIP100WEB*.
- [34] Boinot, F.; Gurliat, A. Moulage par injection de résine à basse pression ou procédé RTM. *Edition T.I.*, **1991**, *base documentaire : TIP100WEB*.
- [35] Hindersmann, A. Confusion about Infusion: An Overview of Infusion Processes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2019**, *126*, 105583.
- [36] Panasiuk, K. Analysis of Technologies for Producing Composites with Polyester-Glass Recyclate. *Zeszyty Naukowe Akademii Marynarki Wojennej*, **2018**, *214*, 63–73.
- [37] ULTRA - Machine d'enroulement filamentaire contrôlée par ordinateur by Magnum Venus Products | DirectIndustry <https://www.directindustry.fr/prod/magnum-venus-products/product-39130-427499.html> (accessed Feb 18, 2022).
- [38] Joost, W.J. Reducing Vehicle Weight and Improving U.S. Energy Efficiency Using Integrated Computational Materials Engineering. *JOM*, **2012**, *64*, 1032–1038.
- [39] Das, S. Life Cycle Assessment of Carbon Fiber-Reinforced Polymer Composites. *Int J Life Cycle Assess*, **2011**, *16*, 268–282.
- [40] Halada, K. Ecomaterials. *Bull Jpn Inst Metals*, **1992**, 505–512.
- [41] Halada, K. Progress of Ecomaterials toward a Sustainable Society. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2003**, *7*, 209–216.
- [42] Bledzki, A.K.; Seidlitz, H.; Goracy, K.; Urbaniak, M.; Rösch, J.J. Recycling of Carbon Fiber Reinforced Composite Polymers—Review—Part 1: Volume of Production, Recycling Technologies, Legislative Aspects. *Polymers*, **2021**, *13*, 300.
- [43] Le Duigou, A.; Pillin, I.; Bourmaud, A.; Davies, P.; Baley, C. Effect of Recycling on Mechanical Behaviour of Biocompostable Flax/Poly(l-Lactide) Composites. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2008**, *39*, 1471–1478.
- [44] Rani, M.; Choudhary, P.; Krishnan, V.; Zafar, S. A Review on Recycling and Reuse Methods for Carbon Fiber/Glass Fiber Composites Waste from Wind Turbine Blades. *Composites Part B: Engineering*, **2021**, *215*, 108768.
- [45] Cousins, D.S.; Suzuki, Y.; Murray, R.E.; Samaniuk, J.R.; Stebner, A.P. Recycling Glass Fiber Thermoplastic Composites from Wind Turbine Blades. *Journal of Cleaner Production*, **2019**, *209*, 1252–1263.
- [46] Schinner, G.; Brandt, J.; Richter, H. Recycling Carbon-Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **1996**, *9*, 239–245.
- [47] Meirhaeghe, C.; Bewa, H. *Evaluation de La Disponibilité et de l'accessibilité de Fibres Végétales à Usages Matériaux En France*; ADEME, **2011**.
- [48] Goudenhoft, C.; Bourmaud, A.; Baley, C. Flax (*Linum Usitatissimum* L.) Fibers for Composite Reinforcement: Exploring the Link Between Plant Growth, Cell Walls Development, and Fiber Properties. *Front. Plant Sci.*, **2019**, *10*, 411.
- [49] Hon, D.N.S.; Shiraishi, N. *Wood and Cellulosic Chemistry, Revised, and Expanded*; CRC Press, **2000**.
- [50] Razali, N.; Salit, M.S.; Jawaid, M.; Ishak, M.R.; Lazim, Y. A Study on Chemical Composition, Physical, Tensile, Morphological, and Thermal Properties of Roselle Fibre: Effect of Fibre Maturity. *BioResources*, **2015**, *10*, 1803–1824.
- [51] Van Dam, J.E.G.; Elbersen, H.W.; Daza Montaño, C.M. Bamboo Production for Industrial Utilization. In *Perennial Grasses for Bioenergy and Bioproducts*; Elsevier, **2018**; pp. 175–216.
- [52] Sathishkumar, T.; Navaneethkrishnan, P.; Shankar, S.; Rajasekar, R.; Rajini, N. Characterization of Natural Fiber and Composites – A Review. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2013**, *32*, 1457–1476.

- [53] Jones, D.; Ormondroyd, G.O.; Curling, S.F.; Popescu, C.-M.; Popescu, M.-C. Chemical Compositions of Natural Fibres. In *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*; Elsevier, **2017**; pp. 23–58.
- [54] Charlet, K. Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques. Thèse en chimie des matériaux, Université de Caen: Caen, **2006**.
- [55] AL-Oqla, F.M.; Salit, M.S. Natural Fiber Composites. In *Materials Selection for Natural Fiber Composites*; Elsevier, **2017**; pp. 23–48.
- [56] Hon, D.N.S. Cellulose: A Random Walk along Its Historical Path. *Cellulose*, **1994**, *1*, 1–25.
- [57] Rowell, R.; Pettersen, R.; Tshabalala, M. Cell Wall Chemistry. In *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition*; CRC Press, **2012**; pp. 33–72.
- [58] Pinkert, A.; Marsh, K.N.; Pang, S.; Staiger, M.P. Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 6712–6728.
- [59] Takahashi, Y.; Matsunaga, H. Crystal Structure of Native Cellulose. *Macromolecules*, **1991**, *24*, 3968–3969.
- [60] Gardner, K.H.; Blackwell, J. The Structure of Native Cellulose. *Biopolymers*, **1974**, *13*, 1975–2001.
- [61] Eichhorn, S.J.; Young, R.J. The Young's Modulus of a Microcrystalline Cellulose. *Cellulose*, **2001**, *8*, 97–207.
- [62] Schulze, E.; Likiernik, A. Ueber die Constitution des Leucins. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1891**, *24*, 669–673.
- [63] Holtzapple, M.T. Hemicelluloses. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*; Texas A&M University, College Station, TX, USA, **2003**; pp. 3060–3071.
- [64] Dhyani, V.; Bhaskar, T. Pyrolysis of Biomass. In *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*; Elsevier, **2019**; pp. 217–244.
- [65] De Candolle, A.P. *Théorie Élémentaire de La Botanique*; **1819**.
- [66] Rakotoveloa, A.; Peruch, F.; Grelier, S. Lignine : structure, production et valorisation chimique. *Edition TI*, **2019**, ref. article : in235, 33.
- [67] Holladay, J.E.; White, J.F.; Bozell, J.J.; Johnson, D. *Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*; PNNL-16983, 921839; **2007**; p. PNNL-16983, 921839.
- [68] Higuchi, T. Lignin Biochemistry: Biosynthesis and Biodegradation. *Wood Sci. Technol.*, **1990**, *24*.
- [69] Freudenberg, K. Lignin: Its Constitution and Formation from p-Hydroxycinnamyl Alcohols: Lignin Is Duplicated by Dehydrogenation of These Alcohols; Intermediates Explain Formation and Structure. *Science*, **1965**, *148*, 595–600.
- [70] Kirker, G.T.; Blodgett, A.B.; Arango, R.A.; Lebow, P.K.; Clausen, C.A. The Role of Extractives in Naturally Durable Wood Species. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2013**, *82*, 53–58.
- [71] Calatayud, P.-A.; Desneux, N.; Gall, P.L. Chapitre 13. Caractéristiques chimiques des plantes. In *Interactions insectes-plantes*; Calatayud, P.-A.; Marion-Poll, F.; Sauvion, N.; Thiéry, D., Eds.; IRD Éditions, **2013**; pp. 217–228.
- [72] Holtzapple, M.T. Pectin. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*; Texas A&M University, College Station, TX, USA, **2003**; pp. 4440–4449.
- [73] Schramm, S.; Bergner, H. Untersuchungen Zu Einem Neuen Verfahren Der Indirekten Kalorimetrischen Bestimmung Des Lignins in Futtermitteln. *Archiv für Tierernaehrung*, **1969**, *19*, 281–288.
- [74] Morrison, I.M. A Semi-Micro Method for the Determination of Lignin and Its Use in Predicting the Digestibility of Forage Crops. *J. Sci. Food Agric.*, **1972**, *23*, 455–463.
- [75] Van Soest, P.J. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin. *J. Assoc. of Agric. Chem.*, **1963**, *46*, 829–835.
- [76] Van Soest, P.J.; Wine, R.H. Determination of Lignin and Cellulose in Acid-Detergent Fiber with Permanganate. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, **1968**, *51*, 780–785.
- [77] Chaves, A.V.; Waghorn, G.C.; Tavendale, M.H. A Simplified Method for Lignin Measurement in a Range of Forage Species. *Proceedings of the New Zealand Grassland Association*, **2002**, *64*, 129–133.
- [78] Goering, H.K.; Van Soest, P.J. Forage Fiber Analyses (Apparatus, Reagents, Procedures, and Some Applications). *Washington, D.C.: Agricultural Research Service, U.S. Dept. of Agriculture.*, **1970**.



- [79] Pouzet, M. Modification de l'énergie de surface du bois par fluoration. Thèse en chimie des matériaux, Université Clermont Auvergne, **2017**.
- [80] Roudier, A.; Charlet, K.; Moreno, F.; Toussaint, E.; Généau-Sbartai, C.; Commereuc, S.; Verney, V.; Béakou, A. Caractérisation des propriétés biochimiques et hygrosopiques d'une fibre de lin. *Matér. Tech.*, **2012**, *100*, 525–535.
- [81] Giger, S. Revue sur les méthodes de dosage de la lignine utilisées en alimentation animale. *Ann. Zootech.*, **1985**, *34*, 85–122.
- [82] *Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp (Reaffirmation of T 222 Om-02)*; TAPPI 222; **2006**.
- [83] Maxime, L.; Valérie, F.D. *Caractérisation chimique, physique et mécanique de pieux anciens*; Université de Lorraine, **2011**.
- [84] Alves Fidelis, M.E.; Pereira, T.V.C.; Gomes, O. da F.M.; de Andrade Silva, F.; Toledo Filho, R.D. The Effect of Fiber Morphology on the Tensile Strength of Natural Fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, **2013**, *2*, 149–157.
- [85] Sorieul, M.; Dickson, A.; Hill, S.; Pearson, H. Plant Fibre: Molecular Structure and Biomechanical Properties, of a Complex Living Material, Influencing Its Deconstruction towards a Biobased Composite. *Materials*, **2016**, *9*, 618.
- [86] Thomas, S.; Paul, S.A.; Pothan, L.A.; Deepa, B. Natural Fibres: Structure, Properties and Applications. In *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology*; Kalia, S.; Kaith, B.S.; Kaur, I., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [87] Djafari Petroudy, S.R. Physical and Mechanical Properties of Natural Fibers. In *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*; Elsevier, **2017**; pp. 59–83.
- [88] Jeanguyot, M. *Le coton au fil du temps*; Editions Quae, **2008**.
- [89] de Bruyne, N.A. Plastic Materials for Aircraft Construction. *The Aeronautical Journal*, **1937**, *41*, 523–590.
- [90] Baley, C.; Bourmaud, A.; Davies, P. Eighty Years of Composites Reinforced by Flax Fibres: A Historical Review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2021**, *144*, 106333.
- [91] Bos, H.L. The Potential of Flax Fibres as Reinforcement for Composite Materials. Thèse, University Press: Eindhoven, **2004**.
- [92] Shahzad, A. Hemp Fiber and Its Composites – a Review. *Journal of Composite Materials*, **2012**, *46*, 973–986.
- [93] Dhaliwal, J.S. Natural Fibers: Applications. In *Generation, Development and Modifications of Natural Fibers*; Abbas, M.; Jeon, H.-Y., Eds.; IntechOpen, **2019**.
- [94] Holbery, J.; Houston, D. Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications. *JOM*, **2006**, *58*, 80–86.
- [95] Domke, P.V.; Mude, V.D. Natural Fiber Reinforced Building Materials. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, **2015**, *12*, 104–107.
- [96] Bismarck, A.; Burgstaller, C.; Lee, K.Y.; Madsen, B.; Müssig, J.; Santulli, C.; Scarponi, C. Recent Progress in Natural Fibre Composites: Selected Papers from the 3rd International Conference on Innovative Natural Fibre Composites for Industrial Applications, Ecomcomp 2011 and BEPS 2011. *J Biobased Mat Bioenergy*, **2012**, *6*, 343–345.
- [97] Yan, L.; Chouw, N.; Jayaraman, K. Flax Fibre and Its Composites – A Review. *Composites Part B: Engineering*, **2014**, *56*, 296–317.
- [98] Wambua, P.; Ivens, J.; Verpoest, I. Natural Fibres: Can They Replace Glass in Fibre Reinforced Plastics? *Compos. Sci. Technol.*, **2003**, *63*, 1259–1264.
- [99] Zhang, K.; Wang, F.; Liang, W.; Wang, Z.; Duan, Z.; Yang, B. Thermal and Mechanical Properties of Bamboo Fiber Reinforced Epoxy Composites. *Polymers*, **2018**, *10*, 608.
- [100] Chen, H.; Cheng, H.; Wang, G.; Yu, Z.; Shi, S.Q. Tensile Properties of Bamboo in Different Sizes. *J Wood Sci*, **2015**, *61*, 552–561.
- [101] Rahman, R.; Zhafer Firdaus Syed Putra, S. Tensile Properties of Natural and Synthetic Fiber-Reinforced Polymer Composites. In *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*; Elsevier, **2019**; pp. 81–102.



- [102] Sanjay, M.R.; Madhu, P.; Jawaid, M.; SenthamaraiKannan, P.; Senthil, S.; Pradeep, S. Characterization and Properties of Natural Fiber Polymer Composites: A Comprehensive Review. *Journal of Cleaner Production*, **2018**, *172*, 566–581.
- [103] Rodríguez, E.; Petrucci, R.; Puglia, D.; Kenny, J.M.; Vázquez, A. Characterization of Composites Based on Natural and Glass Fibers Obtained by Vacuum Infusion. *Journal of Composite Materials*, **2005**, *39*, 265–282.
- [104] Joshi, S.V.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K.; Arora, S. Are Natural Fiber Composites Environmentally Superior to Glass Fiber Reinforced Composites? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2004**, *35*, 371–376.
- [105] Bourg, V. Intégrer des biopolymères ou des polymères biodégradables. *Edition T.I.*, **2012**, base documentaire : TIP100WEB.
- [106] FranceAgriMer - établissement national des produits de l'agriculture et de la mer [https://www.franceagrimer.fr/content/search/?recherche-search=&recherche\\_simple%5BsearchText%5D=lin](https://www.franceagrimer.fr/content/search/?recherche-search=&recherche_simple%5BsearchText%5D=lin) (accessed Feb 15, 2022).
- [107] Kumar, K.P.; Sekaran, A.S.J. Some Natural Fibers Used in Polymer Composites and Their Extraction Processes: A Review. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2014**, *33*, 1879–1892.
- [108] Futura. Culture et récolte du lin <https://www.futura-sciences.com/maison/dossiers/batiment-ecomateriaux-cle-construction-ecologique-1933/page/8/> (accessed Jan 9, 2020).
- [109] Le lin <https://www.landmade.fr/le-lin/> (accessed Jan 9, 2020).
- [110] Extracting Flax Fibers - The Linen Craft. *Life with Linen*, **2018**.
- [111] Lin peigné | Liniment, Décoration été et Muuto <https://www.pinterest.com/pin/77827899792880800/> (accessed Jan 9, 2020).
- [112] Dhirhi, N.; Shukla, R.; Patel, N.B.; Sahu, H.; Mehta, N. Extraction Method of Flax Fibre and Its Unses. *Plant Archives*, **2015**, *15*, 711–716.
- [113] Charlet, K.; Baley, C.; Morvan, C.; Jernot, J.P.; Gomina, M.; Bréard, J. Characteristics of Hermès Flax Fibres as a Function of Their Location in the Stem and Properties of the Derived Unidirectional Composites. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2007**, *38*, 1912–1921.
- [114] Zeng, X.; Mooney, S.J.; Sturrock, C.J. Assessing the Effect of Fibre Extraction Processes on the Strength of Flax Fibre Reinforcement. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2015**, *70*, 1–7.
- [115] Bos, H.L. Tensile and Compressive Properties of Flax Fibres for Natural Fibre Reinforced Composites. *Journal of materials science*, **2002**, *37*, 1683–1692.
- [116] Moudood, A.; Rahman, A.; Öchsner, A.; Islam, M.; Francucci, G. Flax Fiber and Its Composites: An Overview of Water and Moisture Absorption Impact on Their Performance. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2019**, *38*, 323–339.
- [117] Joffe, R.; Andersons, J.; Wallström, L. Strength and Adhesion Characteristics of Elementary Flax Fibres with Different Surface Treatments. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2003**, *34*, 603–612.
- [118] Tomczak, F.; Satyanarayana, K.G.; Sydenstricker, T.H.D. Studies on Lignocellulosic Fibers of Brazil Part III – Morphology and Properties of Brazilian Curauá fibers. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2007**, *38*, 2227–2236.
- [119] Defoirdt, N.; Biswas, S.; Vriese, L.D.; Tran, L.Q.N.; Acker, J.V.; Ahsan, Q.; Gorbatiikh, L.; Vuure, A.V.; Verpoest, I. Assessment of the Tensile Properties of Coir, Bamboo and Jute Fibre. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2010**, *41*, 588–595.
- [120] ISO 5079:2020 Fibres Textiles — Détermination de La Force de Rupture et de l'allongement de Rupture Des Fibres Individuelles, **2020**.
- [121] Guyon, É.; Hulin, J.-P.; Petit, L. *Hydrodynamique physique: 3e édition*; EDP Sciences, **2012**.
- [122] Contact Angle and Wetting Properties. In *Surface science techniques*; Bracco, G.; Holst, B., Eds.; Springer series in surface sciences; Springer: Berlin, **2013**; pp. 3–34.
- [123] Young, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1805**, *95*, 65–87.
- [124] Le Neindre, B. Tensions superficielles et interfaciales. *Techniques de l'ingénieur Constantes mécaniques et viscosité*, **1993**, TIB339DUO.

- [125] Van Oss, C.J.; Chaudhury, M.K.; Good, R.J. Interfacial Lifshitz-van Der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 927–941.
- [126] Hejda, F.; Solař, P.; Kousal, J. Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A Comparison of Various Approaches. *WDS'10 Proceedings of Contributed Papers*, **2010**, 25–30.
- [127] Owens, D.K.; Wendt, R.C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1969**, *13*, 1741–1747.
- [128] Fowkes, F.M. Attractive Force at Interface. *Ind. Eng. Chem.*, **1964**, *56*, 40–52.
- [129] Bouzouita, S. Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel. Thèse en génie des matériaux, Ecole Centrale de Lyon, **2011**.
- [130] Bourban, P.-E. *Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés*; PPUR presses polytechniques, **2004**.
- [131] Kabir, M.M.; Wang, H.; Lau, K.T.; Cardona, F. Chemical Treatments on Plant-Based Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: An Overview. *Composites Part B: Engineering*, **2012**, *43*, 2883–2892.
- [132] Pucci, M.F.; Liotier, P.-J.; Seveno, D.; Fuentes, C.; Van Vuure, A.; Drapier, S. Wetting and Swelling Property Modifications of Elementary Flax Fibres and Their Effects on the Liquid Composite Molding Process. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2017**, *97*, 31–40.
- [133] Nakamura, K.; Hatakeyama, T.; Hatakeyama, H. Studies on Bound Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry. *Text. Res. J.*, **1981**, *51*, 607–613.
- [134] Pejic, B.M.; Kostic, M.M.; Skundric, P.D.; Praskalo, J.Z. The Effects of Hemicelluloses and Lignin Removal on Water Uptake Behavior of Hemp Fibers. *Bioresource Technology*, **2008**, *99*, 7152–7159.
- [135] Bessadok, A.; Marais, S.; Gouanvé, F.; Colasse, L.; Zimmerlin, I.; Roudesli, S.; Métayer, M. Effect of Chemical Treatments of Alfa (*Stipa Tenacissima*) Fibres on Water-Sorption Properties. *Compos. Sci. Technol.*, **2007**, *67*, 685–697.
- [136] Céline, A.; Fréour, S.; Jacquemin, F.; Casari, P. The Hygroscopic Behavior of Plant Fibers: A Review. *Front. Chem.*, **2014**, *1*, 1–43.
- [137] Neagu, R.C.; Gamstedt, E.K. Modelling of Effects of Ultrastructural Morphology on the Hygroelastic Properties of Wood Fibres. *J Mater Sci*, **2007**, *42*, 10254–10274.
- [138] Symington, M.C.; Banks, W.M.; West, O.D.; Pethrick, R.A. Tensile Testing of Cellulose Based Natural Fibers for Structural Composite Applications. *Journal of Composite Materials*, **2009**, *43*, 1083–1108.
- [139] Davies, G.C.; Bruce, D.M. Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibers. *Text. Res. J.*, **1998**, *68*, 623–629.
- [140] Verma, D.; Fortunati, E.; Jain, S.; Zhang, X. *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy: Construction, Biomedical, and Other Industrial Applications*; Woodhead Publishing, **2019**.
- [141] Wang, C.; Piao, C. From Hydrophilicity to Hydrophobicity: A Critical Review - Part III: Hydrophobic Conversion. *Wood and Fiber Science*, **2011**, *43*, 41–56.
- [142] Dhakal, H.; Zhang, Z.; Richardson, M. Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2007**, *67*, 1674–1683.
- [143] Thakur, V.K.; Thakur, M.; Kessler, M.R. *Handbook of Composites from Renewable Materials*; Scrivener Publishing LLC, **2017**; Vol. 4.
- [144] Drzal, L.T.; Madhukar, M. Fibre-Matrix Adhesion and Its Relationship to Composite Mechanical Properties. *J Mater Sci*, **1993**, *28*, 569–610.
- [145] Zhou, Y.; Fan, M.; Chen, L. Interface and Bonding Mechanisms of Plant Fibre Composites: An Overview. *Composites Part B: Engineering*, **2016**, *101*, 31–45.
- [146] Yousefzade, O.; Jeddi, J.; Vazirinasab, E.; Garmabi, H. Poly(Lactic Acid) Phase Transitions in the Presence of Nano Calcium Carbonate: Opposing Effect of Nanofiller on Static and Dynamic Measurements. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **2019**, *32*, 312–327.
- [147] Zhang, S.; Sun, X.; Ren, Z.; Li, H.; Yan, S. The Development of a Bilayer Structure of Poly(Propylene Carbonate)/Poly(3-Hydroxybutyrate) Blends from the Demixed Melt. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 32225–32231.
- [148] Krevelen, D.W. van; Nijenhuis, K. te. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*; 4th, completely revised edition ed.; Elsevier: Amsterdam, **2009**.

- [149] Pucci, M.F.; Liotier, P.-J.; Drapier, S. Tensiometric Method to Reliably Assess Wetting Properties of Single Fibers with Resins: Validation on Cellulosic Reinforcements for Composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2017**, *512*, 26–33.
- [150] Wilson, A.; Jones, I.; Salamat-Zadeh, F.; Watts, J.F. Laser Surface Modification of Poly(Etheretherketone) to Enhance Surface Free Energy, Wettability and Adhesion. *Int J Adhes Adhes*, **2015**, *62*, 69–77.
- [151] Lins, L.; Bugatti, V.; Livi, S.; Gorrasi, G. Ionic Liquid as Surfactant Agent of Hydrotalcite: Influence on the Final Properties of Polycaprolactone Matrix. *Polymers*, **2018**, *10*, 44–55.
- [152] Li, X.; Tabil, L.G.; Panigrahi, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *J. Polym. Environ.*, **2007**, *15*, 25–33.
- [153] Liotier, P.-J.; Pucci, M.F.; Le Duigou, A.; Kervoelen, A.; Tirilló, J.; Sarasini, F.; Drapier, S. Role of Interface Formation versus Fibres Properties in the Mechanical Behaviour of Bio-Based Composites Manufactured by Liquid Composite Molding Processes. *Composites Part B: Engineering*, **2019**, *163*, 86–95.
- [154] Skita, A.; Keil, F. Basenbildung aus Carbonylverbindungen. *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B*, **1928**, *61*, 1452–1459.
- [155] Paul, A.; Joseph, K.; Thomas, S. Effect of Surface Treatments on the Electrical Properties of Low-Density Polyethylene Composites Reinforced with Short Sisal Fibers. *Compos. Sci. Technol.*, **1997**, *57*, 67–79.
- [156] Khalil, H.P.S.A.; Rozman, H.D.; Ahmad, M.N.; Ismail, H. Acetylated Plant Fiber-Reinforced Polyester Composites: A Study of Mechanical, Hygrothermal, and Aging Characteristics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **2000**, *39*, 757–781.
- [157] Rowell, R.M.; Dickerson, J.P. Acetylation of Wood. In *Deterioration and Protection of Sustainable Biomaterials*; Schultz, T.P.; Goodell, B.; Nicholas, D.D., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, **2014**; Vol. 1158, pp. 301–327.
- [158] Dai, D.; Fan, M. Wood Fibres as Reinforcements in Natural Fibre Composites: Structure, Properties, Processing and Applications. In *Natural Fibre Composites*; Elsevier, **2014**; pp. 3–65.
- [159] Fridman, A. *Plasma Chemistry*; Cambridge University Press, **2008**.
- [160] Hegemann, D.; Brunner, H.; Oehr, C. Plasma Treatment of Polymers for Surface and Adhesion Improvement. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **2003**, *208*, 281–286.
- [161] Ali, A.; Shaker, K.; Nawab, Y.; Jabbar, M.; Hussain, T.; Militky, J.; Baheti, V. Hydrophobic Treatment of Natural Fibers and Their Composites—A Review. *J. Ind. Text.*, **2018**, *47*, 2153–2183.
- [162] Lee, S.G.; Choi, S.-S.; Park, W.H.; Cho, D. Characterization of surface modified flax fibers and their biocomposites with PHB. *Macromol. Symp.*, **2003**, *197*, 089–100.
- [163] Martin, A.R.; Manolache, S.; Denes, F.S.; Mattoso, L.H.C. Functionalization of Sisal Fibers and High-Density Polyethylene by Cold Plasma Treatment. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *85*, 2145–2154.
- [164] Wakida, T. Surface Modification of Fibre and Polymeric Materials by Discharge Treatment and Its Application to Textile Processing. *Indian J. Fibre Text.*, **1996**, *21*, 69–78.
- [165] Wong, K.K.; Tao, X.M.; Yuen, C.W.M.; Yeung, K.W. Topographical Study of Low Temperature Plasma Treated Flax Fibers. *Text. Res. J.*, **2000**, *70*, 886–893.
- [166] Sun, D. Surface Modification of Natural Fibers Using Plasma Treatment. In *Biodegradable Green Composites*; Kalia, S., Ed.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, **2016**; pp. 18–39.
- [167] Sun, D.; Stylios, G.K. Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Scouring and Dyeing of Natural Fabrics. *Text. Res. J.*, **2004**, *74*, 751–756.
- [168] Sinha, E.; Panigrahi, S. Effect of Plasma Treatment on Structure, Wettability of Jute Fiber and Flexural Strength of Its Composite. *J. Compos. Mater.*, **2009**, *43*, 1791–1802.
- [169] Sun, D.; Stylios, G.K. Investigating the Plasma Modification of Natural Fiber Fabrics-The Effect on Fabric Surface and Mechanical Properties. *Text. Res. J.*, **2005**, *75*, 639–644.
- [170] Shankar Tumuluru, J.; Sokhansanj, S.; Hess, J.R.; Wright, C.T.; Boardman, R.D. A Review on Biomass Torrefaction Process and Product Properties for Energy Applications. *Industrial Biotechnology*, **2011**, *7*, 384–401.
- [171] Bergman, P.C.A.; Boersma, A.R.; Kiel, J.H.A.; Prins, M.J.; Ptasinski, K.J.; Jansen, F.J.J.G. Torrefaction for Entrained-Flow Gasification of Biomass. *Journal of Applied Mechanics-transactions of The Asme*, **2005**, *51*.

- [172] Tooran Khazraie Shoulaifar. Chemical Changes in Biomass during Torrefaction. Thèse, Åbo Akademi University, **2016**.
- [173] Mburu, F.; Dumarçay, S.; Bocquet, J.F.; Petrissans, M.; Gérardin, P. Effect of Chemical Modifications Caused by Heat Treatment on Mechanical Properties of Grevillea Robusta Wood. *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, *93*, 401–405.
- [174] Ichazo, M.N.; Albano, C.; Gonza, J. Polypropylene/Wood Flour Composites: Treatments and Properties. *Compos. Struct.*, **2001**, *54*, 207–214.
- [175] Hassan, A.; Rahman, N.Abd.; Yahya, R. Extrusion and Injection-Molding of Glass Fiber/MAPP/Polypropylene: Effect of Coupling Agent on DSC, DMA, and Mechanical Properties. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2011**, *30*, 1223–1232.
- [176] Mohebbi, B.; Fallah-Moghadam, P.; Ghotbifar, A.R.; Kazemi-Najafi, S. Influence of Maleic-Anhydride-Polypropylene (MAPP) on Wettability of Polypropylene/Wood Flour/Glass Fiber Hybrid Composites. *J. Agr. Sci. Tech*, **2011**, *13*, 877–884.
- [177] Wang, Q.; Xiao, S.; Shi, S.Q.; Xu, S.; Cai, L. Self-Bonded Natural Fiber Product with High Hydrophobic and EMI Shielding Performance via Magnetron Sputtering Cu Film. *Applied Surface Science*, **2019**, *475*, 947–952.
- [178] Thakur, K.; Kalia, S.; Pathania, D.; Kumar, A.; Sharma, N.; Schauer, C.L. Surface Functionalization of Lignin Constituent of Coconut Fibers via Laccase-Catalyzed Biografting for Development of Antibacterial and Hydrophobic Properties. *Journal of Cleaner Production*, **2016**, *113*, 176–182.
- [179] Dong, A.; Fan, X.; Wang, Q.; Yu, Y.; Cavaco-Paulo, A. Hydrophobic Surface Functionalization of Lignocellulosic Jute Fabrics by Enzymatic Grafting of Octadecylamine. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2015**, *79*, 353–362.
- [180] Dong, A.; Yu, Y.; Yuan, J.; Wang, Q.; Fan, X. Hydrophobic Modification of Jute Fiber Used for Composite Reinforcement via Laccase-Mediated Grafting. *Applied Surface Science*, **2014**, *301*, 418–427.
- [181] Fiore, V.; Scalici, T.; Nicoletti, F.; Vitale, G.; Prestipino, M.; Valenza, A. A New Eco-Friendly Chemical Treatment of Natural Fibres: Effect of Sodium Bicarbonate on Properties of Sisal Fibre and Its Epoxy Composites. *Composites Part B: Engineering*, **2016**, *85*, 150–160.
- [182] Gulati, D.; Sain, M. Fungal-Modification of Natural Fibers: A Novel Method of Treating Natural Fibers for Composite Reinforcement. *J Polym Environ*, **2006**, *14*, 347–352.
- [183] Huang, X.; Wang, A.; Xu, X.; Liu, H.; Shang, S. Enhancement of Hydrophobic Properties of Cellulose Fibers via Grafting with Polymeric Epoxidized Soybean Oil. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 1619–1627.
- [184] Kick, T.; Grethe, T.; Mahltig, B. A Natural Based Method for Hydrophobic Treatment of Natural Fiber Material. *ACS*, **2017**, *64*, 373–380.
- [185] Lee, K.; Jur, J.S.; Kim, D.H.; Parsons, G.N. Mechanisms for Hydrophilic/Hydrophobic Wetting Transitions on Cellulose Cotton Fibers Coated Using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **2012**, *30*, 01A163.
- [186] DeCorpo, J.J.; Steiger, R.P.; Franklin, J.L.; Margrave, J.L. Dissociation Energy of F<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53*, 936–938.
- [187] David R. Lide, ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*; CRC Presse, Boca Raton, FL, **2005**.
- [188] Brauns, F.E.; Brauns, D.A. *The Chemistry of Lignin: Covering the Literature for the Years 1949–1958*; Elsevier, **1960**.
- [189] Sapieha, S.; Verreault, M.; Klemberg-Sapieha, J.E.; Sacher, E.; Wertheimer, M.R. X-Ray Photoelectron Study of the Plasma Fluorination of Lignocellulose. *Appl. Surf. Sci.*, **1990**, *44*, 165–169.
- [190] Sahin, H.T.; Manolache, S.; Young, R.A.; Denes, F. Surface Fluorination of Paper in CF<sub>4</sub>-RF Plasma Environments. *Cellulose*, **2002**, *9*, 171–181.
- [191] Yamaguchi, F.; Sakamoto, E. Process for Fluorinating Cellulosic Materials and Fluorinated Cellulosic Materials. EP 0 890 579 A1, **1999**.
- [192] Otsuka, A.J.; Lagow, R.J. The Direct Fluorination of Hydrocarbon Polymers. *J. Fluor. Chem.*, **1974**, *4*, 371–380.

- [193] Lagow, R.J.; Margrave, J.L. Direct Fluorination: A "New" Approach to Fluorine Chemistry. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Lippard, S.J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **1979**; Vol. 26, pp. 161–210.
- [194] Kharitonov, A.P. Practical Applications of the Direct Fluorination of Polymers. *J. Fluor. Chem.*, **2000**, *103*, 123–127.
- [195] Tressaud, A.; Durand, E.; Labrugère, C.; Kharitonov, A.P.; Kharitonova, L.N. Modification of Surface Properties of Carbon-Based and Polymeric Materials through Fluorination Routes: From Fundamental Research to Industrial Applications. *J. Fluor Chem.*, **2007**, *128*, 378–391.
- [196] Kharitonov, A.P.; Taege, R.; Ferrier, G.; Teplyakov, V.V.; Syrtsova, D.A.; Koops, G.-H. Direct Fluorination—Useful Tool to Enhance Commercial Properties of Polymer Articles. *J. Fluor. Chem.*, **2005**, *126*, 251–263.
- [197] Lovelace, A.M.; Rausch, D.A.; Postelnek, W. *Aliphatic Fluorine Compounds*; Reinhold Publishing Corporation.; Journal of the American Chemical Society: New York, **1958**.
- [198] Kharitonov, A.P.; Kharitonova, L.N. Surface Modification of Polymers by Direct Fluorination: A Convenient Approach to Improve Commercial Properties of Polymeric Articles. *Pure Appl. Chem.*, **2009**, *81*, 451–471.
- [199] Kharitonov, A.P. *Direct Fluorination of Polymers*; Nova Publishers, **2008**.
- [200] Cardinaud, C. Fluorine-Based Plasmas: Main Features and Application in Micro-and Nanotechnology and in Surface Treatment. *C R Chim*, **2018**, *21*, 723–739.
- [201] Han, Y.; Manolach, S.O.; Denes, F.; Rowell, R.M. Cold Plasma Treatment on Starch Foam Reinforced with Wood Fiber for Its Surface Hydrophobicity. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, *86*, 1031–1037.
- [202] Shul, R.J.; Pearton, S.J. *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques*; Springer Science & Business Media, **2011**.
- [203] Vallan, A.; Carullo, A.; Casalicchio, M.L.; Penna, A.; Perrone, G.; De Vietro, N.; Milella, A.; Fracassi, F. A Plasma Modified Fiber Sensor for Breath Rate Monitoring. In *2014 IEEE International Symposium on Medical Measurements and Applications (MeMeA)*; IEEE: Lisboa, Portugal, **2014**; pp. 1–5.
- [204] Vourdas, N.; Tserepi, A.; Gogolides, E. Nanotextured Super-Hydrophobic Transparent Poly(Methyl Methacrylate) Surfaces Using High-Density Plasma Processing. *Nanotechnology*, **2007**, *18*, 125304.
- [205] Sparavigna, A. Plasma Treatment Advantages for Textiles, **2008**.
- [206] McCord, M.; Hauser, P.; Qiu, Y.; Cuomo, J. A Novel Non-Aqueous Fabric Finishing Process. *National Textile Center Annual Report*, **1999**.
- [207] Xie, L.; Tang, Z.; Jiang, L.; Breedveld, V.; Hess, D.W. Creation of Superhydrophobic Wood Surfaces by Plasma Etching and Thin-Film Deposition. *Surf. Coat. Tech.*, **2015**, *281*, 125–132.
- [208] Sun, D.; Stylios, G.K. Fabric Surface Properties Affected by Low Temperature Plasma Treatment. *J. Mater. Process. Technol.*, **2006**, *173*, 172–177.
- [209] Navarro, F.; Davalos, F.; Denes, F.; Cruz, L.E.; Young, R.A.; Ramos, J. Highly Hydrophobic Sisal Chemithermomechanical Pulp (CTMP) Paper by Fluorotrimethylsilane Plasma Treatment. *Cellulose*, **2003**, *10*, 411–424.
- [210] Saulnier, F. Influence de traitements physico-chimiques des renforts sur le comportement mécanique des composites à base de co-produits de bois. Thèse en génie mécanique, Université Blaise Pascal - Clermont II, **2013**.
- [211] Dubois, M.; Giraudet, J.; Guérin, K.; Hamwi, A.; Fawal, Z.; Pirotte, P.; Masin, F. EPR and Solid-State NMR Studies of Poly(Dicarbon Monofluoride) (C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 11800–11808.
- [212] Pouzet, M.; Dubois, M.; Charlet, K.; Béakou, A. The Effect of Lignin on the Reactivity of Natural Fibres towards Molecular Fluorine. *Mater. Des.*, **2017**, *120*, 66–74.
- [213] Teraube, O.; Agopian, J.-C.; Petit, E.; Metz, F.; Batisse, N.; Charlet, K.; Dubois, M. Surface Modification of Sized Vegetal Fibers through Direct Fluorination for Eco-Composites. *J. Fluor. Chem.*, **2020**, *238*, 109618.
- [214] Agopian, J.-C.; Teraube, O.; Dubois, M.; Charlet, K. Fluorination of Carbon Fibre Sizing without Mechanical or Chemical Loss of the Fibre. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, *534*, 147647.
- [215] Pouzet, M. Fluorination Renders the Wood Surface Hydrophobic without Any Loss of Physical and Mechanical Properties. *Ind. Crops. Prod*, **2019**, *133*, 133–141.
- [216] Belov, N.A. Direct Fluorination of Acetyl and Ethyl Celluloses in Perfluorinated Liquid Medium. *J. Polym. Res.*, **2020**, *27*, 290–301.



- [217] Pouzet, M.; Dubois, M.; Charlet, K.; Béakou, A. From Hydrophilic to Hydrophobic Wood Using Direct Fluorination: A Localized Treatment. *C. R. Chim.*, **2018**, *21*, 800–807.
- [218] Mburu, F.; Dumarçay, S.; Bocquet, J.F.; Petrissans, M.; Gérardin, P. Effect of Chemical Modifications Caused by Heat Treatment on Mechanical Properties of *Grevillea Robusta* Wood. *Polym Degrad Stabil*, **2008**, *93*, 401–405.
- [219] Pouzet, M.; Gautier, D.; Charlet, K.; Dubois, M.; Béakou, A. How to Decrease the Hydrophilicity of Wood Flour to Process Efficient Composite Materials. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, *353*, 1234–1241.
- [220] Peyroux, J. Enhancement of Surface Properties on Commercial Polymer Packaging Films Using Various Surface Treatment Processes (Fluorination and Plasma). *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, *315*, 426–431.
- [221] Seo, M.-K.; Park, S.-J. Surface Characteristics of Carbon Fibers Modified by Direct Oxyfluorination. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, *330*, 237–242.
- [222] Kruppke, I.; Scheffler, C.; Simon, F.; Hund, R.-D.; Cherif, C. Surface Treatment of Carbon Fibers by Oxy-Fluorination. *Materials*, **2019**, *12*, 565.
- [223] Park, S.-J.; Seo, M.-K.; Rhee, K.-Y. Studies on Mechanical Interfacial Properties of Oxy-Fluorinated Carbon Fibers-Reinforced Composites. *Materials Science and Engineering: A*, **2003**, *356*, 219–226.
- [224] Thomas, S.; Joseph, K.; Malhotra, S.K.; Goda, K.; Sreekala, M.S. *Polymer Composites, Macro- and Microcomposites*; John Wiley & Sons, **2012**.
- [225] Maity, J.; Jacob, C.; Das, C.K.; Singh, R.P. Direct Fluorination of Twaron Fiber and Investigation of Mechanical Thermal and Morphological Properties of High Density Polyethylene and Twaron Fiber Composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, *107*, 3739–3749.
- [226] Maity, J.; Jacob, C.; Das, C.K.; Alam, S.; Singh, R.P. Direct Fluorination of UHMWPE Fiber and Preparation of Fluorinated and Non-Fluorinated Fiber Composites with LDPE Matrix. *Polym Test*, **2008**, *27*, 581–590.
- [227] Wirti, M.; Biondo, G.R.R.; Romanzini, D.; Amico, S.C.; Zattera, A.J. The Effect of Fluorination of Aramid Fibers on Vinyl Ester Composites. *Polym. Compos.*, **2019**, *40*, 2095–2102.
- [228] Lv, J.; Cheng, Z.; Wu, H.; He, T.; Qin, J.; Liu, X. In-Situ Polymerization and Covalent Modification on Aramid Fiber Surface via Direct Fluorination for Interfacial Enhancement. *Compos. B Eng.*, **2020**, *182*, 107608.
- [229] Cheng, Z.; Li, B.; Huang, J.; Chen, T.; Liu, Y.; Wang, X.; Liu, X. Covalent Modification of Aramid Fibers' Surface via Direct Fluorination to Enhance Composite Interfacial Properties. *Mater. Des.*, **2016**, *106*, 216–225.
- [230] Luo, L.; Wu, P.; Cheng, Z.; Hong, D.; Li, B.; Wang, X.; Liu, X. Direct Fluorination of Para-Aramid Fibers 1: Fluorination Reaction Process of PPTA Fiber. *J. Fluor. Chem.*, **2016**, *186*, 12–18.
- [231] Gardiner, I.V. *Fluorine Chemistry Research Advances*; Nova Publishers, **2007**.
- [232] Luo, L.; Hong, D.; Zhang, L.; Cheng, Z.; Liu, X. Surface Modification of PBO Fibers by Direct Fluorination and Corresponding Chemical Reaction Mechanism. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, *165*, 106–114.
- [233] Saulnier, F.; Dubois, M.; Charlet, K.; Frezet, L.; Beakou, A. Direct Fluorination Applied to Wood Flour Used as a Reinforcement for Polymers. *Carbohydr. Polym.*, **2013**, *94*, 642–646.
- [234] Charlet, K.; Saulnier, F.; Gautier, D.; Pouzet, M.; Dubois, M.; Béakou, A. Fluorination as an Effective Way to Reduce Natural Fibers Hydrophilicity. In *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications*; Figueiro, R.; Rana, S., Eds.; RILEM Bookseries; Springer Netherlands: Dordrecht, **2016**; Vol. 12, pp. 211–229.
- [235] Garcia, R.A. Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibres de bois MDF par traitements physico-chimiques, Université de Laval: Québec, **2005**.
- [236] Nachtigall, S.M.B.; Cerveira, G.S.; Rosa, S.M.L. New Polymeric-Coupling Agent for Polypropylene/Wood-Flour Composites. *Polym Test*, **2007**, *26*, 619–628.
- [237] Stamatakis, G.; Knuutinen, U.; Laitinen, K.; Spyros, A. Analysis and Aging of Unsaturated Polyester Resins in Contemporary Art Installations by NMR Spectroscopy. *Anal Bioanal Chem*, **2010**, *398*, 3203–3214.
- [238] Odegard, G.M.; Bandyopadhyay, A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2011**, *49*, 1695–1716.
- [239] Wu, C.-M.; Lai, W.-Y.; Wang, C.-Y. Effects of Surface Modification on the Mechanical Properties of Flax/ $\beta$ -Polypropylene Composites. *Materials*, **2016**, *9*, 314–324.
- [240] Asim, M.; Abdan, K.; Jawaid, M.; Nasir, M.; Dashtizadeh, Z.; Ishak, M.R.; Hoque, M.E. A Review on Pineapple Leaves Fibre and Its Composites. *Int. J. Polym. Sci.*, **2015**, *2015*, 950567.

- [241] Charlet, K.; Jernot, J.-P.; Gomina, M.; Bizet, L.; Bréard, J. Mechanical Properties of Flax Fibers and of the Derived Unidirectional Composites. *Journal of Composite Materials*, **2010**, *44*, 2887–2896.
- [242] Baley, C.; Bourmaud, A. Average Tensile Properties of French Elementary Flax Fibers. *Materials Letters*, **2014**, *122*, 159–161.
- [243] Chotirat, L.; Chaochanchaikul, K.; Sombatsompop, N. On Adhesion Mechanisms and Interfacial Strength in Acrylonitrile–Butadiene–Styrene/Wood Sawdust Composites. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2007**, *27*, 669–678.
- [244] Kazayawoko, M.; Balatinecz, J.J.; Matuana, L.M. Surface Modification and Adhesion Mechanisms in Woodfiber-Polypropylene Composites. *J. Mat. Sci.*, **1999**, 6189–6199.
- [245] Klason, C.; Kubát, J.; Strömvall, H.-E. The Efficiency of Cellulosic Fillers in Common Thermoplastics. Part 1. Filling without Processing Aids or Coupling Agents. *Int. J. Polym. Mat. Po.*, **1984**, *10*, 159–187.
- [246] Kharitonov, A.P.; Simbirtseva, G.V.; Tressaud, A.; Durand, E.; Labrugère, C.; Dubois, M. Comparison of the Surface Modifications of Polymers Induced by Direct Fluorination and Rf-Plasma Using Fluorinated Gases. *J. Fluor. Chem.*, **2014**, *165*, 49–60.

# Chapitre II - Fluoration de l'ensimage des fibres de lin

## Sommaire

<b>II.A- IDENTIFICATION DE LA COMPOSITION DE L'ENSIMAGE .....</b>	<b>88</b>
<b>II.A.1- MATERIEL D'ETUDE .....</b>	<b>88</b>
<b>II.A.2- IDENTIFICATION DE L'ENSIMAGE .....</b>	<b>89</b>
II.A.2.1- EXTRACTION .....	89
II.A.2.2- IDENTIFICATION DE L'ENSIMAGE.....	89
<b>II.B- FLUORATION DES FIBRES DE LIN ENSIMEES.....</b>	<b>92</b>
<b>II.B.1- PROCEDE DE FLUORATION .....</b>	<b>92</b>
II.B.1.1- LES MODES DE FLUORATION .....	93
II.B.1.2- PROTOCOLE DE FLUORATION .....	94
<b>II.B.2- COMPOSITION CHIMIQUE DE LA COUCHE FLUOREE.....</b>	<b>95</b>
II.B.2.1- PRESENCE DU FLUOR A LA SURFACE DES FIBRES.....	95
II.B.2.2- MECANISME DE FLUORATION .....	97
II.B.2.3- COMPOSITION DE L'EXTREME SURFACE DES FIBRES .....	106
<b>II.C- IMPACT DE LA FLUORATION SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES DES FIBRES .....</b>	<b>107</b>
<b>II.C.1- REDUCTION DE LA POLARITE DES FIBRES DE LIN .....</b>	<b>107</b>
II.C.1.1- METHODE DE MESURE.....	108
II.C.1.2- MODIFICATION DE LA TENSION DE SURFACE .....	110
<b>II.C.2- CHANGEMENT MORPHOLOGIQUE.....</b>	<b>112</b>
<b>II.C.3- PROPRIETES MECANIQUES DES FIBRES POST-TRAITEMENT.....</b>	<b>113</b>
<b>CONCLUSION CHAPITRE II.....</b>	<b>116</b>
<b>REFERENCES CHAPITRE II .....</b>	<b>117</b>



"Le hasard souvent fait plus que la science" est une expression française [1] qui, si non pris *stricto sensu*, nous rappelle que la majorité des découvertes scientifiques de notre monde moderne sont dues au hasard et à la chance de scientifiques qui ont fait des découvertes majeures, par erreur ! C'est de surcroît, l'idée qu'Albert Einstein essaye de nous faire passer dans sa célèbre citation "*Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a jamais tenté d'innover*" qui rend bien compte que l'ensemble des personnes de ce monde, de celui du passé mais également de celui du futur ont commis (et commettront) des erreurs mais que cela n'a pas empêché (et n'empêchera pas) ces personnes d'apporter leurs contributions aux connaissances et innovations actuelles et futures. Toutefois, comme le rappelle Louis Pasteur lors de son discours prononcé à Douai en 1854 : "*Le hasard ne favorise que les esprits préparés*". Il faut ici comprendre que même le hasard le plus prometteur ne peut être prolifique que si ce dernier n'est pas laissé en désuétude. C'est notamment cette doctrine qui va être mise en application ici.

En effet, comme discuté dans l'état de l'art, l'objectif de cette thèse est de fluorer des fibres de lin afin de tenter d'améliorer les performances mécaniques des composites formés à partir de ces renforts traités. Toutefois, l'entreposage de la matière première, initialement prévue pour les travaux de ma thèse, durant plusieurs années en combinaison avec les informations transmises de bouche à oreilles ont fait ignorer que les fibres de lin présentes au sein des locaux de SIGMA Clermont étaient recouvertes d'un agent d'ensimage (*i.e.* un agent de liaison type polymère à l'état non polymérisé qui aide à la manipulation des tissus de fibres et sert à améliorer l'interface fibres/matrice au sein du composite). Or, la découverte de la présence d'un ensimage à la surface des fibres ne s'est produite qu'après avoir réalisé les traitements de fluoration et entamé la réalisation des analyses de ces échantillons. Aussi, plutôt que de réduire à néant ces expérimentations et sachant qu'au même moment Cederløf *et al.* [2] et Kusano *et al.* [3] sont venus enrichir la littérature des deux premières publications portant sur la fluoration (*via* un plasma dans leurs cas) de l'ensimage de fibres de verre, il fût établi que l'étude de la fluoration directe de l'ensimage de fibres de lin était un sujet d'actualité et pertinent à investiguer.

### II.A- Identification de la composition de l'ensimage

#### II.A.1- Matériel d'étude

La première étape à réaliser avant de commencer la fluoration de l'ensimage est l'identification de ce dernier afin de parfaitement connaître la matière première à la base de notre étude.

Aussi, les fibres de lin utilisées durant ces travaux se composent d'un tissu de fil de lins unidirectionnel FlaxPly®, acheté chez Eco-technilin (Figure II-1a). L'assemblage de fibres de lin (torsadées) forme un fil d'un diamètre d'environ 200-300µm (Figure II-1b). Ces fils sont ensuite tissés afin de former un tissu constitué de fils de chaîne placés selon une seule direction (1D) et maintenu entre eux à l'aide de fils de trame (*i.e.* fils placés perpendiculairement à la direction des fils de chaîne, visibles sur la Figure II-1a dans la direction verticale).

En outre, le fabriquant précise que ce produit est recouvert d'un ensimage de type époxy.

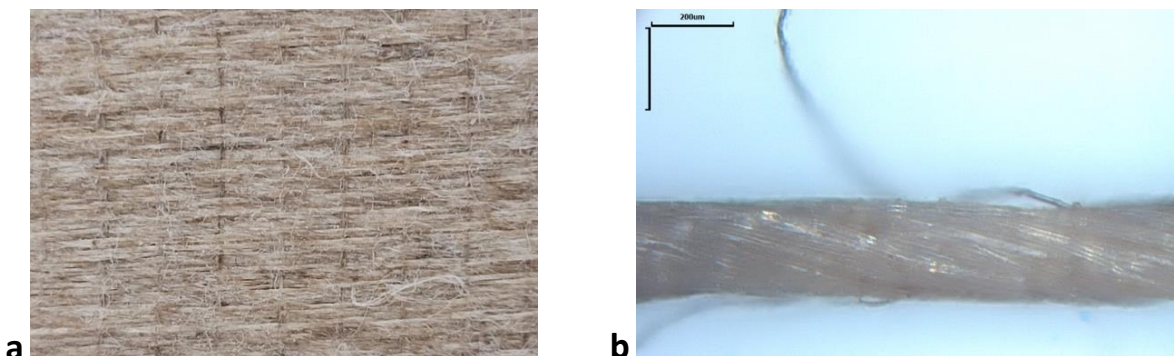


Figure II-1 : (a) Photo du tissu de fibres de lin FlaxPly utilisé pour l'étude de la fluoration des fibres de lin ensimées ; (b) Photo d'un fil de fibres de lin.

## II.A.2- Identification de l'ensimage

### II.A.2.1- Extraction

Afin de pouvoir identifier l'espèce chimique qui compose l'ensimage de notre tissu de lin, une extraction type "soxhlet à froid" fût réalisée. Un "soxhlet" est une méthode d'extraction solide-liquide qui joue sur les différences de solubilité des constituants d'un matériau pour permettre l'extraction de l'un d'entre eux. Pour l'expliquer plus simplement et en prenant en exemple le cas qui nous intéresse, nous sommes en présence de fibres de lin (constituant 1) recouvertes d'un ensimage (constituant 2). Aussi, en utilisant un solvant dans lequel l'ensimage est soluble mais pas les fibres, ce composé va se solubiliser au sein du solvant et donc être extrait des fibres. Par la suite, une évaporation du solvant permettra de récupérer l'ensimage précédemment extrait. Pour réaliser le soxhlet, l'acétone et l'éthanol, couramment utilisés comme solvants, furent sélectionnés pour notre étude car ayant en outre les avantages d'être peu coûteux et faiblement dangereux à manipuler (notamment pour l'éthanol). Si les deux expérimentations aboutirent aux mêmes résultats, seuls les résultats obtenus avec l'éthanol vont être présentés ci-après.

Pour réaliser l'extraction, environ 5g de fibres furent placés dans un erlenmeyer et couverts avec de l'éthanol. Le récipient fût ensuite fermé par un film de paraffine et disposé 7 jours à température ambiante. Une fois ce délai passé, le liquide fût transvasé dans un ballon (Figure II-2a) pour évaporer l'éthanol. On remarque notamment que la couleur du solvant, initialement translucide en sortie de flacon, est devenue jaune pâle, signe qu'un composé a bien été extrait. Le ballon fût alors placé sur un bain d'huile à 90°C jusqu'à évaporation de la totalité de l'éthanol. À la fin du traitement thermique, un composé brun visqueux fût récupéré et analysé (Figure II-2b)

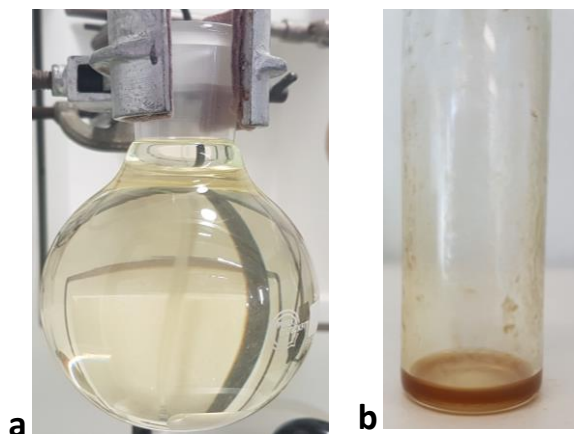


Figure II-2 : a) Image du liquide contenu dans l'erlenmeyer de désensimage après 7 jours d'extraction (mélange éthanol et polymère d'ensimage) ; b) image du liquide visqueux après évaporation de l'éthanol.

### II.A.2.2- Identification de l'ensimage

#### II.A.2.2.1- Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Avec pour objectif d'identifier l'espèce chimique de l'ensimage, le composé brun précédemment extrait (Figure II-2b) fût tout d'abord analysé par DSC afin de connaître la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Cette mesure, réalisée entre -80°C et +100°C avec une rampe de température de +10°C/min (Figure II-3), indique une transition vitreuse qui se situe entre -22 et -3°C. En outre, le thermogramme DSC ne présente pas de pic de fusion sur la plage de température étudiée.

Cette seule analyse ne permet pas d'identifier précisément la molécule qui compose l'ensimage étant donné le grand nombre de polymères possède une  $T_g$  dans cette zone [4].

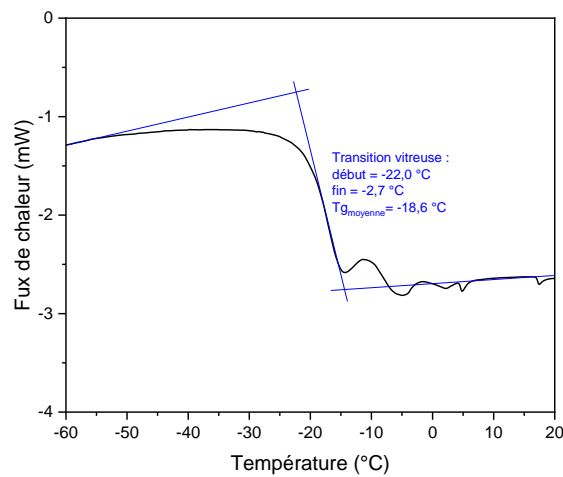


Figure II-3 : Thermogramme DSC de l'ensimage

### II.A.2.2.2- Analyses spectroscopiques

Dans l'objectif de connaître les groupements chimiques qui composent le composé extrait précédemment, une analyse par FT-IR de ce dernier fût conduite. Pour se faire, un spectromètre Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Scientific) en mode ATR fût employé avec, pour chaque spectre, 32 balayages (d'une résolution de  $4\text{cm}^{-1}$ ) effectués entre  $4000$  et  $524\text{cm}^{-1}$ .

En partant du fait que le fournisseur de la résine indique que les fibres sont recouvertes d'un ensimage de type époxy, le spectre de notre produit (Figure II-4a) fût comparé à ceux de différentes résines époxy "classiques" que l'on peut trouver dans la littérature. Les résultats montrent une correspondance parfaite entre les bandes de vibrations identifiées sur notre composé d'ensimage et celles présentent dans le spectre IR du Diglycidyl Ether de Bisphénol A (ou DGEBA, dont la formule chimique est présentée en Figure II-5) [5–8], comme cela est visible sur la Figure II-4b. Aussi, il y a de bonnes raisons de penser que notre ensimage est constitué de DGEBA.

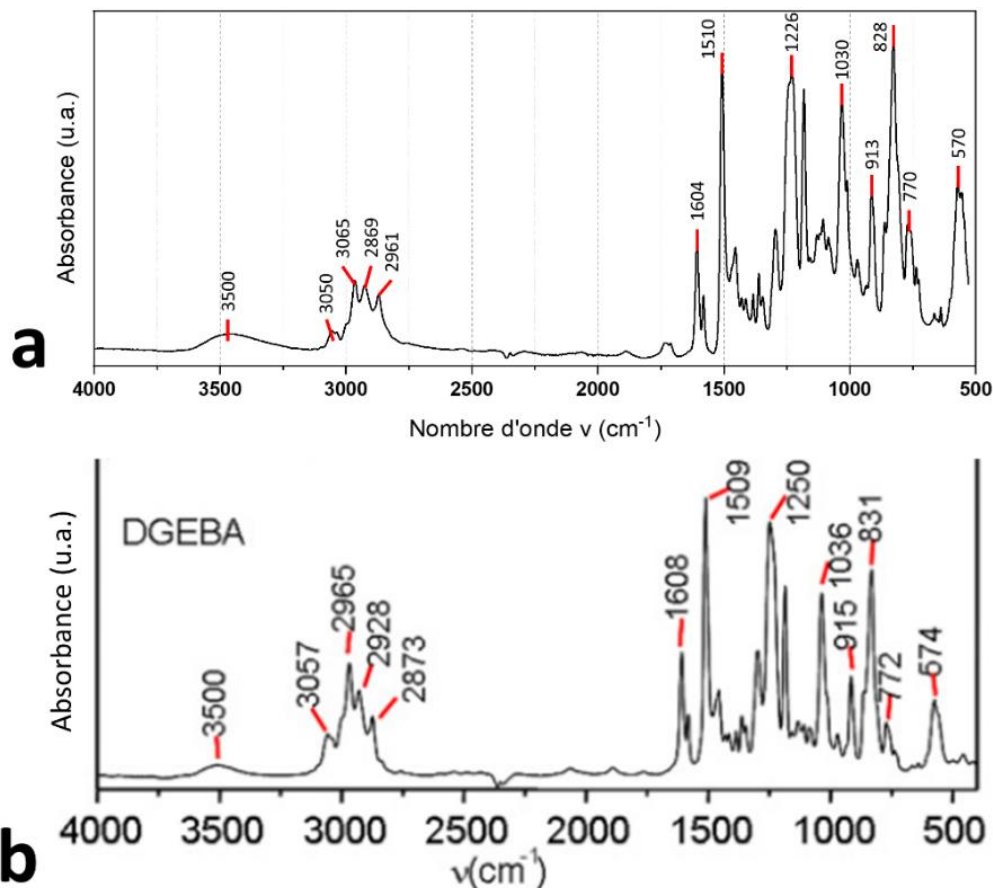


Figure II-4 : Comparaison entre (a) le spectre FT-IR du composé d'ensimage et (b) le spectre FT-IR de la DGEBA tiré de [6]

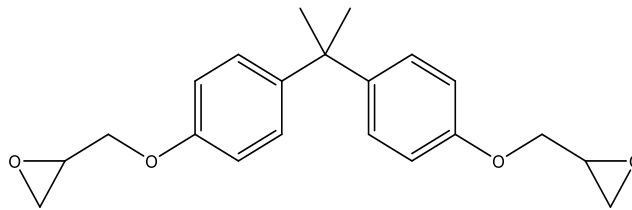


Figure II-5 : Formule chimique de la GDEBA

Étant donné que les spectres IR des différentes résines époxy restent proche les uns des autres (de par la présence de groupements chimiques similaires au sein des différentes structures), une confirmation de l'identification fût également réalisée par RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  en phase liquide. Pour la réaliser, une pointe de spatule de l'ensimage fût diluée dans  $\text{CDCl}_3$  avant d'entreprendre les analyses RMN à l'aide d'un spectromètre 400MHz Bruker Avance III. L'acquisition des spectres du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  ont été respectivement réalisés en 16 et 512 scans. Ces derniers sont décrits de manière textuelle ci-après mais également présentés dans les Figure II-6 et Figure II-7.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.15 (d, 4H,  $J = 9.2$ ), 6.83 (d, 4H,  $J = 8.6$ ), 4.20 (dd, 2H,  $J = 3.1$  and  $11.2$ ), 3.95 (dd, 2H,  $J = 5.5, 11.2$ ), 3.32–3.35 (m, 2H), 2.89 (dd = t, 2H,  $J = 4.3$ ), 2.74 (dd, 2H,  $J = 2.6, 4.9$ ), 1.63 (s, 6H); (3.70, q + 1.24, t = Ethanol).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) : d 156.2 (C), 143.7 (C), 127.7 (CH), 114.0 (CH), 68.7 ( $\text{CH}_2$ ), 50.2 (CH), 44.8 ( $\text{CH}_2$ ), 41.7 (C), 31.0 ( $\text{CH}_3$ ); (58.3 ( $\text{CH}_2$ ) + 18.4 ( $\text{CH}_3$ ) = Ethanol).

Une nouvelle fois, ces spectres RMN furent comparés avec ceux de la DGEBA reportés dans la littérature [5,7,9,10] et ont démontré la concordance.

De la même manière, la valeur de la  $T_g$  précédemment obtenue fût elle aussi mis en relation avec celle renseignée pour ce composé dans différents articles [7,8]. L'ensemble de ces résultats montrent une correspondance parfaite entre l'ensimage extrait et la DGEBA nous permettant d'affirmer que notre ensimage est composé de cette molécule.

En outre, de la DGEBA commerciale (SIGMA Aldrich) fût également passée en RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  et mis en parallèle des courbes de notre ensimage (Figure II-6 et Figure II-7 respectivement). Les résultats montrent une parfaite similarité de déplacements chimiques entre ces deux composés (on remarque simplement la présence additionnelle des pics de l'eau et de l'éthanol [11], naturellement présente dans  $\text{CDCl}_3$  et utilisé pour l'extraction de l'ensimage, respectivement) prouvant une nouvelle fois que notre ensimage est bien composé de DGEBA.

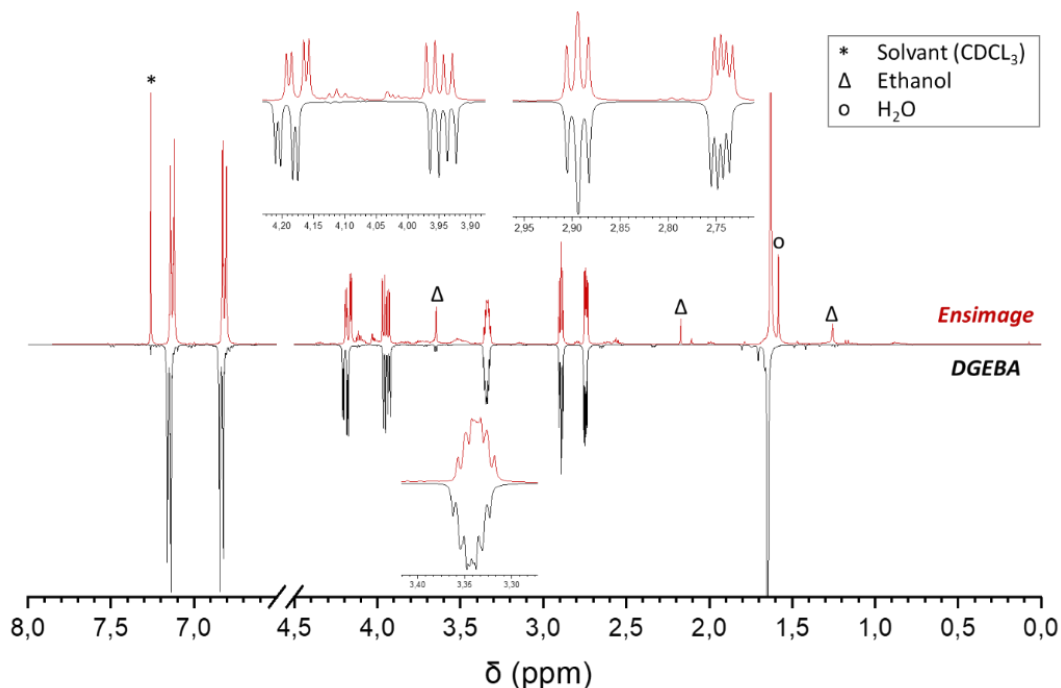


Figure II-6 : Spectres RMN du  $^1\text{H}$  de l'ensimage (rouge) et de la DGEBA (commerciale)

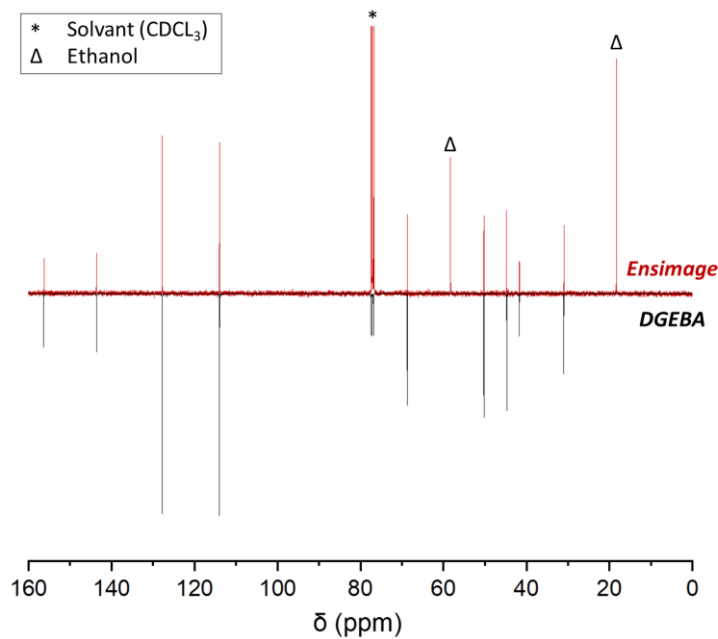


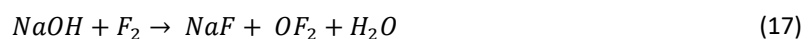
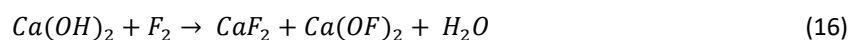
Figure II-7 : Spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  de l'ensimage (rouge) et de la DGEBA (commerciale)

## II.B- Fluoration des fibres de lin ensimées

### II.B.1- Procédé de fluoration

Maintenant que l'espèce chimique qui recouvre nos tissus de lin est connue, il nous est désormais possible de réaliser les fluorations de ces derniers afin de fonctionnaliser leurs surfaces avec des groupements fluorés et d'ainsi réduire leurs polarités. La stratégie est ici de mettre à profit l'ensimage et de s'en servir comme zone de greffage du fluor. Pour se faire, les tissus de lin furent découpés à des dimensions de  $2,5 \times 4 \text{ cm}^2$ , avant d'être placé au sein d'un réacteur de fluoration en nickel passivé (couvert d'une couche de  $\text{NiF}_2$ ) de 1L (Figure II-8). Le fonctionnement du circuit de fluoration est schématisé en Figure II-9. Ce dernier fonctionne sur le principe suivant : une bouteille de fluor et une bouteille de gaz neutre (dans notre cas l'azote) sont toutes deux reliées à leur débitmètre respectif. Grâce à cet élément, il est possible de contrôler en temps réel la quantité de  $\text{F}_2$  et de  $\text{N}_2$  qui est introduite au sein du réacteur. Les gaz ayant passés leur débitmètre, les circuits se rejoignent à l'aide d'une tuyauterie en T qui permet de réunir ces derniers un seul tuyau. Par la suite, le mélange de gaz passe au sein du réacteur afin de fluorer l'échantillon désiré. Enfin, en sortie du dispositif de traitement se trouve un piège à chaux sodée (cylindre gris sur la Figure II-8.) composé de 80% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 10% de  $\text{KOH}$  et 10% de  $\text{NaOH}$ , qui sont destinés à neutraliser l'excédent de di-fluor ( $\text{F}_2$ ) non consommé durant la réaction.

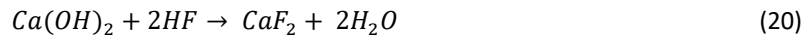
En effet,  $\text{F}_2$  viens réagir avec les constituants de la chaux sodée pour former précipités inertes tels que  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaF}$  et  $\text{KF}$ , permettant ainsi de neutraliser les gaz fluorés :



En outre, le départ de molécule d'eau, couplé à la potentielle présence d'humidité résiduelle au sein de l'atmosphère du piège selon l'équation induit la réaction de déprotonation des molécules d'eau par  $\text{F}_2$  selon la réaction (19) :



Par la suite, l'acide hydrofluoridrique (HF) réagit avec les constituants de la chaux sodée pour former les mêmes précipités inertes que ceux obtenues avec la réaction directe entre la chaux sodée et  $F_2$  :



De plus, à la suite du réacteur se trouve une vanne ouverte/fermée qui permet de "fermer" de réacteur afin de fluorer en mode statique, ainsi qu'une pompe qui peut être connecté à la place du piège à chaux sodée (avant la réaction) afin de faire le vide au sein du réacteur.



Figure II-8 : Réacteur de fluoration employé pour traiter les fibres ensimées

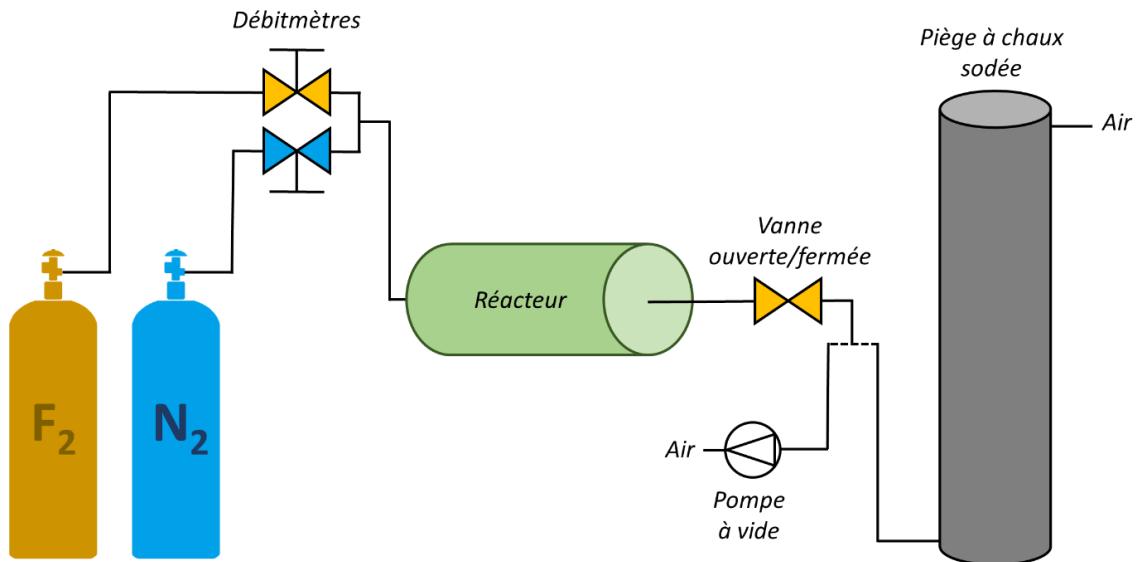


Figure II-9 : Schéma du circuit de fluoration

### II.B.1.1- Les modes de fluoration

La fluoration directe sous  $F_2$  est une réaction chimique de type gaz-solide où le fluor moléculaire vient réagir avec la surface du substrat. Cette opération peut se faire de deux façons différentes : en mode statique ou en mode dynamique.



### II.B.1.1.1- Le mode statique

Dans le cas d'une fluoration en mode statique, une vanne positionnée en sortie de réacteur vient délimiter ce dernier et permettre sa mise sous vide. Une fois l'enceinte sous pression réduite, elle est remplie (jusqu'à la pression souhaitée, généralement la pression atmosphérique ( $P_0$ ) du mélange réactif ( $F_2$  et potentiellement d'un gaz inerte du type  $N_2$  ou Ar pour diluer le fluor). Le mélange réactionnel est ensuite laissé au sein du réacteur durant un temps de fluoration  $t_f$  sans ajout d'autre gaz durant la réaction. Une fois le délai dépassé, la vanne qui permettait précédemment la fermeture du réacteur est ouverte et un flux de gaz neutre est introduit au sein du réacteur pour vidanger ce dernier du  $F_2$  restant et permettant l'arrêt de la réaction. Ce balayage sous gaz neutre permet également d'éliminer les coproduits de la réaction qui peuvent se former au sein de l'enceinte de fluoration tel que HF,  $CF_4$  ou encore  $C_2F_6$ . En fonction des dimensions du réacteur, le débit de ce flux de purge déterminera le temps supplémentaire de contact avec le gaz  $F_2$ , certes dilué mais présent ; ce temps s'ajoute à  $t_f$ . Nous avons veillé à garder ce flux identique sur toute une série de fluoration.

### II.B.1.1.2- Le mode dynamique

Dans le cas d'une fluoration dynamique, la réaction est réalisée sous flux continu et contrôlé du mélange réactif. Ce mode de réaction permet de continuellement renouveler le fluor à la surface du matériau cible. La méthode consiste dans un premier temps à purger le réacteur, qui est ouvert vers le piège à chaud sodée décrit précédemment, à l'aide d'un flux continu de gaz neutre durant un temps  $t_{\text{purge}}$ . Par la suite, le mélange réactionnel est envoyé en continu au sein du réacteur durant un temps  $t_f$ . Enfin, un flux de gaz neutre est appliqué pour vidanger le réacteur du  $F_2$  résiduel ainsi que des autres coproduits gazeux formés pendant la réaction, de la même manière que pour le mode statique.

### II.B.1.2- **Protocole de fluoration**

Dans le cas de la fluoration des tissus de lin ensimés, le mode dynamique fût sélectionné pour réaliser les traitements. En effet, c'est dans cette configuration que Pouzet *et al.* [12] ont exécuté la fluoration du bois au sein du même réacteur que celui qui a été employé pour nos traitements. Aussi, utiliser le même mode de fluoration permettra de se rapprocher des conditions expérimentales de ce dernier.

Le gaz réactif utilisé pour les traitements est un mélange de fluor pur, acheté chez Solvay Fluor (moins de 0,1vol.% d'impuretés, principalement de l'oxygène), et d'azote pur (pureté de 99,999%).

Afin de réaliser les différentes fluorations, le protocole suivant fût appliqué à l'ensemble des échantillons de manière identique, en faisant uniquement varier la composante temps  $t_f$  :

- Étape 1 - Séchage : avant chaque réaction, les fibres ont été placées pendant 1h sous vide primaire ( $10^{-3}$ mbar) à  $80^\circ\text{C}$  afin d'éliminer l'humidité du sein de ces dernières.
- Étape 2 - Conditionnement du réacteur : une fois séchés les échantillons furent disposés au sein du réacteur et un flux d'azote gazeux fût appliqué pendant 1h afin d'éliminer toute trace d'air et d'humidité. Il est à noter ici qu'un flux continu d'azote fût appliqué au sein du réacteur pendant 1h (80mL/min) avant que les fibres ne soient introduites au sein de celui-ci.
- Étape 3 - Fluoration : afin de réaliser le traitement de fluoration, un flux de  $F_2/N_2$  dans un rapport volumique de 1:1 fût appliqué. Le débit de chaque gaz a été fixé à 20mL/min et les temps de fluorations étaient de 1min, 2min 30s, 5min, 7min 30s, 10min, 15min et 20min.
- Étape 4 - Vidange du réacteur : une fois le processus de fluoration réalisé, le flux de fluor fût stoppé et le réacteur de nouveau purgé avec de l'azote pur (80mL/min) pendant 1h pour arrêter la réaction et éliminer les traces de  $F_2$ , HF,  $CF_4$ , et  $C_2F_6$  *via* un piège à chaux sodée.
- Étape 5 - Post-séchage : finalement, les fibres furent sorties du réacteur de fluoration et à nouveau dégazées pendant 1 heure sous vide primaire ( $10^{-3}$ mbar) à  $80^\circ\text{C}$  pour éliminer tous les gaz fluorés adsorbés à la surface de l'échantillon.

Une fois les 5 étapes décrites précédemment réalisées, les fibres ont été stockées dans des sachets plastiques hermétiques en attendant d'être analysées.

## II.B.2- Composition chimique de la couche fluorée

### II.B.2.1- Présence du fluor à la surface des fibres

Afin de savoir si les traitements de fluoration ont permis de greffer de manière covalente des atomes de fluor sur l'ensimage des fibres, des analyses EDX et FT-IR furent réalisées. Les résultats EDX (Figure II-10), obtenus *via* l'utilisation d'un détecteur "XFlash - Quantax EDS detector for SEM", révèlent la présence d'atomes de fluor au sein des fibres, quel que soit l'échantillon. De plus, les résultats montrent une augmentation du pourcentage de fluor lorsque le temps de fluoration est allongé, avec un optimum pour 15min de fluoration. Ces données indiquent qu'une couche fluorée a bien été formée au niveau des échantillons et que celle-ci est la plus épaisse et/ou la plus dense pour 15min de fluoration.

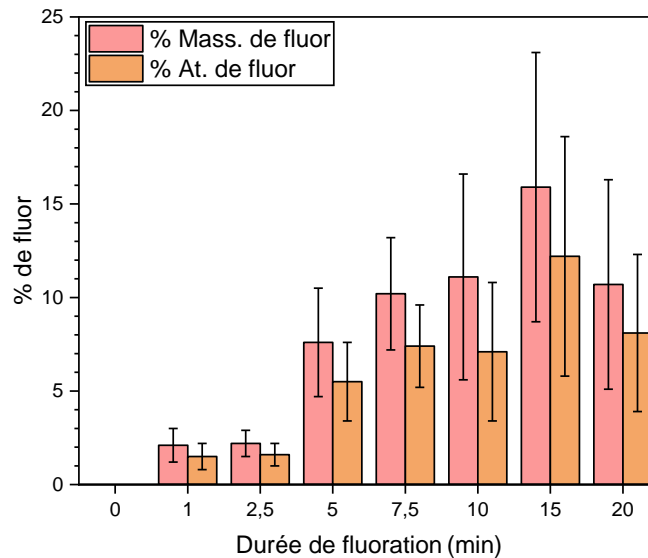


Figure II-10 : Pourcentage atomique et massique en fluor en fonction du temps de fluoration obtenu par EDX

Lors des analyses par FT-IR avec un spectromètre Nicolet 6700 de chez Thermo Scientific, les spectres furent acquis en mode ATR (avec un cristal diamant) en 32 scans d'une résolution de  $4\text{cm}^{-1}$  sur la plage  $4000\text{-}524\text{cm}^{-1}$ . La Figure II-11 présente l'évolution des spectres en fonction du temps de fluoration. Afin de mettre en évidence les différences de chaque spectre par rapport à celui des fibres brutes, ce dernier est soustrait de celui des fibres fluorées afin de faire apparaître les contributions "positives" (gain d'intensité) et "négatives" (perte d'intensité) du spectre par rapport à celui des fibres brutes, par différence. Ainsi, les lignes bordeaux et bleues, présentes sur les spectres de la Figure II-11, correspondent respectivement à ces deux contributions. Cette méthode fût privilégiée à celle de la déconvolution, notamment employée par M. Pouzet [13] lors de sa thèse sur la fluoration du bois, pour deux raisons principales. Tout d'abord les spectres IR possèdent un très grand nombre de contributions qui rend extrêmement complexe leur déconvolution exacte. Aussi, en réalisant deux déconvolutions successives sur le même spectre IR, il est fréquent d'obtenir deux résultats différents, questionnant la fiabilité des résultats. En outre, une simple déconvolution ne permet d'identifier que les nouvelles composantes qui apparaissent dans les spectres. Or, comme nous allons le voir ci-après, si de la dégradation se produit une atténuation ou disparition de certains pics peut être observée. La différence des spectres permet d'obtenir des résultats répétables et fait apparaître ces disparitions de pics (reliée à de la dégradation) sous la forme d'une composante négative. Ainsi, ce sera cette technique qui sera employée pour étudier et comparer les différents temps de fluoration.

Il est à noter que pour être comparés, les spectres ont dû être normalisés par rapport au pic situé à  $1032\text{cm}^{-1}$ . En effet, une différence de quantité de fibres sur le cristal ATR induisant une variation de l'intensité des pics, la normalisation est nécessaire pour pouvoir comparer les spectres.

L'apparition de différentes bandes de vibrations est évidente entre  $1000\text{ et }1400\text{cm}^{-1}$  (Figure II-11), plage qui correspond à la zone de vibration des liaisons carbone-fluor (C-F) [14], et ce dès 1min de fluoration. Ceci constitue la preuve d'un greffage covalent des atomes de fluor à la surface des fibres.



À partir de 5min de fluoration, l'analyse de la différence des spectres montre l'atténuation significative voire la disparition de plusieurs bandes (lignes bleues sur la Figure II-11) et notamment de celle située à  $1500\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  des cycles aromatiques de la DGEBA [6] ; son extinction révèle l'élimination de ce groupement au sein de la structure chimique pendant la fluoration. En d'autres termes, la fluoration a pour effet de supprimer l'aromaticité de ces cycles par rupture du cycle ou réaction sur les doubles liaisons. En outre, 2 autres bandes situées à  $1250$  et  $830\text{cm}^{-1}$  disparaissent également ; comme elles correspondent respectivement aux groupements C-O-C des éthers en  $\alpha$  des cycles aromatiques ou des cycles oxiranes, leur extinction montre la disparition de ces liaisons au sein de la structure de l'ensimage. Enfin, d'autres zones semblent affectées, notamment les bandes liées à des liaisons C-H voire C-C. Cependant, l'apparition de bandes attribuées aux liaisons C-F complique l'analyse et la compréhension du mécanisme réactionnel de la fluoration du DGEBA par spectroscopie IR. En effet, on retrouve dans la région  $1000\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ , en plus des bandes de vibration C-F, l'ensemble des vibrations des liaisons  $\delta_{\text{CH}_x}$  notamment. L'apparition d'un grand nombre de liaisons C-F peut rendre invisible la disparition de ces autres bandes rendant indispensables d'autres analyses pour mieux comprendre les modifications chimiques occasionnées par la fluoration sur la DGEBA.

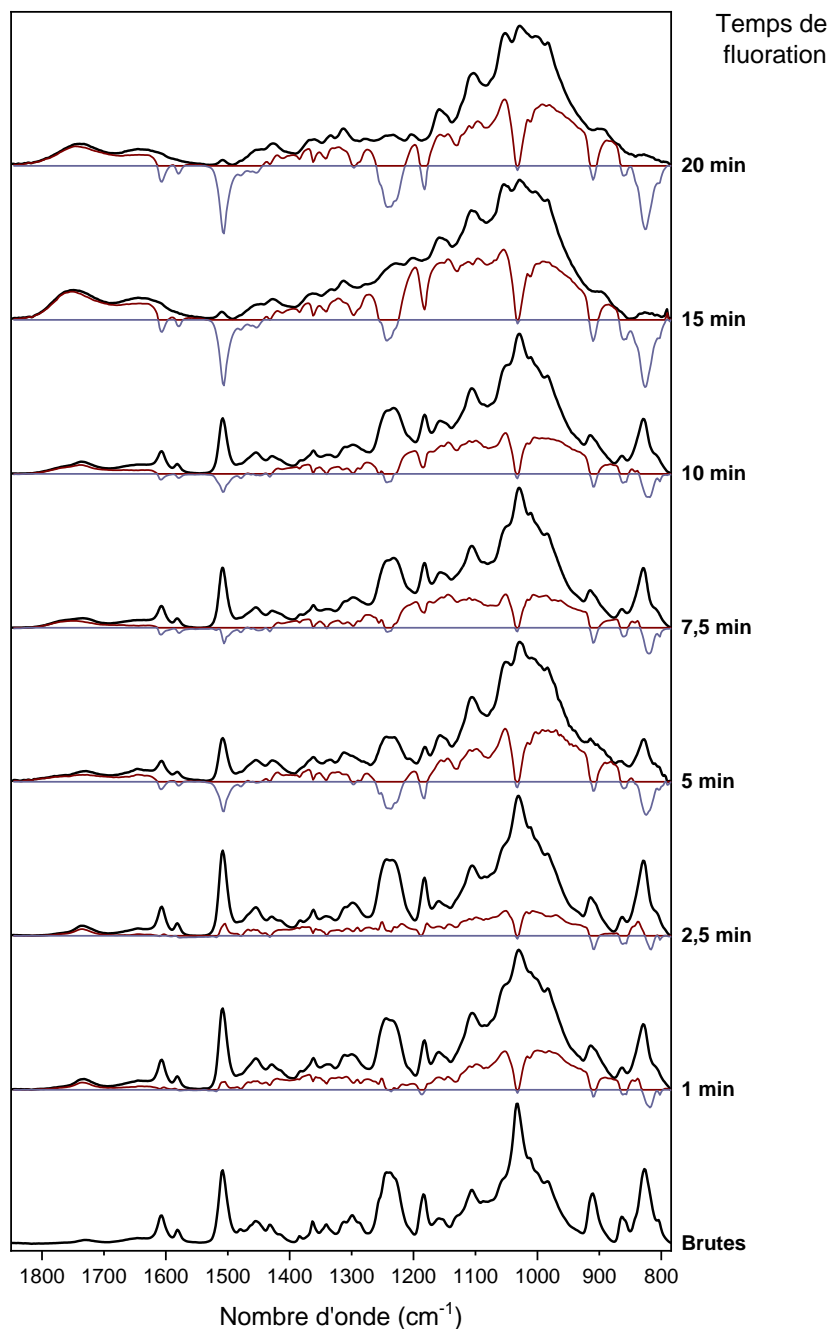


Figure II-11 : Spectres FT-IR des fibres de lin brutes et fluorées.

### II.B.2.2- Mécanisme de fluoration

Les analyses précédemment menées par FT-IR nous ont permis d'entrevoir quelques-unes des modifications chimiques occasionnées sur la structure de la DGEBA par le traitement de fluoration. Afin d'aller plus loin dans la compréhension, la RMN du solide sur le noyau  $^{19}\text{F}$  fût réalisée à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance de 300 MHz. Ces mesures furent conduites en rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spining) à l'aide d'une sonde pour rotors de 2,5mm permettant d'atteindre une vitesse de rotation de 30kHz. Une séquence simple a été utilisée avec une seule impulsion  $\pi/2$  de 4,0 $\mu\text{s}$ . Les déplacements chimiques des  $^{19}\text{F}$  ont été référencés de façon externe par rapport à  $\text{CF}_3\text{COOH}$  et ensuite rapportés à  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta_{\text{CF}_3\text{COOH}} = -76,6\text{ppm}$  vs  $\delta_{\text{CFCl}_3}$ ). L'ensemble des résultats de RMN du  $^{19}\text{F}$  sont présentés en Figure II-12. Il est connu que la fluoration des polymères a pour effet prépondérant de transformer les groupements  $\text{CH}_x$  en  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  ou  $\text{CH}_2\text{F}$  [15,16]. Les déplacements chimiques de ces trois espèces chimiques (par rapport à  $\text{CFCl}_3$ ) sont respectivement situés entre -40/-90ppm, -100/-155ppm et -160/-250ppm. Afin d'identifier plus aisément ces zones, un arrière-plan gris a été rajouté sur la Figure II-12).

Tout d'abord, l'apparition de bandes entre -40 et -250ppm est une preuve supplémentaire du greffage covalent du fluor sur l'ensimage des fibres de lin.

D'une manière générale, les groupement  $\text{CF}_2$  sont assimilés à une perfluoration des carbones (c'est-à-dire une saturation d'un carbone en fluor, sans rupture de la chaîne carbonée principale (voir le Chapitre I I.C.1.2.1.2-*Les mécanismes de fluoration directe*, p58), quand les  $\text{CF}_3$  sont eux le résultat d'une rupture du squelette carboné et donc signe d'une dégradation du substrat (on exclue ici les polymères qui présentent des fonctions  $-\text{CH}_3$  comme le polypropylène, qui peuvent se perfluorés en  $\text{CF}_3$ ). Les deux groupements méthyles de la DGEBA peuvent être convertis en  $\text{CF}_3$ . Ainsi, une première analyse des spectres RMN des fibres fluorées ne met en évidence aucune (ou une faible) dégradation pour 1min et 2min 30s de fluoration. La finesse des bandes de résonance indique un couplage homonucléaire  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$  faible et donc la dilution du fluor. En revanche, à partir de 5min de traitement et ce jusqu'à 10min, l'augmentation progressive de l'intensité des bandes relatives aux groupements  $\text{CF}_3$  montre qu'une dégradation commence à s'opérer mais que celle-ci reste modérée au vu de l'intensité relative modérée des bandes correspondantes. Enfin, pour les temps les plus longs, on remarque une élévation significative de l'intensité de la bande des  $\text{CF}_3$  pour 15min de traitement avant une diminution tout aussi significative. Ceci peut être relié à un phénomène de dégradation avancé de l'ensimage et de la perfluoration des méthyles. En effet, après 15min de fluoration, un grand nombre de groupement  $\text{CF}_3$  ont été créé et le fluor, en continuant de réagir sur l'ensimage, fini par causer la rupture des liaisons  $-\text{C}-\text{CF}_3$  pour former des espèces volatiles tels que  $\text{CF}_4$  diminuant alors la quantité de  $\text{CF}_3$  présente au niveau du matériau. En outre, on remarque que cette ultime diminution de l'intensité des pics des  $\text{CF}_3$  est en relation avec la diminution de la quantité de fluor présente sur les tissus observables en EDX (Figure II-10) mais également l'apparition de composantes négatives très intenses en FT-IR (Figure II-11), renforçant l'hypothèse du départ d'espèces volatiles.

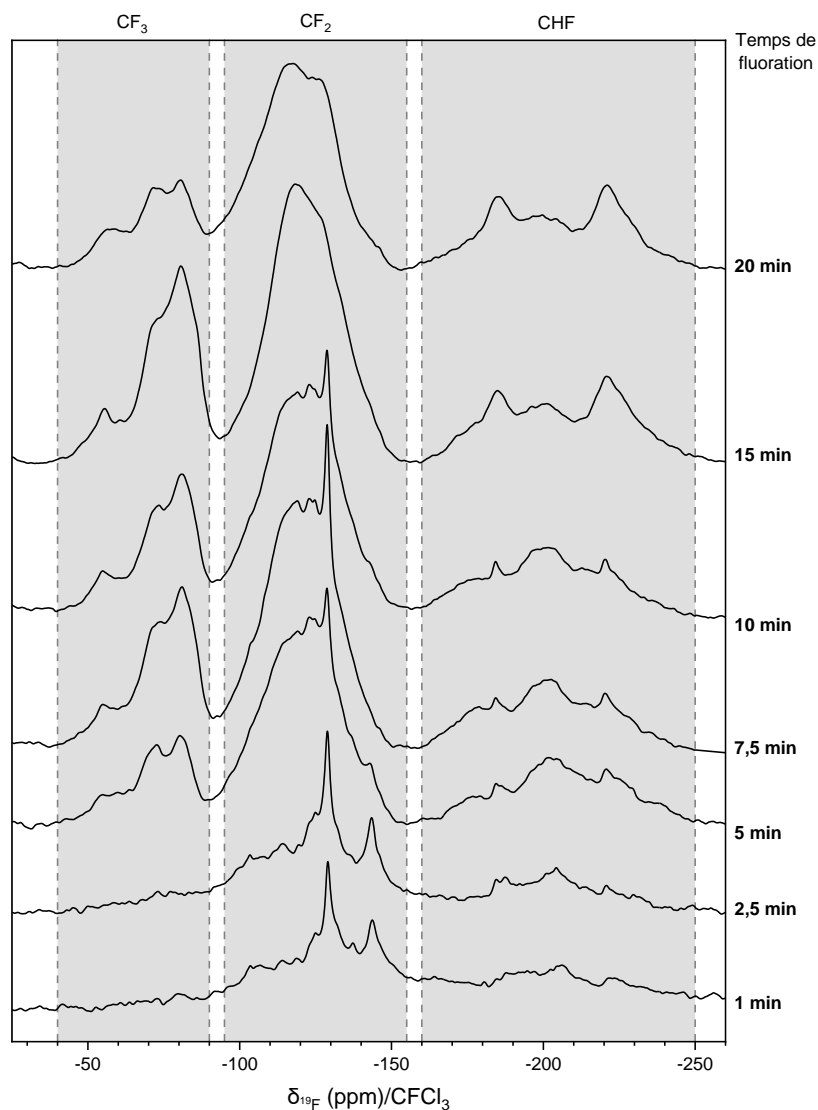


Figure II-12 : Spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  à l'état solide des fibres ensimées fluorées

Pour aller plus loin dans la compréhension du mécanisme de fluoruration et dans l'exploitation des données, différents travaux sur la fluoruration des polymères doivent être étudiés.

En 1979, Lagow & Margrave [15] ont montré que la perfluoruration d'un cycle aromatique et de groupements  $\text{CH}_x$  conduit aux réactions suivantes (Figure II-13) :

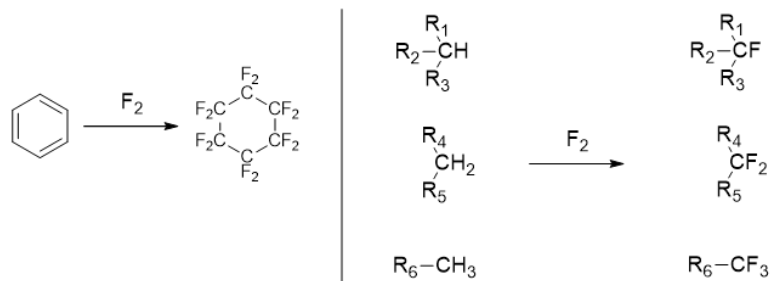
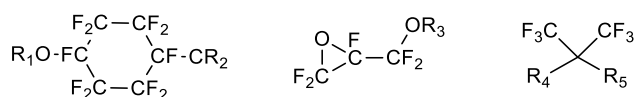
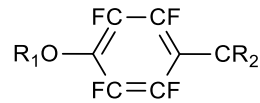


Figure II-13 : Équation bilan de perfluoruration des cycles aromatiques et des groupement  $\text{CH}_x$ , selon Lagow & Margrave [15]

Aussi, par analogie, la perfluoruration de la DGEBA devrait former les groupements chimiques suivants :

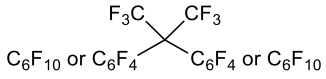
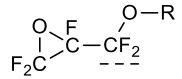
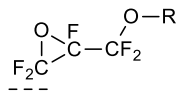
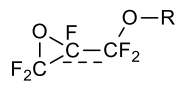
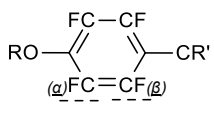
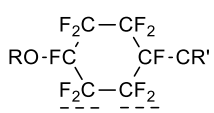
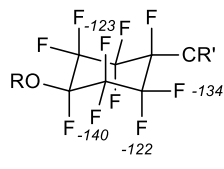
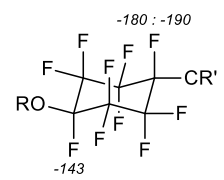


Les travaux de A.P. Kharitonov [16,17] ont montré que la réaction de perfluoration ne se produit pas de manière instantanée et que la cinétique de cette dernière varie en fonction des groupements chimiques présents. Par conséquent, le groupement chimique présenté ci-après pourrait apparaître au cours du processus de fluoration, en plus des  $\text{CH}_x\text{F}_y$  :



Pour les différentes espèces chimiques citées précédemment, il est possible d'identifier leurs déplacements chimiques en RMN du  $^{19}\text{F}$ . Toutefois, la littérature ne contenant pas ces données de manière exacte pour l'ensemble de ces espèces, nous nous rapporterons donc à des groupements  $\text{CF}_x$  qui ont un environnement chimique proche de ceux que nous étudions (Tableau II-1). Aussi, à partir de ces déplacements théoriques et en considérant également que les environnements fluorés déblindent les noyaux de fluor en raison de la très forte électronégativité de cet atome (3,98 sur l'échelle de Pauling [4]), il a été possible d'attribuer un déplacement chimique expérimental à ces groupements perfluorés de la DGEBA. Ainsi, ces derniers sont présentés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Déplacements chimiques des groupements perfluorés de la DGEBA

Groupements perfluorés		
Groupement chimique	$\delta_{\text{Théorique}}$ (ppm)	$\delta_{\text{Experimental}}$ (ppm)
	> -59 [18]	-55
	~ -80 [19]	-80
	-111 et -115 ; [20]	-114 -119
	~ -158 [20]	-164
	-141 ( $\alpha$ ) et -161 ( $\beta$ ) [21]	-143 ( $\alpha$ ) -156 ( $\beta$ )
		
		-124 -129 -137
	[22-24]	
		-143 -185
	[22-24]	

Comme une "sur-fluoration" d'un polymère (étape suivant la perfluoration) entraîne une rupture des chaînes carbonées principales, il est possible de prévoir quels groupements chimiques sont susceptibles de se former alors (Figure II-14). Cependant, compte tenu de la tension interne du cycle oxirane, de la forte réactivité du cycle aromatique et de la grande stabilité du cycle C<sub>6</sub>F<sub>10</sub>, certaines espèces sont moins probables en fin de réaction (mises en évidence par un fond gris dans la Figure II-14). L'ensemble des déplacements chimiques attendus de ces espèces sont indiqués dans le Tableau II-2.

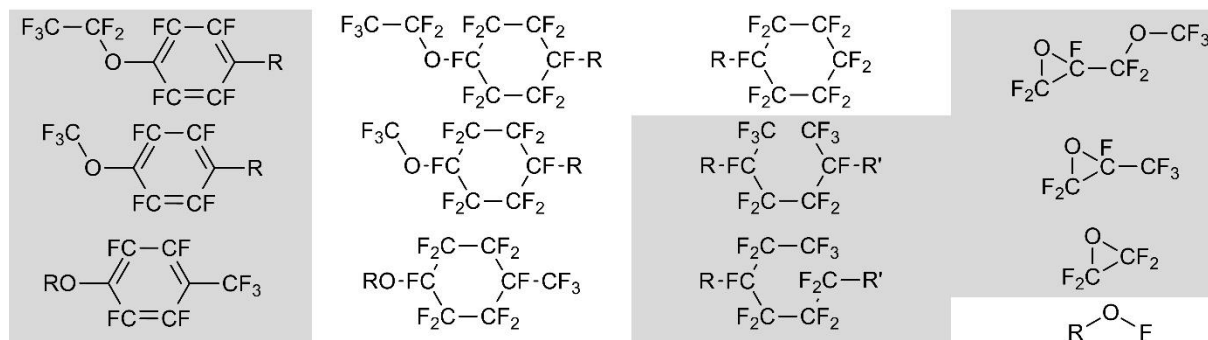


Figure II-14 : Groupements sur-fluorés potentiels de la DGEBA

Tableau II-2 : Déplacements chimiques des groupements "sur-fluorés" de la DGEBA

Groupements "sur-fluorés"		
Groupement chimique	$\delta_{\text{Theorique}}$ (ppm)	$\delta_{\text{Experimental}}$ (ppm)
	> -58 [20]	-55
	~ 55 [22]	-55
	-62 [20]	-63
	~ -70 [23,24]	-73
	> -88 [25]	-81
	> -88 [20]	-81
	-125, -143 [22-24]	-124, -143

$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \quad \text{CF}_3 \\   \quad   \\ \text{R}-\text{FC} \quad \text{CF}-\text{R}' \\   \quad   \\ \text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2 \end{array}$		
+		
$\begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}-\text{CF}_3 \\   \quad   \\ \text{R}-\text{FC} \quad \text{F}_2\text{C}-\text{R}' \\   \quad   \\ \text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2 \end{array}$	~ -80 [26]	-80
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{F} \quad \text{O}-\text{CF}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{F}_2\text{C}-\text{C}-\text{CF}_2 \end{array}$	-55 [27]	-55
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{F}_2\text{C}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$	-78 [20]	-80
$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2 \end{array}$	-111 [28]	-111
$\text{R}-\text{O}-\text{F}$	> +120 [29]	∅

La comparaison des déplacements RMN théoriques, présentés dans les Tableau II-1 et Tableau II-2, avec ceux issus des déconvolutions des spectres RMN  $^{19}\text{F}$  des fibres fluorées, pourrait permettre de mieux comprendre le mécanisme de fluoration de la DGEBA. Cependant, après 2,5 minutes de fluoration, les bandes deviennent trop larges pour réaliser cette dernière de manière fiable. Ce phénomène est dû au couplage dipolaire homonucléaire  $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$  qui, malgré la vitesse de rotation de 30kHz, ne permet pas de séparer correctement les différents types d'environnement des atomes de  $^{19}\text{F}$  et ainsi d'obtenir des bandes fines pour les longs temps de fluoration. La concentration de fluor au voisinage du noyau observé couplé à l'augmentation de la variabilité des environnements chimique de ces derniers (e.g.  $\text{CF}_2-\text{CFH}-\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}-\text{CFH}-\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}-\text{CFH}-\text{CHF}$ ,  $\text{CH}_2-\text{CFH}-\text{CH}_2\dots$ ) entraîne un élargissement des composantes. En d'autres termes, pour des temps courts de fluoration, les atomes de fluor sont dilués et ne possèdent que peu de proches voisins fluorés, induisant des bandes fines. Lorsque le temps de fluoration augmente, la quantité de fluor au voisinage de chaque atome de  $^{19}\text{F}$  augmente induisant une plus grande diversité d'environnements chimiques qui élargie le signal obtenu. Aussi, pour identifier la présence ou non d'une espèce chimique, l'intensité relative de chaque bande sera étudiée et présentée dans la Figure II-15.

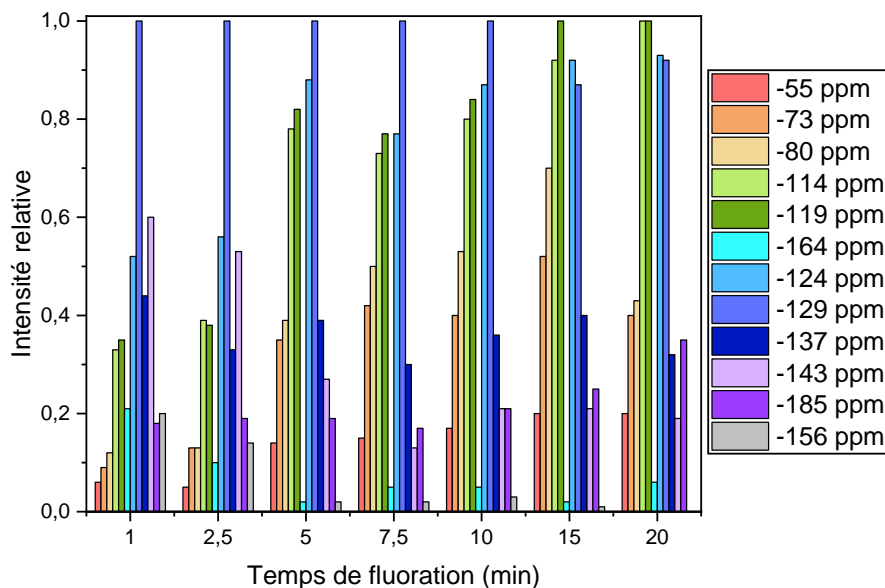


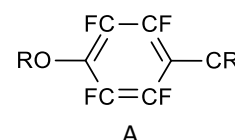
Figure II-15 : Évolution de l'intensité relative des bandes de RMN du  $^{19}\text{F}$  en fonction du temps de fluoration

À partir de l'évolution de l'intensité des pics, présentée dans la Figure II-15, il est possible de déterminer si les groupements perfluorés présentés précédemment apparaissent (ou non) et d'estimer comment ils évoluent chimiquement. L'ensemble des conclusions et conjectures obtenues à partir de l'étude de l'évolution de l'intensité des bandes correspondant aux groupements perfluorés sont réunies dans le Tableau II-3

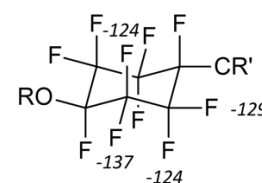
Tableau II-3 : Conjectures sur la présence ou l'absence des groupements perfluorés

La présence d'un pic à -156ppm confirme l'existence du groupement chimique (A) (présenté à droite). Cependant cette bande est uniquement présente pour des temps de fluoration courts : 1min et 2min 30s de fluoration et par la suite son intensité est proche de 0.

Aussi, cela signifie que ce groupement n'est qu'un intermédiaire réactionnel qui va rapidement réagir avec le fluor pour former un autre composé. Ce résultat est en adéquation le fait qu'en FT-IR, la bande qui correspond aux cycles aromatiques voit son intensité grandement décroître après 5min de fluoration, signe de la perte de l'aromaticité au sein de la DGEBA.

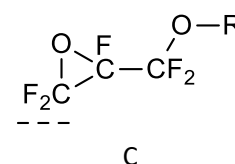


Les bandes à -124ppm, -129ppm et -137ppm sont liées aux CH<sub>2</sub> du cycle à 6 carbones (B). Nous pouvons observer que ces bandes sont toutes présentes, quel que soit le temps de fluoration, avec une intensité très élevée et stable dans le temps. Ce phénomène indique que ces positions sont très stables et n'ont pas tendance à être sur-fluorées. Cependant, nous pouvons noter que le pic à -124ppm possède une intensité plus faible pour 1min et 2min 30s de fluoration. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène pourrait être que les positions axiales du cycle sont moins réactives que les positions équatoriales. En effet, le pic à -124ppm est associé à 4 noyaux de fluor tandis que ceux à -129 et -134ppm sont chacun associés à 2 noyaux de fluor. Aussi, en supposant que les positions axiales sont aussi réactives que les équatoriales, l'intensité du pic à -124ppm devrait être 2 fois plus élevée que celles des pics à -129ppm et -134ppm or ce n'est pas le cas, supposant ainsi une réactivité plus faible de ces positions.

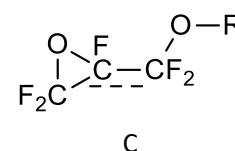


Une autre explication pourrait être qu'une bande supplémentaire déforme les bandes à -129ppm et à -134ppm, faussant ainsi les valeurs d'intensités relatives de ces pics.

Les pics à -114 et -119ppm sont liés à l'un et l'autre des atomes de F appartenant au groupement CF<sub>2</sub> du cycle oxirane (C). Leurs intensités sont très élevées à tout moment (et deviennent même les plus élevées de l'ensemble du spectre à partir de 15min de fluoration). Cela signifie que ces noyaux fluorés sont très stables et n'ont pas tendance à être sur-fluorés. L'augmentation de l'intensité de ces bandes peut être liée à l'augmentation du nombre de groupements fluorés.



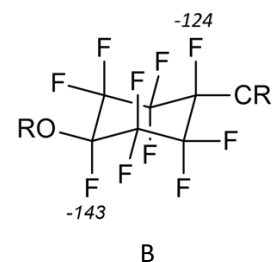
En observant la bande à -164ppm qui correspond au groupement CF du groupe oxirane, on peut noter que ce dernier disparaît rapidement et qu'après 2min 30s de fluoration son intensité est proche de 0. Cela signifie que cette position est très réactive et est rapidement sur-fluorée. Par conséquent, c'est un lieu privilégié de rupture !



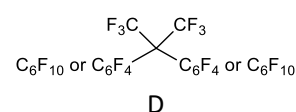
La bande à -185ppm est relié à un groupement CF du cycle à 6 carbones (B). Nous pouvons observer une intensité constante de ce pic jusqu'à 15 minutes de fluoration ce qui indique que cette position est fluorée rapidement et de manière stable dans le temps.

La position -143ppm est liée à l'autre groupement CF du cycle à 6 carbones (B) mais est également partagée avec l'un des noyaux de fluor de (A). Cependant, comme montré précédemment, après 2min 30s de fluoration, il y a une très petite quantité de ce groupement chimique (A). Par conséquent, nous pouvons supposer que ce pic est seulement lié au groupement (B) à partir de 5 minutes. Ainsi, la même conclusion que celle obtenue sur la bande à -185 ppm pourrait être faite.

En outre, l'augmentation finale de l'intensité de cette bande peut être due à l'apparition de nouveaux groupes CHF au vu de la proximité de ce pic avec ces espèces chimiques.



La bande correspondant au groupement (D) se situe à -55ppm. Malheureusement, ce déplacement chimique est également partagé avec un autre groupement sur-fluoré (Tableau II-2). Ce groupement étant composé de 6 noyaux fluor, il devrait engendrer une intensité très élevée. Comme ce n'est pas le cas, on peut supposer que ce groupement n'est pas très réactif et peu formé ou, au contraire, très réactif en se transformant rapidement en CF<sub>4</sub>.



Si l'on s'intéresse maintenant à la liste des groupements sur-fluorés, il est possible, à partir des résultats que nous venons d'observer sur les espèces perfluorées d'éliminer certaines espèces de la liste des molécules potentiellement observables. En effet, nous avons vu que le cycle aromatique est un groupement très réactif vis-à-vis de F<sub>2</sub>, il est donc assez peu probable d'observer un groupement sur-fluoré possédant encore de l'aromaticité. De plus, nous avons observé que la position du groupement CF appartenant au cycle oxyrane est un lieu privilégié de rupture. Par conséquent, il est peu crédible de penser que le cycle oxirane soit présent dans un groupement sur-fluoré. Enfin, les résultats ont montré que le cycle C<sub>6</sub>F<sub>10</sub> a une grande stabilité, de sorte qu'une rupture de l'anneau est peu envisageable.

Au global, en retirant les cycles aromatiques des groupements perfluorés potentiels, au même titre que les cycles oxyranes et les espèces présentant une rupture du cycle C<sub>6</sub>F<sub>10</sub>, il ne reste que quatre groupements chimiques sur-fluorés envisageables.

Bien entendu, d'autres groupements sur-fluorés peuvent être formés au cours du processus de fluoration, mais resteront minoritaires. Aussi, de la même manière que précédemment, les conclusions et conjectures obtenues à partir de l'étude de l'évolution de l'intensité des pics correspondant aux groupement sur-fluorés sont réunies dans le Tableau II-4.



Tableau II-4 : Conjectures sur la présence ou l'absence des groupements sur-fluorés

<p>La bande à -80ppm correspond aux CF<sub>2</sub> positionnés en α et aux CF<sub>3</sub> en β de l'oxygène n'appartenant pas aux groupements oxirane de la DGEBA (E). Après 2,5min de fluoration, une augmentation significative de son intensité montre que le composé (E) se forme de manière significative. Ceci est en adéquation avec la fragilité de la position (C) au niveau du cycle oxirane.</p>	<p style="text-align: center;">E</p>
<p>Comme dit précédemment, la bande à -55ppm correspond également aux deux CF<sub>3</sub> positionnés entre les deux cycle C<sub>6</sub>F<sub>10</sub>. Encore une fois, la faible intensité de ce pic ne suggère qu'aucune des deux espèces (D) et (F) n'est formée en très grande quantité, même si l'on remarque une augmentation de l'intensité de cette bande à partir de 5min, qui pourrait suggérer que ce composé se forme à partir de ce moment-là. De plus, si nous comparons l'intensité de cette bande avec celle à -80ppm (tous deux divisés par leur nombre de noyaux de fluor), nous voyons que celui situé à -80ppm est plus élevé que le pic à -55ppm. Aussi, même si l'entièreté de l'intensité de la bande à -55ppm était dû à la contribution des CF<sub>3</sub> de (F), ce composé (F) serait moins formé que le composé (E). Ceci prouvant une fois de plus que le CF du groupe oxirane est un lieu privilégié de rupture.</p>	<p style="text-align: center;">F</p>
<p>La bande à -73ppm, comme les pics correspondant aux deux groupements sur-fluorés précédent, présente une augmentation importante de son intensité à partir de 5min de fluoration. Son intensité est relativement importante (proche de la bande à -80ppm) donc le composé (G) est significativement formé, signifiant que le carbone entre les deux cycles de la DGEBA est un autre lieu privilégié de rupture.</p>	<p style="text-align: center;">G</p>
<p>Le composé (H) ajoute une bande à -124ppm qui se confond avec celle des fluors axiaux du cycle à 6 carbones. Cependant, comme dit précédemment, l'augmentation de l'intensité du pic à -124ppm commence à partir de 5min. Or, c'est aussi à ce moment que la bande correspondant aux autres composés sur-fluorés commence à croître. Par conséquent, c'est probablement ce composé qui est responsable de l'augmentation de la bande à -124ppm après 5min de fluoration.</p>	<p style="text-align: center;">H</p>
<p>Comme aucun pic n'est visible entre +120ppm et +150ppm, le composé I n'est pas formé.</p>	<p style="text-align: center;">I</p>

Pour résumer, selon l'évolution de l'intensité des bandes de RMN du <sup>19</sup>F, il est possible de dire que le groupement

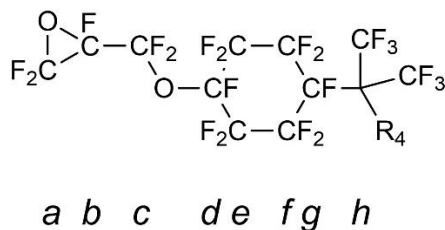
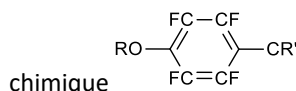


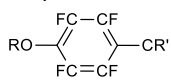
Figure II-16 : Molécule de DGEBA perfluorée

L'apparition rapide de la molécule perfluorée souligne la haute réactivité de la DGEBA vis-à-vis du fluor moléculaire  $F_2$ . Cependant, la combinaison des résultats FT-IR et RMN du  $^{19}F$  a également montré que toutes les positions ne présentent pas la même réactivité vis-à-vis du fluor moléculaire  $F_2$  avec deux sites de rupture privilégiés (Figure II-16) :

- Le premier est celui noté *b* sur la Figure II-16. En effet, la disparition rapide du pic à -164ppm qui correspond aux groupements CF du groupe oxirane (C) (Tableau II-3) atteste que cette position est très réactive et rapidement sur-fluorée, entraînant la perte rapide du groupe oxirane (après 2min 30s de fluoration pour nos échantillons).
- Le second est situé à la position *h* (Figure II-16). En effet, la forte intensité du pic à -73ppm prouve que le composé (G) (Tableau II-4) est formé en grande quantité, indiquant que le carbone entre les deux cycles est un autre lieu privilégié de rupture. De plus, la faible intensité de la bande à -55ppm indique que les  $CF_3$  en position *h* (Figure II-16) pourraient présenter une très forte réactivité vis-à-vis de  $F_2$  et formeraient alors facilement du  $CF_4$  gazeux.

Les résultats montrent également que les positions *a*, *e* et *f* (Figure II-16) sont favorablement perfluorées, très stables (difficilement sur-fluorables) et permettent de supposer qu'il n'y a que quatre groupements chimiques sur-fluorés (Figure II-17) qui sont majoritairement formés lors du traitement de fluoration (d'autres groupement sur-fluorés peuvent être obtenus mais ils restent minoritaires).

Ainsi, une proposition de mécanisme de fluoration directe entre  $F_2$  et l'ensimage DGEBA des fibres de lin est résumé dans la Figure II-17. Cette réaction semble se produire en plusieurs étapes et conduit dans un premier

temps à la perfluoration de la DGEBA. La présence du groupement chimique  prouve que le fluor réagit sur le cycle aromatique par une réaction de substitution, comme cela a déjà été observé et décrit par Luo *et al.* [30] sur les cycles benzéniques de fibres aramides traitées par fluoration directe. Dans le même temps (mais selon une cinétique et une réactivité différente), les groupements  $CH_x$  réagissent d'abord avec  $F_2$  pour former des groupement  $CH_xF_z$ , puis des  $CF_x$  finalement. Ces réactions conduisent à la formation d'une DGEBA perfluorée (Figure II-16). Toutefois, si à ce moment la réaction n'est pas stoppée, l'ensimage continuera de réagir avec le fluor générant alors des ruptures en différents points de la molécule, notamment en  $\alpha$  des oxygènes et entre les cycles  $C_6F_{10}$ , comme présenté sur la Figure II-17. Enfin, l'apparition de la majorité des groupements sur-fluorés après 5min de fluoration suggère que c'est à partir de ce temps là que commence la dégradation de l'ensimage de la DGEBA, ce qui est en accord avec les observations faites par FT-IR.

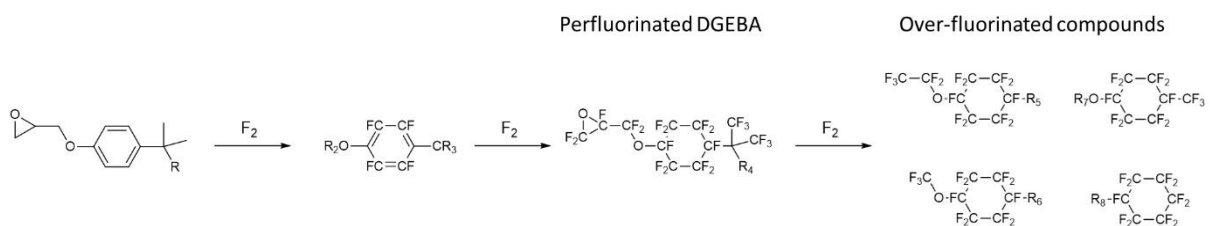


Figure II-17 : Proposition du bilan de fluoration de la DGEBA

### II.B.2.3- Composition de l'extrême surface des fibres

Pour avoir une zone sondée différente du volume de la couche comme dans le cas de la RMN, des modifications chimiques apportées par le traitement de fluoration furent aussi étudiées par XPS (technique d'analyse qui permet d'identifier les liaisons chimiques présentes au niveau de l'extrême surface d'un matériau sur 8-10 nm de profondeur). Les mesures ont été réalisées avec un analyseur hémisphérique VG Scienta-SES 2002, une source XPS monochromatisée de rayons X ( $AlK_{\alpha}$  :  $h\nu = 1486,6$  eV) et un canon à électrons pour la compensation de l'effet de charge. Les spectres ont été mesurés avec une énergie de passage de l'analyseur de 100 eV pour les spectres en haute résolution et de 500 eV pour le spectre général (wide scan). La surface d'analyse est de l'ordre de  $4 \times 6 \text{ mm}^2$ . Les pics ont été déconvolués (à l'aide d'un logiciel CASA-XPS) en plusieurs composantes avec une fonction symétrique (un mélange de Gaussian-Lorentzian GL). Ensuite le fond est soustrait par un background de type Shirley. La quantité ainsi que le pourcentage atomique des éléments présents à la surface ont été déterminés par l'intégration de chaque composante en tenant compte de la fonction de transmission du spectromètre, de la section efficace et du libre parcours moyen de chaque niveau de cœur.

Les spectres XPS des fibres de lin ensimées brutes et fluorées ont fait l'objet d'une déconvolution au niveau de la zone d'énergie correspondant à la raie C1s (Figure II-18). Les spectres des fibres ensimées brutes présentent 2 contributions à 284,9 et 286,6 eV. Le premier pic est attribué à la fois au  $Csp^2$  des cycles aromatiques et aux  $Csp^3$  (C-C/C-H) qui composent la DGEBA. Le deuxième est relié aux carbones formant une liaison simple avec un oxygène (C-OH, C-O-C ou phényl-OH) [31–34]. En plus de la raie C1s, celle O1s est également étudiée et présentée en *Annexe VI : Spectres XPS globaux et de la raie O1s/F1s des fibres fluorées au cours du chapitre III*, p260.

Après le traitement de fluoration, un pic à 788 eV, correspondant à la raie du fluor F1s apparaît sur le scan XPS, nouvelle preuve du greffage covalent des atomes de fluor à la surface de l'ensimage. Grâce à ce spectre global, il est possible de quantifier le pourcentage atomique de chaque atome présent à la surface de nos fibres (Tableau II-5). Initialement, la DGEBA est uniquement composée de carbone et d'oxygène. Lorsque le fluor réagit sur ce produit, il vient se substituer aux atomes d'hydrogène et ce de manière très rapide puisque dès 5 min de traitement le ratio F/C est de 0,74 et que ce dernier montera à 0,96 après 15 min de fluoration. Cette rapidité avec laquelle la quantité de fluor présente au sein de la DGEBA augmente démontre la très grande réactivité de ce composé à la fluoration.

Cinq nouvelles contributions apparaissent sur le spectre du C1s ; la première à 286,6 eV (même position que le pic C-O) est relié aux C positionnés en  $\alpha$  des groupements  $CF_x$ . Ensuite, 2 pics à 287,2 et 288,8 eV sont respectivement attribués aux groupements  $-CF$  appartenant à  $CH_x-CF-$   $CH_x$  et  $CF_x-CF-$   $CF_x$ . Enfin, le pic à 291,0 eV est attribué aux groupements  $-CF_2$  et celui à 293,6 eV est associé aux groupements  $-CF_3$  [31–37]. La déconvolution de ces spectres (Figure II-18) nous permet de quantifier les groupements fluorés présents en surface de la DGEBA (Tableau II-6). On remarque que leurs concentrations n'évoluent que très peu avec l'augmentation du temps de fluoration, voire pas du tout pour les  $CF_3$ , contrairement aux nombres de liaisons C-C et C-H en diminution constante. Or, nous avons vu précédemment par EDX et en RMN, que la quantité de  $CF_3$  croît avec le temps de fluoration pour atteindre son optimum à 15 min. Comme l'XPS ne renseigne que sur la chimie de l'extrême surface d'un substrat (contrairement à la RMN et à l'IR qui sondent le volume de la couche fluorée), la stabilité de la quantité de  $CF_3$  en surface de l'échantillon indique une saturation rapide en fluor, soit la perfluoration en lien avec la réactivité de la DGEBA. La formation des  $CF_3$  plus en profondeur, limitée par la diffusion du fluor, est donc retardée. En outre, une compensation dynamique entre perte de  $CF_3$  par décomposition (et création d'une nouvelle surface) et gain par fluoration des méthyles peut se produire en surface. Ainsi, l'etching par rupture de liaisons C-C par perte de carbones sous la forme de composés gazeux comme  $CF_4$  ou  $C_2F_6$  doit être observable en surface des fibres par MEB (voir *II.C.2-Changement morphologique*, p112). Lorsque la DGEBA est consommée, la surface au contact du fluor est celle de la fibre, moins réactive et la quantité de  $CF_3$  est moindre comme souligné par EDX et RMN.

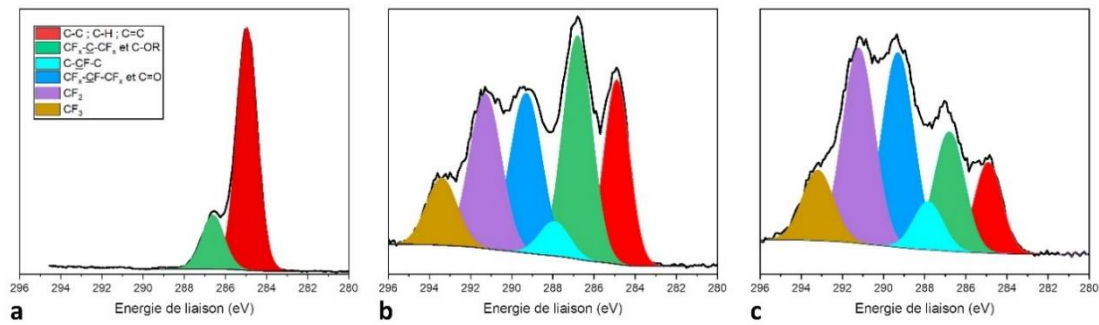


Figure II-18 : Spectres XPS C1s des fibres (a) brutes, (b) fluorées 5min et (c) fluorées 15min

Tableau II-5 : Composition atomique en surface de fibres de lin ensimées brutes et fluorées, obtenue par XPS

	Pourcentage At. (%)			Ratio At.	
	C	O	F	O/C	F/C
Brutes	88,9	10,2	/	0,12	0
Fluorées 5min	47,7	17,3	35,0	0,36	0,74
Fluorées 15min	42,7	15,9	41,3	0,37	0,96

Tableau II-6 : Pourcentages atomiques des groupement carbonés en surface de fibres de lin ensimées brutes et fluorées, obtenus grâce aux spectres C1s en XPS

	Concentration At. (%)			
	CH / CC	CF	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
Brutes	71,4	/	/	/
Fluorées 5min	9,3	17,3	7,3	1,1
Fluorées 15min	4,9	21,7	8,0	1,2

## II.C- Impact de la fluoration sur les propriétés chimiques des fibres

### II.C.1- Réduction de la polarité des fibres de lin

Le but premier de la fluoration est de diminuer la tension de surface des fibres par l'apport d'atomes de fluor. En outre, comme démontré précédemment, la fluoration de l'ensimage des fibres de lin a également pour effet de supprimer le cycle oxirane, majoritairement responsable des propriétés hydrophiles de la DGEBA. Ces deux modifications chimiques doivent impacter significativement la tension de surface des fibres ensimées fluorées.

Afin de mesurer la tension de surface d'un solide, la méthode de la goutte sessile est la plus commune mais s'avère non applicable sur la forme de cylindre des fibres qui sont trop fines pour qu'une goutte puisse être déposée à leur surface de manière simple. Ainsi, même si cette technique de caractérisation reste applicable sur des tissus de fibres (que l'on peut considérer comme "globalement plats"), elle reste imprécise du fait de la morphologie de surface de ces matériaux et fournit donc des résultats qui ne sont qu'apparents, et non absolus. Aussi, afin de pouvoir mesurer la tension de surface de fibres fines, différentes méthodes ont été mises au point [38–40] mais nécessitent des appareillages indisponibles au laboratoire durant ma thèse et sont donc impossibles à mettre en œuvre en routine. Aussi, il a fallu trouver une méthode réalisable au sein de l'ICCF pour déterminer la tension de surface de nos fibres.

*(Plus tard dans ces travaux de thèse, une méthode tensiométrique [40] sera employée pour mesurer la tension de surface des fibres de manière plus précise que la méthode qui va être employée ici. Toutefois, cette technique a été permise grâce à une collaboration avec M.F. Pucci et P. J. Liotier de l'IMT mines d'Alès qui a été entamée après que les expérimentations de ce chapitre eu été terminées et les résultats publiés.)*

II.C.1.1- Méthode de mesure

Afin de réaliser la mesure d'angle de contact sur les fibres de lin ensimées, la technique que nous nommerons "méthode du pont" fût employée [41]. Elle consiste à positionner 2 fibres parallèlement avec un faible espacement entre elles (Figure II-19a), puis de placer une goutte d'un liquide donné sur ce montage (Figure II-19c). La distance  $d$  entre ces dernières ainsi que la hauteur  $h$  du ménisque formé sont alors mesurées (Figure II-19d).

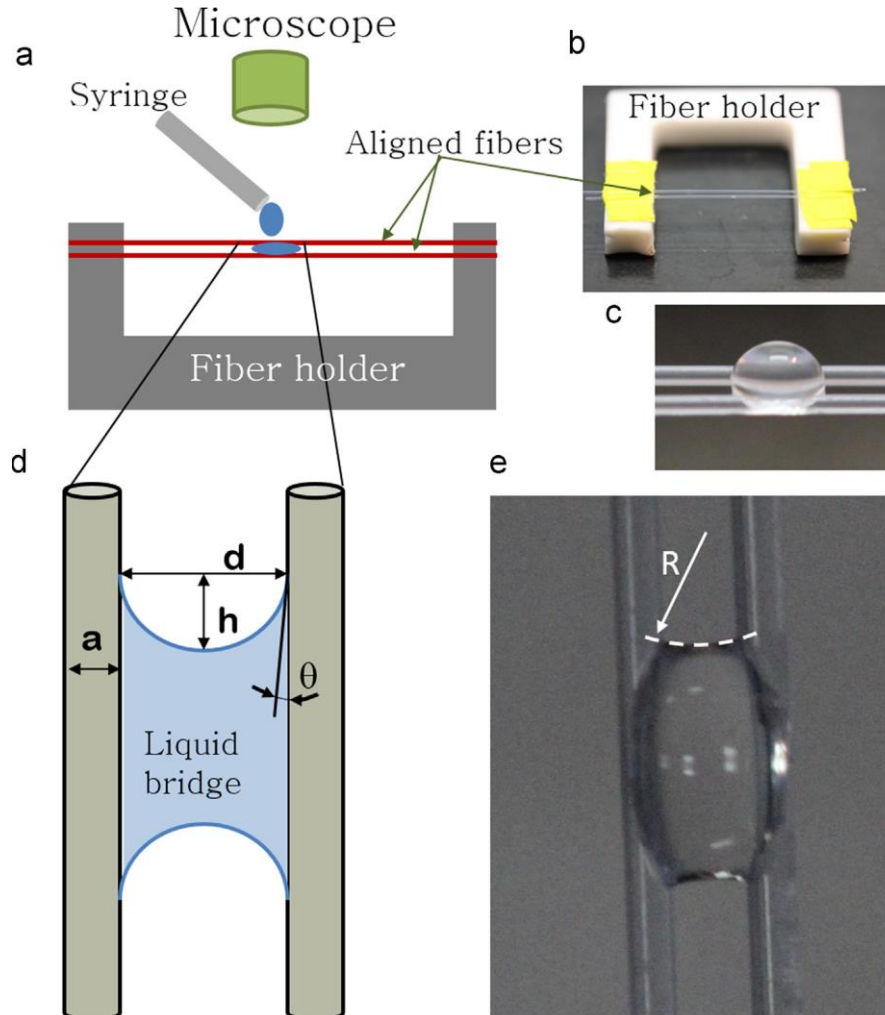


Figure II-19 : (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le « méthode du pont » ; (b) photographie du porte-fibres ; (c) image d'une gouttelette d'eau sur deux fibres parallèles de nylon 6,6 ; (d) schéma d'un pont liquide entre deux fibres de diamètre  $a$  séparées d'une distance  $d$  et formant des ménisques sphériques de hauteur  $h$  ; (e) image d'une colonne d'eau entre deux fibres parallèles de nylon 6,6 ;  $R$  - rayon de courbure du ménisque.

Avec ces données, la valeur de l'angle  $\theta$  pour des matériaux hydrophiles est alors obtenue par l'équation (23) :

$$\theta = 90 - 2 \tan^{-1} \left( \frac{2h}{d} \right) \quad (23)$$

L'article en question et l'équation (23) n'explicite pas le cas où l'angle de contact entre liquide et les fibres est supérieur à  $90^\circ$  (ce qui peut être le cas avec des fibres non polaires et l'utilisation d'un liquide polaire). Toutefois, dans l'hypothèse où ce phénomène se produirait, le ménisque formé sera de forme convexe (Figure II-20). Ainsi, pour adapter l'équation (23), il suffira de considérer la valeur de  $h$  comme négative afin d'obtenir la valeur de l'angle de contact.

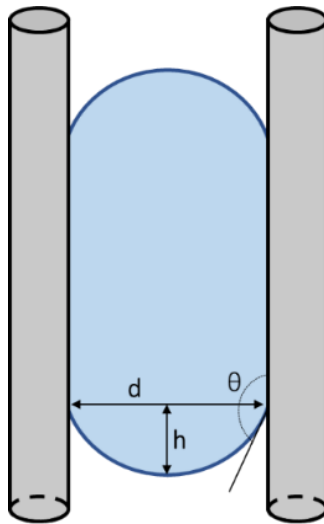


Figure II-20 : Schéma du "pont de liquide" entre deux fibres hydrophobes séparées d'une distance  $d$

Les mesures d'angles de contact furent réalisées selon la méthode du pont et utilisant 4 liquides différents pour déterminer les composantes polaire et dispersives des fibres de la manière la plus fiable possible (eau, Formamide, Ethylène glycol, et Diiodométhane). Pour chaque expérience, 2 fils de lin ensimés furent placés sur le support visible Figure II-21b à environ exactement 1-2mm de distance l'une de l'autre. Ces fils furent tendus et collés aux extrémités du support à l'aide d'un scotch double face, les gouttes de liquide furent déposées sur les fils grâce à une seringue à vis micrométrique et cet ensemble fût observé à l'aide d'un microscope numérique portable Dino-Lite AM4113ZT équipé d'un filtre polarisant afin d'éliminer les reflets de lumière sur la goutte de liquide Figure II-21a. Les angles de contact entre les liquides précédemment cités et la fibre ont été calculés avec au moins six mesures par échantillon, prises dans différentes zones. Enfin, les composantes polaires et dispersives de la tension de surfaces de chaque échantillon ont été obtenues en utilisant la méthode d'Owens et Wendt [42] et les incertitudes de mesures furent calculées selon la méthode des pentes extrêmes.

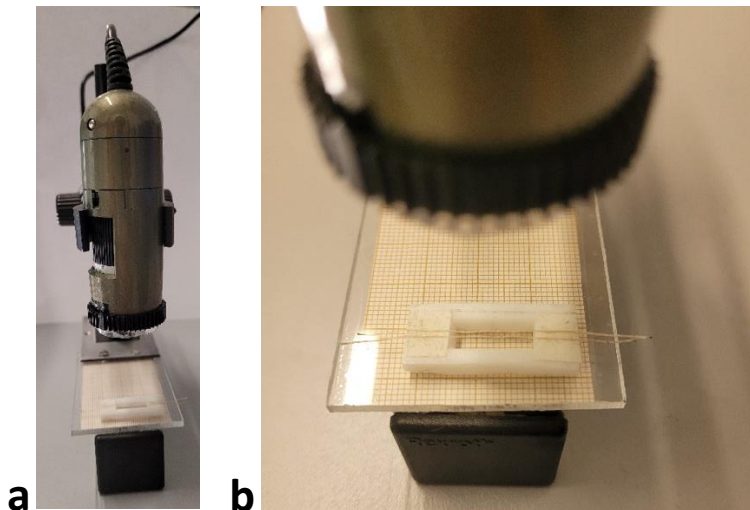


Figure II-21 : Photographie (a) globale et (b) zoomée sur le porte-échantillon des fibres, du dispositif expérimental de la méthode du pont pour mesurer les angles de contact des fibres de lin ensimées.



II.C.1.2- Modification de la tension de surface

La Figure II-22a présente les valeurs des composantes polaires ( $\gamma_s^p$ ), dispersives ( $\gamma_s^d$ ) et totales ( $\gamma_s$ ) de la tension de surface des fibres ensimées fluorées et brutes. Alors que la composante polaire  $\gamma_s^p$  des fibres essimées est à  $21,8 \pm 8,9\text{mN/m}$  avant le traitement de fluoration, elle s'annule quasiment dès 1min de traitement et ce jusqu'à 10min. Cette diminution démontre que le caractère polaire de la DGEBA a été annihilé par la fluoration, rendant la surface des fibres de lin ensimées purement dispersive pour ces temps de traitement. En outre, la composante dispersive  $\gamma_s^d$  évolue également puisqu'entre 1 et 5min,  $\gamma_s^d$  voit sa valeur diminuée avant de ré-augmenter pour 7min 30s à 10min de fluoration. Ce phénomène, déjà observé lors de la fluoration directe du bois [13], est explicable par une modification probable de la rugosité. La diminution de  $\gamma_s^d$  de 1 à 5min de fluoration pourrait s'expliquer par un lissage de la surface dû au fluor qui s'attaquerait préférentiellement aux zones "protubérantes" de la surface (à la manière d'un ponçage de la rugosité de surface). Par la suite, la ré-augmentation de  $\gamma_s^d$  se produirait à la suite d'une augmentation significative de la rugosité de surface à cause du phénomène de dégradation *i.e.* la surface précédemment lissée entre 1 et 5min de fluoration subirait un "etching" de surface (assimilable à une texturation surfacique) qui induirait une augmentation de la rugosité et donc de  $\gamma_s^d$ . Ce point sera discuté ultérieurement dans la partie MEB/ AFM.

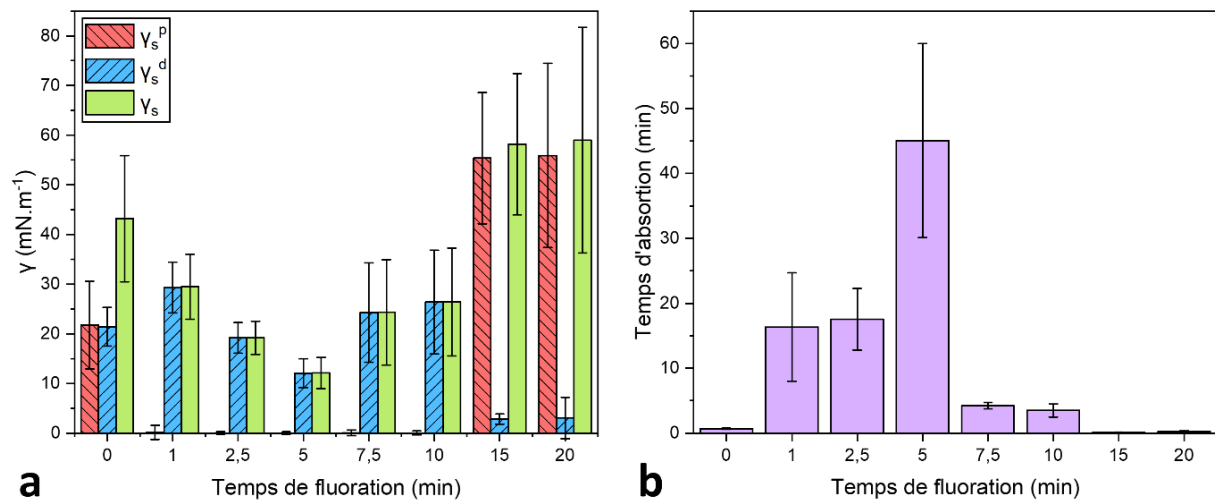


Figure II-22 : (a) Composantes polaires, dispersives et totales de la tension de surface des fibres de lin ensimées ; (b) Temps d'absorption moyen d'une goutte d'eau de 5mm³ par les tissus de fibres

Dans un composite, pour obtenir la meilleure adhésion interfaciale possible, la matrice polymère et les charges doivent avoir leur  $\gamma_s^p$  (et leur  $\gamma_s^d$  dans une moindre mesure) les plus proches possible. En comparant les composantes polaires et dispersives de la DGEBA fluorée avec celles de différentes matrices polymères (Tableau II-7), il est possible d'estimer l'affinité interfaciale entre les deux constituants d'un matériau composite. Ainsi, en confrontant les composantes de tension de surface des fibres fluorées 1min avec les valeurs du polyéthylène (PE) ou du polypropylène (PP), matrices polymères purement dispersives, une affinité parfaite peut être espérée entre ces renforts fluorés et ces polymères. Ceci suggère une meilleure adhésion dans un hypothétique composite fabriqué à partir de ces deux éléments, en comparaison avec un renforcement de ces mêmes polymères, prodigué par des fibres de lin ensimées brutes.

Tableau II-7 : Comparaison de la tension de surface de différents polymères avec celles des fibres brutes et fluorées

	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)
Fibres brutes	21,4	21,8
Fibres fluorées 1min	29,3	0,2
Fibres fluorées 2,5min	19,2	0
Polypropylène (PP)	30,1	0
Polyéthylène (PE)	35,3-37,7	0
Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) (PHB)	22,8	11,5

Afin d'observer cette amélioration d'affinité supposée, un angle de contact entre du PE fondu à 150°C et des fibres de lin a été mesuré (Figure II-23). Pour se faire, une très faible quantité de PE solide fût déposée sur les tissus et laissée à l'étuve (150°C) pendant 10 minutes. En fondant, le polymère se met sous forme de gouttes et s'étale plus ou moins sur la surface des fibres. Par la suite, l'ensemble fibres/goutte a été rapidement retirés du four, générant une trempe du PE qui fige ce dernier. Ainsi, il est possible d'observer et de mesurer l'angle de contact entre ces deux éléments (avec un tensiomètre Attension Theta Lite Optical). Les résultats montrent une diminution importante de l'angle de contact après le traitement de fluoration, mettant en évidence la compatibilisation des fibres fluorées avec le PE (et plus largement avec tous les polymères hydrophobes). Lors de ce changement d'état, un léger retrait du polymère peut apparaitre pouvant légèrement modifier (positivement ou négativement) la valeur de l'angle de contact entre les fibres et le polymère. Néanmoins, ce phénomène ne peut expliquer la différence significative d'angles de contact près de 80° observable en Figure II-23 entre les fibres non traitées et les fibres fluorées. En outre, Maity *et al.*, dans leurs travaux sur la fluoration de fibres aramides et UHMWPE renforçant respectivement du polyéthylène haute densité et du polyéthylène basse densité [43,44], ont démontré que la fluoration des fibres permet d'augmenter les propriétés mécaniques des composites en augmentant l'adhésion entre la fibre et la matrice PE. Aussi, en prenant en compte l'ensemble de ces éléments, il est raisonnable de conclure que cette diminution de l'angle de contact est majoritairement due à la compatibilisation des fibres fluorées avec les polymères hydrophobes.

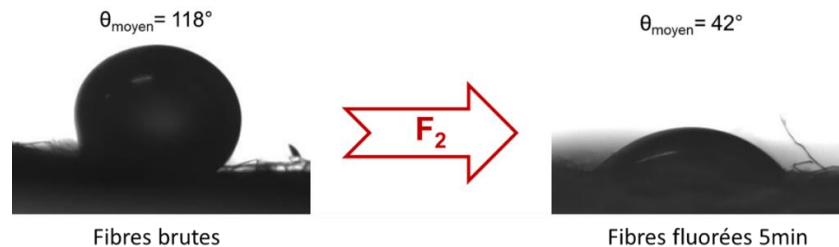


Figure II-23 : Impact de la fluoration sur l'angle de contact entre du PE fondu et les fibres brutes et fluorées

De surcroit, en contrôlant le temps de fluoration, on observe sur la Figure II-22a qu'il est possible d'ajuster la valeur de la composante dispersive afin de s'adapter parfaitement aux différents polymères. Ainsi, si le PHB est choisi comme matrice ( $\gamma_s^d = 22,8\text{mN/m}$ ) au lieu du PP, une augmentation de la durée de fluoration de 1 à 2min 30s (pour notre échantillon) permettrait de s'ajuster parfaitement à cet autre polymère, démontrant ainsi la versatilité de chimie de surface accessible *via* la fluoration de l'ensimage.

Il est toutefois nécessaire de noter un point important ici : l'amélioration de l'adhésion interfaciale ensimage/matrice sera obtenue pour l'ensemble des polymères purement/majoritairement dispersifs, à l'exception des résines type époxy ! En effet, pour ce type de résine, l'ensimage permettra une liaison chimique covalente entre la DGEBA et la matrice époxy ce qui induira nécessairement une meilleure interface. Toutefois, un problème de compatibilité pourra toujours régner à l'interface fibres de lin/ensimage.

Le temps d'absorption d'une goutte d'eau déposée sur les tissus de fibres fût également mesuré à l'aide tensiomètre Attension Theta Lite Optical dans une pièce à température contrôlée de 19°C et à 33% d'humidité relative constante. La vitesse d'absorption a été obtenue à partir du temps nécessaire à l'échantillon pour absorber une goutte d'eau de 5mm<sup>3</sup>. De plus, pour tenir compte du phénomène d'évaporation, la même expérience a été réalisée sur un échantillon de PTFE (qui n'absorbe pas l'eau) permettant une correction de la vitesse d'absorption en tenant compte de cette composante d'évaporation.

Pour chaque échantillon, trois mesures ont été systématiquement effectuées et les résultats sont présentés en Figure II-22b. Le temps d'absorption de 5mm<sup>3</sup> d'eau augmente significativement avec le temps de fluoration pour atteindre son optimum pour l'échantillon fluoré pendant 5min. Le fait de pouvoir ainsi réduire la prise en eau des fibres de lin *via* le traitement de fluoration de l'ensimage est particulièrement intéressant pour assurer une bonne viabilité aux matériaux composites. En effet, cela pourrait permettre de protéger les fibres du phénomène d'absorption/désorption, qui génère généralement des fissures au sein des matériaux composites [45]. En outre, on remarque qu'au-delà de 5min de fluoration, les fibres réabsorbent de nouveau de manière significative les gouttes d'eau. Ce phénomène est accord avec les observations préalables (IR, RMN et XPS) qui suggéraient un début de dégradation de l'ensimage à partir de 7min30s de fluoration. Aussi, dans le but d'observer (ou non) ce fait, une observation fine des fibres doit être réalisée.



### II.C.2- Changement morphologique

Afin de visualiser les potentielles modifications morphologiques provoquées par le traitement de fluoration à la surface des fibres, des observations par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ont été réalisées. Pour examiner les fibres, l'énergie du faisceau d'électrons était de 3keV et pour chaque échantillon, les images ont été capturées à un grossissement de 2000x. En outre, afin de mesurer la rugosité de surface des échantillons, des mesures par Microscopie à Force Atomique (AFM) furent conduites à l'aide d'un appareil Bruker Innova® équipé d'une pointe en silicone de 12nm de rayon. Pour chaque échantillon, une surface de 1,5µm x 1,5µm a été scannée en 512 lignes, en mode tapping avec une fréquence de résonance de 0,3Hz. Il est parfaitement connu que le traitement de fluoration sous F<sub>2</sub> appliqué aux polymères de toutes natures ablate leurs surfaces selon un processus de type "etching" [46,47]. L'origine est une décomposition sous fluor de zones plus réactives de par une cristallinité moindre ou d'un arrangement moins dense des chaînes. Un contraste chimique est alors créé qui localise la décomposition dans certaines parties. La balance fluoration/décomposition penche dans ces zones en faveur du etching. Appliquée à notre contexte, cette augmentation de rugosité pourrait favoriser l'ancrage mécanique entre les fibres et la matrice, permettant ainsi d'améliorer en synergie avec la comptabilisation chimique, les propriétés mécaniques du composite. Afin d'observer ce phénomène, les images MEB et AFM sont respectivement présentées en Figure II-24 et Figure II-25.

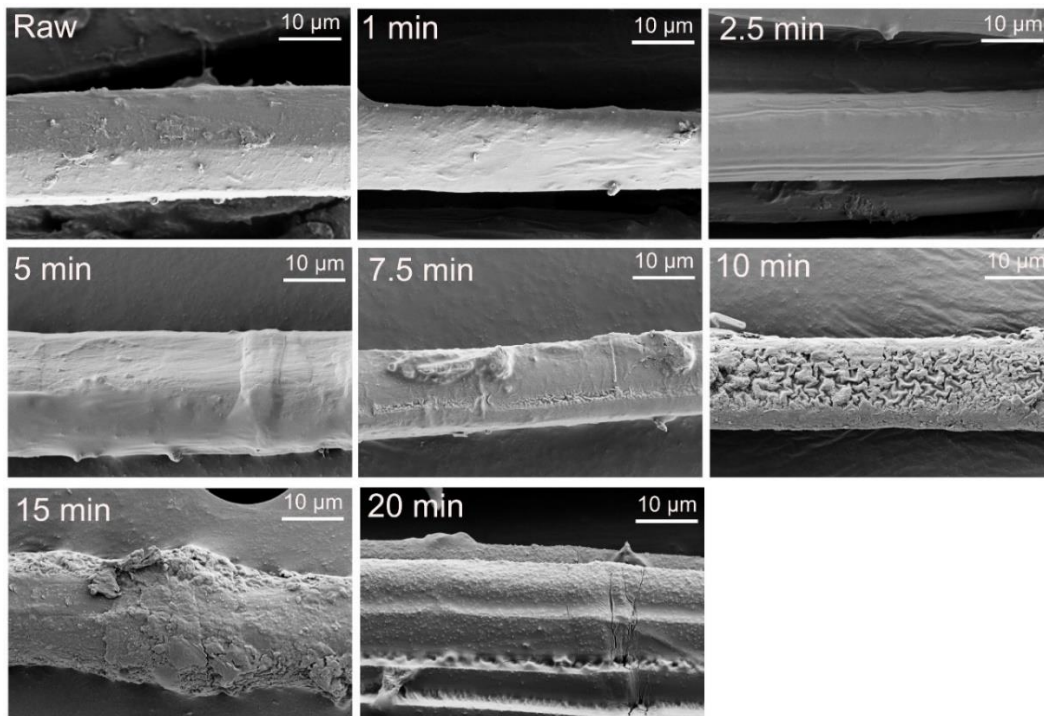


Figure II-24 : Photographies MEB des fibres de lin ensimées brutes et fluorées

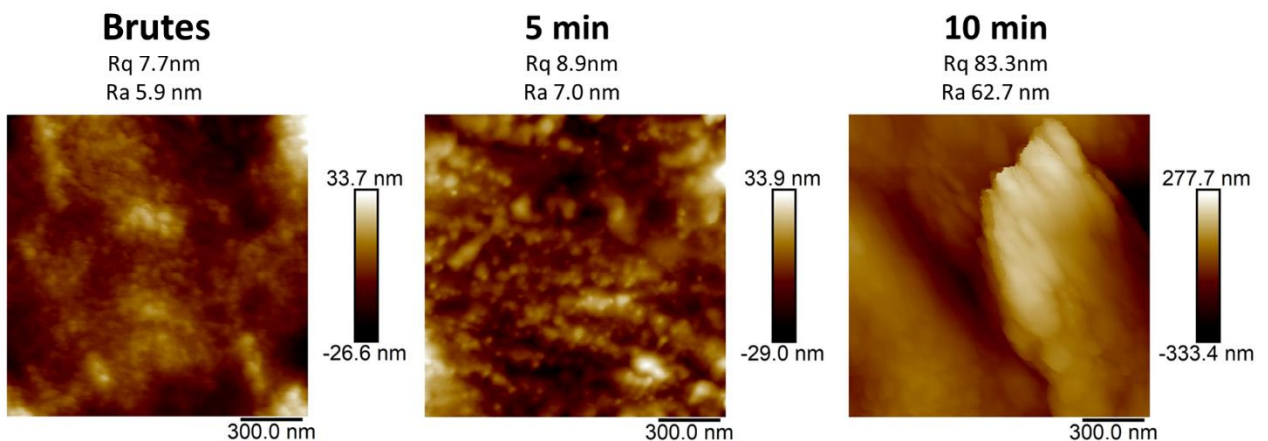


Figure II-25 : Images AFM des fibres de lin ensimées brutes et fluorées

De 1 à 5min de fluoration, aucune modification significative de la surface n'est observable sur les images MEB. La comparaison entre les données AFM des fibres fluorées pendant 5 minutes et des fibres brutes montre une légère augmentation de la rugosité moyenne de la surface ( $R_q$  et  $R_a$ ). Ceci met en évidence que le traitement de fluoration sur une courte durée induit un etching à l'échelle nanométrique. Cette nano-texturation, en raison d'un effet fakir [48], modifie probablement la composante dispersive de la tension de surface (Figure II-22a) dont nous avons précédemment discuté. Ce résultat important laisse espérer l'ancrage mécanique de la résine à la surface des fibres et, par conséquent, une amélioration de la résistance mécanique de l'interface fibres/matrice. Après 5min de fluoration, la présence de la bande liée aux groupements  $CF_3$  sur les spectres RMN du  $^{19}F$  (Figure II-12) au même titre que l'apparition de composantes négatives en FT-IR (Figure II-11), suggéraient le début du processus de dégradation de l'ensimage des fibres. Ce phénomène se traduit par l'apparition de fissures à la surface des fibres, visibles sur les images MEB (Figure II-24) mais également sur celle AFM des fibres fluorées pendant 10min (Figure II-25). L'apparition de ces craquelures s'accompagne d'une augmentation de la rugosité du substrat avec des valeurs de  $R_q = 83nm$  et  $R_a = 63nm$  après 10min de fluoration, contre  $R_q = 7,7nm$  et  $R_a = 5,9nm$  initialement. Ceci permet d'expliquer la ré-augmentation de la composante dispersive après 5min de fluoration (Figure II-22a) précédemment observée mais aussi la ré-accélération de l'absorption de l'eau dans les fibres (Figure II-22b). En effet, la fissuration au sein de l'ensimage, permet à l'eau de pénétrer au travers de l'ensimage, de rentrer en contact avec les fibres moins ou pas fluorées et d'être absorbée par ces dernières.

En outre, après 10 minutes de fluoration, les images MEB mettent en évidence la perte de l'ensimage des fibres puisque des parties de la fibre de lin émergent en surface et que seuls de petits points d'ensimage restent à la surface de cette dernière. Ce phénomène se traduit par une augmentation significative de la composante polaire  $\gamma_s^p$  des fibres résultantes (Figure II-22a). En effet, à ce stade c'est la fibre végétale peu ou pas fluorées qui contribue (majoritairement) à la chimie de surface de l'échantillon, redonnant une polarité élevée au matériau. L'ensimage a pu servir de bouclier contre la fluoration et de protection sacrificielle.

Enfin, les observations MEB sont en adéquation avec le mécanisme en deux temps distincts émis lors de l'analyse XPS (II.B.2.3-Composition de l'extrême surface des fibres, p106), en l'occurrence la surface de l'ensimage est perfluorée rapidement puis décomposée simultanément à la diffusion du fluor pour continuer le processus de fluoration plus en profondeur. Sans ambiguïté, l'apparition de fissures pour les temps de fluoration les plus longs, mets en évidence ce phénomène.

La Figure II-26 schématise le déroulement du processus de fluoration tel que la combinaison de techniques multi-échelles nous l'a révélé.

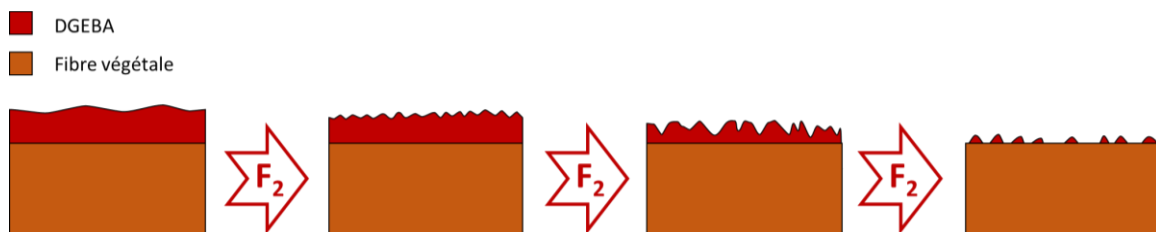


Figure II-26 : Schéma des différentes étapes lors de la fluoration, en relation avec les changements de rugosité

### II.C.3- Propriétés mécaniques des fibres post-traitement

La fluoration, en tant que traitement de surface, est supposée être uniquement localisée sur l'extrême surface du substrat traité (en l'occurrence sur l'ensimage). Par voie de conséquence, il est présumé que ce traitement n'affecte pas le cœur du matériau et donc ne modifie pas (ou très peu) les propriétés mécaniques des fibres. L'ensimage servant de bouclier vis-à-vis du fluor moléculaire, ce comportement doit se produire dans le cas présent. Afin de vérifier cela, des essais de traction ont été réalisés dans le but d'observer d'éventuelles modifications du module d'Young ( $E$ ), de la résistance maximale en traction ( $\sigma_m$ ) et du pourcentage d'allongement maximal ( $A\%$ ). Les essais furent conduits selon la norme NF T25-501-2 [49], à l'exception du nombre d'essais qui, pour des raisons de quantité de fibres fluorées, a été réduit à 15 au lieu des 25 demandés. Les expérimentations furent réalisées sur les fils de lin (assemblage de plusieurs fibres) qui composent le tissu. Chacun d'entre eux fût collé sur un cadre en papier comme présenté en Figure II-27 et leur diamètre calculé à partir de la moyenne de trois mesures réalisées au microscope (grossissement x1000). Par la suite, les essais furent conduits à l'aide d'une machine de traction Instron 5543 équipée d'une cellule de charge de 50N. Pendant les expériences, la longueur de la gauge était de 10mm et la vitesse de déplacement de la traverse constante à 1mm/min, jusqu'à la rupture.

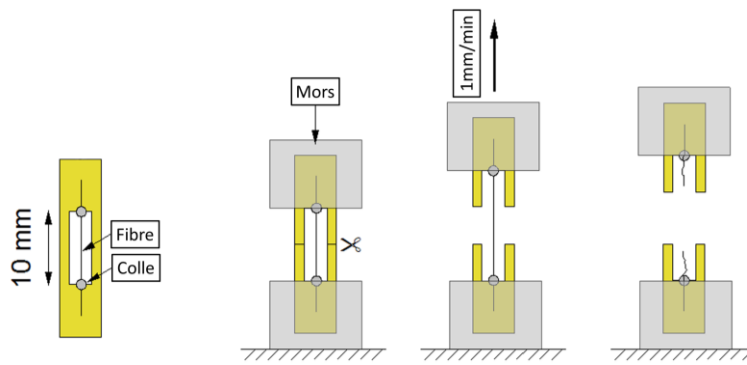


Figure II-27 : Réalisation d'un essai de traction sur fibre (d'après [50])

Les résultats des essais de traction sont présentés en Figure II-28. Avant de discuter de l'évolution des grandeurs mécaniques en fonction du temps de fluoration, nous allons nous attarder un instant sur les incertitudes de mesures de ces essais. En effet, sur la Figure II-28, les barres d'erreur, *i.e.* les écarts types des résultats, sont relativement élevées (près de 25-30%). Il est important de montrer que ces variations importantes proviennent de la variabilité naturelle et inhérente des fibres végétales [66] et non pas de la machine employée, de la méthode ou du nombre d'essais limité à 15 (au lieu des 25 de la norme). Tout d'abord, la norme NF T25-501-2 [49] considère comme acceptables des résultats donc l'écart type est inférieur à 40%, comme c'est notre cas. L'incertitude expérimentale du module d'Young peut être obtenue grâce aux calculs suivants :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{S} \times \frac{l_0}{\Delta l} = \frac{F}{\Delta l} \times \frac{4}{\pi} \times \frac{l_0}{d^2} \quad (24)$$

où,  $\sigma_m$  est la résistance maximale à la traction en Pa,  $\varepsilon$  la déformation à la rupture en mm/mm,  $F$  la charge de traction maximale appliquée en N,  $\Delta l$  la longueur de la fibre en m,  $l_0$  la longueur de la gauge en m,  $S$  la section de la fibre en  $m^2$  et  $d$  le diamètre en m.

Dans l'équation (24), la partie  $\frac{F}{\Delta l} \cdot \frac{4}{\pi}$  est constante puisque composée de paramètres de l'équipement et de constantes. Par la suite, en utilisant la lettre  $k$  pour les remplacer, l'équation (24) peut s'écrire comme suit (25) :

$$E = k \times \frac{l_0}{d^2} \quad (25)$$

Les incertitudes expérimentales peuvent être exprimées par dérivation de l'équation (25) :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta l_0}{l_0} + \frac{2\Delta d}{d} \quad (26)$$

En calculant les incertitudes expérimentales au niveau du module d'Young, on obtient en moyenne 5% d'erreur contre 27% pour les écarts types moyens (Tableau II-8). Ainsi, il est possible de conclure que les incertitudes expérimentales sont nettement inférieures aux écarts types ce qui signifie que l'écart ne provient pas de l'expérience mais plutôt des matériaux.

Tableau II-8 : Comparaison de l'écart-type des résultats et des incertitudes expérimentales pour le module d'Young

$t_{fluoration}$	E	$\Delta E$ : écarts types moyens	%	$\Delta E$ : incertitude expérimentale	%
<b>0</b>	8,24	1,70	21	0,391	5
<b>1</b>	6,58	1,68	26	0,454	7
<b>2,5</b>	8,87	1,37	15	0,344	4
<b>5</b>	8,73	1,98	23	0,332	4
<b>7,5</b>	7,53	2,52	33	0,487	6
<b>10</b>	8,11	2,70	33	0,418	5
<b>15</b>	6,24	2,34	38	0,474	8
<b>20</b>	8,07	1,93	24	0,268	3

Le module d'Young reste constant quelle que soit la durée de la fluoration. En revanche, une diminution de la résistance maximale à la traction et de l'élongation maximale à rupture est observée à partir de 7min 30s et ce jusqu'à 20min de traitement.

Tout d'abord, le fait que les diminutions des caractéristiques mécaniques commencent à apparaître après 7min 30s de fluoration est accord avec le phénomène de dégradation qui apparaît lui aussi à partir de 7min 30s de fluoration (II.C.2-*Changement morphologique*, p112). En effet, jusque 5min de traitement, la DGEBA est fluorée sans dégradation de cette dernière ce qui implique qu'aucun ou peu d'atome(s) de fluor n'est (ne sont) encore entré(s) en contact avec les fibres de lin. Aussi, comme ce sont ces dernières qui sont à l'origine des propriétés mécaniques de nos matériaux (la DGEBA n'apportant aucune modification aux caractéristiques mécaniques des fibres de lin), leur non-modification induit nécessairement un maintien strict des propriétés mécaniques. Par la suite, la dégradation de l'ensimage conduit à la pénétration de F<sub>2</sub> au sein de ce dernier permettant ainsi au fluor d'induire des modifications de la surface des fibres de lin en lien avec la diminution modérée de  $\sigma_m$  et A% dans un premier temps puis plus importante à partir de 15min de fluoration, lorsque le phénomène de dégradation s'accélère. On peut aussi proposer l'hypothèse que la fluoration des fibres n'est pas homogène entre les zones contenant encore de l'ensimage et celles mise à nu, conduisant à des fragilités mécaniques.

Le fait que seul  $\sigma_m$  et A% soient affectés par les modifications et pas le module d'Young est une preuve indirecte que la fluoration n'affecte que la surface des échantillons. En effet, le module d'Young est une grandeur qui reflète les propriétés du volume d'un matériau tandis que la résistance maximale à la traction et l'élongation maximale à rupture sont liées aux caractéristiques de surface. Les aspérités de surface et autres dégradations, comme l'inhomogénéité de fluoration évoquée précédemment, peuvent être présentes en superficie d'un matériau et constituer autant de départ de fissures ; la charge maximale que ce dernier est capable d'encaisser peut être impactée, au contraire de la raideur mise en évidence par le module d'Young.

Quoi qu'il en soit, les résultats démontrent que les propriétés mécaniques ne sont pas affectées par le traitement de fluoration jusqu'à 5min de traitement, temps ultime pour lequel le phénomène de dégradation massive n'a pas encore commencé. Aussi, dans le cas de fibres ensimées, il est possible de dire que, lorsqu'il est contrôlé (moins de 5min dans nos conditions expérimentales), le traitement de fluoration n'affecte pas les propriétés mécaniques des fibres car il ne concerne majoritairement que l'ensimage sans toucher le lin d'aucune manière. Lorsque cette réaction est prolongée, les propriétés à la rupture (comme la résistance à la traction ultime ou le maximum d'élongation) commencent à être dégradées *ipso facto* que le fluor pénètre plus en profondeur dans le matériau sans pour autant que les propriétés volumiques soient changées puisque le module d'Young reste constant.

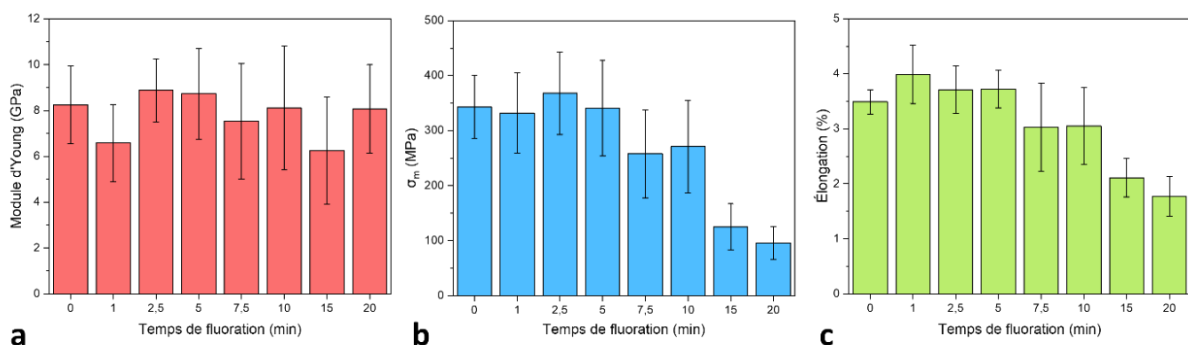


Figure II-28 : Évolutions des propriétés mécaniques des fibres en fonction du temps de fluoration : (a) Module d'Young (E) ; (b) Résistance maximal à la rupture ( $\sigma_m$ ) ; (c) Pourcentage d'élongation maximale (A%)

## Conclusion chapitre II

Tout au long de ce chapitre ont été discutés les mécanismes de la fluoration du composé d'ensimage des fibres, en l'occurrence la DGEBA. Les impacts sur les fibres d'un tel traitement sur l'ensimage ont été appréhendés. En contrôlant la réaction, notamment en utilisant un gaz inerte comme  $N_2$  pour diluer le fluor moléculaire  $F_2$ , ce traitement permet de convertir la surface la plus externe de l'ensimage en une couche de polymère fluoré. Au sein de cette zone, les analyses FT-IR, XPS et RMN du  $^{19}F$  mettent en évidence que la fluoration de la DGEBA s'effectue *via* un greffage covalent d'atomes de fluor au sein de la structure chimique de cette molécule. En outre, les analyses suggèrent également qu'une perte rapide du cycle oxirane s'opère (groupement chimique notamment responsable de l'hydrophilie de la DGEBA). Ces modifications chimiques ont induit une diminution significative de polarité des fibres permettant à ces dernières d'être compatibles avec les polymères hydrophobes, par exemple le polyéthylène ou le polypropylène. On notera tout de même que le départ du groupement oxirane réduit de manière significative la compatibilité avec les matrices époxy, de par la nature même du mode de couplage, à savoir la formation de liaisons covalentes. La valeur de la composante dispersive de la tension superficielle peut être ajustée pour s'adapter parfaitement au polymère choisi, à la manière d'un ajustement "sur-mesure" selon les conditions de fluoration. Enfin, puisque localisé en surface de l'ensimage, le traitement n'affecte aucunement les propriétés mécaniques des fibres de lin tant que la fluoration reste contrôlée. Si la fibre est mise à nu dans certaines zones, une homogénéité de fluoration peut se produire, délétère pour les propriétés mécaniques.

Ces travaux ont permis de venir renforcer la littérature, sur les traitements de fluoration appliqués à un ensimage, qui ne comportait jusqu'alors que deux publications sur des fibres de verre [2,3] et un article sur des fibres de carbone [50]. Toutefois, si ces résultats sont intéressants, le cœur de l'étude reste la fluoration du lin *ille ipse*. Quelques tendances peuvent être extraites de ce travail préliminaire : i) La fluoration est contrôlable sur des composés aussi réactifs que la DGEBA, permettant d'être raisonnablement optimistes pour les fibres de lin, malgré leur faible teneur en lignine ii) la moindre inhomogénéité de fluoration et des changements de rugosité se ressentent sur les propriétés de surface iii) une caractérisation multi-échelle est nécessaire pour appréhender les phénomènes dans leur globalité, iv) l'évaluation de l'énergie de surface n'est pas directe et requiert un développement méthodologique spécifique et v) la compatibilisation fibres ensimées fluorées/polyéthylène montre que nous sommes sur la bonne voie concernant des composites avec des matrices hydrophobes. Pour rebondir sur les phrases introductives, la présence non souhaitée, et la découverte tardivement, de l'ensimage nous aide à concevoir des composites sans ensimage.

## Références chapitre II

- [1] De Méry, C. Histoire générale des proverbes, adages, sentences, apophthegmes, dérivés des mœurs, des usages, de l'esprit et de la morale des peuples anciens et modernes; Delongchamps: Paris, **1829**; Vol. 1.
- [2] Cederløf, D.J.H.; Kusano, Y.; Fæster, S. Fluorination of Sized Glass Fibres for Decreased Wetting by Atmospheric Pressure Plasma Treatment in He/CF<sub>4</sub>. *The Journal of Adhesion*, **2020**, 96, 2–12.
- [3] Kusano, Y.; Cederløf, D.J.H.; Fæster, S. Plasma Surface Modification of Glass Fibre Sizing for Manufacturing Polymer Composites. *KEM*, **2020**, 843, 159–164.
- [4] David R. Lide, ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005; CRC Presse, Boca Raton, FL, **2005**.
- [5] Liu, J.-Q.; Bai, C.; Jia, D.-D.; Liu, W.-L.; He, F.-Y.; Liu, Q.-Z.; Yao, J.-S.; Wang, X.-Q.; Wu, Y.-Z. Design and Fabrication of a Novel Superhydrophobic Surface Based on a Copolymer of Styrene and Bisphenol A Diglycidyl Ether Monoacrylate. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 18025–18032.
- [6] González, M.G.; Cabanelas, J.C.; Baselga, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. In *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*; Theophanides, T., Ed.; InTech, **2012**.
- [7] Huang, J.; Nie, X. A Simple and Novel Method to Design Flexible and Transparent Epoxy Resin with Tunable Mechanical Properties: Flexible, Transparent Epoxy Resin with Tunable Mechanical Properties. *Polym. Int.*, **2016**, 65, 835–840.
- [8] Jiang, S.; Zha, S.; Xia, L.; Guan, R. Synthesis and Characterization of Diphenylsilanediol Modified Epoxy Resin and Curing Agent. *J Adhes Sci Technol*, **2015**, 29, 641–656.
- [9] Garea, S.-A.; Corbu, A.-C.; Deleanu, C.; Iovu, H. Determination of the Epoxide Equivalent Weight (EEW) of Epoxy Resins with Different Chemical Structure and Functionality Using GPC and <sup>1</sup>H-NMR. *Polym Test*, **2006**, 25, 107–113.
- [10] Terasaki, M.; Kazama, T.; Shiraishi, F.; Makino, M. Identification and Estrogenic Characterization of Impurities in Commercial Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE). *Chemosphere*, **2006**, 65, 873–880.
- [11] Gottlieb, H.E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7512–7515.
- [12] Pouzet, M.; Dubois, M.; Charlet, K.; Béakou, A.; Leban, J.-M.; Bada, M. Fluorination Renders the Wood Surface Hydrophobic without Any Loss of Physical and Mechanical Properties. **2019**, 133, 133–141.
- [13] Pouzet, M. *Modification de l'énergie de surface du bois par fluorination. Thèse en chimie des matériaux, Université Clermont Auvergne*, **2017**.
- [14] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; 3rd ed.; Wiley: Chichester ; New York, **2001**.
- [15] Lagow, R.J.; Margrave, J.L. Direct Fluorination: A "New" Approach to Fluorine Chemistry. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Lippard, S.J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **1979**; Vol. 26, pp. 161–210.
- [16] Kharitonov, A.P. *Direct Fluorination of Polymers*; Nova Publishers, **2008**.
- [17] Kharitonov, A.P.; Kharitonova, L.N. Surface Modification of Polymers by Direct Fluorination: A Convenient Approach to Improve Commercial Properties of Polymeric Articles. *Pure Appl. Chem.*, **2009**, 81, 451–471.
- [18] Lin, W.-H.; Lagow, R.J. The Synthesis of Highly Fluorinated Alkylcyclohexanes for Use as Oxygen Carriers and the <sup>19</sup>F and <sup>13</sup>C NMR Spectra of Alkylcyclohexanes. *J. Fluor. Chem.*, **1990**, 50, 345–358.
- [19] Berenblit, V.V.; Zapevalov, A.Y.; Panitkova, E.S.; Plashkin, V.S.; Rondarev, D.S.; Sass, V.P.; Sokolov, S.V. Synthesis and Some Transformations of Perfluoroalkoxy Carboxylic Acid Derivatives. *Zh. Org. Khim.*, **1979**, 15, 1417–1425.



- [20] Dolbier, W.R. Guide to Fluorine NMR for Organic Chemists; 2nd edition.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, **2016**.
- [21] Budnik, A.G.; Senchenko, T.V.; Shteingarts, V.D. Action of Electrophilic Agents on Polyfluoroaromatic Compounds. X. Alkylation of 2,3,5,6-Tetrafluorophenol. *Zh. Org. Khim.*, **1974**, 10, 344–350.
- [22] Dimitrov, A.; Radeck, W.; Rudiger, S.; Platonov, V.E. On the Electrochemical Fluorination of Aminoether to Give Perfluoroamidethers: Possible Candidates for Blood Substitutes. *J. Fluor. Chem.*, **1991**, 52, 317–331.
- [23] Homer, J.; Thomas, L.F. Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Cyclic Fluorocarbons. Part 1.—<sup>19</sup>F Spectra of Fluorocyclohexanes. *Trans. Faraday Soc.*, **1963**, 59, 2431–2444.
- [24] Peake, A.; Thomas, L.F. Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Cyclic Fluorocarbons. Part 2.—F—F and H—F Coupling Constants in Fluorocyclohexanes. *Trans. Faraday Soc.*, **1966**, 62, 2980–2986.
- [25] Belous, V.M.; Litvinova, K.D.; Alekseeva, L.A.; Yagupol'skii, L.M. Pentafluoroethyl-Substituted Phenols and p-Benzoquinones. *Zh. Org. Khim.*, **1976**, 12, 1798–1802.
- [26] Grinberg, V.A.; Polishchuk, V.R.; Mysov, E.I.; German, L.S.; Kanevskii, L.S.; Vasil'ev, Yu.B. Anode Fluoroalkylation of Fluoroolefins. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1979**, 5, 988–992.
- [27] Knunyants, I.L.; Cheburkov, YU.A.; Mirzabekyants, N.S.; Aronov, Yu.E. Reactions of Fluorine-Containing Ethers. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1972**, 10, 2242–2247.
- [28] Prager, J.H. 1,3-Bis(Fluoroxy)Perfluoropropane and Other Oxygen-Containing Compounds by Direct Fluorination. *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 392–394.
- [29] Kol, M.; Rozen, S.; Appelman, E. Isolation and Characterization of Methyl Hypofluorite (CH<sub>3</sub>OF). *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 2648–2651.
- [30] Luo, L.; Wu, P.; Cheng, Z.; Hong, D.; Li, B.; Wang, X.; Liu, X. Direct Fluorination of Para-Aramid Fibers 1: Fluorination Reaction Process of PPTA Fiber. *J. Fluor. Chem.*, **2016**, 186, 12–18.
- [31] Sapieha, S.; Verreault, M.; Klemberg-Sapieha, J.E.; Sacher, E.; Wertheimer, M.R. X-Ray Photoelectron Study of the Plasma Fluorination of Lignocellulose. *Appl. Surf. Sci.*, **1990**, 44, 165–169.
- [32] Ly, B.; Belgacem, M.N.; Bras, J.; Brochier Salon, M.C. Grafting of Cellulose by Fluorine-Bearing Silane Coupling Agents. *Materials Science and Engineering: C*, **2010**, 30, 343–347.
- [33] Tursi, A.; De Vietro, N.; Beneduci, A.; Milella, A.; Chidichimo, F.; Fracassi, F.; Chidichimo, G. Low Pressure Plasma Functionalized Cellulose Fiber for the Remediation of Petroleum Hydrocarbons Polluted Water. *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, 373, 773–782.
- [34] Beamson, G.; Briggs, G. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. *J. Chem. Educ.*, **1993**, 70, A25.
- [35] Bismarck, A.; Tahhan, R.; Springer, J.; Schulz, A.; Klapötke, T.M.; Zeil, H.; Michaeli, W. Influence of Fluorination on the Properties of Carbon Fibres. *J. Fluor. Chem.*, **1997**, 84, 127–134.
- [36] Chul Woo, Y.; Chen, Y.; Tijng, L.D.; Phuntsho, S.; He, T.; Choi, J.-S.; Kim, S.-H.; Kyong Shon, H. CF<sub>4</sub> Plasma-Modified Omniphobic Electrospun Nanofiber Membrane for Produced Water Brine Treatment by Membrane Distillation. *Journal of Membrane Science*, **2017**, 529, 234–242.
- [37] Wang, H.; Yao, Q.; Wang, C.; Fan, B.; Sun, Q.; Jin, C.; Xiong, Y.; Chen, Y. A Simple, One-Step Hydrothermal Approach to Durable and Robust Superparamagnetic, Superhydrophobic and Electromagnetic Wave-Absorbing Wood. *Sci Rep*, **2016**, 6, 35549.
- [38] Quéré, D.; Di Meglio, J.-M.; Brochard-Wyart, F. Wetting of Fibers: Theory and Experiments. *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, **1988**, 23, 1023–1030.
- [39] Van Hazendonk, J.M.; Van der Putten, J.C.; Keurentjes, J.T.F.; Prins, A. A Simple Experimental Method for the Measurement of the Surface Tension of Cellulosic Fibres and Its Relation with Chemical Composition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1993**, 81, 251–261.
- [40] Qiu, S.; Fuentes, C.A.; Zhang, D.; Van Vuure, A.W.; Seveno, D. Wettability of a Single Carbon Fiber. *Langmuir*, **2016**, 32, 9697–9705.



- [41] Schellbach, S.L.; Monteiro, S.N.; Drelich, J.W. A Novel Method for Contact Angle Measurements on Natural Fibers. *Mater. Lett.*, **2016**, 164, 599–604.
- [42] Owens, D.K.; Wendt, R.C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1969**, 13, 1741–1747.
- [43] Maity, J.; Jacob, C.; Das, C.K.; Singh, R.P. Direct Fluorination of Twaron Fiber and Investigation of Mechanical Thermal and Morphological Properties of High Density Polyethylene and Twaron Fiber Composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 107, 3739–3749.
- [44] Maity, J.; Jacob, C.; Das, C.K.; Alam, S.; Singh, R.P. Direct Fluorination of UHMWPE Fiber and Preparation of Fluorinated and Non-Fluorinated Fiber Composites with LDPE Matrix. *Polym Test*, **2008**, 27, 581–590.
- [45] Dhakal, H.; Zhang, Z.; Richardson, M. Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2007**, 67, 1674–1683.
- [46] Kharitonov, A.P.; Simbirtseva, G.V.; Tressaud, A.; Durand, E.; Labrugère, C.; Dubois, M. Comparison of the Surface Modifications of Polymers Induced by Direct Fluorination and Rf-Plasma Using Fluorinated Gases. *J. Fluor. Chem.*, **2014**, 165, 49–60.
- [47] Luo, L.; Hong, D.; Zhang, L.; Cheng, Z.; Liu, X. Surface Modification of PBO Fibers by Direct Fluorination and Corresponding Chemical Reaction Mechanism. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 165, 106–114.
- [48] Yoshimitsu, Z.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. *Langmuir*, **2002**, 18, 5818–5822.
- [49] NF T25-501-2 Mars 2015. *Fibres de Renfort - Fibres de Lin Pour Composites Plastiques - Partie 2 : Détermination Des Propriétés En Traction Des Fibres Élémentaires.*
- [50] Agopian, J.-C.; Teraube, O.; Dubois, M.; Charlet, K. Fluorination of Carbon Fibre Sizing without Mechanical or Chemical Loss of the Fibre. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 534, 147647.



# Chapitre III - Fluoration des fibres de lin

## Sommaire

<b>III.A- LA FLUORATION DES FIBRES DE LIN.....</b>	<b>122</b>
<b>III.A.1- MATÉRIAUX ET PROCÉDÉS DE FLUORATION UTILISÉS.....</b>	<b>122</b>
III.A.1.1- LES FIBRES DE LIN .....	122
III.A.1.2- LE PROCÉDÉ DE FLUORATION .....	123
<b>III.A.2- HOMOGENÉITÉ DU TRAITEMENT .....</b>	<b>127</b>
<b>III.A.3- COMPOSITION CHIMIQUE DE LA COUCHE FLUORÉE .....</b>	<b>128</b>
III.A.3.1- MÉCANISME RÉACTIONNEL DE FLUORATION DU LIN.....	128
III.A.3.2- MODIFICATION À L'EXTRÊME SURFACE DES FIBRES DE LIN .....	132
<b>III.B- IMPACT DE LA FLUORATION SUR LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES FIBRES.....</b>	<b>135</b>
<b>III.B.1- RÉDUCTION DE LA POLARITÉ DES FIBRES DE LIN .....</b>	<b>135</b>
III.B.1.1- LA MÉTHODE DU TENSIOMÈTRE DE WILHELMY .....	135
III.B.1.2- MODIFICATION DE LA TENSION DE SURFACE DES FIBRES.....	138
<b>III.B.2- RÉDUCTION DE L'HYGROSCOPIE DES FIBRES .....</b>	<b>139</b>
III.B.2.1- MISE EN PLACE DE MESURE DE DVS (DYNAMIC VAPOUR SORPTION) .....	139
III.B.2.2- MODIFICATION DU CARACTÈRE HYGROSCOPIQUE DES FIBRES DE LIN .....	140
<b>III.B.3- CHANGEMENT MORPHOLOGIQUE .....</b>	<b>141</b>
<b>III.B.4- PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES POST-TRAITEMENT .....</b>	<b>143</b>
<b>III.B.5- POTENTIEL LIBÉRATION DE FLUOR .....</b>	<b>145</b>
<b>III.C- COUPLAGE FLUORATION/TORRÉFACTION .....</b>	<b>147</b>
<b>III.C.1- COMPARAISON DE LA TORRÉFACTION ET DE LA FLUORATION.....</b>	<b>147</b>
III.C.1.1- PROTOCOLE DE TORRÉFACTION .....	147
III.C.1.2- COMPARAISON DE LA TENSION DE SURFACE INDUITE PAR LES 2 TRAITEMENTS .....	147
III.C.1.3- COMPARAISON DE L'HYGROSCOPIE DES FIBRES APRÈS LES TRAITEMENTS DE FLUORATION ET DE TORRÉFACTION .....	147
<b>III.C.2- RÉALISATION DU COUPLAGE FLUORATION /TORRÉFACTION .....</b>	<b>148</b>
III.C.2.1- PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL .....	148
III.C.2.2- GREFFAGE DU FLUOR .....	149
III.C.2.3- IMPACT DU TRAITEMENT SUR LA TENSION DE SURFACE DES FIBRES .....	149
III.C.2.4- ÉTUDE DE LA SURFACE DES FIBRES TORRÉFIÉES/FLUORÉES.....	150
III.C.2.5- IMPACT DE LA COMBINAISON DES TRAITEMENTS SUR L'HYGROSCOPIE DES FIBRES .....	152
<b>CONCLUSION CHAPITRE III .....</b>	<b>153</b>
<b>RÉFÉRENCES CHAPITRE III .....</b>	<b>154</b>

Si d'un point de vue fondamental, fluorer l'ensimage de fibres de lin nous a permis d'étudier et de comprendre les mécanismes inhérents à la fluoration de la DGEBA et à prouver la possibilité d'appliquer le traitement de fluoration direct à un ensimage de fibres naturelles, il est néanmoins important d'être honnête et d'avouer que réussir à fluorer des fibres végétales prise *immodificatum* reste plus intéressant sur bon nombre d'aspects. En effet, que ce soit d'un point de vue écologique ou économique où, dans les 2 cas, employer un agent d'ensimage intermédiaire entraîne un surcoût certain. D'un point de vue praticité où, de la même façon que sont aujourd'hui appliqués des ensimages ou d'autres traitements, réaliser directement le traitement sur des fibres naturelles en sortie de récolte serait bien plus ergonomique.

Aussi, au cours de ce chapitre sera discutée la fluoration des fibres de lin (*Linum usitatissimum* L.) brutes, c'est-à-dire uniquement rouies, teillées et peignées. Ceci permettra d'étudier les mécanismes réactionnels et les effets de ce traitement sur ce composé végétal. Ainsi, il sera possible de dire si ce traitement est possible et s'il occasionne bien les modifications escomptées aux fibres traitées. L'intérêt de ces fibres fluorées pour le renforcement de matrices polymères dans le cas de la fabrication de matériaux composites, ou pour d'autres applications pourra alors être investigué.

### III.A- La fluoration des fibres de lin

#### III.A.1- Matériaux et procédés de fluoration utilisés

##### III.A.1.1- Les fibres de lin

Comme évoqué antérieurement dans la partie introductive de ce chapitre, l'objectif de notre étude est de fluorer des fibres de lin brutes, sans aucun agent d'ensimage ou autres composés présents à leur surface. Pour se faire, deux solutions étaient possibles selon la matière première en notre possession : désensimer les fibres que nous avons déjà à notre disposition et qui furent employées pour réaliser les travaux présentés au sein du chapitre II ou bien acquérir des fibres de lin brutes, n'ayant subi aucun traitement préalable.

Si désensimer les fibres *via* l'utilisation d'un solvant comme l'éthanol ou de l'acétone aurait été possible comme nous l'avons montré dans le chapitre II, cela aurait été pour nous un non-sens de proposer un travail visant à étudier en détail la fluoration du lin en utilisant comme substrat initial, un lin qui n'est peut-être pas parfaitement désensimé, mais aussi et surtout, un lin dont la structure interne pourrait avoir été modifiée par les solvants de désensimage... Par conséquent, la seconde solution fût retenue.

Ainsi, les fibres de lin choisies étaient des morceaux de FlaxTape™ 110, achetés chez Eco-Technilin et dont une photographie est présentée en Figure III-1. Elles sont conditionnées sous forme d'un ruban de 40cm de large, composé de fibres de lin unidirectionnelles, dont la densité est de 110g/m<sup>2</sup>.



Figure III-1 : Ruban de fibres de lin FlaxTape destiné à l'étude de la fluoration des fibres de lin

Comme expliqué dans l'état de l'art de cette thèse, Pouzet *et al.* [1] ont démontré que la réactivité des matériaux lignocellulosiques vis-à-vis du fluor gazeux F<sub>2</sub> est conditionnée par la teneur en lignine du composé traité. Si la littérature reporte une teneur en lignine théorique de 2 à 4% au sein des fibres de lin, nous avons tenu à déterminer la composition chimique exacte de nos fibres. Ainsi, un dosage ADF-NDF-ADL a été mis en œuvre sur des fibres sèches, en adéquation avec le protocole décrit par Van Soest [2] (présenté : *I.B.1.2.7- Le dosage des constituants des matériaux lignocellulosiques*, p32). Au total, 4 dosages furent réalisés sur des fibres préalablement séchées durant 24h à 80°C et les résultats sont présentés dans le Tableau III-1. Ainsi, la teneur en lignine est comprise entre 2 et 3% massiques, parfaitement en accord avec la littérature [3–12]

Tableau III-1 : Composition chimique des fibres de lin étudiées

	Expérimentale (%massique)	Théorique (%massique) [3–12]
Lignine	2,4 ± 0,4	2-4
Cellulose	75,8 ± 3,6	60-81
Hémicelluloses	13,6 ± 6,8	14-21
Extractifs	8,2 ± 2,9	< 10

### III.A.1.2- Le procédé de fluoration

#### III.A.1.2.1- Avant-propos

Si l'objectif premier était de réaliser ce traitement à une échelle "laboratoire", au sein d'un réacteur tubulaire de fluoration de 1L comme cela a été fait pour l'étude de la fluoration de l'ensimage (*II.B.1.2- Protocole de fluoration, p94*), les aléas d'un changement de la bouteille de fluor ne l'ont pas permis. La présence d'un défaut sur la queue de bouteille de fluor moléculaire F<sub>2</sub> a engendré une légère fuite de ce gaz au niveau du raccord mano-détendeur/bouteille, a imposé pour un changement de technologie vers une platine de distribution la fermeture temporaire des 4 "petits" réacteurs. Le contexte de pandémie mondiale a entraîné différents retards (de livraison de pièces notamment) a amplifié la complication. Ainsi, de par notre volonté de réaliser à terme des fluorations à plus grande échelle, la décision a été prise de passer directement à une échelle semi-pilote avec un réacteur en nickel passivé de 5L pour mettre en œuvre les traitements (Figure III-2). Du fait de son ancienneté, le système de gestion des gaz n'est pas équipé de débitmètre massique à régulateur électronique. Aussi, des bulleurs (*i.e.* cylindre contenant une huile perfluorée permettant de faire apparaître des bulles au passage d'un gaz et donc de quantifier approximativement le débit du gaz ; visible à gauche sur la Figure III-2) furent employés pour fixer les débits de N<sub>2</sub> et de F<sub>2</sub> lors des différents traitements. Les débits sont fixés à l'œil et de légères variations dans la vitesse d'introduction des gaz entre deux expériences ont pu être occasionnés. En outre, si cet équipement ne permet pas de quantifier la valeur du débit, la mesure de l'évolution de la pression dans le réacteur permet son estimation *a posteriori*. Les temps de remplissage pour chaque cible de pression est aussi une indication ; il a été maintenu quasi-constant au cours des nombreux traitements réalisés.



Figure III-2 : Réacteur de fluoration de 5L (semi-pilote)

#### III.A.1.2.2- Protocole de fluoration

Comme explicité précédemment, le réacteur de 5L présenté en Figure III-2 fût employé pour réaliser les traitements de fluoration sur les fibres de lin. Compte tenu de la dimension du réacteur, le mode de fluoration statique fût sélectionné afin de ne pas utiliser une quantité de fluor trop importante. En effet, le mode dynamique nécessitant de renouveler en permanence le mélange réactif, les 5L de volume du réacteur sont nécessairement remplis plusieurs fois, occasionnant une consommation de gaz très importante. À l'opposé, le

mode statique permet de ne remplir qu'une seule fois les 5L du réacteur, permettant ainsi une économie conséquente de gaz. Aussi, ce mode fût privilégié d'autant qu'il s'imposera pour une montée en échelle et une éventuelle industrialisation. De la même manière que précédemment (II.B.1.2-Protocole de fluoration, p94), le gaz réactif utilisé pour les traitements est un mélange de fluor pur, acheté chez Solvay Fluor (moins de 0,1vol.% d'impuretés, principalement de l'oxygène), et d'azote pur (pureté de 99,999%).

Pour les traitements, un ruban Flaxtape™ de 40cm de large fût découpé sous la forme de bandes de 50cm de long et 4cm de large (la longueur étant dans le sens des fibres). Par la suite, un protocole inspiré de celui employé précédemment pour la fluoration de l'ensimage fût adapté afin de conduire les traitements :

- **Étape 1 - Séchage** : afin de réduire l'humidité contenue dans le lin, les fibres furent placées 1h sous vide primaire ( $10^{-3}$ mbar) à 80°C (à l'aide d'une étuve sous vide).
- **Étape 2 - Conditionnement du réacteur** : le séchage terminé, le lin fût introduit au sein du réacteur et ce dernier mis sous-vide pendant 1h ( $10^{-3}$ mbar) afin d'éliminer l'ensemble des gaz et les traces d'eau présente à l'intérieur de celui-ci et permettre l'apport du mélange réactif par la suite.
- **Étape 3 - Fluoration** : après avoir isolé (et coupé) la pompe (vanne visible en bas à droite sur la Figure III-2), le mélange réactionnel peut alors être introduit dans le réacteur fermé et sous-vide primaire ( $10^{-3}$ mbar) :
  - 0,3 bar de  $N_2$  sont d'abord ajoutés à "fort" débit (nous reviendrons ultérieurement sur les termes qui vont être employés pour qualifier les débits). Les deux manomètres visibles sur la Figure III-2 affichent alors -0,7bar.
  - 0,3 bar de  $F_2$  sont alors introduits au sein du réacteur à un débit "faible". On mesure alors une pression de -0,4bar sur les manomètres.
  - Enfin, 0,45bar d'azote sont envoyés à "très fort" débit, pour atteindre  $\sim +0,05$ bar de pression.

Par la suite, le mélange réactionnel fût laissé au sein du réacteur de fluoration durant un temps  $t_f$  qui étaient de 5, 10, 20 et 60min.

- **Étape 4 - Vidange du réacteur** : une fois le temps  $t_f$  passé, le réacteur était ouvert vers le piège à chaux sodé et de l'azote était introduit à fort débit durant *a minima* 2h de manière à stopper la réaction de fluoration le plus rapidement possible en diluant le fluor, tout en éliminant les traces de  $F_2$ , HF,  $CF_4$ , et  $C_2F_6$  du réacteur
- **Étape 5 - Post-séchage** : les fibres étant poreuses, une partie du HF formé (par la conversion de C-OH et C-H en C-F) n'est pas éliminée (Figure III-3). En considérant ce risque, la désorption du HF avant quelconque manipulation que ce soit est indispensable. Les fibres sur leur support en grille d'acier inoxydable ont donc été placées 24h sous hotte aspirante de laboratoire, au-dessus d'un bain de sable chauffé à 80°C (sans contact entre les fibres et le sable). Par la suite, une fois la majorité du HF désorbé des fibres (plus de changement de couleur du papier pH), ces dernières sont chauffées durant 2 heures sous-vide primaire ( $10^{-3}$ mbar) à 80°C pour finir d'éliminer les dernières traces de HF.



Figure III-3 : Photo d'un papier pH posé sur les fibres de lin en sortie du four de fluoration, la couleur démontrant un pH de 1 de par la désorption de HF

Une fois ces cinq étapes réalisées, le traitement de fluoration était considéré comme terminé et les fibres manipulables, exemptes de HF. Chaque échantillon fût ensuite découpé en 4 sections identiques de 12,5cm, la section 1 étant la plus proche de l'injection  $F_2$  et la 4 la plus éloignée (voir Figure III-4a). Ainsi, les échantillons furent nommés comme suit : F- "temps de fluoration", "zone" ; par exemple F-10min,2 se réfère à l'échantillon collecté dans la zone 2 après 10min de fluoration.

En plus des échantillons précédemment cités, un autre appelé "overfluorinated" a été préparé (Figure III-4b) en employant une très grande quantité de fluor (non quantifiable) en restant à l'intérieur du réacteur lors d'une opération de changement de bouteille de fluor et de test de fuite du réacteur. La durée d'exposition de cet échantillon à  $F_2$  pur est supérieure à 24h et le matériau résultant de couleur blanche semble présenter une perforation totale. En outre, la perte de volume indique une forte décomposition.

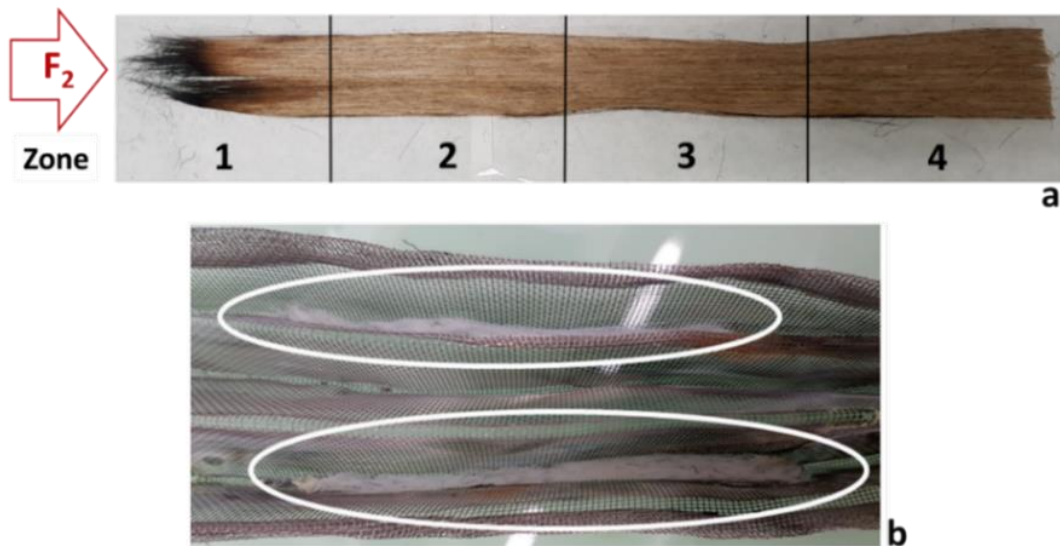


Figure III-4 : (a) exemple représentatif des échantillons fluorés ; la zone 1 est la plus proche de l'injection de gaz  $F_2$  ; (b) image de l'échantillon "overfluorinated"

#### III.A.1.2.3- Discussion sur le protocole de fluoration

Dans le point précédent, nous avons présenté le protocole de fluoration qui a été appliqué pour fluorer les bandes de  $4 \times 50 \text{cm}^2$  de lin. Il est nécessaire de préciser les choix réalisés quant à la séquence d'addition des gaz et les débits employés.

L'introduction initiale de 0,3 bar d'azote a pour objectif de tamponner et de diluer  $F_2$  et ainsi de protéger les fibres de lin. En effet, le fluor étant très réactif et la réaction de fluoration particulièrement exothermique, si  $F_2$  était introduit en premier, l'action combinée de ces deux éléments sur un matériaux naturel connu pour sa grande inflammabilité aurait probablement conduit à une combustion du matériau sur une grande partie de la longueur de la bande. Cette protection n'est pas parfaite car la partie la plus proche de l'entrée du fluor (zone 1) est noircie (Figure III-4), signe d'une combustion non maîtrisée. Par la suite, l'ajout de 0,3bar de di-fluor fût fixé de manière à atteindre une quantité suffisante de gaz pour, d'une part atteindre une dilution de 30% et, d'autre part, réagir sur la totalité des fibres. Une dilution plus forte aurait entraîné des temps de traitement accrus. Enfin, l'ajout "très rapide" de l'azote final fût choisi de manière à répartir uniformément les gaz au sein du réacteur par un effet de brassage. En effet, la géométrie du réacteur "en tube" avec l'arrivée des gaz du côté gauche de ce dernier (Figure III-2) par un tube de diamètre 6mm (contre 800mm pour le réacteur) ne peut conduire naturellement à une distribution homogène pour des gaz si différents en densité. Aussi, l'ajout rapide de  $N_2$  atténue cette inhomogénéité tout en dissipant l'énergie due à l'exothermicité de la réaction

En outre, afin de précédemment décrire les débits de gaz employés lors du processus de fluoration, les termes "fort", "faible" et "très fort" furent employés. Malgré le fait que ces mots soient peu précis, ils transmettent bien l'idée que la gestion des débits *via* des bulleurs se fait de manière qualitative avec le nombre de bulles et la vitesse de ces dernières. Afin de néanmoins de quantifier ces débits de manière approchée (ces derniers variants



nécessairement un peu d'une expérience à l'autre, malgré le fait qu'il a été essayé de les garder les plus constants possibles), une mesure de l'évolution de la pression au sein du réacteur lors de l'insertion des gaz fût réalisée et le résultat est présenté sur la Figure III-5 en trait plein. Comme présenté dans III.A.1.2.2-Protocole de fluoration, p123, on retrouve les étapes successives i) 0,3bar de N<sub>2</sub> à un débit "fort", ii) 0,3bar de F<sub>2</sub> à un débit "faible" et iii) N<sub>2</sub> final à un débit "très fort". Les quantifications des débits de gaz allant de très fortes à faibles se traduisent par des augmentations de la pression très rapides à lentes respectivement et donc des pentes très marquées à faibles respectivement.

Ces pentes, correspondant à chaque introduction de gaz, nous permettent de déterminer un "débit de pression" ( $d_{\text{pression}}$ ) de gaz en bar/s. Grace à la relation des gaz parfaits (27), il nous est alors possible de convertir la valeur en bar par un nombre de mole et d'ainsi connaître ce débit en mol/s ( $d_M$  = débit molaire).

$$PV = nRT \Leftrightarrow n = \frac{PV}{RT} \quad (27)$$

Sachant que les volumes molaires du diazote (N<sub>2</sub>) et du difluor (F<sub>2</sub>) sont respectivement de  $V_M(N_2) = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{m}^3/\text{mol}$  et  $V_M(F_2) = 22,400 \cdot 10^{-3} \text{m}^3/\text{mol}$ , ce débit molaire peut être converti en débit volumique (d). Ainsi, les valeurs suivantes sont obtenues :  $d_{N_2}(\text{initial}) = 1380 \text{mL}/\text{min}$  ;  $d_{F_2} = 570 \text{mL}/\text{min}$  et  $d_{N_2}(\text{final}) = 2500 \text{mL}/\text{min}$ .

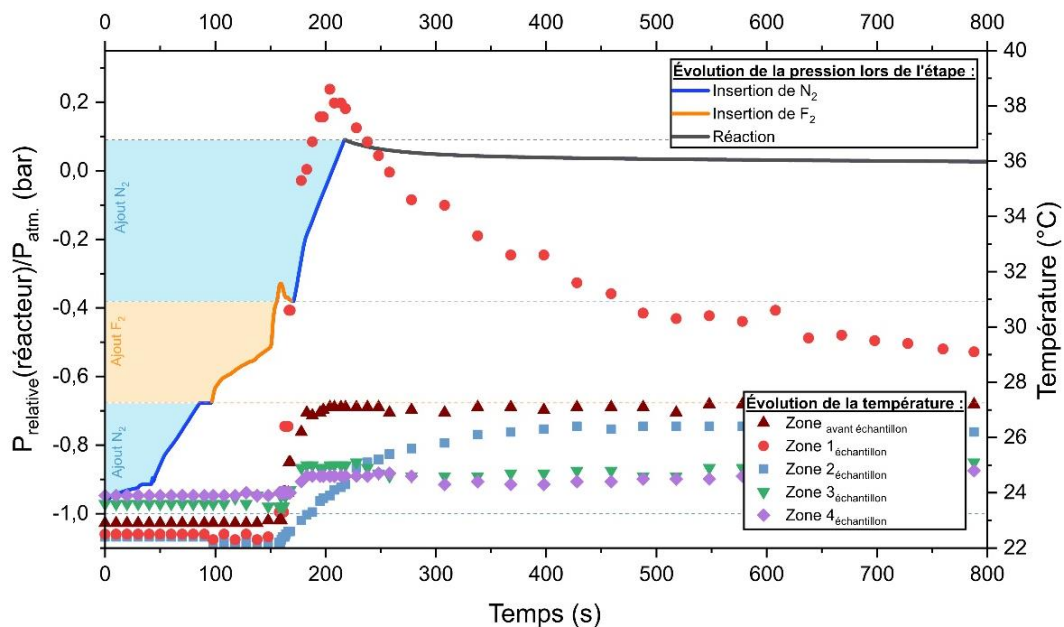


Figure III-5 : Évolution de la pression au sein du réacteur de fluoration lors de l'introduction des gaz, couplée à l'évolution de la température mesurée par 5 thermocouples positionnés en surface du réacteur au niveau des zones 1, 2, 3, 4 des fibres (Figure III-4a) et 10cm avant la bande de fibres, du côté de l'introduction du fluor.

En observant la courbe de l'évolution de la pression lors de l'ajout du F<sub>2</sub> (trait plein orange sur la Figure III-5) on remarque, passé la moitié de l'introduction du gaz, une augmentation brutale de la pression au sein du réacteur (de -0,50 à -0,33bar) suivie d'une légère diminution (jusqu'à -0,38bar). En parallèle des mesures de pression à l'intérieur du réacteur, l'évolution de la température a également été mesurée par 5 thermocouples positionnés en surface, à l'extérieur du réacteur, au niveau des zones 1, 2, 3, 4 des fibres (Figure III-4a) et 10cm avant la bande de fibres, du côté de l'introduction du fluor (points discontinus Figure III-5). On remarque que parallèlement à l'augmentation brutale de pression, au moment précis où cette emballée apparait, la température augmente au niveau de la zone 1 des fibres (rond rouge Figure III-5), partie la plus proche de l'arrivée du fluor (Figure III-4a). Si cette évolution n'est "que" de 16°C, il est important de rappeler que la mesure est réalisée à l'extérieur du réacteur de fluoration, d'une épaisseur d'environ 5mm d'alliage de nickel. Aussi, si une telle augmentation est mesurable à l'extérieur du réacteur, au sein de ce dernier le dégagement de chaleur doit être conséquent avec une élévation de température de plusieurs dizaines de degrés Celsius. En outre, cette

élévation de température est très localisée au niveau de la zone 1 de l'échantillon, les autres ne subissant qu'une augmentation beaucoup plus modérée et retardée dans le temps par un phénomène de dissipation. La coloration noire des fibres (Figure III-4a) suggère une combustion. L'élévation brusque de la pression est probablement engendrée par la combustion des fibres de lin sous fluor. L'exothermicité de la réaction de fluoration forme un point chaud sur la première zone de contact entre le du gaz réactif et les fibres. La combustion des fibres sous fluor doit conduire à des composés gazeux comme  $CF_4$  (2 moles  $F_2$  nécessaire pour une mole de  $CF_4$  émise) et  $C_2F_6$  (3 moles de  $F_2$  pour une mole de  $C_2F_6$ ). Le bilan molaire en gaz est déficitaire lors de la combustion et devrait conduire à une baisse de pression. Même si d'autres gaz peuvent être formés comme HF voire HFO, la poussée de pression est plus probablement d'origine physique plutôt que chimique ; elle est liée à l'élévation de la température au sein du réacteur qui induit un phénomène de dilatation des gaz. La faible diminution de pression observée après son saut peut être attribuée à une consommation du fluor, due à la réaction de ce gaz avec les fibres de lin (la rediminution de la température n'intervenant pas instantanément).

### III.A.2- Homogénéité du traitement

L'aspect des fibres traitées avec une zone 1 brûlée (Figure III-4a) pose la question de l'homogénéité de la fluoration. L'objectif de cette partie est de comprendre le mécanisme réactionnel et de disposer de fibres fluorées pour évaluer leurs propriétés physico-chimiques. La zone 1 sert de tampon et a de suite été considérée comme sacrificielle. Il est bien évident que dans la mise à l'échelle finale une telle stratégie "sacrificielle" n'est plus acceptable.

Si on retire maintenant la zone 1 ayant subi le "choc de fluor" et la combustion, aucune inhomogénéité de couleur n'est visible à l'œil nu sur les autres parties. Aussi, des analyses par RMN du  $^{19}F$  furent conduites sur chacune des 4 zones de chaque temps de fluoration pour corroborer cette affirmation ; les résultats sont présentés en Figure III-6.

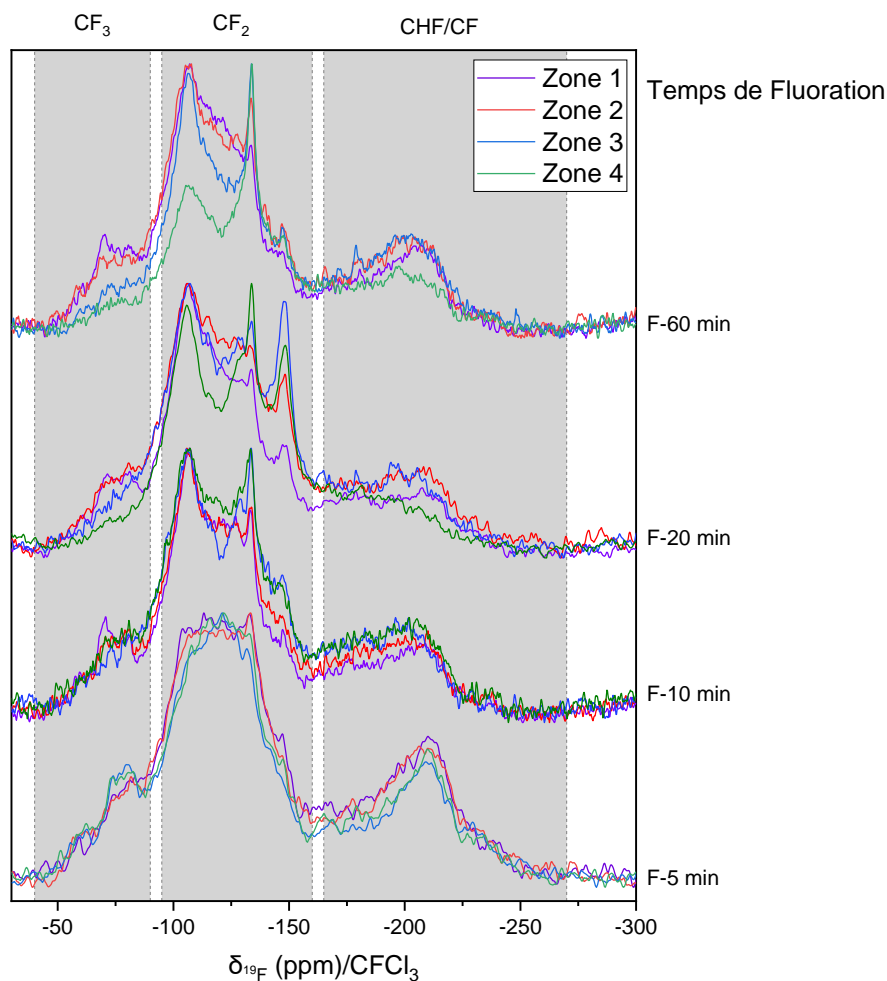


Figure III-6 : Comparaison des spectres de RMN  $^{19}F$  (à l'état solide) enregistrés sur chaque zone de chaque échantillon

En plus de démontrer le greffage covalent des atomes de fluor à la surface des fibres de lin, les résultats mettent également en avant sa bonne homogénéité. En effet, pour 5 et 10min de fluoration, les spectres RMN sont quasiment superposables, signifiant que la similitude des modifications chimiques quelle que soit la position sur les bandes de fibres de lin. On remarque également que plus la durée de réaction est courte, plus la fluoration est homogène.

Les bandes présentes dans les domaines de déplacements chimiques de -40/-90ppm, -100/-155ppm, -160/-250ppm sont respectivement attribuées aux groupements  $CF_3$ ,  $CF_2$  et CHF [13,14]. Pour le temps de fluoration le plus court, la largeur de la bande centrale est liée à la superposition de plusieurs pics correspondant chacun à des groupements  $CF_2$  avec des atomes de carbone voisins plus ou moins fluorés ; *i.e.* avec des déplacements chimiques proches les uns des autres. À partir de 10min de fluoration, 2 bandes fines se dessinent aux alentours de -130 ppm et -140 ppm. Ce phénomène met en évidence la formation d'un type de groupement  $CF_2$  possédant un environnement perfluoré plus homogène, mais ce point sera discuté ultérieurement (*III.A.3.1-Mécanisme réactionnel de fluoration du lin, p128*).

Quoi qu'il en soit, l'observation de l'ensemble des spectres RMN du  $^{19}F$  met en évidence les similitudes de déplacements chimiques sur les différentes zones étudiées et permet de conclure sur l'homogénéité du traitement de fluoration, au moins au niveau des zones 2 et 3. Certaines différences peuvent être observées sur les zones 1 et 4, mais seulement pour les temps de fluoration les plus longs, supérieurs à 10min. Par conséquent, pour les caractérisations à venir, les analyses furent réalisées avec des échantillons prélevés sur les zones 2 ou 3 et ils seront nommés F-Xmin, avec X la durée de fluoration en minutes.

### *III.A.3- Composition chimique de la couche fluorée*

#### **III.A.3.1- Mécanisme réactionnel de fluoration du lin**

Dans le but de mieux comprendre les modifications chimiques durant la fluoration, des analyses FT-IR et RMN du  $^{19}F$  à l'état solide ont été réalisées (sur les zones 3 des différentes bandes). De la même manière que pour les spectres FT-IR des fibres ensimées, une "déconvolution" par différence de spectre fût opérée afin de mettre en évidence les contributions "positives" et "négatives" apparaissant sur les spectres IR des fibres fluorées par rapport à celui des fibres brutes. Ainsi, on remarque l'apparition de plusieurs bandes de vibration carbone-fluor (C-F) entre 1000 et 1400 $cm^{-1}$  (lignes bordeaux dans la Figure III-7). Selon [15], région correspondant à la vibration des liaisons C-F. Ceci est donc une preuve supplémentaire de la création de liaisons C-F covalentes.

Entre 5 et 10min de fluoration, la contribution des bandes relatives aux liaisons C-F augmente continuellement, soulignant que jusqu'à 10min, plus le traitement est long, plus la quantité de fluor greffée est élevée. Pour 20min de traitement, cette contribution diminue significativement par rapport à celle présente pour les fibres fluorées pendant 10min. Ceci est probablement lié au début d'un phénomène de dégradation. En effet, comme déjà observé sur la fluoration de l'ensimage des fibres de lin, mais également sur la fluoration de différents polymères et du bois [1,14,16-18], lorsque le temps de traitement est trop long, une rupture des chaînes carbonées principales se produit et des composés gazeux ( $CF_4$ ,  $C_2F_6$ , etc.) sont libérés. Ainsi, ici, même si intrinsèquement le greffage du fluor se poursuit potentiellement et augmente donc l'intensité des bandes IR dans cette région (1000-1400 $cm^{-1}$ ), la dégradation du squelette carboné réduit parallèlement cette même intensité sur la même zone. En effet, cette région inclut les bandes de vibration correspondant aux déformations dans le plan des atomes ( $\delta$ ) des groupements C-H et C-O (qui composent la structure chimique des fibres naturelles). Au global, les augmentations dues au greffage du fluor sont compensées par les baisses dues aux dégradations du squelette carboné, résultant une non-évolution du spectre IR. Enfin, dans la continuité du spectre des fibres F-20min,3, celui des F-60min,3 présente des indicateurs de dégradation encore plus marqués avec l'apparition cette fois-ci de composantes négatives (notamment une à 1150 $cm^{-1}$ ), signe que la décomposition est devenue prépondérante face au greffage du fluor.

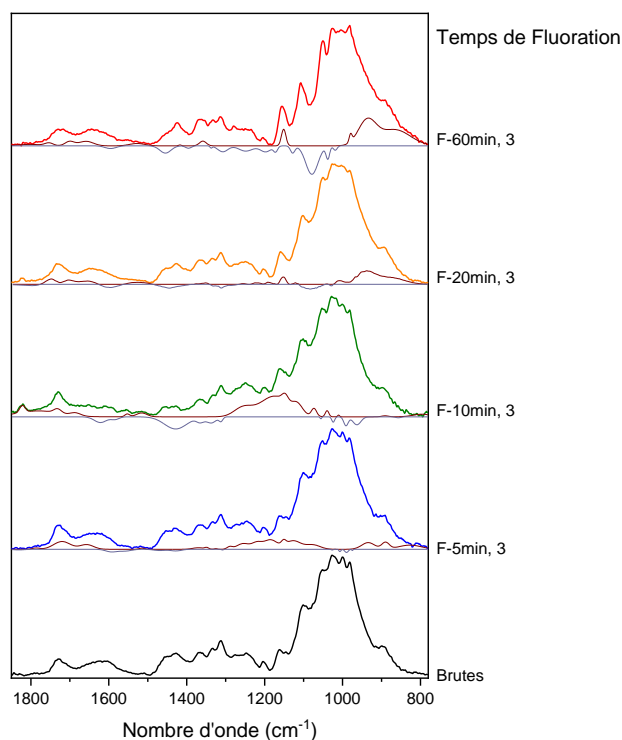


Figure III-7 : Spectres FT-IR de fibres de lin brutes et fluorées. Pour les échantillons fluorés, les lignes bordeaux et violettes, proches de la ligne horizontale correspondent respectivement aux contributions "positives" et "négatives" du spectre par rapport au spectre de l'échantillon brut. Le spectre brut est soustrait de celui des fibres fluorées afin de faire apparaître ces contribution "positive" et "négative".

Pour aller plus loin dans la compréhension des modifications chimiques qui s'opèrent durant le traitement de fluoration des fibres, les spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  précédemment employés pour évaluer l'homogénéité de la fluoration doivent être étudiés plus en détails. Aussi, les résultats obtenus pour les fibres de la zone 3, mais également le spectre RMN du composé "overfluorinated" sont regroupés Figure III-8.

Pouzet *et al.* [1] ont précédemment démontré que la fluoration des matériaux lignocellulosiques affecte principalement la lignine. Fondamentalement, ce composé n'est rien de plus qu'un polymère amorphe. En outre, comme également déjà mentionné précédemment, la fluoration des polymères transforme majoritairement les groupements  $\text{CH}_x$  en groupements  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  ou  $\text{CH}_y\text{F}$  ( $y = 1$  ou  $2$ ) [13,14]. Les déplacements chimiques de ces trois groupements sont respectivement compris entre  $-40/-90\text{ppm}$ ,  $-100/-155\text{ppm}$  et  $-160/-250\text{ppm}$ . Aussi, afin d'identifier plus aisément ces zones, ces dernières ont été mis en évidence par un fond gris sur la Figure III-8. De surcroît, comme nous l'avons vu sur l'analyse du mécanisme réactionnel de fluoration de la DGEBA (*II.B.2.2-Mécanisme de fluoration, p97*), le fluor réagit dans un premier temps au niveau des doubles liaisons et des liaisons C-H jusqu'à la perfluoration du composé et ce, sans rompre le squelette carboné principal ; la formation de groupements du type C- $\text{CF}_2$ -C (ou C-CF(-C)-C) se produit. Cependant, si après cette étape la réaction est poursuivie, des ruptures de liaisons C-C se produisent et des groupements  $\text{CF}_3$  font leur apparition en raison de la réaction entre les liaisons pendantes  $\text{C}\cdot$  (radicaux) et  $\text{F}_2$  [14,16,19].

En observant l'évolution des spectres RMN lorsque le temps de fluoration augmente, on remarque que les bandes deviennent de plus en plus fines et tendent vers le spectre RMN du composé "overfluorinated" (considéré comme l'étape ultime de fluoration au regard du temps de fluoration et de la quantité de  $\text{F}_2$  impliquée). L'affinement des bandes pour les temps de fluoration élevés s'explique par l'homogénéisation de la structure chimique au sein de la couche fluorée. En effet, lors des temps de fluoration les plus courts, peu de fluor a eu le temps de réagir sur le substrat. Aussi, chaque atome de  $^{19}\text{F}$  peut présenter une très grande variété de groupements voisins (par exemple  $\text{CF}_2\text{-CFH-CF}_2$ ,  $\text{CHF-CFH-CF}_2$ ,  $\text{CHF-CFH-CHF}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CFH-CH}_2\text{...}$ ), induisant un grand nombre de déplacements chimiques différents et donc au global, un élargissement des pics correspondant à chaque fluor. La bande est davantage une enveloppe de plusieurs contributions. À l'opposé, plus la fluoration progresse, plus on tend vers une perfluoration du substrat, induisant le fait que chaque  $^{19}\text{F}$  possède un

environnement plus homogène, induisant nécessairement un affinement des bandes. L'augmentation du couplage dipolaire homonucléaire  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$  engendrée par la concentration en fluors ne compense pas la diminution du nombre de composantes et la bande s'affine.

Ainsi, on comprend que lorsque l'on augmente le temps de fluoration, on tend vers une structure chimique unique qui correspond à celle du composé "overfluorinated". L'identification de celle-ci permettrait donc de mieux comprendre le mécanisme réactionnel de fluoration des fibres de lin.

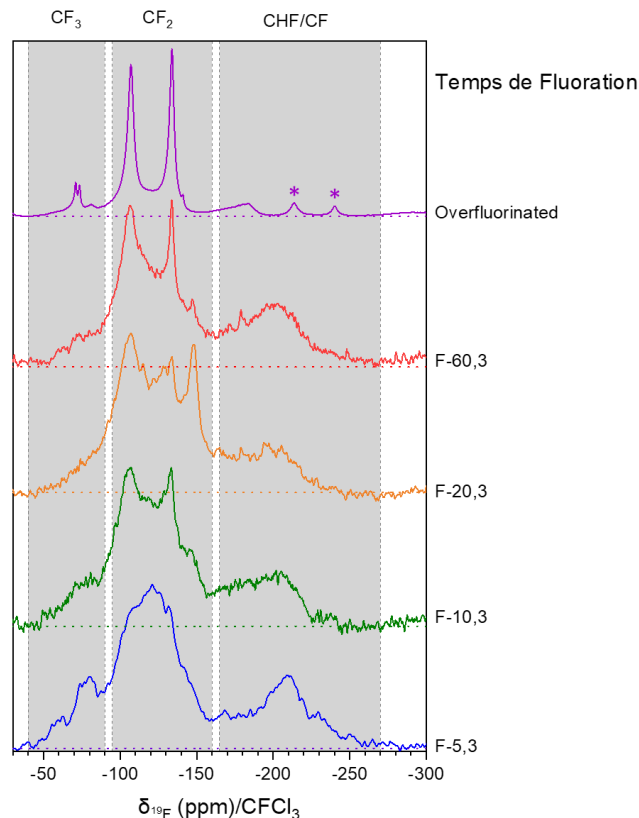


Figure III-8 : Spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  (à l'état solide) des fibres de lin fluorées (vitesse de rotation à l'angle magique 30 kHz)

Étant donné que l'identification du composé "overfluorinated" devrait nous donner des informations sur le mécanisme réactionnel de fluoration des fibres de lin, nous allons nous intéresser plus en détails à ce dernier. Sa couleur blanche (Figure III-4b) rappelle la couleur des polymères fluorés (PTFE et PVDF) [20] ; la couleur verdâtre, observable dans quelques zones de la photo, est quant à elle reliée à la présence de  $\text{NiF}_2$  provenant de la fluoration de la nacelle et/ou du four.

La Figure III-8 (au niveau du marqueur "overfluorinated") et la Figure III-9 présentent respectivement le spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  du composé "overfluorinated" et la comparaison entre les spectres FT-IR des fibres de lin brutes et celui du composé "overfluorinated". Sur le spectre FT-IR, la disparition de la bande correspondant aux groupements  $-\text{OH}$  situés à  $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ) est clairement visible tout comme celle de la bande des  $-\text{C-H}$  entre  $2800$  et  $3000\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ), soulignant la conversion ou la décomposition de la totalité des groupements hydroxyles et  $\text{CH}_x$ . De plus, ce phénomène est aussi visible à des nombres d'ondes plus faibles ( $400\text{-}1900\text{cm}^{-1}$ ) avec l'extinction de la majorité des bandes de vibration relatives aux déformations  $\nu_{\text{C=O}}$  ( $1850\text{-}1650\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{C=C}}$  ( $1700\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{C-O}}$  ( $1300\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ ),  $\delta_{\text{OH}}$  ( $1450\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ ),  $\delta_{\text{CH}_2}$  &  $\delta_{\text{CH}_3}$  ( $1500\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ ),  $\gamma_{\text{C-H}}$  ( $1000\text{-}700\text{cm}^{-1}$ ), et  $\gamma_{\text{OH}}$  ( $950\text{-}900\text{cm}^{-1}$ ) [15]. En outre, trois nouvelles bandes font leur apparition à  $1350\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ ,  $800\text{-}650\text{cm}^{-1}$  et  $460\text{-}500\text{cm}^{-1}$ , respectivement attribuées aux déformations  $\nu_{\text{C-F}}$  des groupements  $-\text{CF}_2$ ,  $-\text{CF}_3$  et  $-\text{CF}_2\text{-CF}_3$ , aux déformations dans le plan  $\delta_{\text{C-F}}$  des  $-\text{CF}_3$  et  $-\text{CF}_2\text{-CF}_3$  mais également aux déformation  $\delta_{\text{C-F}}$  des  $-\text{CF}_2$ , le tout selon [15]. Ainsi, après cette hyper-fluoration des fibres de lin, la structure chimique résultante se rapproche de celle d'un polytétrafluoroéthylène (PTFE) à chaînes courtes, car uniquement constituée de groupements fluorocarbonés  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  marquant des bouts de chaînes perfluorés.

L'interprétation du spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  pour le composé "overfluorinated" peut être complétée en considérant les similarités avec le PTFE.

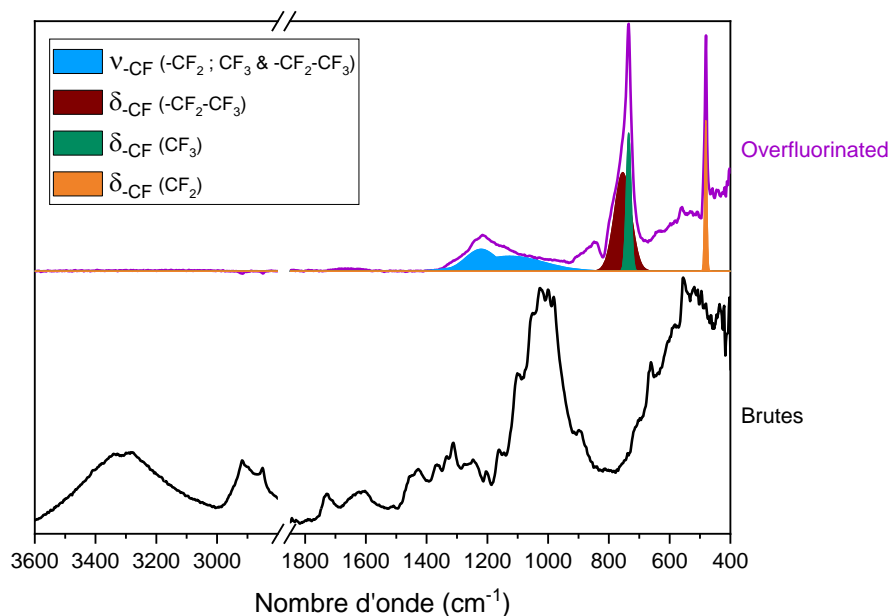


Figure III-9 : Comparaison entre les spectre FT-IR des fibres brutes et du composé "overfluorinated"

Katoh *et al.* [21], ont étudié par RMN du  $^{19}\text{F}$  les modifications induites dans la structure chimique du PTFE suite à une irradiation, avec notamment l'apparition de groupements  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}(-)$ , etc. Sur la base des travaux de Vega *et al.* [20] qui montraient que les groupements  $\text{CF}_2$  de PTFE possèdent 2 déplacements chimiques distincts selon leur localisation dans les parties semi-cristalline et amorphe, Katoh *et al.* [21] sont parvenus à identifier le déplacement chimique des différents groupements chimiques de leur PTFE irradié et leurs travaux furent ensuite complétés par Fuchs & Scheler [22] mais également par Dargaville *et al.* [23]. En comparant les différents groupements chimiques identifiés lors de ces différentes études, les similitudes sont évidentes avec ceux du composé "overfluorinated". Ainsi, en se basant sur ces 3 publications, les attributions présentées dans le Tableau III-2 peuvent être proposées.

Tableau III-2 : Attributions des bandes de résonance nucléaire dans le composé "overfluorinated", selon [21–23]

Groupement	Déplacement chimique théorique (littérature)	Déplacement chimique expérimental (nos travaux)	Assignment
$-\text{CF}_3$	-69ppm (cristallin)	-70ppm	$\begin{array}{c} \text{F}_2 \quad \text{F} \quad \text{F}_2 \\   \quad   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \\ \text{CF}_3 \end{array}$
	-72ppm (amorphe)	-74ppm	
	-84ppm	-81ppm	$\begin{array}{c} \text{F}_2 \\   \\ \text{R}_\text{F}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
$\text{CF}_2$	-108ppm / -110ppm	-107ppm	$\begin{array}{c} \text{F}_2 \quad \text{F} \quad \text{F}_2 \\   \quad   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F}_2\text{C} \quad \text{CF}_3 \end{array}$
		-120ppm	-120ppm
	-124ppm	-130ppm	$\begin{array}{c} \text{F}_2 \\   \\ \text{R}_\text{F}-\text{C}-\text{R}'_\text{F} \end{array}$ cristallin
	-128ppm	-140ppm	$\begin{array}{c} \text{F}_2 \\   \\ \text{R}_\text{F}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
	-154ppm	-148ppm	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CF}-\text{CF} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$
$\text{CF}$	-190ppm	-185ppm	$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ -\text{C}- \\   \end{array}$

De par le fait que l'ensemble des spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  tendent vers celui du composé "overfluorinated", les attributions présentées dans le Tableau III-2 sont également valables pour les fibres de lin fluorées entre 5 et 60min conduisant à un mécanisme réactionnel probable du fluor sur les fibres de lin. Pour 5min de fluoration, les intensités des bandes situées à -107ppm, -120ppm et -130 ppm sont similaires, indiquant que leurs groupements chimiques correspondants (Tableau III-2) sont en quantité équivalente (les intensités peuvent être directement comparées de par le fait que ce sont dans les 3 cas des groupements  $\text{CF}_2$  et qu'il n'est donc pas nécessaire de considérer une pondération selon le nombre de fluors). Par la suite, avec l'augmentation du temps de fluoration, la bande à -120ppm voit son intensité décroître au profit des deux autres. Étant donné qu'elle correspond aux  $\text{CF}_2$  dans une région amorphe, cette extinction signifie que plus le temps de fluoration est long, plus la cristallinité de la couche fluorée est augmentée, probablement par décomposition préférentielle des zones amorphes. En comparant maintenant les spectres RMN des échantillons fluorés et "overfluorinated", nous remarquons également qu'avec le traitement d'hyper-fluoration, les bandes des CHF (déplacements chimiques inférieurs à -190ppm [24]) sont complètement éliminés et celles correspondant aux groupements CF liés à trois autres carbones (autour de -190ppm [21–23]) demeurent. En effet, ces carbones spécifiques sont perfluorés avec un seul atome de fluor. Enfin, il est important de noter que le traitement de fluoration ne produit qu'une très faible quantité de groupements  $\text{CF}_3$  au niveau des fibres de lin, même après 60 minutes de traitement ou pour le composé "overfluorinated" (pourtant dans des conditions d'hyper-fluoration). Ceci est dû au fait que ces groupements sont continuellement créés et décomposés en  $\text{CF}_4$  ou  $\text{C}_2\text{F}_6$  dans un processus de décomposition.

#### III.A.3.2- Modification à l'extrême surface des fibres de lin

Si les spectroscopies RMN et FT-IR fournissent des informations sur les modifications chimiques globales des fibres de lin, des analyses par XPS furent également conduites afin d'étudier les changements intervenant à l'extrême surface de nos composés. De la même manière que précédemment pour les fibres ensimées (*II.B.2.3-Composition de l'extrême surface des fibres, p106*). La déconvolution de la raie C1s des spectres correspondant aux fibres brutes (présentée Figure III-11a) montre la présence de 4 pics situés à 284,9, 286,6, 288,0 et 289,0eV. Le premier est attribué à la fois aux  $\text{Csp}^2$  des cycles aromatiques et aux  $\text{Csp}^3$  (C-C/C-H) qui composent la lignine, la cellulose et les hémicelluloses. La deuxième composante est liée aux carbones liés à un oxygène par une liaison simple (C-OH, C-O-C ou phénol Ph-OH). Le troisième pic est associé aux carbonyles (C=O). Enfin, le dernier correspond aux  $\text{Csp}^3$  des groupements ester et carboxyle [25–28].

Après fluoration directe, un pic à 688,0eV apparaît sur le scan XPS global (Figure III-10) et correspond à la raie F1s des atomes de fluor ; sa présence prouve une nouvelle fois le greffage des atomes de fluor à la surface des fibres de lin [29]. Grâce à ce scan global (Figure III-10), il est possible de quantifier le pourcentage atomique de chaque élément chimique présent à l'extrême surface des fibres (Tableau III-3). Alors qu'initialement, les fibres de lin sont majoritairement composées de carbone et d'oxygène (atomes qui constituent la lignine, la cellulose et les hémicelluloses), le fluor est greffé de manière covalente à leur surface par le traitement. Le rapport atomique F/C s'élève à 0,39 après 5min de fluoration et augmente continuellement lorsque le temps de traitement s'allonge jusqu'à 0,82 pour 60min de fluoration.

Parallèlement, le rapport O/C augmente également de 0,14 à 0,28 pour 20 minutes de fluoration avant de diminuer à 0,21 pour 60 minutes de traitement. Ce phénomène, non intuitif, a déjà été observé sur des fibres de poly(*p*-phénylène-2,6-benzobisoxazole) (PBO) fluorées par Luo *et al.* [29] ; la surface de leur fibres était de plus en plus chargée en oxygène lorsque la durée de la fluoration augmentait car les liaisons pendantes ( $\text{C}\cdot$ ) formées durant la fluoration n'étaient pas toutes saturées en  $\text{F}_2$  durant le traitement et ces radicaux restants ont réagi alors avec l'oxygène et l'humidité lors de la ré-exposition à l'air des fibres après l'achèvement du processus de fluoration.



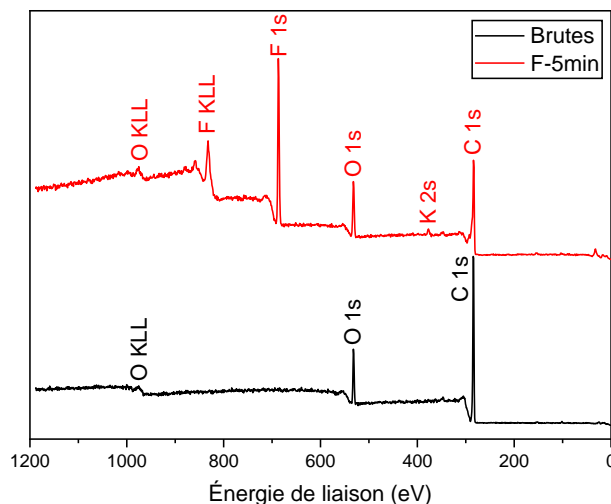


Figure III-10 : Comparaison des scans XPS globaux des fibres brutes et F-5min

Tableau III-3 : Composition atomique de la surface de fibres de lin brutes et fluorées obtenue par XPS

	Pourcentage at. (%)			Ratio at.	
	C	O	F	O/C	F/C
Brutes	87,9	12,1	/	0,14	0
F-5min	62,1	12,2	24,2	0,19	0,38
F-10min	61,6	11,8	25,2	0,19	0,40
F-20min	52,3	14,5	32,3	0,27	0,61
F-60min	48,7	10,3	40,3	0,21	0,82

De surcroît, 7 nouvelles contributions se révèlent après le traitement de fluoration sur la raie C1s. Cinq d'entre-elles sont positionnées aux mêmes énergies de liaison que pour l'ensimage fluoré (*II.B.2.3- Composition de l'extrême surface des fibres, p106*), nous amenant à conclure aux mêmes leurs attributions : la première à 286,6 eV (même position que le pic C-O) est lié au C positionné en alpha des groupements  $CF_x$ . Ensuite, les 2 pics à 287,2 et 288,8eV sont tous deux attribués au groupements -CF tel que  $CH_x-CF-$   $CH_x$  et  $CF_x-CF-$   $CF_x$ . Enfin, le pic à 291.0 est attribué aux groupements  $CF_2$  alors que celui à 293,6eV est associé aux groupements  $CF_3$  [25–28,30–32]. En outre, 2 composantes supplémentaires apparaissent avec le traitement de fluoration des fibres de lin brutes, à 294,0 et 296, eV ; ces énergies de liaison, trop élevées pour correspondre à une quelconque liaison C-F, sont respectivement attribuées aux raies  $K_{2p_{2/3}}$  et  $K_{2p_{1/2}}$  avec un couplage spin-orbite de 2,8 [33]. L'existence de ces raies montre la présence de potassium à la surface des fibres après le traitement de fluoration. Si l'origine de cette présence en surface des fibres fluorées n'est pas bien comprise, nous supposons que le potassium était déjà présent au cœur des fibres de lin *ante*-traitement puisqu'il est bien connu que la tige de lin contient cet élément dans sa structure [34,35], de la même manière que les autres parties de la plante de lin (feuille, graine, etc.) ; sa quantité dépend de l'année, du lieu et des conditions climatiques dans lesquelles les plantes ont poussé [34–38]. Aussi, on peut supposer que l'action combinée du pré-traitement thermique et du vide primaire ( $10^{-3}$ mbar) aurait causé la migration du potassium vers la surface des fibres, transporté par l'eau lors de sa désorption. En outre, la forte affinité du fluor pour le potassium (pour former le KF) aurait pu également favoriser cette diffusion.

La Figure III-11 présente l'évolution de la raie des groupements à base de carbone C1s et le Tableau III-4 la quantifie en termes de pourcentage. L'ensemble des échantillons fluorés (Figure III-11 b-e) présentent les 5 pics correspondant aux groupements  $CF_x$  dont les pourcentages croissent avec le temps de traitement en accord avec le processus de perfluoration (voir Figure III-12), comme cela a déjà été observé pour la fluoration des polymères et du bois [1,13,14,24,39,40]. En outre, nous remarquons également la diminution de la contribution à 284,9eV après 60min de fluoration (pic en rouge sur la Figure III-11) correspondant aux liaisons C-C, C=C et C-H. Ceci est lié avec une dégradation probable du squelette carboné en surface du substrat après un temps de traitement long.

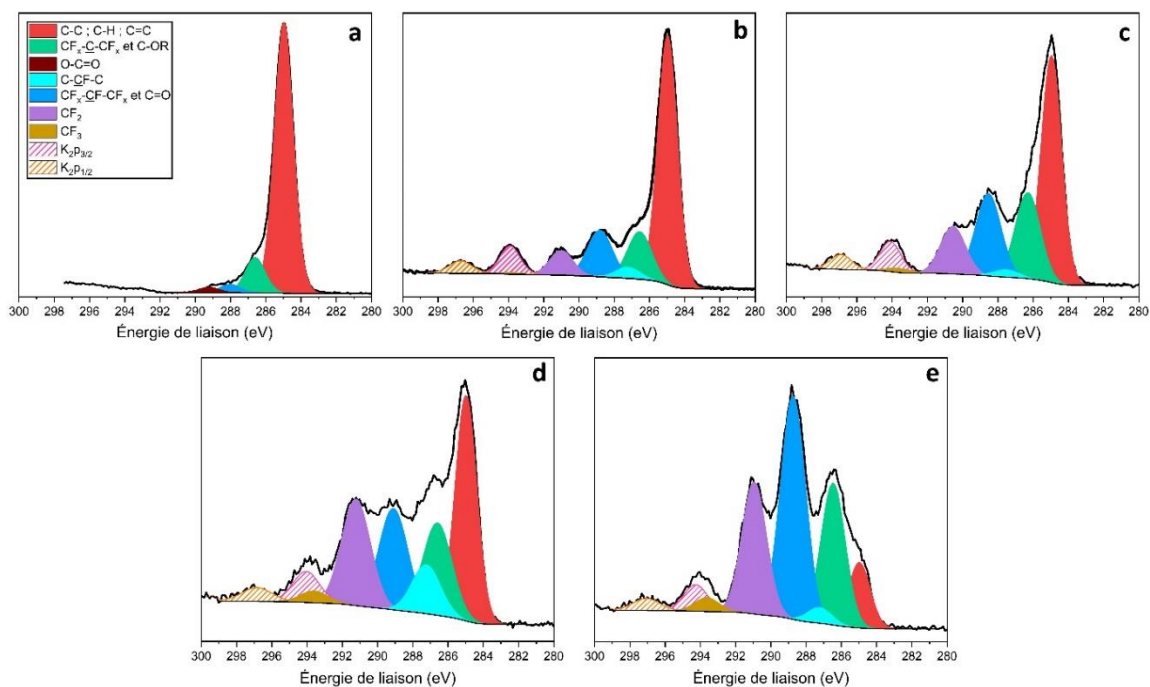


Figure III-11 : Spectres XPS de la raie C1s des fibres (a) brutes, (b) F-5min, (c) F-10min, (d) F-20min, (e) F-60min

Tableau III-4 : Taux de présence des groupements obtenus à partir de la raie C1s des spectres XPS des fibres de lin brutes et fluorées

	Pourcentage des groupements (%)			
	CH / CC	CF	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
Brutes	73,9	/	/	/
F-5min	37,7	10,9	4,5	0,3
F-10min	27,7	13,4	7,1	0,6
F-20min	16,7	14,8	10,5	1,1
F-60min	4,8	20,1	11,0	1,2

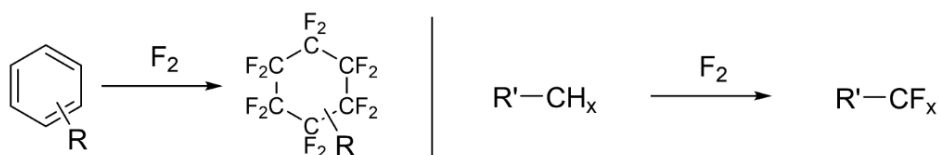


Figure III-12 : Équation bilan de perfluoration du cycle aromatique et du groupe CH<sub>x</sub>, selon Lagow & Margrave [13]

En outre, après la fluoration, la raie de l'oxygène O1s, qui était initialement (fibres de lin brutes, Figure III-13a) constituée d'une seule contribution à 532,7eV (qui correspond à la contribution des atomes d'oxygène liés à un carbone par une simple ou une double liaison (C-O et C=O)) est maintenant composée d'une deuxième composante à 534eV, associée aux atomes d'oxygène liés aux carbones affectés par la fluoration [30] (Figure III-13 b-e).

On observe de plus que la composante des C-O, correspondant aux atomes d'oxygène liés aux carbones non affectés par la fluoration, diminue avec le temps de fluoration tandis que celle de O liée aux carbones fluorés augmente. Ce phénomène est naturellement lié à l'augmentation du taux de fluoration avec le temps de traitement. Comme nous l'avons vu plus tôt, plus la durée d'exposition des fibres au fluor augmente, plus les carbones sont susceptibles d'être fluorés et donc plus le nombre d'O en α d'un groupement CF<sub>x</sub> augmente.

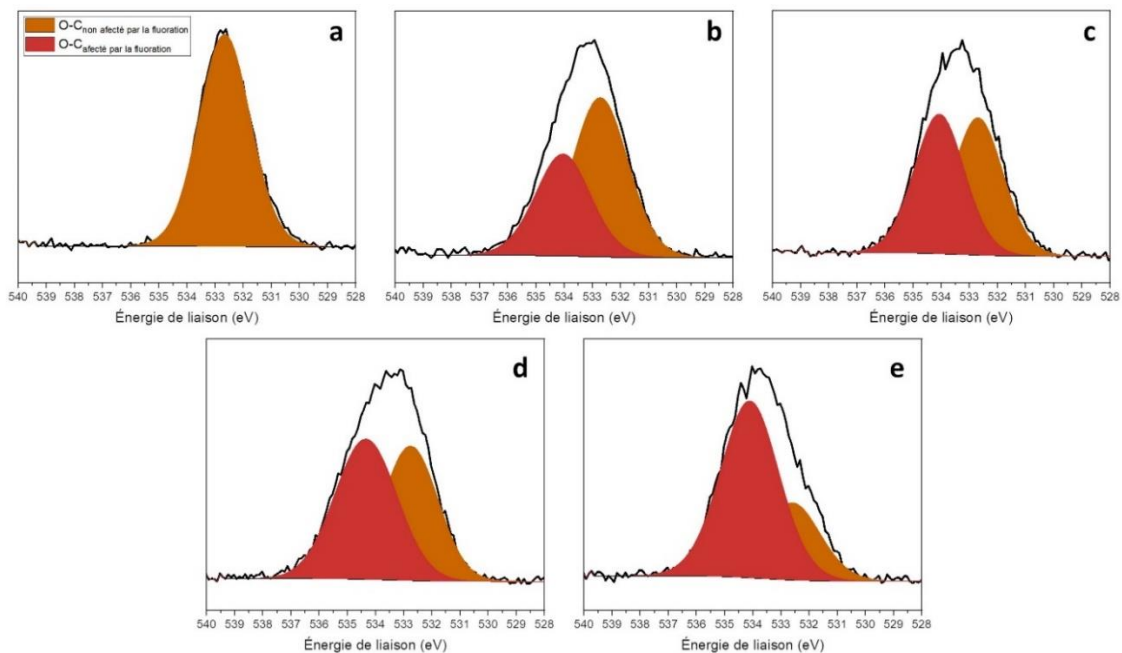


Figure III-13 : Spectres XPS de la raie O1s des fibres (a) brutes, (b) F-5min, (c) F-10min, (d) F-20min, (e) F-60min

### III.B- Impact de la fluoration sur les propriétés chimiques des fibres

Maintenant que le greffage covalent du fluor à la surface des fibres a été démontré, il est nécessaire d'identifier les modifications de surface induites par ce traitement. L'objectif premier étant d'induire une baisse de la polarité de ce matériaux grâce à la présence du fluor, l'évolution de cette grandeur est évaluée par des mesures de tension de surface.

#### III.B.1- Réduction de la polarité des fibres de lin

Comme explicité dans le chapitre II (II.C.1.1-Méthode de mesure, p108), la méthode de la goutte sessile ne peut malheureusement pas être employée pour mesurer la tension de surface des fibres, de par leur forme cylindrique et leur finesse qui empêchent le positionnement d'une goutte à leur surface. Aussi, la "méthode du pont" [41] a été employée avec la difficulté de la taille des fibres contrairement au fils de lin ensimés, dont le diamètre mesure 200 à 300µm et leur longueur était égale à la longueur des échantillons (~5cm) ; le positionnement des fils sur le support et le dépôt de la goutte de liquide sont adaptées à de telles dimensions. Dans le cas présent, afin de déterminer rigoureusement la tension de surface des fibres de lin, la mesure doit être effectuée sur fibre unitaire de diamètre moyen et de longueur moyenne de de 10 à 30µm et d'environ 30 - 40mm, respectivement [42]. Positionner 2 fibres parallèles sur notre support sans casser la fibre et selon un écartement adapté puis disposer une goutte de liquide entre elles s'avèrent complexe voire impossible. Aussi, une méthode plus précise et plus adaptée à la mesure de la tension de surface des fibres fût recherchée et mise en œuvre.

##### III.B.1.1- La méthode du tensiomètre de Wilhelmy

L'une des techniques les plus employée et des plus fiables pour mesurer la tension de surface d'un matériau sous forme de fibre est la méthode dite du "tensiomètre de Wilhelmy". Initialement décrite par Qiu *et al.* [43], elle implique l'utilisation d'une balance de Wilhelmy (Figure III-14a) et repose sur la relation de Wilhelmy (28) :

$$F = \gamma_l p \cos \theta \quad (28)$$

où  $F$  est la force capillaire (mN),  $p$  (m) la longueur de mouillage,  $\theta$  (°) l'angle de contact et  $\gamma_l$  (mN/m) la tension superficielle du liquide.

Cette méthode est aujourd’hui admise comme la technique la plus adéquate pour déterminer la tension de surface de matériaux sous forme de fibre et est employée par un grand nombre de chercheurs à travers le monde [44–46]. L’appareillage n’étant pas présent à l’ICCF et à SIGMA-Clermont, une collaboration a été mise en place avec Monica F. Pucci et Pierre-Jacques Liotier de l’IMT Mines d’Alès afin de pouvoir utiliser leur tensiomètre Krüss K100SF et profiter de leur expertise (Figure III-14b).

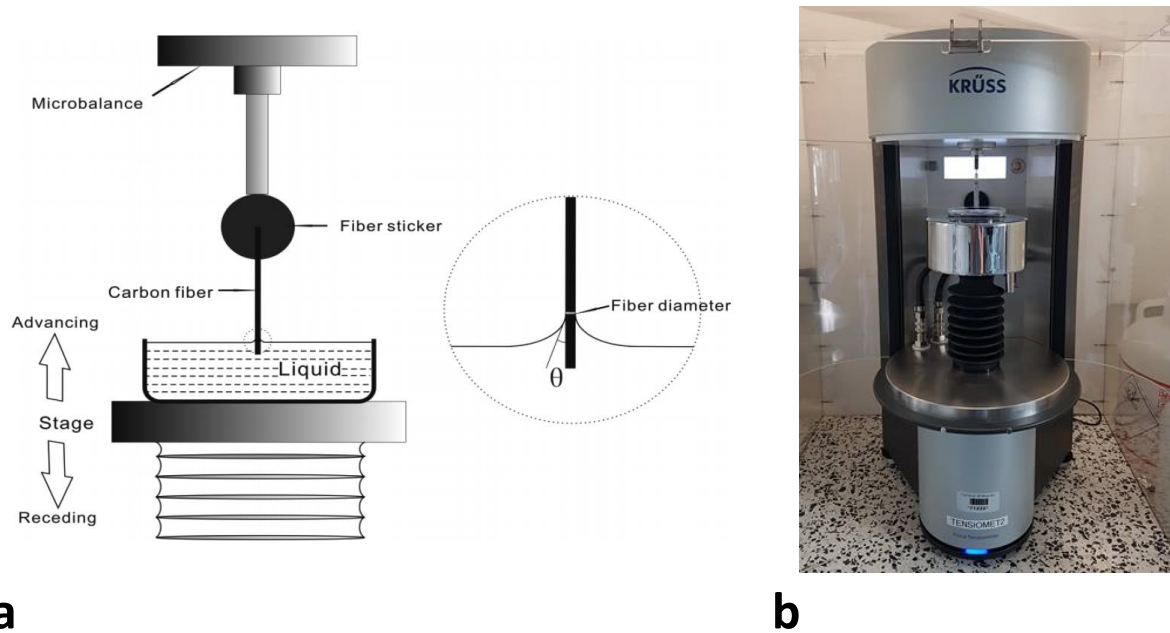


Figure III-14 : (a) Schéma de principe d'un tensiomètre de Wilhelmy à fibre unitaire [43] ; (b) Photo du tensiomètre employé lors de nos essais

Ainsi, la procédure suivante fût conduite : isoler une fibre unitaire, la plus droite possible, de la bande de fibres puis la fixer à l’aide d’une pince, avant de la positionner au sein du tensiomètre (élément vertical gris, au niveau de la lumière sur la Figure III-14b). En parallèle de cela, un cristalliseur est rempli de n-hexane (acheté chez Sigma-Aldrich, ReagentPlus 99%) est positionné sous la fibre (élément argenté brillant sur la Figure III-14b). Par la suite, le cristalliseur rempli est approché manuellement le plus possible de la fibre sans la toucher. La 1<sup>ère</sup> partie de la mesure peut alors être lancée. Le liquide va alors avancer à une vitesse de 1mm/min et entrer en contact avec la fibre. La montée est alors poursuivie jusqu’à une profondeur d’immersion de 5mm de la fibre où la mesure est stoppée.

Lors du contact entre la fibre et le n-hexane, la force de capillarité exercée par le n-hexane sur la fibre est mesurée et permet de remonter à sa longueur de mouillage. En effet, sachant que le n-hexane présente un comportement totalement mouillant, il est possible de considérer que l’angle de mouillage entre la fibre et ce dernier est de 0° et donc que l’équation (28) peut s’écrire comme suit (équation (29)), permettant de déterminer la longueur de mouillage ( $p$ ) de la fibre :

$$F = \gamma_l p \quad (29)$$

Pour la seconde phase de la mesure, le liquide de test, eau ou diiodométhane (nous reviendrons plus tard sur ce choix), remplace le n-hexane et la même fibre subit les 3 étapes de la mesure : montée, contact, immersion sur 5 mm, à une vitesse de 1mm/min (avancée). Une fois l’immersion terminée, la fibre reste dans cette position pendant 60s (statique) et revient finalement à sa position initiale (reculée). La Figure III-15 présente un exemple représentatif des données acquises lors d’une mesure de mouillabilité entre une fibre de lin et de l’eau. Afin de connaître l’angle de contact statique, la force de capillarité ( $F$ ) exercée par le liquide d’étude sur la fibre est d’abord évaluée, en calculant la différence de force mesurée entre le dernier point de l’avancée et le premier point après les 60s d’immobilité (premier point de la reculée) ; ceci correspond à la différences entre les 2 points rouges sur la Figure III-15.

Connaissant cette force  $F$ , l’angle de contact entre la fibre et le liquide d’étude est maintenant calculable grâce à l’équation de Wilhelmy (28), sachant que la longueur de mouillage a été précédemment déterminée lors de l’expérience avec le n-hexane.

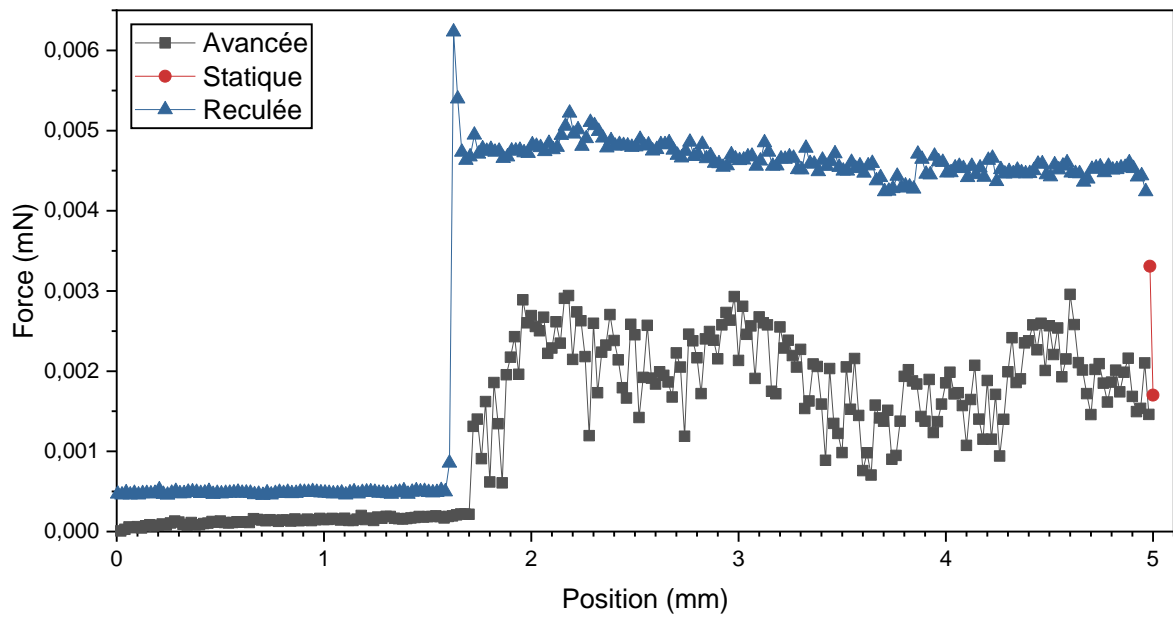


Figure III-15 : Exemple d'une mesure de mouillabilité via le tensiomètre de Wilhelmy entre une fibre de lin brute et de l'eau

Afin d'aller plus loin que la simple mesure de l'angle de contact entre les fibres et l'eau, les composantes polaire ( $\gamma_s^p$ ) et dispersive ( $\gamma_s^d$ ) de la tension de surface furent déterminées en employant la théorie d'Owens-Wendt (explicité dans le chapitre I : I.B.4.1- La notion d'énergie de surface, p44), qui se base sur l'équation (10) [47].

$$\frac{\gamma_l(1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \left( \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}} \right) + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (30)$$

Puisque l'équation (10) comprend deux paramètres inconnus,  $\gamma_s^p$  et  $\gamma_s^d$ , 2 liquides tests doivent au minimum être employés pour finaliser le calcul. Si idéalement le nombre de liquides de tests doit être grand pour obtenir des valeurs encore plus fiables, les contraintes de temps lors des missions à Alès ont imposé que les mesures soient réalisées avec uniquement l'eau et le diiodométhane (acheté chez AlfaAesar, 99%, stabilisé avec du cuivre). Leurs composantes  $\gamma_s^p$  et  $\gamma_s^d$  sont renseignées dans le Tableau III-5.

Au moins cinq mesures par type de fibres ont été réalisées et leurs incertitudes furent calculées en utilisant la méthode des pentes extrêmes.

Tableau III-5 : Énergie de surface et composantes polaires et dispersives des liquides de test, d'après [46]

Liquide	$\gamma_l$ (mN/m)	$\gamma_l^d$ (mN/m)	$\gamma_l^p$ (mN/m)
Eau	72,8	21,8	51,0
Diiodométhane	50,8	50,8	0,0
n-Hexane	18,4	18,4	0,0

### III.B.1.2- Modification de la tension de surface des fibres

La Figure III-16 présente les évolutions des constantes polaires ( $\gamma_s^p$ ), dispersives ( $\gamma_s^d$ ) et totales ( $\gamma_s$ ) de l'énergie de surface des fibres de lin en fonction du temps de fluoration.

La composante polaire est significativement impactée par le traitement de fluoration. En effet, si pour 5min de fluoration,  $\gamma_s^p$  ne décroît que très légèrement de  $28,2 \pm 5,7\text{mN/m}$  à  $21,4 \pm 1,3\text{mN/m}$ , après 10min de traitement,  $\gamma_s^p$  atteint son minimum à  $6,4 \pm 0,1\text{mN/m}$ . Par la suite, pour 20min de fluoration, cette valeur reste constante ( $7,8 \pm 3,8\text{mN/m}$ ) aux incertitudes expérimentales près, avant de remonter après 60min de traitement, à une valeur proche de celle obtenue pour 5 minutes de fluoration ( $21,9 \pm 0,5\text{mN/m}$ ). Afin de comprendre cette dépendance non monotone, une analyse multi-échelle s'est avérée nécessaire.

La conversion des groupements hydroxyles en C-F semble insuffisante après 5min de fluoration et/ou la post-réactivité à l'air reforme des groupements polaires, ne permettant pas à la composante polaire ( $\gamma_s^p$ ) de baisser significativement. À l'opposé, si la composition de l'extrême surface de l'échantillon F-10min est approximativement la même que celle de l'échantillons F-5min (Figure III-11, Tableau III-3 et Tableau III-4) en profondeur, les spectres FT-IR (Figure III-7) démontrent qu'une plus grande quantité de fluor est présente sur l'épaisseur des fibres puisque les échantillons F-5min et F-10min présentent une nette augmentation de la contribution des liaisons C-F sur leur spectres FT-IR (Figure III-7) pour l'échantillon le plus fluoré ; la couche fluorée est plus épaisse après 10min de traitement. La fluoration est limitée par la diffusion du fluor dans la couche fluorée et une épaisseur plus grande traduit une meilleure homogénéité de la surface expliquant la polarité plus faible de l'échantillon F-10min. Il n'est pas exclu que le nombre de radicaux en extrême surface soit réduit et que la post-réactivité lors de l'exposition à l'air soit alors limitée. Après 20min de fluoration si d'une part la quantité de fluor greffée est plus élevée qu'après 10min (Tableau III-3), nous avons d'autre part précédemment constaté (notamment par FT-IR (Figure III-7)) que la dégradation des fibres a débuté. Ce phénomène est en cohérence avec les barres d'erreur des échantillons F-10min et F-20min (Figure III-16 ; F - 10min présente un écart type très faible ( $0,1\text{mN/m}$ ) par rapport à l'échantillon F-20min ( $3,8\text{mN/m}$ ). Cette augmentation des incertitudes expérimentales peut être directement reliée à la dégradation des fibres de lin engendrée par le gaz  $F_2$  générant une disparité entre les zones et, par conséquent, des résultats plus variables. En outre, on remarque ici qu'augmenter la quantité de fluor à l'extrême surface des fibres n'a pas davantage diminué la polarité des fibres, preuve qu'il existe bien un optimum de fluoration, au-delà duquel poursuivre le traitement de fluoration s'avère contre-productif. En continuant de considérer les incertitudes de mesures, il apparaît clairement que la tension de surface de l'échantillon F-10min est plus homogène que celle du F-5min lui-même beaucoup plus homogène que celle des fibres brutes ; les fibres végétales étant des matériaux naturels, elles présentent une grande disparité entre elles [42]. Aussi, il est possible de dire que, lorsqu'il est bien maîtrisé, le traitement par fluoration appliqué aux fibres de lin permet de limiter cette variabilité et d'obtenir une énergie de surface présentant une faible dispersion (pour les fibres traitées par rapport aux fibres brutes) ; ce bénéfice est notable du point de vue industriel. Enfin, après un traitement de fluoration de 60min, la composante  $\gamma_s^p$  remonte significativement, du fait de la dégradation des fibres qui s'accroît. Néanmoins, l'écart-type de l'échantillon F-60min est relativement faible ( $0,4\text{mN/m}$ ), ce qui prouve que cette dégradation est uniformément répartie sur les fibres.

La composante dispersive ( $\gamma_s^d$ ) varie peu lors du traitement de fluoration, après une très légère augmentation de  $19,0$  à  $22,5\text{mN/m}$  entre l'échantillon brut et F-5min, respectivement. La fluoration n'affecte donc pas de manière significative cette composante, contrairement au cas des polymères [48,49] ou de la fluoration de l'ensimage (II.C.1.2- *Modification de la tension de surface*, p110).

Pouzet *et al.* [24] avaient également remarqué une stabilité de  $\gamma_s^d$  après des temps de fluoration courts, sa modification ne débutant qu'après des traitements longs, lorsque que de la dégradation du matériau commençait à être visible au MEB. Ainsi, et sachant que la constante dispersive est fortement liée à la texture de la surface [40], les modifications de la surface/dégradations mises en évidence par l'écart-type expérimental de l'échantillon F-20min doivent être à une très petite échelle pour ne pas affecter plus significativement la composante dispersive. Ce point a donc été vérifié lors des analyses morphologiques des fibres (III.B.3- *Changement morphologique*, p141)

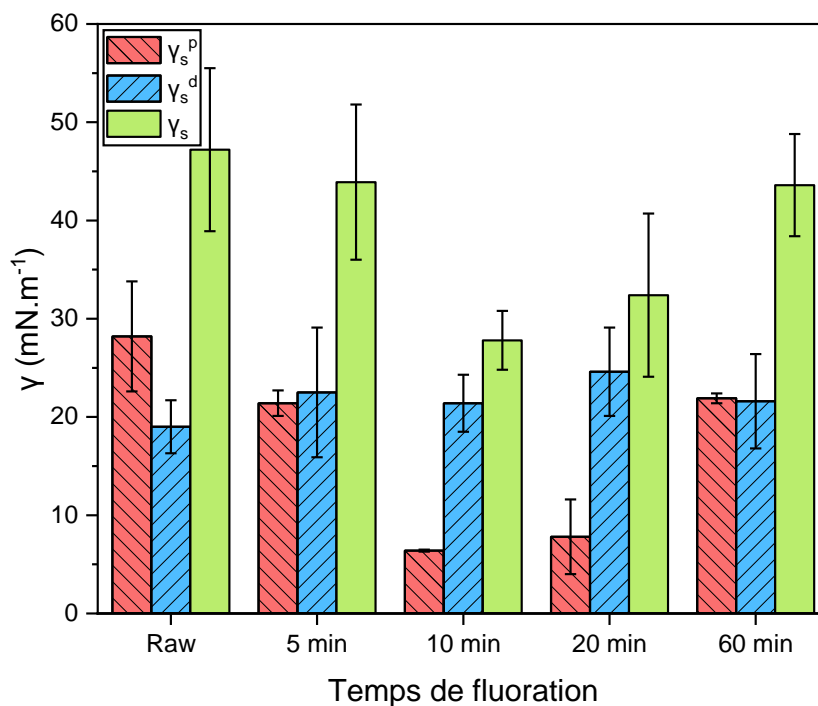


Figure III-16 : Composantes polaires dispersives et totales de la tension de surface des fibres de lin anté- et post-fluoration

### III.B.2- Réduction de l'hygroscopicité des fibres

Un autre point d'intérêt de la fluoration de fibres de lin destinées au renforcement des composites est la possible réduction de l'absorption de l'eau pour des applications en milieu aquatique (bateau par exemple) ou dans des lieux où ces matériaux seront fortement soumis à l'absorption d'eau (région pluvieuse, bord de mer, etc.).

#### III.B.2.1- Mise en place de mesure de DVS (Dynamic Vapour Sorption)

Afin de mesurer le caractère hygroscopique d'un matériau, l'une des analyses les plus employées est la "Sorptions Dynamique de Vapeur" ou DVS (pour "Dynamic Vapour Sorption" en anglais) qui consiste à fixer le taux d'humidité relatif au sein d'une enceinte fermée dans laquelle se situe un échantillon et l'appareillage mesure en continu la masse de l'échantillon pour évaluer la prise en eau de celui-ci. La réalisation de cette analyse sur nos fibres de lin était donc particulièrement intéressante, afin de voir si le traitement de fluoration a permis de modifier la capacité du lin (connu pour sa forte hygroscopicité) à absorber de l'eau en complément de l'hydrophobie conféré à sa surface.

Cependant, les équipements traditionnels de DVS nécessitent une masse importante de matériau dans un espace restreint, ce qui rend leur réalisation difficile à entreprendre sur nos fibres de lin. Une alternative a été choisie en transformant une balance de précision MetlerToledo ME104 en un équipement de mesure DVS.

Pour se faire, 4 cristallisoirs furent remplis d'une solution saturée de NaBr. En effet, selon la norme ISO 483:2005 [50], il est possible de fixer l'humidité relative (HR%) dans un espace clos en positionnant au son sein une(des) solution(s) aqueuse(s) de sel saturée(s). De manière plus précise, la norme indique, entre autres, qu'une solution aqueuse de NaBr permet de fixer l'HR% à 59% (à 20°C). Aussi, en positionnant ces 4 cristallisoirs à l'intérieur de la balance, de part et d'autre du module de pesée comme présenté Figure III-17a et en fermant hermétiquement le couvercle anti-poussière de cette balance (Figure III-17b), il a été possible de fixer le taux d'humidité relatif à l'intérieur de cette enceinte à  $59 \pm 2\%$  (en fonction des conditions thermiques à l'intérieur de la pièce). Enfin, la balance a été, *via* un câble RS232, reliée à un ordinateur qui, à l'aide du logiciel RSweight, a permis d'acquérir de manière régulière (toute les 10s) la masse des fibres de lin et d'ainsi suivre son évolution au cours du temps.



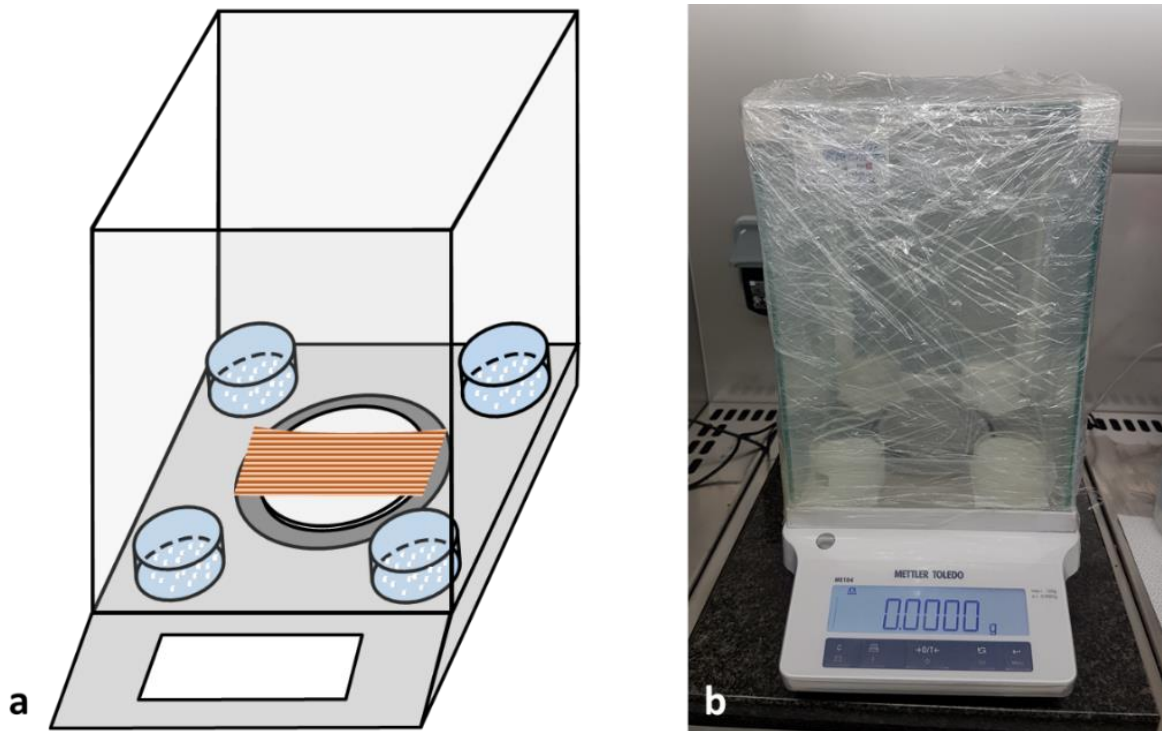


Figure III-17 : (a) Schéma de principe et (b) photo de la balance transformée en appareil de mesure DVS

### III.B.2.2- Modification du caractère hygroscopique des fibres de lin

Grace à l'appareillage de DVS confectionné, des analyses d'absorption d'eau ont pu être réalisées. Pour conduire ces dernières, les échantillons (environ 0,5g de fibres) ont été séchés à 80°C sous-vide ( $10^{-3}$ mBar) pendant 24h. Avant chaque expérimentation, le taux d'humidité relatif au sein de la balance de  $59 \pm 2\%$  fût systématiquement vérifié à l'aide d'un hygromètre Traceable® de Fisherbrand. Si la condition précédente était remplie, les fibres séchées étaient alors placées dans un verre de montre au sein de la balance dont le couvercle anti-poussière était hermétiquement fermé et l'acquisition lancée pour au moins 1000min. Une fois le temps écoulé, le taux d'humidité était une nouvelle fois vérifié et si la variation d'humidité relative entre le début et la fin de l'expérience présentait une valeur supérieure à l'incertitude de 2% d'humidité relative, l'expérience était invalidée et reconduite.

La Figure III-18 présente les résultats obtenus. Il faut noter tout d'abord que, de par le fait que l'humidité relative est fixée à l'aide d'une solution saline saturée et que la température ambiante affecte la valeur du taux de HR%, de légères fluctuations sont observées sur les courbes DVS en raison des variations de température. Ces dernières restent néanmoins modérées et n'empêchent aucunement de visualiser les évolutions entre les échantillons se dessiner.

Ainsi, les résultats montrent que l'absorption d'eau est significativement réduite grâce au traitement de fluoration pour les temps de traitements les plus longs. En effet, après 5 et 10min de fluoration, une légère diminution est observable, mais en raison des incertitudes dues aux variations de température, il n'est pas possible de fermement affirmer que cette réduction est effective. En revanche, pour 20 et 60min de traitement, il est évident que le taux d'humidité absorbé par les fibres de lin est réduit ; la teneur en eau des fibres a été réduite de 7,5% pour les fibres brutes à 6,5% (ou moins) pour l'échantillon F-20min et à 5,7% pour le F-60min. Par conséquent, il est possible d'affirmer que le fait de fluorer des fibres naturelles permet de réduire de manière significative l'absorption d'eau de ces matériaux à condition que la couche fluorée soit assez épaisse, *i.e.* pour les temps de traitement longs en accord avec les données FTIR. Ce traitement devrait donc permettre de limiter le gonflement potentiel des fibres (en cas de contact avec de l'eau), qui pourrait générer des fissures au sein du composite et ainsi altérer fortement ses performances mécaniques [51].

Cette diminution du caractère hygroscopique des fibres de lin s'explique en partie par la diminution de la possibilité d'adsorption des molécules d'eau à la surface des fibres, de par la présence d'atome de fluor. De plus, les parois externes des fibres sont les "portes d'entrée" de l'eau vers les cellules des fibres. Les régions où la teneur en lignine est la plus élevée, c'est-à-dire la lamelle moyenne et la cellule primaire, consomment le gaz en premier et fixent les atomes de fluor. Ceci induirait une localisation préférentielle de greffage dans ces parties. Ainsi, dans des conditions de fluoration douce en termes de durée les groupements CHF, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> sont principalement localisés dans les parties externes de la cellule, les parties internes restant non modifiées. Au global, la fluoration permet de limiter les deux types de sorption : dans le volume (absorption) et en surface (adsorption), ce qui réduit nécessairement la teneur en eau des fibres. En outre, plus la couche fluorée est épaisse plus les propriétés barrière sont marquées.

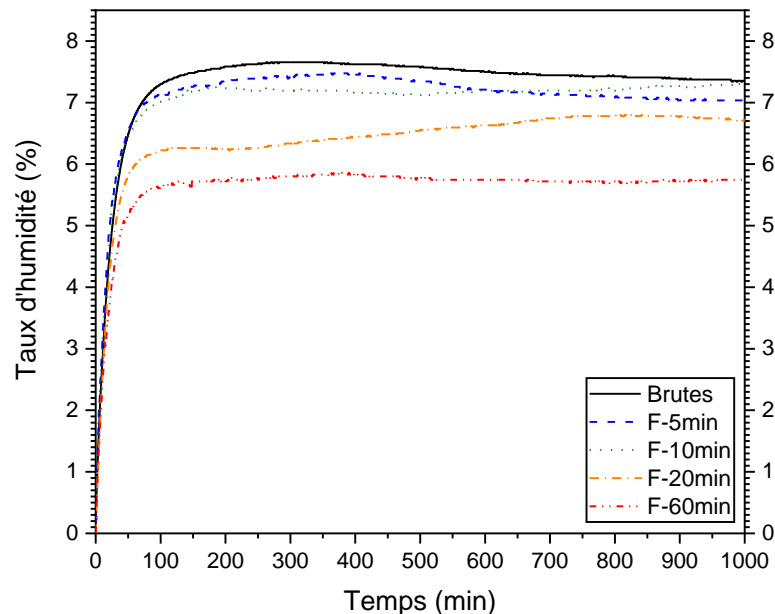


Figure III-18 : Courbes DVS des fibres de lin brutes et fluorées à taux d'humidité fixes de 59%

### III.B.3- Changement morphologique

Comme notamment mentionné précédemment, au sein de la partie relative aux modifications de la tension de surface des fibres (III.B.1.2-Modification de la tension de surface des fibres, p138), le traitement de fluoration s'accompagne d'un processus de décomposition similaire à un etching de surface [29,40,49]. Dans le cadre de l'emploi de ces fibres comme renfort de matrice polymère, ce phénomène peut constituer un avantage car l'apparition d'une légère rugosité de surface des charges peut permettre à la résine de s'ancrer mécaniquement aux fibres, engendrant nécessairement une amélioration des propriétés mécaniques du composite final. À l'inverse, une rugosité trop élevée s'avérerait préjudiciable car elle diminuerait la mouillabilité par la matrice polymère par un effet fakir (air piégé dans la microstructure). Ainsi, il apparait nécessaire d'observer et de quantifier ce phénomène par des analyses MEB (Figure III-19) et AFM (Figure III-20).

Pour les images AFM, des indications de position seront renseignées en utilisant les coordonnées qui correspondent à celles présentes sur chaque image de la Figure III-20 (l'orientation des axes x, y, z est indiquée dans le coin inférieur gauche de l'image et suit la règle de la main droite). Ces coordonnées seront écrites comme suit : (valeur X ; valeur Y).

Quel que soit le temps de fluoration, aucune modification significative de la morphologie de surface n'apparait sur les images MEB (2000x de grossissement), à l'inverse de l'échantillon "overfluorinated" qui présente lui une très forte dégradation en accord avec les observations précédemment réalisées sur la tension de surface ; puisque la composante dispersive  $\gamma_s^d$  n'est pas impactée par le traitement de fluoration, les faibles modifications surfaciques doivent se produire à une très petite échelle. Aussi, une analyse à l'échelle nanométrique est nécessaire pour mettre en évidence les changements de rugosité intervenant (ou non) avec le traitement de fluoration. Ainsi, des images AFM furent réalisées en utilisant un microscope à force atomique Bruker Innova® équipé d'une pointe en silicone RTESPA-300 de 8nm de rayon. Pour chaque échantillon, une surface de 2 $\mu$ m x 2 $\mu$ m fût imagée en mode tapping avec une fréquence de résonance de 0,5Hz.

L'analyse AFM des fibres de lin brutes démontre une forte rugosité de surface, avec un Ra de 42,2nm et un Rq de 61,6nm. La représentation 3D (Figure III-20, titre "Brutes") présente une surface globalement plane entourée de zones plus accidentées, aux coordonnées (x;y) (1;1,5) et (1;0,5) respectivement. Après une fluoruration de 10min, une diminution significative de la rugosité de surface est mesurée (Ra = 13nm) et Rq = 19,1nm). Toutefois, si l'on retrouve toujours des zones planes (Figure III-20, titre "F-10min") (1;1) et des zones irrégulières (1,5;2) après le traitement, l'image montre l'amorce d'un etching de surface, avec l'apparition de petits bulbes à la surface de la fibre. Après 60min de fluoruration, une fois encore, les zones anciennement planes (Figure III-20, titre "F-60min") (1;1) au même titre que les zones irrégulières subsistent (0,5;1) et (2;1). Toutefois, ces régions sont toutes parsemées de points/bulbes d'etching très marqués en comparaison avec ceux présents après 10min de traitement. Néanmoins, au niveau des régions "planes" l'etching semble visuellement moins prononcé qu'au niveau des zones "irrégulières". Ceci pourrait indiquer que F<sub>2</sub> réagit de manière préférentielle sur ces zones "irrégulières"/"bosselées" et tend à équilibrer la hauteur moyenne de la surface tout en créant une rugosité (comme déjà observé dans d'autres travaux [49,52]). En outre, l'apparition de ces points d'etching très marqués augmente la valeur de la rugosité de surface par rapport à 10min de fluoruration (Ra = 31,3nm et Rq = 41,2nm).

Ainsi, en résumé, les analyses AFM semblent démontrer qu'initialement les fibres de lin présentent des hétérogénéités naturelles à leur surface avec des zones globalement planes et des zones plus défectueuses (plus élevées en z). Une fois fluorées pendant des temps courts, une nanorugosité est créée sur l'ensemble de ces zones, mais la réaction semble de produire préférentiellement sur ces zones de plus haute altitude et plus saillantes (et donc plus facilement accessibles). Par la suite, lorsque le temps de traitement est augmenté, F<sub>2</sub> poursuit son action et provoque un etching très marqué qui tend à "lisser" la surface (*i.e.* la surface des fibres qui était initialement "vallonée" se retrouve maintenant globalement "plane"), mais avec la présence d'un etching de surface.

Cette rugosité maintenant révélée n'induit pas de modification notable de la tension de surface (Figure III-16) probablement de par son développement à l'échelle nanométrique.

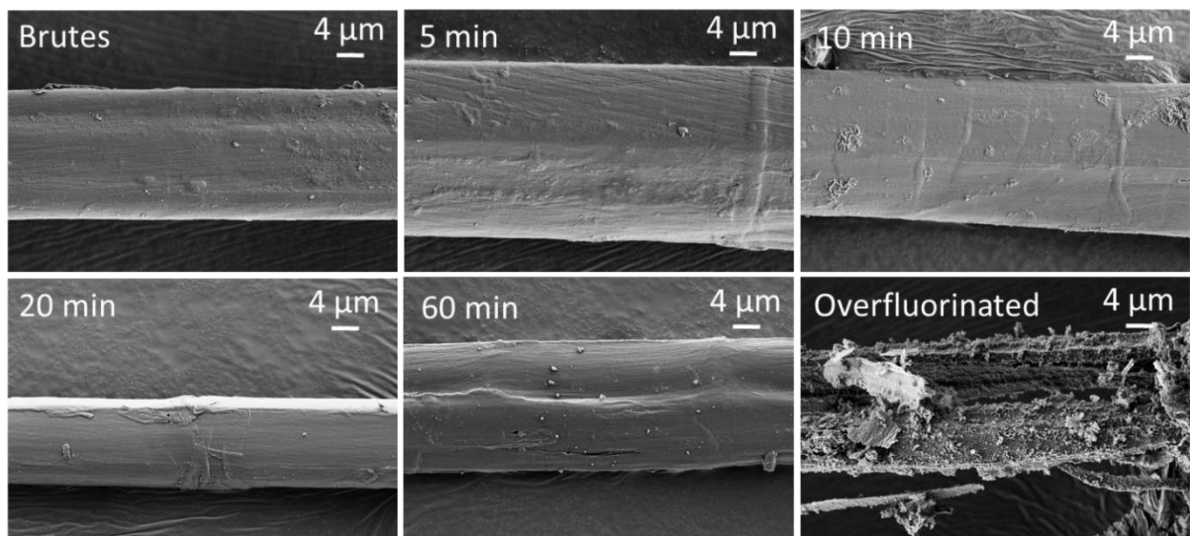


Figure III-19 : Images MEB des fibres de lin brutes et fluorées

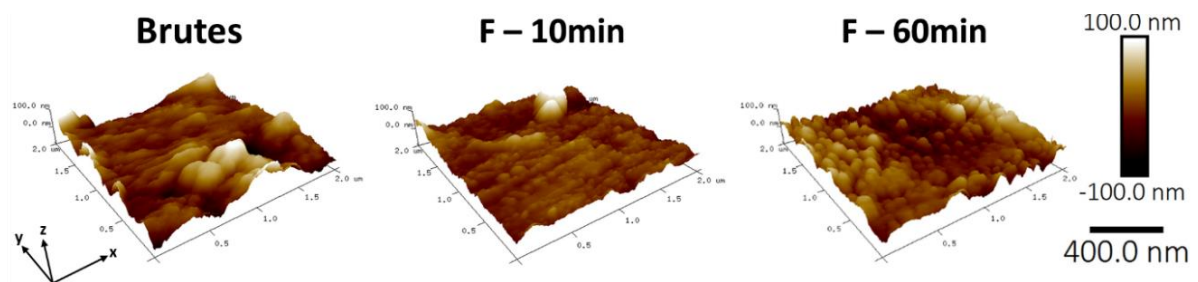


Figure III-20 : Images AFM des fibres de lin brutes et fluorées

### III.B.4- Propriétés mécaniques des fibres post-traitement

Mal maîtrisée la fluoration peut affecter les propriétés mécaniques (notamment à rupture) des matériaux traités. L'allongement maximal à rupture (A%) et la résistance maximale à la rupture ( $\sigma_m$ ) sont détériorés lorsque le traitement ne se limitait pas uniquement à l'ensimage mais venait affecter les fibres (II.C.3- Propriétés mécaniques des fibres post-traitement, p113). L'absence d'ensimage qui joue un rôle de tampon vis-à-vis du fluor augmente ce risque majeur. Il convenait donc de vérifier (et de quantifier) si la stabilité du module d'Young par des essais de traction sur fibres unitaires.

Si la machine employée (Instron 5543 équipée d'une cellule de charge de 50N), au même titre que la norme suivie (NF T25-501-2 [53]) et le mode opératoire (longueur de gauge = 10mm et vitesse d'essai = 1mm/min) restent rigoureusement les mêmes que lors des tests réalisées au sein du chapitre II (II.C.3- Propriétés mécaniques des fibres post-traitement, p113), 2 changements majeurs furent conduits par rapport aux essais précédemment effectués : i) ce sont bien des fibres unitaires et non des fils qui furent testées. Celles-ci furent extraites des faisceaux de fibres et collées sur des cadres en papier comme présenté en Figure II-27 ; ii) 50 essais (au minimum) par échantillon au lieu de 25 furent opérés ; la NF T25-501-2 [53] précise que si l'écart type des mesures est supérieur à 40% (c'est notre cas), ce nombre doit être porté à 50. (Il est à noter que nous sommes également proche de la norme ISO 5079 : 2020 [54], mais que nous ne suivons pas ici strictement cette dernière car notre vitesse d'essai n'est pas comprise entre 5 et 40 mm/min).

Ainsi, les propriétés mécaniques des fibres de lin brutes et fluorées sont présentées en Figure III-21. Tout d'abord, les barres d'erreurs expérimentales élevées (jusqu'à 50%) sont, de la même manière que précédemment démontré pour les fibres ensimées (II.C.3- Propriétés mécaniques des fibres post-traitement, p113), dues à la variabilité naturelle des fibres végétales et non à la méthode employée pour mesurer les propriétés de traction des fibres de lin ; les incertitudes expérimentales étant de l'ordre de 5%, significativement plus faibles que les déviations standard allant jusqu'à 50%.

De par le fait qu'il reflète le volume de la fibre, le module d'Young (E) n'est aucunement affecté par le traitement de fluoration surfacique à l'inverse de la résistance maximale à la rupture ( $\sigma_m$ ) et du pourcentage d'élongation maximale (A%). Ces deux dernières grandeurs sont diminuées après traitement. En effet, l'ensemble des points d'etching engendrés par la fluoration, précédemment observée en AFM Figure III-20, constituent des sites d'amorce de fissures qui diminuent la charge maximale que les fibres sont capables d'encaisser.

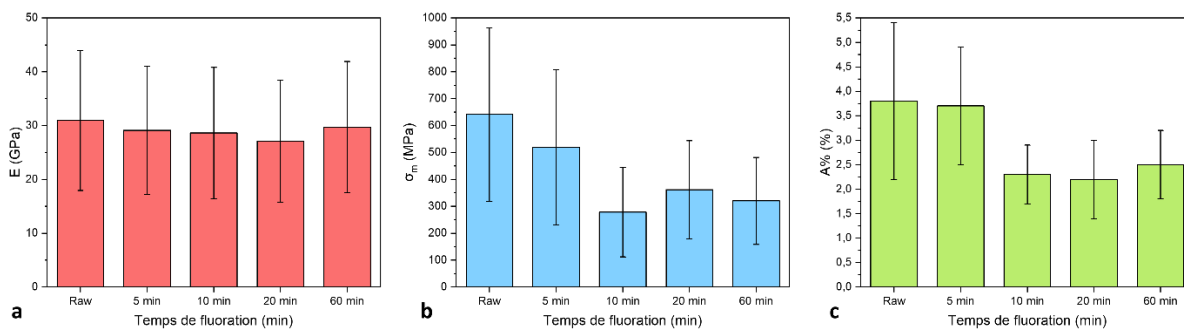


Figure III-21 : Évolution des propriétés mécaniques des fibres de lin en fonction du temps de fluoration : (a) Module d'Young (E) ; (b) Résistance maximal à la rupture ( $\sigma_m$ ) ; (c) Pourcentage d'élongation maximale (A%)

Si l'on résume les caractéristiques octroyées par le greffage covalent du fluor à la surface du lin, la composante polaire de la tension de surface des fibres est significativement réduite et une nano-rugosité engendre une diminution des propriétés à rupture de ce matériau. Au contraire, la nature surfacique du traitement conserve le module d'Young.

Si au premier abord on pourrait penser que cette diminution de polarité (nécessaire à la compatibilisation des fibres végétales avec les matrices hydrophobes), au détriment des propriétés mécaniques à rupture de ces matériaux est réhibitoire quant à l'amélioration des performances d'un composite confectionné à partir de ces renforts fluorés, la littérature nous démontre que ces diminutions des propriétés à rupture ne sont pas forcément des éléments bloquants pour des applications composites. En effet, Liotier *et al.* [55] ont précédemment démontré que, lorsque des fibres dont les propriétés mécaniques à rupture ont été drastiquement diminuées par un traitement donné (thermique dans leur cas), si ce dernier permet d'améliorer la mouillabilité des fibres

avec la matrice polymère employée, les performances mécaniques globales des composites ainsi fabriqués sont améliorées *via* l'utilisation de ces fibres traitées. Ainsi, cette diminution de  $\sigma_m$  et A% n'est pas nécessairement un problème et seule la mesure des performances mécaniques des composites pourra confirmer que les performances mécaniques des composites sont améliorées par fluoration des renforts.

En attendant de passer à l'échelle des composites, revenons à celle des fibres afin de comprendre pourquoi le traitement de fluoration ne peut modifier le module d'Young des fibres de lin.

Il est d'abord nécessaire de rappeler que les microfibrilles de celluloses sont majoritairement responsables de la résistance mécanique des fibres végétales [56,57]. En outre, comme démontré par Pouzet *et al.* [1] la fluoration n'affecte pas la cellulose mais uniquement la lignine. Ce phénomène est notamment confirmé par la Figure III-22 qui présente les diffractogrammes de rayons X de fibres de lin brutes et fluorées, enregistrés en positionnant les fibres sur un plaque porte-échantillon conçue à partir d'un monocristal de silicium évitant tout signal provenant du support. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro équipé d'une anticathode en Cu ( $\lambda_{K\alpha1} = 1.540598 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha2} = 1.544426 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur RTMS X'celerator. La tension d'accélération et le courant du filament ont été respectivement fixés à 40kV et 30mA. Les diffractogrammes furent enregistrés entre  $5^\circ$  et  $55^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de  $0,0668^\circ$  à une vitesse de balayage de  $5^\circ/\text{min}$ . Enfin, durant l'acquisition, une rotation de l'échantillon de  $1^\circ/\text{s}$  a été appliquée afin d'éliminer les effets d'orientation des fibres.

Ces mesures permettent de mettre en évidence la semi-cristallinité de la cellulose, liée à l'établissement de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaire au sein de la cellulose grâce aux groupements C-OH (Figure III-23). Aussi, si le fluor réagissait sur les unités  $\beta$ -D-glucose qui composent la cellulose, il remplacerait certains des C-OH, responsables de la semi-cristallinité de la cellulose et engendrerait une diminution de cette dernière. Or, la Figure III-22 souligne par la conservation de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité quelle que soit la raie considérée qu'aucune modification de la semi-cristallinité de la cellulose des fibres traitées ne se produit et donc aucune modification chimique n'a été apportée à la cellulose. Ainsi, le module d'Young peut être conservé durant le traitement de fluoration car en étroite relation avec l'état des microfibrilles de cellulose.

En outre, en utilisant l'équation de Scherer (équation (31)) il est possible de calculer la taille ( $\tau$ ) des cristallites :

$$\tau = K\lambda/\beta \cdot \cos(\theta) \quad (31)$$

où  $K$  est le facteur de forme ( $=1$ ),  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$  dans notre cas),  $\beta$  le FWHM (largeur à mi-hauteur des pics) et  $\theta$  l'angle de Bragg du pic de diffraction.

De plus, selon French et Cintrón [58], le nombre ( $N$ ) de chaînes de cellulose dans la direction (200) par cristallite, peut être calculé en divisant  $\tau$  par  $3,9 \text{ \AA}$ , qui correspond à l'épaisseur d'une chaîne de cellulose (équation (32))

$$N = \tau/3,9 \text{ \AA} \quad (32)$$

Les résultats de ces 2 calculs (Tableau III-6) montrent clairement que la taille des cristallites et le nombre de chaînes de cellulose dans la direction (200) restent constants quel que soit le temps de fluoration, soient  $54 \pm 1 \text{ \AA}$  et 14 chaînes, respectivement.

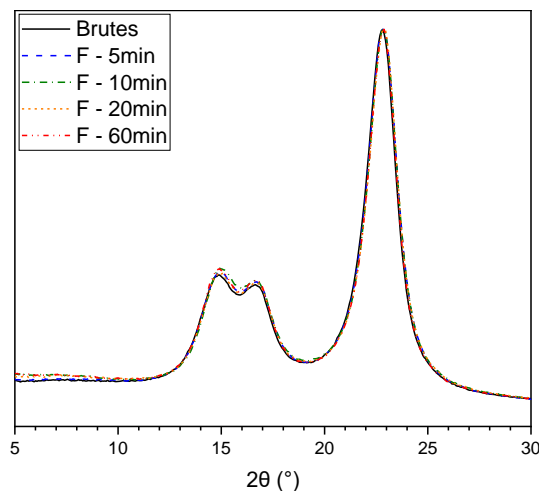


Figure III-22 : Diffractogrammes DRX des fibres de lin brutes et fluorées, entre  $2\theta = 5$  et  $30^\circ$



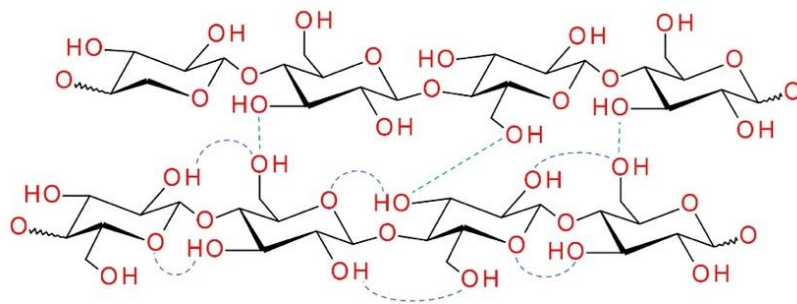


Figure III-23 : Liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires dans la cellulose

Tableau III-6 : Taille des cristallites de la cellulose et nombre de chaînes de cellulose dans la direction (200) pour les fibres de lin brutes et fluorées

Échantillon	$\tau$ : taille des cristallites (Å)	Nombre de chaînes de cellulose dans la direction (200)
Brutes	53,8	13,8
F-5min	52,7	13,5
F-10min	53,8	13,8
F-20min	54,2	13,9
F-60min	55,4	14,2

### III.B.5- Potentielle libération de fluor

Les bénéfices de la fluoration (réduction de leur polarité et leur hygroscopicité, nano-rugosité potentiellement bénéfique à l'ancrage mécanique entre les fibres et une matrice polymère, modifications des propriétés mécaniques acceptables) étant démontrés, l'une des principales inquiétudes concernant les composés fluorés réside dans la possibilité de libération de fluor, notamment durant une combustion, en raison de la dangerosité des gaz libérés, tels que HF ou F<sub>2</sub>. En effet, lorsque que les travaux de cette thèse furent présentés en différents lieux, l'une des questions récurrentes fût "mais est-ce qu'il y a un danger vis-à-vis des composés fluorés qui pourraient être libérés ?".

Afin de répondre à cette interrogation, des analyses thermogravimétriques couplées à de la spectrométrie de masse (TGA/MS) furent réalisées sous un flux continu de gaz He à 99,999%. L'installation était composée d'un analyseur STA Netzsch Jupiter F3 avec une rampe de chauffage de 10K.min<sup>-1</sup>. Les gaz libérés par l'échantillon lors de la montée en température ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire en ligne Netzsch QMS 403 Aeolos Quadro. Les analyses furent effectuées sur l'échantillon optimal (F-10min) et sur l'échantillon qui a subi le traitement le plus long (F-60min) pour couvrir une gamme large des potentiels rejets en fonction du temps de traitement et de la température à laquelle seraient exposées nos fibres (l'échantillon overfluorinated n'a malheureusement pas pu être analysé en raison de la faible quantité disponible).

Le montage expérimental précédemment décrit permet d'acquérir simultanément la perte de masse lors du chauffage et d'identifier en parallèle les fragments moléculaires qui sont contenus dans les gaz libérés (Figure III-24 et Figure III-25). La Figure III-24 montre les courbes ATG de l'échantillon brute et des échantillons fluorés (lignes solides) ainsi que l'évolution de l'intensité de deux pics de masses spécifiques, *i.e.* m/z = 19 et 69 qui correspondent respectivement aux fragments F et CF<sub>3</sub> (ligne en pointillés et ligne en tirets sur la Figure III-24, respectivement). Le spectre de masse global sur l'ensemble de l'expérience est une autre représentation possible (Figure III-25a) tout comme le spectre de masse à 350°C, température pour laquelle la décomposition est maximale (Figure III-25b).

La Figure III-25b met en évidence l'absence de gros fragments et seuls les pics de H<sub>2</sub>O (m/z=18), CO (m/z=28) et CO<sub>2</sub> (m/z=44) (ainsi que leurs homologues d'abondance isotopique) peuvent être observés. Cela prouve que lors d'une élévation de température, il y a plutôt rupture de liaisons C-F que départ de gros fragments de gaz (type CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, etc.).

En outre, l'étude des fragments m/z = 19 (F) et 69 (CF<sub>3</sub>) selon la Figure III-24 pour les échantillons fluorés pendant 10 et 60min révèle clairement que du CF<sub>3</sub> est libéré en très petite quantité et seulement à 350°C et en quantité

si faible qu'elle est presque anecdotique. En revanche, on remarque que du F est libéré en quantité plus importante que du  $CF_3$ . En effet, alors qu'avant 100°C, aucune trace de fluor n'a été détecté, passé 100°C et jusque 250°C une légère augmentation puis une stabilisation de la quantité de F libéré est observée. Cette quantité de fluor émis a été attribuée aux atomes de F physisorbés à la surface des fibres de lin et donc facilement extractibles. Ensuite, l'augmentation rapide de la quantité de fluor libérée fût reliée à la rupture thermiquement activée des liaisons C-F, avec un maximum de libération à 350°C. À cette température, la majeure partie du fluor libérable a été émise et la quantité de fluor dégagée diminue brusquement jusqu'à 0. La quantité observée après 600°C est due à la rémanence du fluor dans le spectromètre, typique pour  $m/z=19$ . Ainsi, ces analyses montrent clairement qu'en dessous de 100°C, aucun relargage de composé fluoré n'est possible, démontrant l'absence de danger d'utilisation de ces fibres pour quelque application que ce soit en dessous de cette température. Au-delà de 100°C, de légères émissions de F sont possibles néanmoins en très faibles quantités. En outre, sachant que l'application visée de ces fibres est un matériau composite, ces très faibles rejets ne devraient poser aucun problème car contenu dans la matrice polymère.

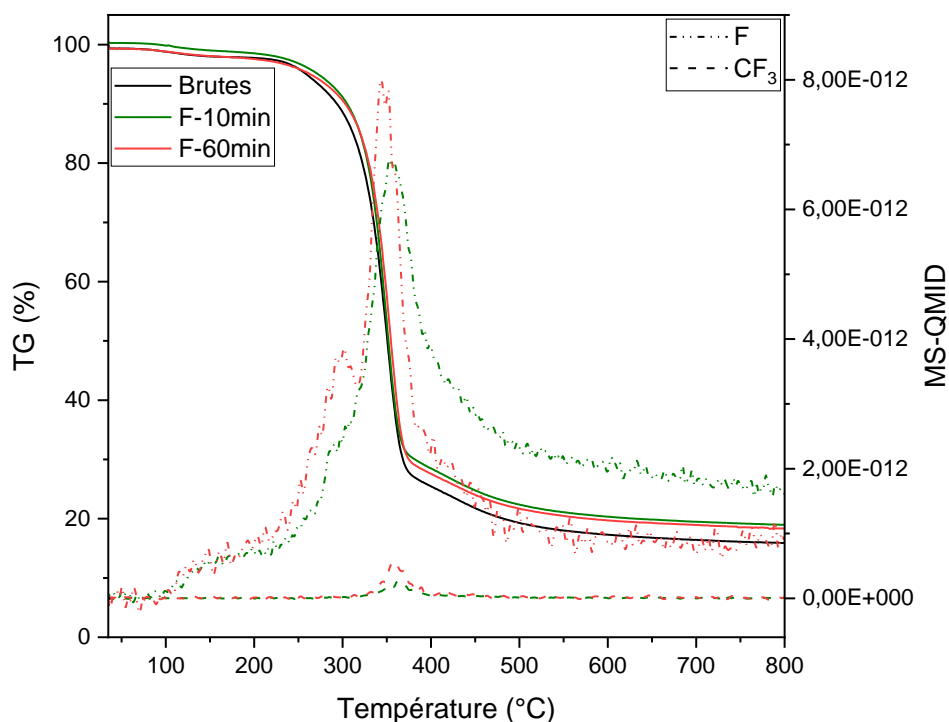


Figure III-24 : Courbes ATG-MS pour les échantillons brutes et fluorés (F-10min et F-60min)

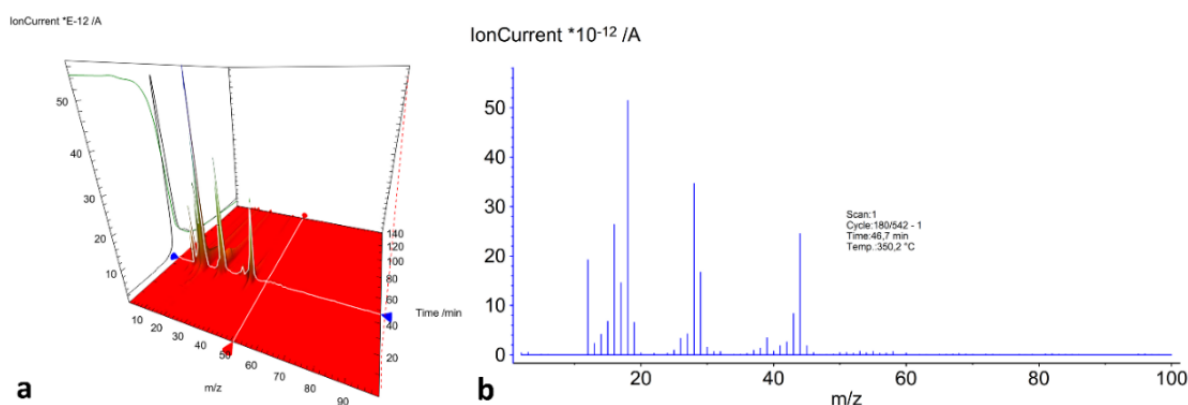


Figure III-25 : Spectre de masse global (a) sur l'ensemble des températures de l'expérience (b) à 350°C (maximum de décomposition)



### III.C- Couplage Fluoration/Torréfaction

L'un des traitements les plus employés à l'échelle industrielle pour réduire le caractère polaire des fibres végétales est la torréfaction. C'est notamment ce traitement qui a permis à Liotier *et al.* [55] d'augmenter les propriétés mécaniques de composites à base de fibres de lin.

Comme expliqué dans le Chapitre I (*I.B.4.5.4-La torréfaction, p54*), ce traitement fonctionne en détruisant les hémicelluloses de la structure des fibres végétales, composant hautement polaire dont l'élimination entraîne une diminution de la polarité du matériau. Plutôt que d'opposer ce traitement à la fluoration, nous avons voulu les coupler en considérant d'abord une comparaison leur efficacité sur la baisse de la polarité de surface.

#### III.C.1- Comparaison de la torréfaction et de la fluoration

##### III.C.1.1- Protocole de torréfaction

Le four de fluoration a été employé comme enceinte de torréfaction avec un protocole expérimental élaboré en adéquation avec le traitement optimisé décrit par Berthet *et al.* afin d'améliorer l'adhésion entre des fibres végétales et une matrice PHBV dans un biocomposite [59]. Ainsi, la séquence suivante a été réalisée :

- Étape 1 : séchage à 110°C pendant 1h sous un flux continu de N<sub>2</sub> (60mL/min) ;
- Étape 2 : chauffage à 230°C pendant 45min sous flux continu de N<sub>2</sub> (60mL/min).

##### III.C.1.2- Comparaison de la tension de surface induite par les 2 traitements

Une fois torréfiées, les composantes polaires et dispersives des fibres ont été mesurées par la méthode tensiométrique (*III.B.1.1-La méthode du tensiomètre de Wilhelmy, p135*) et comparées à celles obtenues par notre traitement optimal de fluoration (10min de fluoration). Les résultats (Figure III-26) montrent que, dans les conditions choisies pour le traitement de torréfaction, la baisse de la polarité des fibres est beaucoup nette par fluoration, la valeur étant de  $6,4 \pm 0,1$  mN/m contre  $19,8 \pm 8,2$  mN/m après torréfaction.

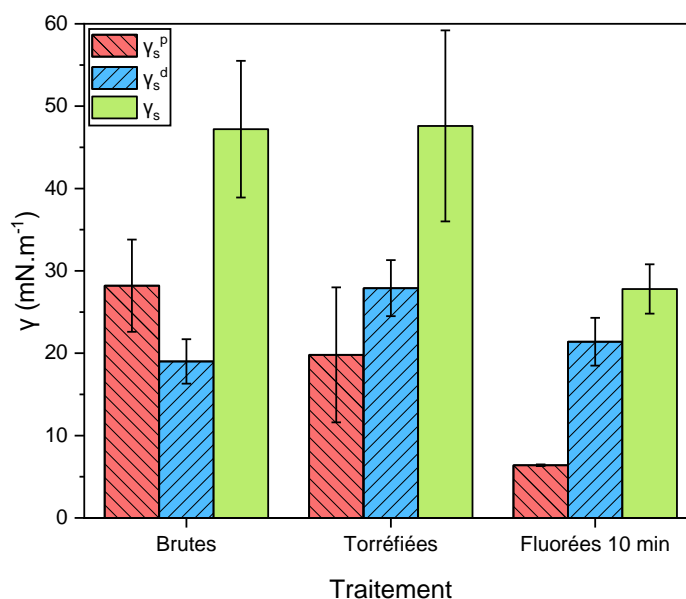


Figure III-26 : Comparaison des effets du traitement de torréfaction et du traitement de fluoration sur l'énergie de surface

##### III.C.1.3- Comparaison de l'hygroscopicité des fibres après les traitements de fluoration et de torréfaction

Le caractère hygroscopique du lin étant une propriété de volume, elle pourra être davantage impactée par la torréfaction que par la fluoration, davantage surfacique. La Figure III-27, montrant la reprise en eau des fibres torréfiées ou fluorées, confirme ce postulat puisque la capacité de reprise en eau des fibres de lin torréfiées est nettement inférieure à celle des fibres fluorées.

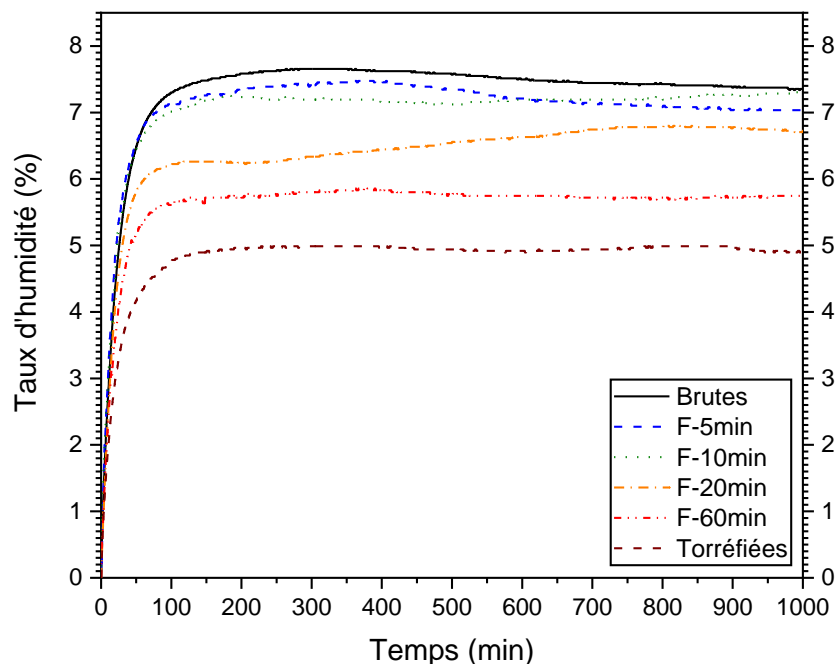


Figure III-27 : Courbes DVS des fibres de lin brutes, fluorées et torréfiées à taux d'humidité fixe de 59%

En prenant en compte ces résultats, les deux traitements de torréfaction et de fluoration apparaissent complémentaires. En effet, là où la fluoration permet de davantage diminuer la polarité des fibres de par leur extrême surface optimisée, la torréfaction diminue le caractère hygroscopique dans le volume des fibres.

Pouzet *et al.* [60] avaient précédemment exploité cette combinaison ces deux traitements en précisant que la torréfaction devait être réalisée dans un premier temps. En effet, comme montré lors des essais coupler ATG-MS (Figure III-24) aux températures de traitement de la torréfaction, un départ important de fluor s'opère. Aussi, lorsque la torréfaction est appliquée après la fluoration, trop de liaisons C-F sont rompues avec un risque annihiler les bénéfices de la fluoration. Aussi, la combinaison sera appliquée selon la séquence Torréfaction-Fluoration

### III.C.2- Réalisation du couplage Fluoration /Torréfaction

#### III.C.2.1- Protocole expérimental

Des bandes de lin de dimensions identiques à celles précédemment étudiées (50x4cm<sup>2</sup>) furent tout d'abord torréfiées selon le même protocole décrit précédemment (III.C.1.1-Protocole de torréfaction, p147) afin d'être fluorées. Une bande témoin de lin vierge a été aussi placé dans le réacteur pour la fluoration ; les conditions sont donc rigoureusement les mêmes que celles décrites dans le paragraphe III.A.1.2.2-Protocole de fluoration, p123, avec 2 bandes de fibres introduites dans le réacteur de fluoration, comme on peut le voir sur la Figure III-28.

Ces fibres torréfiées-fluorées seront nommées T,F-Xmin.



Figure III-28 : Photographie des fibres brutes fluorées et torréfiées avec post-traitement de fluoration

### III.C.2.2- Greffage du fluor

De la même manière que précédemment pour le traitement de fluoration seul, les fibres furent analysées dans un premier temps par RMN du  $^{19}\text{F}$  (Figure III-29b). Les résultats montrent non seulement un spectre avec un rapport Signal/Bruit correct, preuve du greffage covalent d'atomes de fluor en surface des fibres, mais également une grande similarité avec les signaux RMN des fibres seulement fluorées (Figure III-29a). Aussi, les mêmes conclusions en termes de mécanisme réactionnel précédemment décrites partie III.A.3-Composition chimique de la couche fluorée, p128, sont applicables ici.

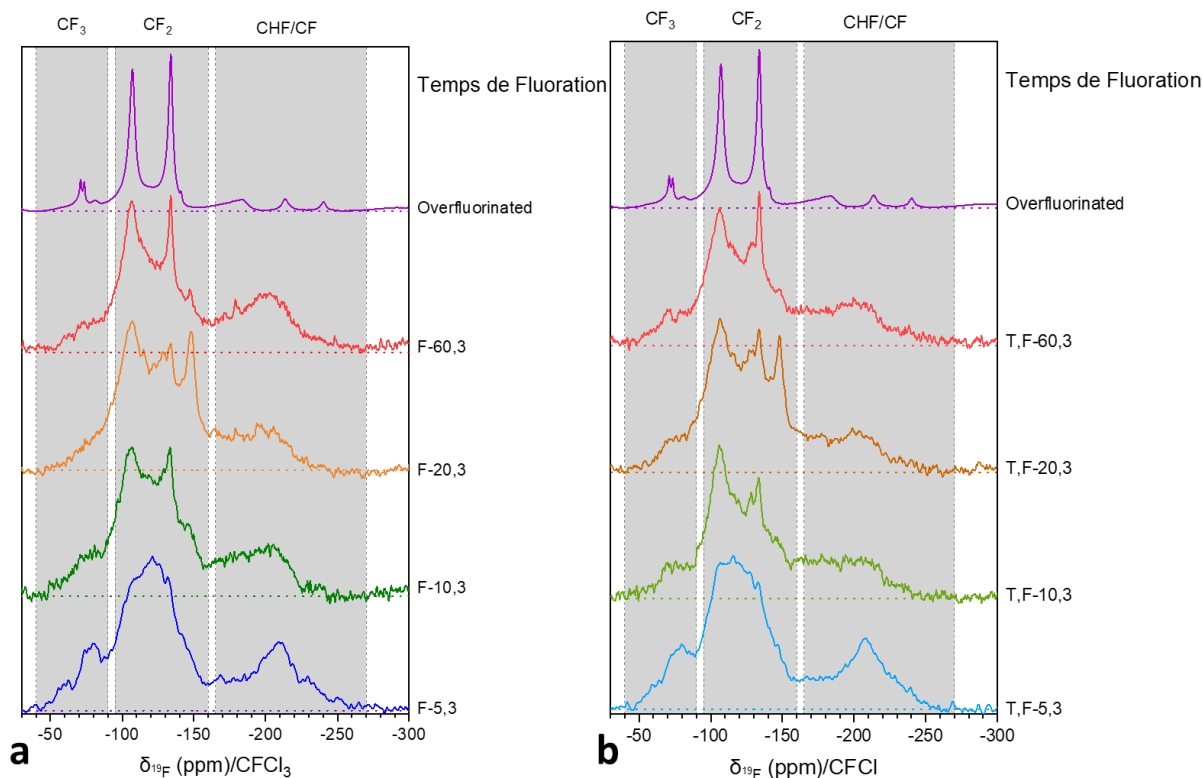


Figure III-29 : Comparaison entre les spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  des fibres (a) fluorées et (b) torréfiées-fluorées

### III.C.2.3- Impact du traitement sur la tension de surface des fibres

De par le fait que la fluoration après torréfaction semble prodiguer les mêmes modifications chimiques que la fluoration appliquée aux fibres brutes, tout porte à croire que la combinaison des 2 traitements va drastiquement diminuer la polarité du lin. Aussi, les composantes polaires et dispersives de ces fibres furent mesurées par la méthode tensiométrique (III.B.1.1-La méthode du tensiomètre de Wilhelmy, p135) et les résultats sont présentés en Figure III-30.

Contrairement à ce qui était attendu avec une diminution significative de la polarité du lin, une augmentation est constatée lorsque les traitements de torréfaction et de fluoration sont combinés avec des valeurs comprises entre 28 et 38mN/m selon la durée de fluoration contre  $28,2 \pm 5,5\text{mN/m}$  pour les fibres brutes et  $19,8 \pm 8,2\text{mN/m}$  pour les fibres torréfiées seulement.

Si la raison exacte de cette ré-augmentation de polarité n'est pas connue, elle indique que les dégradations résultantes de la torréfaction ne sont pas compatibles avec la fluoration. En effet, à des températures de 230°C, la lignine et la cellulose, en dépit de leur résistance, commencent à être dégradées [61]. Ainsi, avec le traitement de fluoration, les fibres déjà affaiblies ont été encore plus endommagées par le traitement, générant des porosités et autres zones d'endommagement qui peuvent redonner à la fibre de lin sa polarité intrinsèque.

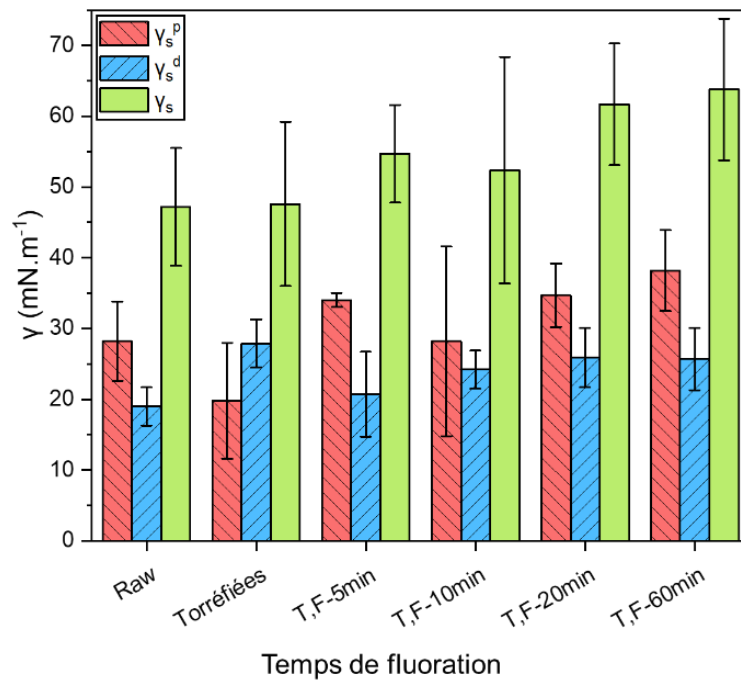


Figure III-30 : Composantes polaires, dispersives et totales de la tension de surface des fibres de lin brutes, torréfiées et torréfiées fluorées

### III.C.2.4- Étude de la surface des fibres torréfiées/fluorées

Pour essayer de mieux comprendre le phénomène de ré-augmentation de la polarité des fibres de lin après l'application d'un traitement de torréfaction et d'une fluoration, des analyses XPS furent réalisées sur les échantillons torréfiés, T,F-10min et T,F-60min.

Tout d'abord et de la même manière que pour la fluoration du lin brut, la fluoration directe des fibres torréfiées induit l'apparition d'un pic à 688,0 eV sur le scan XPS global des fibres de lin torréfiées fluorées, démontrant la présence d'atomes de fluor greffés de manière covalente aux fibres de lin. En outre, le scan global permet de connaître la composition atomique de surface des fibres (Tableau III-7). Tout d'abord on remarque la présence d'atome de fluor à la surface des fibres de lin uniquement torréfiées. Ceci est dû au fait que les torréfactions ont eu lieu dans le réacteur de fluoration, et que du fluor a pu être désorbé de la couche de passivation. Ensuite, il peut être noté qu'avec la torréfaction la quantité d'oxygène en surface des fibres après ce traitement augmente. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'application d'un traitement thermique à un composé lignocellulosique entraîne la perte des groupements OH (de l'intégralité de la fibres) mais forme en contrepartie des groupements C=O (suivant un processus de déshydratation et de réticulation) [62]. Ces groupements moins polaires que -OH induisent une diminution de la polarité des fibres. Néanmoins, la présence de 2 doublets non-liants sur chaque O conserve une partie de la polarité du substrat, expliquant pourquoi la diminution de polarité observée Figure III-26 restent plus modérée que celle obtenue par fluoration.

En parallèle de ce phénomène, on remarque qu'après la post-fluoration, le rapport F/C augmente de manière significative avec le temps de fluoration, mais néanmoins de manière moins importante qu'observé lors de la fluoration des fibres brutes (Tableau III-3)

Tableau III-7 : Composition atomique de la surface de fibres de lin brutes, torréfiées et torréfiées fluorées obtenue par XPS

	Pourcentage at. (%)			Ratio at.	
	C	O	F	O/C	F/C
Brutes	87,9	12,1	/	0,14	0
Torréfiées	79,1	18,1	1,8	0,23	0,02
T,F-10min	59,2	16,1	22,9	0,27	0,39
T,F-60min	45,9	12,9	34,3	0,28	0,75

En outre, la déconvolution de la raie C1s des spectres XPS (Figure III-31) et l'analyse du pourcentage de présence des groupements CF<sub>x</sub> présents en surface des fibres (Tableau III-8) montre que si le taux de fluor globalement présent à l'extrême surface augmente entre 10 et 60min de traitement (Tableau III-7), la quantité de groupement CF, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> n'augmente plus sur le même temps. On observe donc une saturation rapide de la surface en fluor, avec des taux pour chaque groupement fluoré qui s'apparentent à ceux observés après 10min de fluoration sur les fibres de lin brutes. La torréfaction a sensiblement modifié la surface et le volume des fibres et vouloir appliquer le même protocole de fluoration était une erreur. Le compromis efficient entre décomposition et fluoration pour les fibres brutes ne l'est plus avec les torréfiées. Pour garder des temps de fluoration courts il est probable qu'une activation thermique aurait été nécessaire pour les fibres torréfiées. Une autre solution aurait consisté à appliquer des conditions plus douces de torréfaction combinées à la fluoration (potentiellement plus douce également). Nous ne sommes pas capables à ce stade de conclure sur l'efficacité de la torréfaction/fluoration pour la fabrication d'éco-composites.

De surcroit, on remarque que pour 60min de traitement, la quantité de potassium K présent en surface des fibres est élevée. Ce phénomène permettrait de conforter l'une des hypothèses formulées précédemment (III.A.3.2-Modification à l'extrême surface des fibres, p132) qui postulait que le potassium présent en surface des fibres venait du cœur de ces dernières, entraîné vers la surface par le vide et la chaleur ou par le fluor (qui possède une grande affinité avec l'ensemble des métaux alcalin). Or ici, le traitement thermique de torréfaction, n'a pas engendré l'apparition de K en surface du lin, rejetant la possibilité que le traitement de conditionnement des fibres à 80°C soit à l'origine de ce phénomène. Il reste donc la seconde possibilité, à savoir que le fluor sert de force motrice à la diffusion du potassium *via* la formation de KF proche de la surface. Ceci est compatible avec les compositions de la couche fluorée stable entre 10 et 60min (Tableau III-8) alors que le taux de fluor global augmente (Tableau III-7). Le fluor supplémentaire est combiné au potassium et non au carbone.

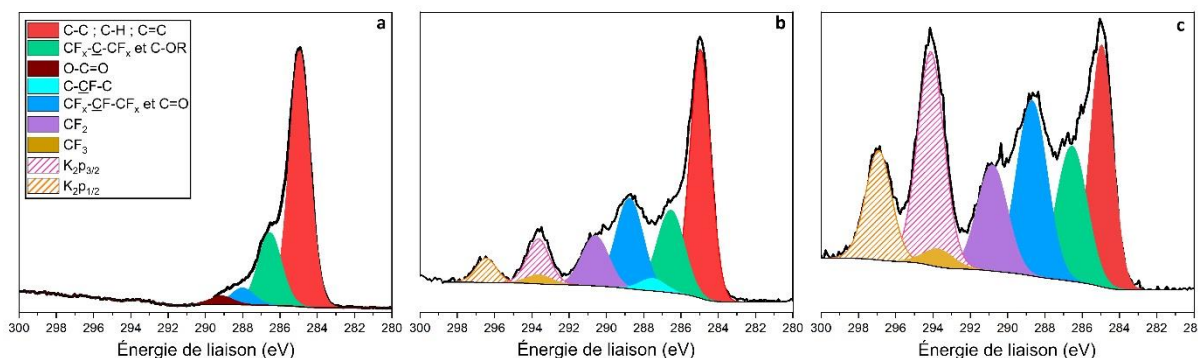


Figure III-31 : Déconvolution de la raie XPS C1s des fibres (a) torréfiées et (b) T,F-10min, (c) T,F-60min

Tableau III-8 : Taux de présence des groupements à base de carbone obtenus à partir de la raie C1s des spectres XPS des fibres de lin brutes, torréfiées et torréfiées fluorées

	Pourcentage des groupements (%)			
	CH / CC	CF	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
Brutes	73,9	/	/	/
Torréfiées	79,1	/	/	/
T,F-10min	49,6	13,9	6,8	1,2
T,F-60min	23,6	13,1	7,9	1,4

III.C.2.5- Impact de la combinaison des traitements sur l'hygroscopie des fibres

En dépit du fait que la combinaison torréfaction/fluoration ne diminue pas la polarité des fibres de lin comme espéré, nous avons souhaité savoir si la combinaison des traitements avait un effet sur l'hygroscopie de ce composé. Une analyse DVS à 59% d'humidité relative a été effectuée sur les fibres torréfiées-fluorées (5, 10 et 60min) (Figure III-32), mettant en évidence une diminution significative de l'hygroscopie des fibres grâce au traitement de torréfaction mais aucune autre évolution n'est induite par la post-fluoration. En effet, les courbes DVS des fibres de lin torréfiées et de celles torréfiées-fluorées sont parfaitement superposées. On note tout de même que l'hygroscopie de ces fibres traitées restent la plus faible de l'ensemble des échantillons étudiés. Ainsi, si à l'avenir après optimisation nécessaire de la combinaison torréfaction/fluoration, les fibres pourraient s'avérer parfaitement apolaires par la présence de fluor en surface et avec une très faible hygroscopie grâce à la torréfaction.

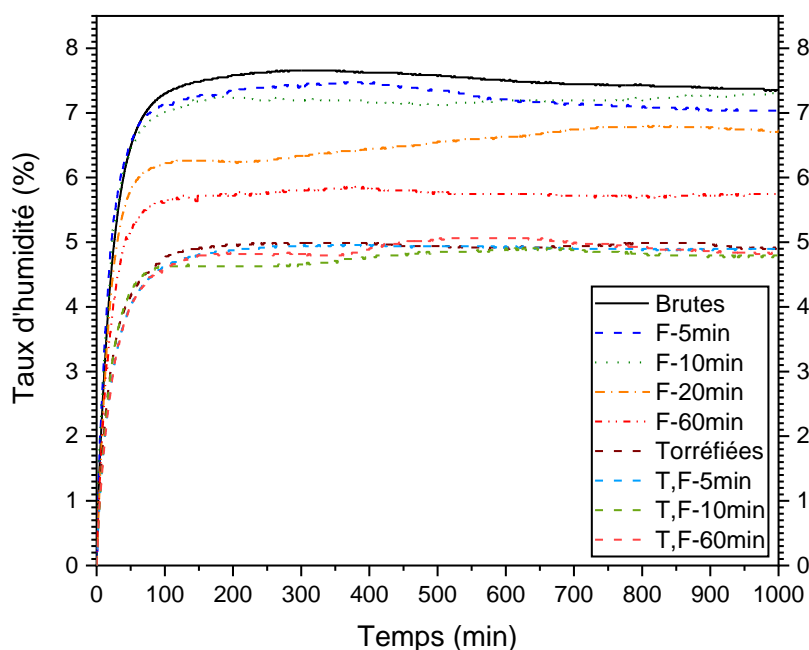


Figure III-32 : Courbes DVS des fibres de lin brutes et fluorées, torréfiées et fluorées torréfiées à taux d'humidité fixe de 59%

## Conclusion chapitre III

La fluoration directe en condition statique avec du fluor moléculaire gazeux  $F_2$  a été employée sur des fibres de lin brutes sans ensimage ou agent de couplage (*Linum usitatissimum* L.). Ce traitement a permis le greffage contrôlé et covalent d'atomes de fluor limité à l'externe surface des fibres, et ce même après des temps courts de réaction (5min). Des analyses multi-échelles soit dans le volume de la couche fluorée (FT-IR, RMN du  $^{19}F$ ) et soit à l'extrême surface (XPS) ont permis de mieux comprendre le mécanisme de fluoration des fibres de lin, mettant en évidence la conversion des groupements -COH et -C-H en liaisons C-F.

Ainsi la polarité des fibres de lin a été réduite de 19,0mN/m à 6,4mN/m (pour 10 minutes de fluoration) induisant théoriquement une meilleure compatibilité avec les matrices polymères les plus dispersives, par exemple le polypropylène, les résines époxy, etc. Contrairement à la polarité qui implique l'extrême surface, l'hygroscopie des fibres nécessite une épaisseur de la couche fluorée suffisante pour conférer des propriétés barrière ; elle est peu améliorée par la fluoration pour les temps courts de traitement en lien avec une épaisseur fluorée trop faible. En outre, le traitement n'affectant que l'extrême surface des fibres, les propriétés de volume des fibres (tel que le module d'Young) restent inchangées. De surcroit, la fluoration induit une nano-texturation de la surface des fibres qui pourrait améliorer l'ancrage mécanique des fibres de lin à un polymère employé comme matrice de composite.

Afin de tenter de diminuer de manière plus significative le caractère hygroscopique des fibres de lin, une première approche de la combinaison des traitements de torrification et de fluoration a été investiguée en utilisant les conditions optimales des traitements seuls. Toutefois, à l'issue des traitements les résultats escomptés n'ont pas été obtenus, *i.e.* une augmentation de la polarité est observée. Néanmoins, en comparant la diminution de la polarité obtenue avec le traitement de torrification et avec la fluoration, l'efficacité supérieure de la fluoration seule est démontrée. La modification de la chimie de surface des fibres suite à la torrification doit être prise en compte pour adapter les conditions de fluoration. Adoucir les conditions de torrification est aussi une option pour conserver au maximum les paramètres de la fluoration optimisés pour les fibres vierges. Cette étude chronophage reste à faire.

En outre, la plupart des barrières technologiques à la viabilité du traitement ont été surmontées :

- En démontrant qu'il n'y a pas de libération d'espèces fluorées toxiques lors d'une exposition des fibres fluorées à une température supérieure 100°C ;
- Un contrôle minutieux des conditions de fluoration permet de limiter voire d'annihiler la dégradation du substrat ;
- La mise à l'échelle ("scale-up") est possible en étant homogène sur une longueur d'environ 50cm dans un réacteur tubulaire de 5L (une zone "brulée" sert néanmoins de tampon pour l'arrivée brutale du gaz réactif sur un côté des rubans de fibres).

Pour exploiter la baisse de polarité des fibres grâce au traitement de fluoration et la probable amélioration des propriétés mécaniques des composites confectionnés à partir de ces renforts traités, il est désormais nécessaire de réaliser une mise à l'échelle supérieure de la fluoration des fibres de lin de manière à fabriquer des composites et tester mécaniquement ces derniers pour observer et quantifier les modifications de comportement mécaniques induites (ou non) par le traitement.



## Références chapitre III

- [1] Pouzet, M.; Dubois, M.; Charlet, K.; Béakou, A. The Effect of Lignin on the Reactivity of Natural Fibres towards Molecular Fluorine. *Mater. Des.*, **2017**, *120*, 66–74.
- [2] Van Soest, P.J. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin. *J. Assoc. of Agric. Chem.*, **1963**, *46*, 829–835.
- [3] Moudood, A.; Rahman, A.; Öchsner, A.; Islam, M.; Francucci, G. Flax Fiber and Its Composites: An Overview of Water and Moisture Absorption Impact on Their Performance. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2019**, *38*, 323–339.
- [4] Dhyan, V.; Bhaskar, T. Pyrolysis of Biomass. In *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*; Elsevier, **2019**; pp. 217–244.
- [5] Mochane, M.J.; Mokhena, T.C.; Mokhothu, T.H.; Mtibe, A.; Sadiku, E.R.; Ray, S.S.; Ibrahim, I.D.; Daramola, O.O. Recent Progress on Natural Fiber Hybrid Composites for Advanced Applications: A Review. *Express Polym. Lett.*, **2019**, *13*, 159–198.
- [6] Razali, N.; Salit, M.S.; Jawaid, M.; Ishak, M.R.; Lazim, Y. A Study on Chemical Composition, Physical, Tensile, Morphological, and Thermal Properties of Roselle Fibre: Effect of Fibre Maturity. *BioResources*, **2015**, *10*, 1803–1824.
- [7] Van Dam, J.E.G.; Elbersen, H.W.; Daza Montaña, C.M. Bamboo Production for Industrial Utilization. In *Perennial Grasses for Bioenergy and Bioproducts*; Elsevier, **2018**; pp. 175–216.
- [8] Sathishkumar, T.; Navaneethakrishnan, P.; Shankar, S.; Rajasekar, R.; Rajini, N. Characterization of Natural Fiber and Composites – A Review. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2013**, *32*, 1457–1476.
- [9] Jones, D.; Ormondroyd, G.O.; Curling, S.F.; Popescu, C.-M.; Popescu, M.-C. Chemical Compositions of Natural Fibres. In *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*; Elsevier, **2017**; pp. 23–58.
- [10] Charlet, K. Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques. Thèse en chimie des matériaux, Université de Caen: Caen, **2006**.
- [11] AL-Oqla, F.M.; Salit, M.S. Natural Fiber Composites. In *Materials Selection for Natural Fiber Composites*; Elsevier, **2017**; pp. 23–48.
- [12] Faruk, O.; Bledzki, A.K.; Fink, H.-P.; Sain, M. Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000–2010. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, *37*, 1552–1596.
- [13] Lagow, R.J.; Margrave, J.L. Direct Fluorination: A “New” Approach to Fluorine Chemistry. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Lippard, S.J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **1979**; Vol. 26, pp. 161–210.
- [14] Kharitonov, A.P. *Direct Fluorination of Polymers*; Nova Publishers, **2008**.
- [15] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; 3rd ed.; Wiley: Chichester ; New York, **2001**.
- [16] Kharitonov, A.P.; Taege, R.; Ferrier, G.; Piven, N.P. The Kinetics and Mechanism of the Direct Fluorination of Polyethylenes. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, **2005**, *88*, 201–212.
- [17] Charlet, K.; Saulnier, F.; Gautier, D.; Pouzet, M.; Dubois, M.; Béakou, A. Fluorination as an Effective Way to Reduce Natural Fibers Hydrophilicity. In *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications*; Figueiro, R.; Rana, S., Eds.; RILEM Bookseries; Springer Netherlands: Dordrecht, **2016**; Vol. 12, pp. 211–229.
- [18] Pouzet, M.; Dubois, M.; Charlet, K.; Béakou, A.; Leban, J.-M.; Bada, M. Fluorination Renders the Wood Surface Hydrophobic without Any Loss of Physical and Mechanical Properties. **2019**, *133*, 133–141.
- [19] Kharitonov, A.P.; Taege, R.; Ferrier, G.; Teplyakov, V.V.; Syrtsova, D.A.; Koops, G.-H. Direct Fluorination—Useful Tool to Enhance Commercial Properties of Polymer Articles. *J. Fluor. Chem.*, **2005**, *126*, 251–263.
- [20] Vega, A.J.; English, A.D. Multiple-Pulse Nuclear Magnetic Resonance of Solid Polymers. Polymer Motions in Crystalline and Amorphous Poly(Tetrafluoroethylene). *Macromolecules*, **1980**, *13*, 1635–1647.

- [21] Katoh, E.; Sugisawa, H.; Oshima, A.; Tabata, Y.; Seguchi, T.; Yamazaki, T. Evidence for Radiation Induced Crosslinking in Polytetrafluoroethylene by Means of High-Resolution Solid-State  $^{19}\text{F}$  High-Speed MAS NMR. *Radiat. Phys. Chem.*, **1999**, *54*, 165–171.
- [22] Fuchs, B.; Scheler, U. Branching and Cross-Linking in Radiation-Modified Poly(Tetrafluoroethylene): A Solid-State NMR Investigation. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 120–124.
- [23] Dargaville, T.R.; George, G.A.; Hill, D.J.T.; Scheler, U.; Whittaker, A.K. High-Speed MAS  $^{19}\text{F}$  NMR Analysis of an Irradiated Fluoropolymer. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 5544–5549.
- [24] Pouzet, M.; Dubois, M.; Charlet, K.; Béakou, A. From Hydrophilic to Hydrophobic Wood Using Direct Fluorination: A Localized Treatment. *C. R. Chim.*, **2018**, *21*, 800–807.
- [25] Sapiuha, S.; Verreault, M.; Klemberg-Sapiuha, J.E.; Sacher, E.; Wertheimer, M.R. X-Ray Photoelectron Study of the Plasma Fluorination of Lignocellulose. *Appl. Surf. Sci.*, **1990**, *44*, 165–169.
- [26] Ly, B.; Belgacem, M.N.; Bras, J.; Brochier Salon, M.C. Grafting of Cellulose by Fluorine-Bearing Silane Coupling Agents. *Materials Science and Engineering: C*, **2010**, *30*, 343–347.
- [27] Tursi, A.; De Vietro, N.; Beneduci, A.; Milella, A.; Chidichimo, F.; Fracassi, F.; Chidichimo, G. Low Pressure Plasma Functionalized Cellulose Fiber for the Remediation of Petroleum Hydrocarbons Polluted Water. *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, *373*, 773–782.
- [28] Beamson, G.; Briggs, G. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. *J. Chem. Educ.*, **1993**, *70*, A25.
- [29] Luo, L.; Hong, D.; Zhang, L.; Cheng, Z.; Liu, X. Surface Modification of PBO Fibers by Direct Fluorination and Corresponding Chemical Reaction Mechanism. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, *165*, 106–114.
- [30] Bismarck, A.; Tahhan, R.; Springer, J.; Schulz, A.; Klapötke, T.M.; Zeil, H.; Michaeli, W. Influence of Fluorination on the Properties of Carbon Fibres. *J. Fluor. Chem.*, **1997**, *84*, 127–134.
- [31] Chul Woo, Y.; Chen, Y.; Tijing, L.D.; Phuntsho, S.; He, T.; Choi, J.-S.; Kim, S.-H.; Kyong Shon, H.  $\text{CF}_4$  Plasma-Modified Omniphobic Electrospun Nanofiber Membrane for Produced Water Brine Treatment by Membrane Distillation. *Journal of Membrane Science*, **2017**, *529*, 234–242.
- [32] Wang, H.; Yao, Q.; Wang, C.; Fan, B.; Sun, Q.; Jin, C.; Xiong, Y.; Chen, Y. A Simple, One-Step Hydrothermal Approach to Durable and Robust Superparamagnetic, Superhydrophobic and Electromagnetic Wave-Absorbing Wood. *Sci Rep*, **2016**, *6*, 35549.
- [33] Rousseau, B.; Estrade-Szwarczkopf, H. Photoelectron Core Level Spectroscopy Study of K- and Rb-Graphite Intercalation Compounds -II. Clean Surfaces Study. *Solid State Communications*, **1993**, *85*, 793–797.
- [34] Dastur, R.H.; Bhatt, J.G. Relation of Potassium to Fusarium Wilt of Flax. *Nature*, **1964**, *201*, 1243–1244.
- [35] Khiari, B.; Ibn Ferjani, A.; Azzaz, A.A.; Jellali, S.; Limousy, L.; Jeguirim, M. Thermal Conversion of Flax Shives through Slow Pyrolysis Process: In-Depth Biochar Characterization and Future Potential Use. *Biomass Conv. Bioref.*, **2021**, *11*, 325–337.
- [36] Kajla, P.; Sharma, A.; Sood, D.R. Flaxseed—a Potential Functional Food Source. *J Food Sci Technol*, **2015**, *52*, 1857–1871.
- [37] Bakry, B.A.; Nofal, O.A.; Zeidan, M.S.; Hozayn, M. Potassium and Zinc in Relation to Improve Flax Varieties Yield and Yield Components as Grown under Sandy Soil Conditions. *AS*, **2015**, *06*, 152–158.
- [38] Goyal, A.; Sharma, V.; Upadhyay, N.; Gill, S.; Sihag, M. Flax and Flaxseed Oil: An Ancient Medicine & Modern Functional Food. *J Food Sci Technol*, **2014**, *51*, 1633–1653.
- [39] Lin, W.-H.; Lagow, R.J. The Synthesis of Highly Fluorinated Alkylcyclohexanes for Use as Oxygen Carriers and the  $^{19}\text{F}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra of Alkylcyclohexanes. *J. Fluor. Chem.*, **1990**, *50*, 345–358.
- [40] Kharitonov, A.P.; Simbirtseva, G.V.; Tressaud, A.; Durand, E.; Labrugère, C.; Dubois, M. Comparison of the Surface Modifications of Polymers Induced by Direct Fluorination and Rf-Plasma Using Fluorinated Gases. *J. Fluor. Chem.*, **2014**, *165*, 49–60.
- [41] Schellbach, S.L.; Monteiro, S.N.; Drelich, J.W. A Novel Method for Contact Angle Measurements on Natural Fibers. *Mater. Lett.*, **2016**, *164*, 599–604.
- [42] Charlet, K.; Baley, C.; Morvan, C.; Jernot, J.P.; Gomina, M.; Bréard, J. Characteristics of Hermès Flax Fibres as a Function of Their Location in the Stem and Properties of the Derived Unidirectional Composites. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2007**, *38*, 1912–1921.
- [43] Qiu, S.; Fuentes, C.A.; Zhang, D.; Van Vuure, A.W.; Seveno, D. Wettability of a Single Carbon Fiber. *Langmuir*, **2016**, *32*, 9697–9705.

- [44] Lu, C.; Wang, J.; Lu, X.; Zheng, T.; Liu, Y.; Wang, X.; Zhang, D.; Seveno, D. Wettability and Interfacial Properties of Carbon Fiber and Poly(Ether Ether Ketone) Fiber Hybrid Composite. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 31520–31531.
- [45] Qiu, S.; Wang, J.; Zhang, D.; Van Vuure, A.W.; Seveno, D.; Fuentes, C.A. Wetting Dynamics and Surface Energy Components of Single Carbon Fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2019**, *557*, 349–356.
- [46] Pucci, M.F.; Liotier, P.-J.; Drapier, S. Tensiometric Method to Reliably Assess Wetting Properties of Single Fibers with Resins: Validation on Cellulosic Reinforcements for Composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2017**, *512*, 26–33.
- [47] Owens, D.K.; Wendt, R.C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1969**, *13*, 1741–1747.
- [48] Kharitonov, A.P.; Moskvina, Yu.L.; Syrtsova, D.A.; Starov, V.M.; Teplyakov, V.V. Direct Fluorination of the Polyimide Matrimid® 5218: The Formation Kinetics and Physicochemical Properties of the Fluorinated Layers: Direct Fluorination of Matrimid® 5218. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *92*, 6–17.
- [49] Teraube, O.; Agopian, J.-C.; Petit, E.; Metz, F.; Batisse, N.; Charlet, K.; Dubois, M. Surface Modification of Sized Vegetal Fibers through Direct Fluorination for Eco-Composites. *J. Fluor. Chem.*, **2020**, *238*, 109618.
- [50] ISO 483:2005 Plastics — Small Enclosures for Conditioning and Testing Using Aqueous Solutions to Maintain the Humidity at a Constant Value, **2006**.
- [51] Dhakal, H.; Zhang, Z.; Richardson, M. Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2007**, *67*, 1674–1683.
- [52] Agopian, J.-C.; Teraube, O.; Dubois, M.; Charlet, K. Fluorination of Carbon Fibre Sizing without Mechanical or Chemical Loss of the Fibre. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, *534*, 147647.
- [53] NF T25-501-2 Mars 2015. Fibres de Renfort - Fibres de Lin Pour Composites Plastiques - Partie 2 : Détermination Des Propriétés En Traction Des Fibres Élémentaires.
- [54] ISO 5079:2020 Fibres Textiles — Détermination de La Force de Rupture et de l'allongement de Rupture Des Fibres Individuelles, **2020**.
- [55] Liotier, P.-J.; Pucci, M.F.; Le Duigou, A.; Kervoelen, A.; Tirilló, J.; Sarasini, F.; Drapier, S. Role of Interface Formation versus Fibres Properties in the Mechanical Behaviour of Bio-Based Composites Manufactured by Liquid Composite Molding Processes. *Composites Part B: Engineering*, **2019**, *163*, 86–95.
- [56] Petroudy, S.R.D. Effects of Bagasse Microfibrillated Cellulose and Cationic Polyacrylamide on Key Properties of Bagasse Paper. *Carbohydr. Polym.*, **2014**, *99*, 311–318.
- [57] Djafari Petroudy, S.R. Physical and Mechanical Properties of Natural Fibers. In *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*; Elsevier, **2017**; pp. 59–83.
- [58] French, A.D.; Cintrón, M.S. Cellulose Polymorphism, Crystallite Size, and the Segal Crystallinity Index. *Cellulose*, **2013**, *20*, 538–588.
- [59] Berthet, M.-A.; Commandré, J.-M.; Rouau, X.; Gontard, N.; Angellier-Coussy, H. Torrefaction Treatment of Lignocellulosic Fibres for Improving Fibre/Matrix Adhesion in a Biocomposite. *Mater. Des.*, **2016**, *92*, 223–232.
- [60] Pouzet, M.; Dubois, M.; Charlet, K.; Petit, E.; Béakou, A.; Dupont, C. Fluorination/Torrefaction Combination to Further Improve the Hydrophobicity of Wood. *Macromol. Chem. Phys.*, **2019**, *220*, 1900041.
- [61] Shankar Tumuluru, J.; Sokhansanj, S.; Hess, J.R.; Wright, C.T.; Boardman, R.D. A Review on Biomass Torrefaction Process and Product Properties for Energy Applications. *Industrial Biotechnology*, **2011**, *7*, 384–401.
- [62] Ibrahim, R.H.H.; Darvell, L.I.; Jones, J.M.; Williams, A. Physicochemical Characterisation of Torrefied Biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2013**, *103*, 21–30.

# Chapitre IV - Vers des éco-composites plus performants grâce à la fluoration des fibres de lin

## Sommaire

<b>IV.A- TRAITEMENTS DES FIBRES DE LIN.....</b>	<b>158</b>
<b>IV.A.1- MISE À L'ÉCHELLE DU TRAITEMENT DE FLUORATION.....</b>	<b>158</b>
IV.A.1.1- FLUORATION DES FIBRES DE LIN .....	158
IV.A.1.2- GREFFAGE HOMOGENE DES ATOMES DE FLUOR .....	159
<b>IV.A.2- TRAITEMENT DE TORRÉFACTION .....</b>	<b>163</b>
IV.A.2.1- TORRÉFACTION DES FIBRES DE LIN .....	164
IV.A.2.2- HOMOGENÉITÉ DE LA TORRÉFACTION .....	165
<b>IV.A.3- IMPACT DES TRAITEMENTS SUR LES FIBRES .....</b>	<b>166</b>
IV.A.3.1- TENSION DE SURFACE.....	166
IV.A.3.2- PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES UNITAIRES .....	167
<b>IV.B- ÉTUDES DES COMPOSITES RENFORCÉES PAR DES FIBRES DE LIN FLUORÉES.....</b>	<b>168</b>
<b>IV.B.1- MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES .....</b>	<b>168</b>
IV.B.1.1- MATIÈRE PREMIÈRE .....	168
IV.B.1.2- PROTOCOLE D'INFUSION.....	170
IV.B.1.3- NOMENCLATURE.....	171
<b>IV.B.2- ÉVALUATION DE LA POROSITÉ INTERNE DES COMPOSITES .....</b>	<b>171</b>
IV.B.2.1- ACQUISITION ET RECONSTRUCTION DES IMAGES .....	171
IV.B.2.2- VISUALISATION 2D ET 3D DES ÉCHANTILLONS .....	171
<b>IV.B.3- EFFET DES TRAITEMENTS SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES.....</b>	<b>174</b>
IV.B.3.1- ESSAIS DE TRACTION .....	174
IV.B.3.2- ESSAIS DE FLEXION.....	177
IV.B.3.3- RÉSISTANCE AU CHOC.....	180
IV.B.3.4- DISCUSSION .....	184
<b>IV.C- VIEILLISSEMENT À L'EAU .....</b>	<b>184</b>
<b>IV.C.1- MISE EN PLACE DE L'ÉTUDE DE VIEILLISSEMENT .....</b>	<b>185</b>
<b>IV.C.2- RÉSULTATS DE L'ÉTUDE DE VIEILLISSEMENT À L'EAU .....</b>	<b>185</b>
IV.C.2.1- REPRISE EN EAU .....	185
IV.C.2.2- ESSAIS DE TRACTION .....	185
<b>IV.C.3- RELARGAGE DU FLUOR DANS L'EAU .....</b>	<b>187</b>
<b>CONCLUSION CHAPITRE IV.....</b>	<b>188</b>
<b>RÉFÉRENCES CHAPITRE IV.....</b>	<b>189</b>

Science et philosophie sont deux disciplines étroitement liées, souvent au plus grand désarroi des étudiants français et internationaux, au point d'être même confondues pendant des millénaires ! Cette idée de fusion est d'ailleurs parfaitement retranscrite par le terme international employé pour parler du doctorat : *Philosophiæ doctor* (PhD) que l'on peut littéralement traduire par "Docteur en philosophie". Aussi, il est parfaitement normal de s'inspirer et d'appliquer les dires des grands penseurs qui nous ont précédés. C'est notamment la démarche scientifique idéale décrite par Denis Diderot dans son recueil de pensées sur l'interprétation de la nature en 1754 [1] qui est appliquée tout au long de cette thèse. Au travers de cet ouvrage, cet écrivain des Lumières nous exprime l'idée suivante : "*Nous avons trois moyens principaux : l'observation de la nature, la réflexion et l'expérience. L'observation recueille les faits ; la réflexion les combine ; l'expérience vérifie le résultat de la combinaison.*". Si l'on transpose les idées de M. Diderot à ces travaux de thèse, nous avons observé dans le chapitre III que, d'une part la fluoration du lin est possible et que, d'autre part, elle permet de réduire la polarité de ce composé. À côté de cela, la littérature [2] nous indique qu'une diminution de la composante  $\gamma_s^p$  de la tension de surface des fibres végétales permet d'améliorer les performances mécaniques de composites confectionnés à partir de tel renforts et d'une matrice polymère majoritairement dispersive (type PP, époxy, etc.). Ainsi, la réflexion amène à penser que la présence de fluor sur nos fibres devrait permettre d'augmenter les performances mécaniques de composites fabriqués à partir des résines précédemment citées. En conséquence, et si l'on suit la démarche scientifique inspirée de la philosophie, il nous reste maintenant à expérimenter ces dires afin de vérifier si la fluoration du lin octroie un gain de propriétés mécaniques à des composites conçus à partir de ces renforts traités.

## IV.A- Traitements des fibres de lin

La mise à l'échelle du traitement de fluoration des fibres de lin sera d'abord développée pour disposer de renforts suffisamment longs et larges de manière à pouvoir, dans un second temps, les imprégner de résines de type époxy. L'impact du traitement sur les performances mécaniques, les taux de porosité et les tenues au vieillissement à l'eau des éco-composites confectionnés pourront être évalués.

Si la preuve de faisabilité et les effets d'un tel traitement sur des fibres de lin furent présentés et discutés au chapitre III (*III.A- La fluoration des fibres de lin, p122*), l'objectif suivant consiste à réaliser ce traitement à une échelle bien supérieure à celle employée précédemment ; cela constitue un changement d'échelle ou mise à l'échelle (« up-scale ») du protocole de fluoration. En effet, une quantité de fibres conséquente et dans des dimensions relativement grandes est nécessaire pour pouvoir fabriquer des composites. Or, l'utilisation du dispositif expérimental de fluoration précédemment employé pour étudier la fluoration du lin (permettant d'obtenir 2 à 3 bandes de lin par expérience au maximum) engendrerait un nombre colossal de manipulations afin d'obtenir la quantité de lin requis pour la suite de nos travaux. En outre, l'un des objectifs de cette thèse est de démontrer les possibilités de la fluoration du lin à une échelle industrielle.

### IV.A.1- Mise à l'échelle du traitement de fluoration

#### IV.A.1.1- Fluoration des fibres de lin

Afin de réaliser la mise à l'échelle de la fluoration du lin, un réacteur cylindrique d'un volume de 50L (10x plus grand que celui utilisé dans le chapitre III (*III.A.1.2- Le procédé de fluoration, p123*)), chemisé en nickel passivé fût employé en mode fluoration statique (pour les mêmes raisons que celles évoqués dans le chapitre III : *III.A.1.2- Le procédé de fluoration, p123*). Au sein du réacteur, les fibres de lin furent réparties sur 4 plateaux comme présenté en Figure IV-1b, chacun d'eux mesurant 65cm de long et 21cm de large (Figure IV-1a).

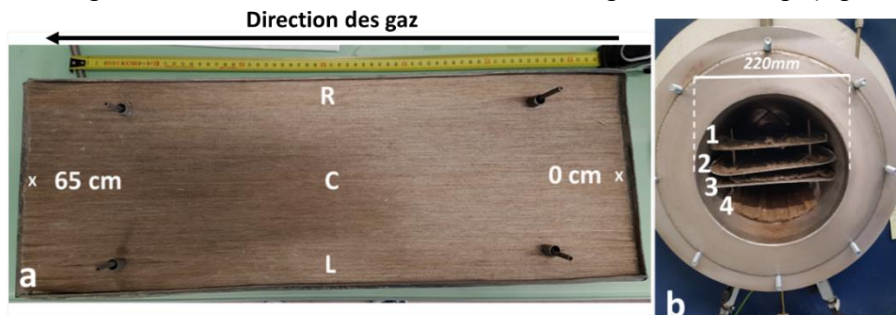


Figure IV-1 : Photo (a) d'un des plateaux et (b) du réacteur de 50L avec 4 plateaux à l'intérieur



Les fibres de lin employées étaient toujours des morceaux de FlaxTape™ 110, achetés chez Eco-Technilin. Cependant, l'épuisement du ruban employé durant le chapitre III (III.A.1.1- *Les fibres de lin*, p122) nous a conduit à nous procurer un nouveau rouleau de fibres en janvier 2021. Nous sommes donc en présence du même produit que précédemment employé mais provenant d'un nouveau lot.

En outre, le mélange réactionnel était, comme précédemment, constitué de fluor pur, acheté auprès de Solvay Fluor (moins de 0,1 vol.% d'impureté, majoritairement de l'oxygène) et de l'azote pur (pureté de 99,999%). Avant chaque expérience, les fibres de lin étaient tout d'abord dégazées pendant 2h sous-vide primaire ( $10^{-3}$ mbar) à 120°C au sein du réacteur (température de consigne, la température réelle étant légèrement inférieure). Enfin, le chauffage était stoppé et le réacteur laissé à refroidir durant la nuit pour revenir à température ambiante.

Dans le chapitre précédent (III.A.1.2- *Le procédé de fluoration*, p123), nous avons employé une séquence de fluoration qui consistait à introduire 0,3bar de N<sub>2</sub>, suivis de 0,3bar de F<sub>2</sub> et enfin le mélange était complété avec 0,45bar de N<sub>2</sub> pour atteindre 1bar et éviter toute surpression ou dépression (risque d'entrée d'air en cas de légère fuite). De surcroît, dans ce même chapitre, il a été démontré que le temps optimal de fluoration (au sein du réacteur employé) était de 10min. Cependant, le volume 10 fois plus important employé ici et les limitations des débitmètres massiques associés (1000 mL/min pour N<sub>2</sub> et 200mL/min pour F<sub>2</sub> soit 42 minutes minimum de remplissage à débits maximaux et dilution 1/5) obligent à complètement revoir ces conditions. De plus, ces valeurs sont des limites maximales et pour protéger les équipements, nous avons fixé des limites inférieures à celles permises par le constructeur : respectivement 600 et 100mL/min pour N<sub>2</sub> et F<sub>2</sub> ; le temps de remplissage du réacteur est d'*a minima* 1h25 (en pur N<sub>2</sub>). En d'autres termes, le volume du réacteur induit nécessairement une exposition au fluor largement supérieure à celle appliquée dans le chapitre III (III.A.1.2- *Le procédé de fluoration*, p123), d'autant que le remplacement de l'atmosphère réactive est aussi plus lent (3 fois le volume du réacteur en N<sub>2</sub> pour purger soit un peu plus de 4 heures).

Ainsi, le protocole décrit ci-après fût employé pour réaliser les traitements de fluoration :

- Dans un premier temps, du N<sub>2</sub> est introduit à l'intérieur du réacteur pendant 5min à 400mL/min de manière à faire tampon à l'introduction du fluor qui va suivre ;
- Par la suite, un mélange de F<sub>2</sub> à 100mL/min et de N<sub>2</sub> à 300mL/min est injecté pendant 20min ;
- Enfin, le flux de F<sub>2</sub> est coupé et le débit de N<sub>2</sub> monté à 600mL/min jusqu'au remplissage du réacteur.

Une fois la pression dans le réacteur à la cible de 1 bar, la vanne reliant ce dernier au piège à chaux sodée est ouverte (passant le réacteur en mode dynamique), le débit de N<sub>2</sub> est augmenté à 600mL/min et maintenu pendant 5h, avant d'être réduit à 100mL/min durant une nuit entière. Enfin, les fibres ont été une nouvelle fois dégazées pendant 1h sous flux dynamique d'azote (100mL/min) à 120 °C afin de terminer l'élimination de tous les gaz fluorés adsorbés sur les fibres. Toutefois, de la même manière que pour le chapitre III (III.A.1.2.3- *Discussion sur le protocole de fluoration*, p125), malgré les précautions précédemment décrites, les fibres de lin continuaient de libérer HF une fois sorties du réacteur (Figure III-3) comme l'attestait le rougissement du papier pH posé sur les fibres. Aussi, ces dernières furent placées plusieurs jours sous hotte aspirante de laboratoire afin que l'intégralité de ces gaz soit désorbée et que les fibres de lin fluorées puissent être manipulées sans danger (le test au papier pH est reproduit périodiquement pour s'en assurer).

Ce protocole fût pensé de manière à induire une fluoration de 20min dans un ratio F<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> d'environ 1:3 (ratio précédemment employé dans le chapitre III : (III.A.1.2- *Le procédé de fluoration*, p123)) et l'apport final de N<sub>2</sub> à "fort" débit (600mL/min) doit permettre de diluer rapidement le fluor afin de stopper au plus vite la réaction.

#### IV.A.1.2- Greffage homogène des atomes de fluor

De par la réactivité du fluor moléculaire F<sub>2</sub>, de la géométrie tubulaire du réacteur avec une injection de gaz d'un seul côté par un tube de diamètre intérieur égale à ¼ de pouce, et de l'échelle pilote du réacteur (50L), la première chose qui devait être vérifiée post-traitement est l'homogénéité du greffage covalent sur toute la surface des fibres de lin quelle que soit sa position sur le plateau et la hauteur dans le réacteur. Un moyen de l'améliorer a été mis en œuvre en plaçant sur l'entrée de gaz (à la sortie du tube fin) des déflecteurs de gaz en grille de nickel ; cinq disques de diamètres croissants ont ainsi été centrés sur l'entrée de manière à diffuser les gaz sur un volume le plus large possible et éviter un "effet bélier" du fluor (et son corolaire d'exothermicité).

*On notera ici que le terme d'"effet bélier" ne caractérise pas le déclenchement de l'ovulation des brebis qui ne sont pas en saison sexuelle par une mise en contact, sans saillies, avec des béliers suite à une séparation préalable avec ces derniers, mais bien à une arrivée brutale du fluor, en un seul point et suivant une trajectoire rectiligne et donc, sans diffusion du fluor à l'entrée du réacteur.*

IV.A.1.2.1- *Homogénéité sur la longueur et sur l'ensemble des plateaux*

La répartition des atomes de fluor sur les fibres a été étudiée en fonction du plateau sur lequel se trouvaient les fibres ainsi que sur la longueur de ces mêmes plateaux.

La Figure IV-2 présente les spectres IR et RMN du  $^{19}\text{F}$  des fibres de lin fluorées en fonction de l'emplacement de la bande de fibres au sein du réacteur (en fonction du plateau employé). Ces spectres ont été acquis à partir d'échantillons collectés à 10cm et 65cm du bord, au centre de la largeur des fibres (le côté à 0cm correspondant à la largeur la plus proche de l'insertion du fluor) sur les 4 plateaux qui furent placés les uns au-dessus des autres dans le réacteur (Figure IV-1a). En outre, des spectres XPS des fibres fluorées (Figure IV-3) ont également été réalisés sur des zones à 0cm, 32cm et 65cm du même bord, au centre de la largeur (Figure IV-3 b, c et d respectivement). Ces 3 analyses furent réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites dans les chapitres précédents.

La présence de bandes sur les spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  et l'apparition d'un pic à 688eV sur les scans globaux des fibres fluorées prouvent le greffage covalent des atomes de fluor à la surface des fibres de lin [3]. De plus, 7 contributions apparaissent en XPS sur le spectre C1s. De la même manière que décrit dans le chapitre III : *III.A.3.2- Modification à l'extrême surface des fibres de lin*, p132, le premier pic à 286,6eV (même position que le pic C-O) est lié au C positionné en alpha des groupes  $\text{CF}_x$ . Ensuite, 2 pics à 287,2 et 288,8eV sont tous deux attribués aux groupements -CF comme  $\text{CH}_x\text{-CF-}$   $\text{CH}_x$  et  $\text{CF}_x\text{-CF-}$   $\text{CF}_x$ . Enfin, le pic à 291,0eV correspond aux groupements  $-\text{CF}_2$  et celui à 293,6eV est associé aux groupements  $-\text{CF}_3$  [4–10].

En comparant l'ensemble des résultats RMN du  $^{19}\text{F}$  et FT-IR, le quasi chevauchement des spectres, quelle que soit la position de l'échantillon dans les plateaux (10 ou 65cm), couplé à la parfaite similitude de ces mêmes spectres entre 10 et 65cm, prouve sans équivoque que le traitement de fluoration est chimiquement et quantitativement quasi identique quelle que soit la zone observée. Une indication de cela était fournie par la couleur assez homogène des fibres après traitement (voir figure IV.1) quelle que soit leur position dans le réacteur et surtout l'absence de zones brûlées (comme avec le réacteur de 5 L). À côté de cela, les déconvolutions des spectres C1s des fibres fluorées présentent également une très forte similitude entre elles, démontrant une nouvelle fois que les groupements fluorés formés à la surface des fibres sont globalement identiques sur toute la longueur. De plus, grâce aux scans XPS globaux, il est possible de quantifier leurs pourcentages atomiques (Tableau IV-1). Quelle que soit la zone observée, les valeurs sont presque identiques, avec au global, une extrême surface composée de 15% de -CF, 5% O-CF, 10% de  $-\text{CF}_2$  et 3% de  $-\text{CF}_3$  pour un total de 33% de groupements fluorés présents à la surface des fibres de lin.

Ainsi, ces résultats démontrent la très grande homogénéité du traitement, en surface (XPS) et plus en profondeur des fibres (RMN et FTIR), sur toute la longueur des échantillons. Il faut souligner que la mise à l'échelle permet d'atteindre une homogénéité que l'on peut qualifier de supérieure à celle obtenue sur le four de 5L.

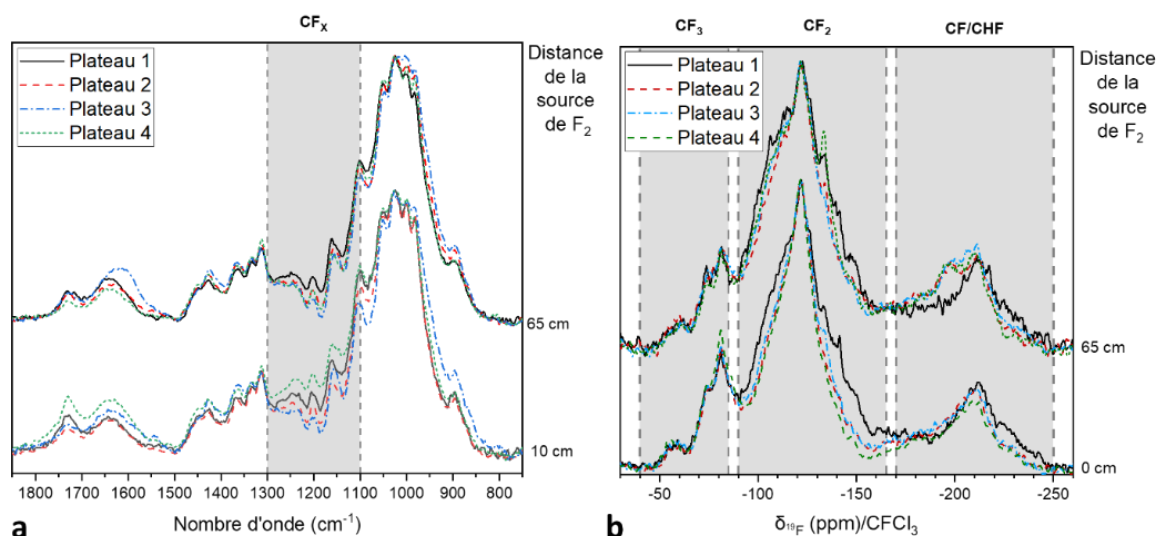


Figure IV-2 : (a) spectres FT-IR et (b) RMN du  $^{19}\text{F}$  des fibres de lin fluorées en fonction des plateaux et de la distance à la source de  $\text{F}_2$



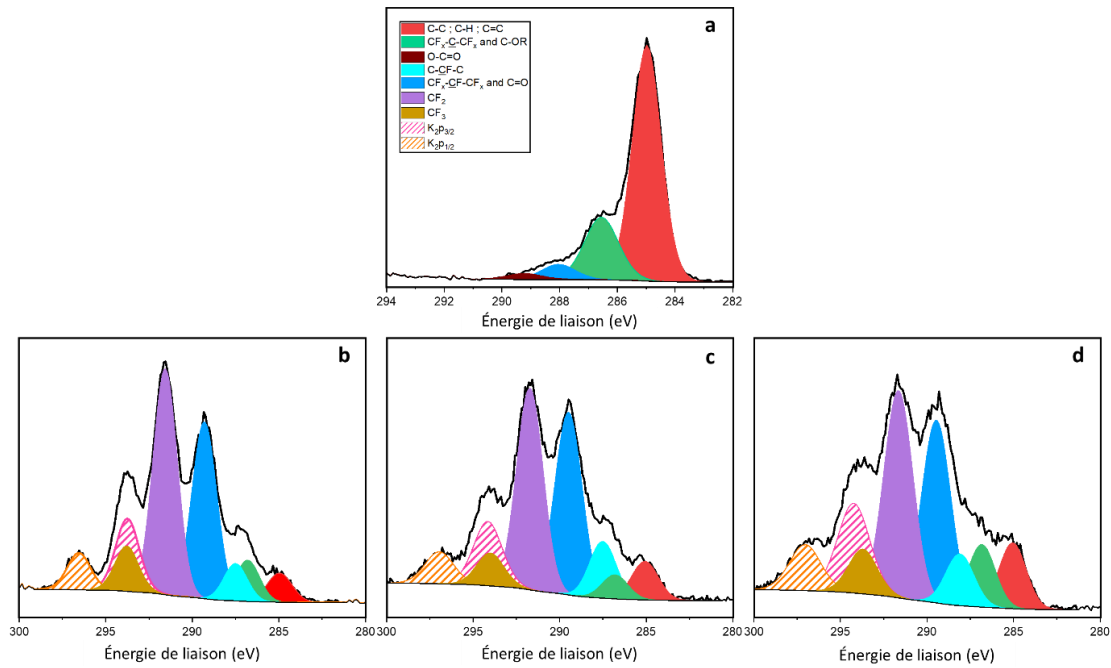


Figure IV-3 : Spectre XPS C1S des fibres (a) Brutes ; (b) Fluorées, sur la zone 0cm ; (c) Fluorées, sur la zone 32cm ; (d) Fluorées, sur la zone 65cm.

Tableau IV-1 : Pourcentage de présence des groupements carbonés selon les spectres XPS C1S des fibres brutes et fluorées

	Pourcentage de présence des groupements chimiques (%)				
	CF	O-CF	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	Total
Brutes	0	0	0	0	0
0cm	15	5,8	9,7	3,1	33,6
32cm	17,6	5,2	9,4	2,5	34,8
65cm	15,2	3,1	10,6	3,0	31,9

#### IV.A.1.2.2- Homogénéité sur la largeur des bandes

Sachant désormais qu'entre les 4 plateaux présents au sein du réacteur de fluoration, la répartition du fluor est homogène sur l'intégralité des 65cm de longueur des fibres, il restait à vérifier si cette conclusion est vraie sur les 20cm de largeur. Pour ce faire, des spectres FT-IR furent réalisés sur des échantillons collectés au niveau du plateau 2, à 10cm et 65cm du bord, au centre, à l'extrême gauche et à l'extrême droite de la largeur des fibres (le côté à 0cm correspondant à la largeur la plus proche de l'insertion du fluor).

Les résultats (Figure IV-4) présentent aussi une quasi superposition des courbes quel que soit l'emplacement étudié et il est donc possible de dire que le traitement est également homogène sur la largeur des bandes de fibres.

Ainsi, nous avons vu que, bien contrôlé, le traitement de fluoration permet d'obtenir un résultat parfaitement homogène même à très grande échelle. Ce fait est prometteur d'un point de vue industrialisation. En outre, cette homogénéité du traitement permet de comparer sans équivoque les différents composites, leur fabrication impliquant des fibres démontrées équivalentes.

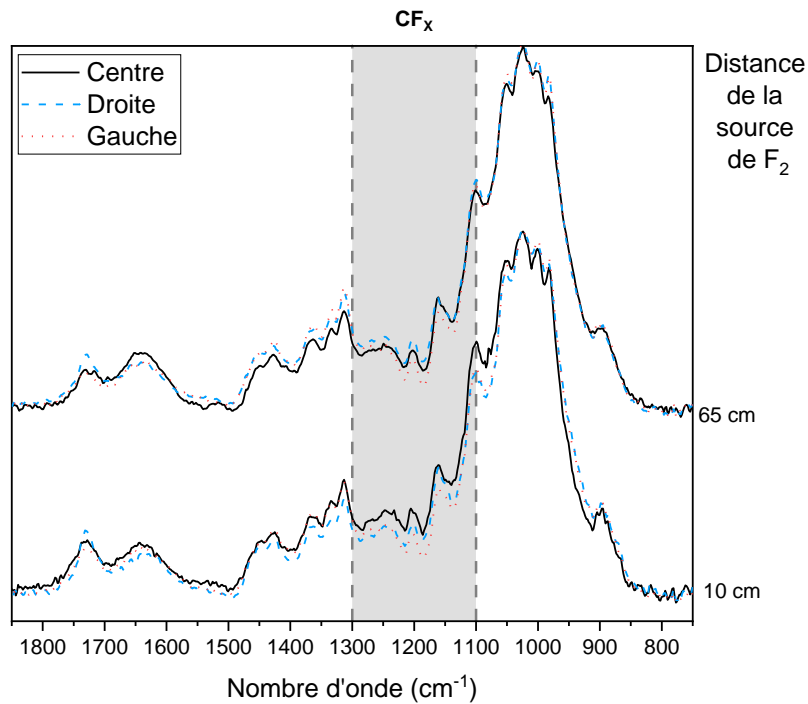


Figure IV-4 : Spectres FT-IR sur la largeur du plateau 2

IV.A.1.2.3- Comparaison du greffage avec les fibres fluorées dans l'enceinte de 5L

Du point de vue des mécanismes réactionnels, et en comparant les spectres FT-IR, RMN du  $^{19}\text{F}$  et XPS obtenus pour les fibres de lin fluorées lors de cette étude (qui seront nommées "fibres Upscale" dans la suite de cette partie) à celles obtenues précédemment lors de l'étude de la fluoration du lin (III.A.3- *Composition chimique de la couche fluorée, p128*).

Tout d'abord, la Figure IV-5 compare les déconvolutions des spectres FT-IR des fibres de lin upscale, d'une part, et FT-5min (Figure IV-5a) et FT-10min (Figure IV-5b) d'autre part. Les résultats montrent de manière évidente que le spectre FT-IR des fibres upscale se rapprochent plus des fibres FT-10min. Étant donné que, pour un même groupement chimique, la variation d'intensité d'une bande de vibration IR est proportionnelle à la quantité de ce groupement au sein de l'échantillon étudié, il est possible de dire que la quantité de groupements fluorés présents au sein des fibres se rapproche de celle obtenue sur l'échantillon FT-10min (qui, rappelons-le, était l'optimum de fluoration de l'étude précédente).

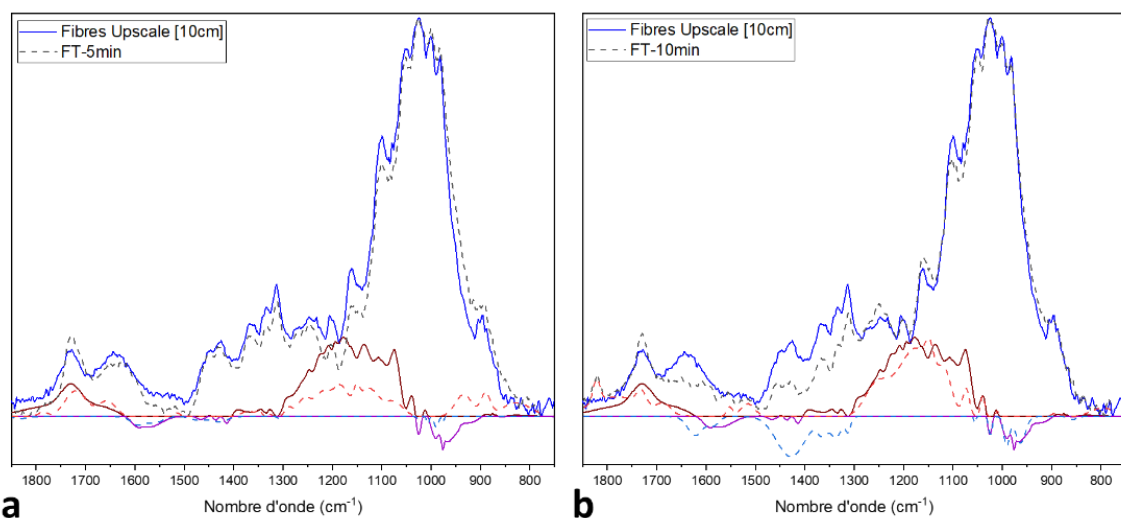


Figure IV-5 : Comparaison entre les spectres FT-IR des fibres (a) upscale et FT-5min ; (b) upscale et FT-10min

Si, pour la quantité de groupements fluorés, les fibres upscale se confondent avec l'échantillon FT-10min, en ce qui concerne le mode de greffage, ce dernier se rapproche de l'échantillon FT-5min. En effet, comme le montre la comparaison entre les spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  des fibres upscale et ceux des échantillons FT-5min et FT-10min (Figure IV-6), on remarque que le profil du spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  des fibres upscale correspondent davantage de celui des fibres FT-5min. En effet, au niveau de la zone des bandes correspondant aux  $-\text{CF}_2$ , on remarque un unique massif central à -120ppm (sans contribution qui se distingue), signe que les  $-\text{CF}_2$  se trouvent globalement dans des environnements proches qui, selon le Tableau III-2, correspond aux  $-\text{CF}_2$  entourés de carbones fluorés dans un environnement amorphe.

Ainsi, grâce à la comparaison de ces spectres, il est possible de dire qu'avec le traitement de fluoration réalisé au cours de cette étude, on se retrouve avec des fibres fluorées qui ont une quantité de fluor égale à celle observée avec les fibres FT-10min lors des travaux présentés au (III.A.3- Composition chimique de la couche fluorée, p128), mais dans un environnement chimique assez homogène, similaire à celui de l'échantillon FT-5min. Cette combinaison en nombre de groupements fluorés et environnement homogène est idéale et plutôt inattendue. Le temps de fluoration plus long avec des périodes plus étendues de plus forte dilution du fluor a sans doute permis cet état final favorable.

En outre, et pour parler une nouvelle fois du potassium des fibres de lin, la présence de pics correspondant au potassium est relevée sur les spectres XPS présentés en Figure IV-3. Le fait que du potassium apparaisse en surface des fibres de lin, à l'issue du traitement de fluoration réalisées au sein de deux réacteurs différents (et sur deux lots de fibres de lin distincts), prouve que cet atome n'est pas apparu suite à une pollution accidentelle de l'enceinte. L'hypothèse que le fluor sert de force motrice à la diffusion du potassium au travers de la fibre, attirant ce dernier en surface des échantillons, reste la plus plausible.

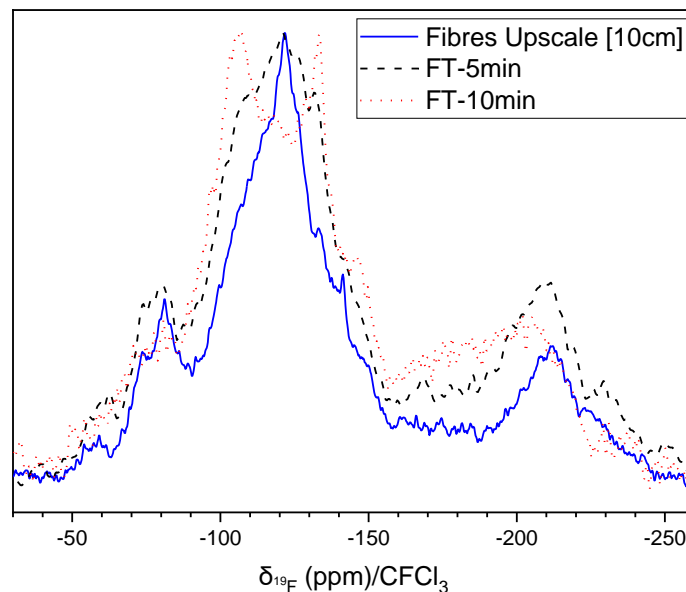


Figure IV-6 : Comparaison entre les spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  des fibres upscale, FT-5min et FT-10min

#### IV.A.2- Traitement de torréfaction

En plus du traitement de fluoration, il fût également décidé de réaliser une torréfaction des mêmes fibres afin d'être comparable. En effet, c'est à l'aide de ce traitement de torréfaction que Liotier *et al.* [2] ont précédemment démontré que la diminution de la polarité des fibres permettait d'augmenter de manière significative les performances mécaniques globales d'un composite fibres de lin/époxy, malgré une diminution très significative des performances mécaniques du renfort. Aussi, comme nous avons précédemment montré (III.C.1.2-Comparaison de la tension de surface induite par les 2 traitements, p147) que le traitement de fluoration avait un impact bien moindre que la torréfaction sur les propriétés mécaniques des fibres, il nous a semblé intéressant de comparer l'impact de ces deux traitements.

#### IV.A.2.1- Torrification des fibres de lin

Comme décrit au chapitre III (III.C.1.1-Protocole de torrification, p147), la torrification des fibres de lin a été réalisée en accord avec le traitement optimisé décrit par Berthet *et al.* [11] afin d'améliorer l'adhésion fibre/matrice dans un biocomposite. Si le traitement fût réalisé au sein du même réacteur de 50L que celui employé pour la fluoration et dans la même configuration (4 plateaux de 65cm de long), le temps et les températures de traitement furent augmentés afin de s'adapter à la taille du four. En effet, entre 100°C et 400°C, un décalage de température d'environ -100°C par rapport à la valeur de consigne fût mesuré au sein du four (probablement lié à une double enveloppe sous vide autour du réacteur), nous obligeant à rajouter 100°C à la température de torrification visée (230°C). De plus, un temps de traitement plus long que celui décrit par Berthet *et al.* [11] fût appliqué de manière à obtenir la meilleure homogénéité de température possible au sein du four. Ces ajustements ont été décidés en établissant les profils thermiques du four à différentes températures.

Ainsi, une fois les fibres placées dans le réacteur, ce dernier était mis sous-vide ( $10^{-3}$ mbar) pendant 30min. Après la remonté en pression à 1 bar par un flux de  $N_2$  selon un débit de 600mL/min, le circuit vers le piège à chaux sodée été ouvert (passage en mode dynamique) et un flux constant de  $N_2$  (100mL/min) était appliqué avant de réaliser la séquence d'étapes suivante :

- Étape 1 : séchage à 110°C (point de consigne 200°C) pendant 1h ;
- Étape 2 : chauffage à 220°C (point de consigne 320°C) pendant 1h30 ;
- Refroidissement pendant la nuit.

À la fin de cette procédure, un gradient de couleur est visible sur l'ensemble des fibres de chaque plateau (Figure IV-7a). Ce phénomène montre que la partie du tissu située à 0cm (du côté de l'insertion de l'azote) a été exposée à une température plus élevée que la partie opposée. De plus, la longueur de la partie brune des fibres (représentative du traitement de torrification) est plus courte sur les fibres placées sur le plateau 4 (en bas du four) que sur celles du plateau 1, signe que la température au sein du four est plus élevée dans sa partie supérieure. Ainsi, si l'on combine ces deux informations, il est possible d'affirmer qu'un gradient thermique tel que celui schématisé en Figure IV-7b existe au sein du four.

Afin de pallier ce phénomène, une fois la première séquence de torrification réalisée, les plateaux furent tournés à 180° (la zone précédemment située à 0cm est maintenant située à 65cm et *vice versa*). En outre, une interversion des plateaux fût également conduite : les fibres du plateau 1 ont été échangées avec celles du plateau 4 et celles du plateau 2 ont été inversées avec celles du plateau 3. Une fois ces deux changements réalisés, les fibres subirent une seconde fois la séquence de torrification décrite ci-dessus. Cette fois, une homogénéité de couleur est observable (à l'œil) sur la longueur des fibres et entre les différents plateaux (Figure IV-7c), preuve d'une meilleure homogénéité de traitement par rapport à celle obtenue après la première séquence de torrification.

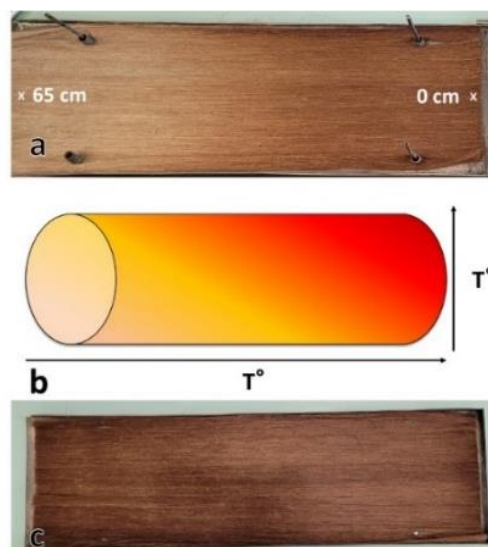


Figure IV-7 : Fibres torrifiées à la fin de la première séquence de torrification ; (b) Représentation schématique du gradient de température au sein du four ; (c) Fibres torrifiées à la fin de la deuxième séquence de torrification.

#### IV.A.2.2- Homogénéité de la torréfaction

La torréfaction, traitement thermique qui s'apparente à une pyrolyse incomplète des végétaux sous atmosphère inerte [12], réduit de manière significative la polarité du composé qui la subit. Si l'impact de ce traitement est difficile à quantifier par les techniques d'analyses chimiques classiques, des changements de couleur allant du brun au noir se produisent dans la gamme de température allant de 150°C à 300°C [12] (comme nous avons pu le voir précédemment : IV.A.2.1-Torréfaction des fibres de lin, p164). Ainsi, l'une des méthodes les plus simples pour évaluer l'homogénéité (et la réalisation) de la torréfaction consiste à mesurer l'évolution de la couleur des fibres entre différentes zones des bandes de fibres. Des photos des fibres de lin torréfiées furent prises sur la zone 0-20cm de chaque plateau d'une part, et sur toute la longueur du plateau 2 d'autre part. Ces images, acquises à l'aide d'un appareil photo Fujifilm X-S10 équipé d'un objectif Fujinon XF18-55mm F2.8-4 R LM OIS, furent capturées en mode manuel à 55mm, iso160, f4, 1/8s de temps d'exposition, avec exactement la même lumière et la même balance des blancs. En outre, l'appareil a été positionné sur trépied de manière à être à une distance identique des fibres quelle que soit la photo. Ensuite, les fichiers RAW ont été téléchargés dans le logiciel Affinity photo, la balance des blancs a été fixée à 4000K (température de couleur de l'éclairage de la pièce) pour toutes les photos et celles-ci ont ensuite été développées par le logiciel. À partir de ce moment, les photos n'ont pas été modifiées de quelque manière que ce soit.

Toujours à l'aide de Affinity photo, l'outil de sélection des couleurs a été employé pour identifier la couleur de 25 pixels sélectionnés aléatoirement au sein des photos de chaque échantillon. Ces prélèvements furent réalisés dans la représentation colorimétrique CIE L\*(luminosité), a\* (axe X, du vert (-) au rouge (+)) et b\* (axe Y, du bleu (-) au jaune (+)), soit le modèle couramment employé pour étudier les variations de couleurs de différents substrats [13–15] et notamment lignocellulosiques [16,17]. Ce grand nombre de zones analysées fût choisi en raison de l'inhomogénéité naturelle de la couleur des fibres de lin brutes. Ainsi, des incertitudes ont pu être calculées afin de pouvoir définir de manière fiable si le traitement est homogène ou non. Dans le même but, les résultats (Figure IV-8) ont été représentés à l'aide d'un diagramme en "boîte à moustache".

La Figure IV-8a présente les différences de couleurs entre les différents plateaux. Compte tenu des incertitudes expérimentales, les résultats montrent une parfaite similitude des valeurs L\*, a\* et b\*, démontrant la similitude de couleur entre les quatre plateaux. De la même manière, la Figure IV-8b montre également que la couleur des fibres est homogène sur toute la longueur du plateau 2. Aussi, au global, cette homogénéité de couleur entre les quatre plateaux et sur la longueur du plateau 2 démontre que le traitement de torréfaction a été appliqué de manière homogène sur l'intégralité des fibres présentes au sein du four de torréfaction. L'astuce de retournement des plateaux n'étant pas industrialisable, un jeu de déflecteurs thermiques devra être positionné dans le réacteur pour rationaliser la procédure.

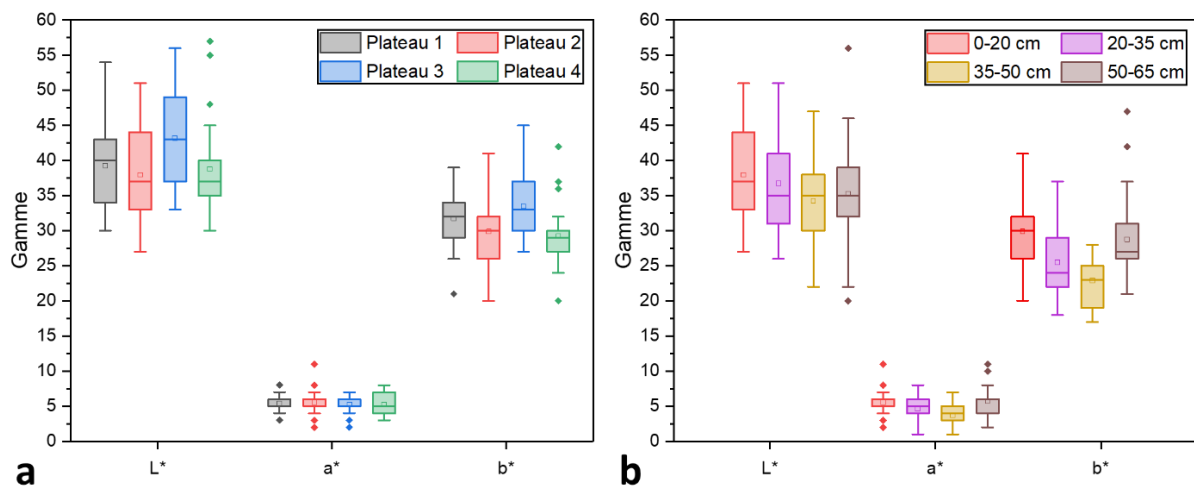


Figure IV-8 : Composantes L\*, a\* et b\* de la couleur des fibres torréfiées (a) entre les 4 plateaux et (b) sur toute la longueur du plateau 2.

### IV.A.3- Impact des traitements sur les fibres

Les traitements de fluoration et de torréfaction désormais réalisés et appliqués sur nos fibres de lin de manière parfaitement homogène à une échelle pilote de traitement, leurs impacts sur les propriétés des fibres devaient être évalués avant la fabrication des éco-composites.

#### IV.A.3.1- Tension de surface

L'impact recherché de la fluoration et de la torréfaction du lin dans le cadre de ces travaux est la diminution de la polarité des fibres. Aussi, le premier point qui fût mesuré post-traitement est l'évolution de la tension de surface des fibres de lin. Pour ce faire, et pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le chapitre III (III.B.1.1-La méthode du tensiomètre de Wilhelmy, p135, la méthode du tensiomètre de Wilhelmy fût employée.

La Figure IV-9 présente l'évolution de l'énergie de surface polaire ( $\gamma_s^p$ ), dispersive ( $\gamma_s^d$ ) et totale ( $\gamma_s$ ) des fibres de lin après les deux traitements présentés antérieurement. Les résultats démontrent de manière évidente que les deux traitements diminuent significativement la polarité des fibres, de  $19,1 \pm 9,0 \text{ mN.m}^{-1}$  à respectivement  $6,0 \pm 3,8$  et  $5,8 \pm 2,4 \text{ mN.m}^{-1}$  pour la fluoration et la torréfaction. En outre, on remarque ici que le traitement de fluoration réalisé sur le réacteur de 50L a permis d'obtenir un niveau de polarité similaire à celui observé sur l'optimum des fibres fluorées au sein du réacteur de 5L (FT-10min). Le traitement de fluoration "upscale" peut donc être considéré comme parfaitement optimisé au niveau de la diminution de la polarité des fibres. Au contraire, la polarité des fibres torréfiées est plus faible que celle obtenue dans le chapitre III (III.B.1.2-Modification de la tension de surface des fibres, p138). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que lors des précédents travaux, la différence de températures entre la consigne du four et la valeur réellement présente n'a pas été prise en compte. Ceci fait que les fibres torréfiées au chapitre III (III.C.1.1- Protocole de torréfaction, p147) n'ont probablement pas été exposées à  $230^\circ\text{C}$  mais à une valeur de température moins élevée. Cela se remarque par la couleur plus claire de ces dernières fibres en Figure III-28 par rapport aux fibres torréfiées dans le four de 50L, présentées en Figure IV-7c. Dans tous les cas, les deux traitements "upscale" ont permis d'obtenir une valeur de polarité similaire ( $\sim 5 \text{ mN/m}$ ) ce qui permettra de pouvoir parfaitement les comparer en termes d'impact sur les propriétés mécaniques des composites.

En considérant les incertitudes expérimentales, il apparaît évident que les fibres torréfiées et fluorées possèdent une homogénéité de tension de surface supérieure à celles des fibres brutes ; les fibres végétales étant des matériaux naturels, elles présentent une grande disparité entre elles [18] notamment sur l'énergie de surface qui peut être atténuée par les traitements de fluoration et de torréfaction. D'un point de vue industriel, cela apparaît comme extrêmement intéressant.

De surcroît, le fait que la polarité atteinte après le traitement de fluoration réalisé dans le réacteur de 50L est similaire à celle obtenue sur l'échantillons FT-10min et étant donné que la quantité de fluor présent au sein de ces deux échantillons est similaire au contraire de la composition chimique qui se rapproche de l'échantillon FT-5min, ce résultat nous montre également que c'est bien la quantité de fluor présent en surface des échantillons et non la nature ou la semi-cristallinité des zones fluorées qui conditionne la polarité des fibres.

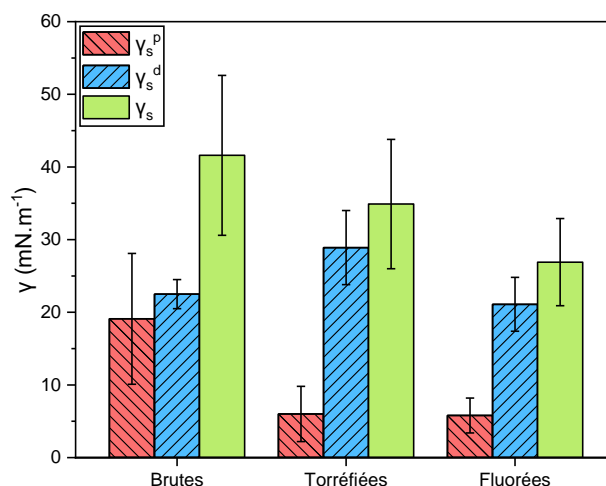


Figure IV-9 : Composantes polaire, dispersive et énergie de surface totale des fibres de lin brutes, torréfiées et fluorées

En outre, au contraire de la composante polaire, on constate que la composante dispersive reste quasiment constante après le traitement de fluoration. Ce phénomène, déjà décrit dans le chapitre III (*III.B.1.2-Modification de la tension de surface des fibres, p138*), est probablement lié au fait que les seules modifications morphologiques engendrées par les traitements de fluoration et torréfaction se font à une échelle extrêmement réduite, de quelques nm. Ceci est notamment appuyé par les analyses MEB des fibres de lin brutes et traités (Figure IV-10), où aucune modification évidente de la surface des fibres n'est visible à l'échelle d'observation.

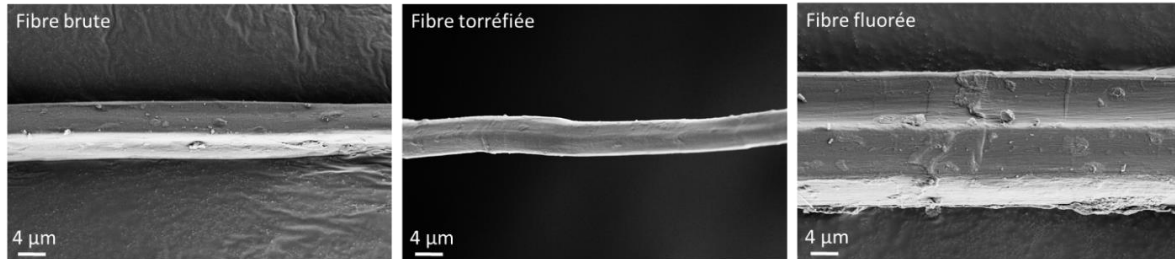


Figure IV-10 : Observations M.E.B. des fibres de lin brutes, torréfiées et fluorées

#### IV.A.3.2- Propriétés mécaniques des fibres unitaires

En parallèle de la tension de surface, nous avons vu au sein du chapitre précédent que les deux traitements appliqués ici avaient un impact certain sur les propriétés mécaniques des fibres. Aussi, il est nécessaire d'évaluer ces dernières avant de passer à l'échelle du composite.

Le Tableau IV-2 présente les propriétés mécaniques en traction des fibres brutes et traitées. De la même manière que précédemment, ces essais furent conduits sur *a minima* 50 fibres, à l'aide d'une machine de traction Instron 5543 équipée d'une cellule de charge de 50N en suivant la norme NF T25-501-2 [19]. Ainsi, les résultats montrent sans ambiguïté que les deux traitements affectent les propriétés mécaniques des fibres. Toutefois, on observe d'une part que, là où la torréfaction diminue le module d'Young (E) des fibres, la fluoration permet de préserver leur rigidité. D'autre part, alors que la contrainte maximale à rupture ( $\sigma_m$ ) et le pourcentage d'élongation à la rupture (A%) sont diminués d'environ 60% par le traitement de torréfaction, la fluoration ne diminue ces composantes que de "seulement" 30% environ (toutes ces observations sont faites sans tenir compte des incertitudes expérimentales qui sont principalement dues à l'hétérogénéité naturelle des fibres de lin comme déjà discuté dans le chapitre II : *II.C.3-Propriétés mécaniques des fibres post-traitement, p113*). De ce fait, il est clair que le traitement de fluoration a un effet plus modéré sur la diminution des propriétés mécaniques des fibres végétales que la torréfaction, qui est bien connue pour diminuer drastiquement les propriétés en traction de ces composés [2].

Nous savons que Liotier *et al.* [2] ont, comme nous, employé la torréfaction dans le but de réduire la polarité de fibres fin afin d'induire une diminution de la polarité de leurs fibres de lin. Ceci leur a permis d'obtenir une meilleure compatibilité fibre/matrice et a engendré un accroissement des propriétés mécaniques de leur composites finaux, malgré le fait que leurs renforts en fibres végétales avaient été fragilisés par le traitement (diminution de plus de 50% de  $\sigma_m$  et de 40% de A%).

En conséquence, comme notre traitement permet de préserver de manière plus importante les propriétés mécaniques de nos fibres, nous pouvons espérer une amélioration encore plus significative des propriétés mécaniques de nos composites à base de fibres de lin fluorées.

Tableau IV-2 : Évolution des propriétés mécaniques des fibres en fonction du traitement subi

	Brutes	Torréfiées	Fluorées
E (GPa)	37,5 ± 15,3	31,5 ± 13,9	36,1 ± 19,2
$\sigma_m$ (MPa)	780 ± 423	279 ± 147	498 ± 284
A% (%)	1,95 ± 0,61	0,80 ± 0,37	1,35 ± 0,5



## IV.B- Études des composites renforcées par des fibres de lin fluorées

Maintenant que les impacts de la fluoration et de la torréfaction sur les fibres individuelles de lin sont connus, la fabrication de composites à partir de ces fibres brutes et de leurs homologues traitées sera présentée dans un premier temps. Par la suite, cela nous permettra d'identifier les avantages et les inconvénients de ce genre de modifications des renforts sur les performances mécaniques finales du matériau composite.

### IV.B.1- Mise en œuvre des composites

#### IV.B.1.1- Matière première

Comme précisé antérieurement, les fibres de lin employées dans cette étude sont des parties de FlaxTape™ 110 achetées en janvier 2021. Ces rubans de lin unidirectionnels ont donc soit été utilisés brutes, soit fluorés, soit torréfiés.

L'objectif des travaux était de réaliser des composites à base de fibres naturelles longues car plus intéressantes mécaniquement parlant. Pour réaliser ce genre de matériaux, l'une des méthodes les plus simple et dont le dispositif se trouve au sein des locaux de SIGMA Clermont est l'infusion. C'est donc cette méthode qui fut conduit et le protocole expérimental est décrit ci-après (IV.B.1.2-Protocole d'infusion, p170).

Lors d'une infusion, la résine est entraînée au travers d'un moule dans lequel sont positionnées les fibres à imprégner. Ce protocole induit une contrainte conséquente au niveau du type de résine utilisable puis qu'une fluidité élevée est nécessaire pour permettre la diffusion du polymère entre les fibres. La méthode la plus commune consiste alors à se servir d'un polymère thermodurcissable qui, en mélangeant la base et le durcisseur juste avant l'infusion, permet d'obtenir une bonne fluidité lors de l'imprégnation de fibres puis un durcissement rapide une fois l'opération terminée. Cette technique présente l'avantage de ne pas nécessiter de montage chauffant, absolument nécessaire pour rendre fluide les polymères thermoplastiques. Aussi, le choix d'une matrice thermodurcissable s'est imposé. Parmi les différents polymères présents sur le marché, nous nous sommes tournées vers les matrices époxy, les plus employés dans le monde avec plus 70% des usages [20,21], et possédant les caractéristiques physico-chimiques requises. En effet, comme expliqué plus tôt, pour obtenir une interface fibres/matrice optimale, les composantes polaires (et dispersives dans une moindre mesure) des deux éléments doivent être les plus proches possible. Selon la littérature, la composante polaire de la tension de surface des polymères époxy non réticulés se situe en général entre 0 et 5mN/m alors que leur composante dispersive se situe autour de 35mN/m [22]. Nos fibres de lin traitées possédant un  $\gamma_s^p$  d'environ 5mN/m, elles sont parfaitement adaptées aux matrices de type époxy.

Deux résines époxy distinctes ont été choisies :

- 100% pétro-sourcée, en l'occurrence la Resoltech 1050 couplée au durcisseur 1056S, tous deux achetés chez SF Composite. La résine et le durcisseur ont été mélangés dans un rapport de 100/35 en masse ;
- biosourcée, à savoir la SR InfuGreen 810 qui est produite avec environ 38% de carbone d'origine végétale et couplée au durcisseur SD 8824, tous deux fournis par SICOMIN. Dans un rapport de masses de 100/22.

Afin de parfaitement connaître les caractéristiques des résines sélectionnées pour réaliser nos composites, la mesure des composantes polaires et dispersives de ces polymères a été réalisée en appliquant la technique de la plaque de Wilhelmy.

Cette méthode se base sur l'utilisation d'une plaque de Wilhelmy (en platine rhodié, considéré comme totalement mouillante) et du même tensiomètre que celui employé pour mesurer la tension de surface des fibres (III.B.1.1-La méthode du tensiomètre de Wilhelmy, p135).

Avant d'effectuer la mesure, on rappelle que l'équation de Owens-Wendt "classique" s'écrit (33) :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (33)$$

Adaptée à une interface de type liquide-liquide, elle devient l'équation (34) :

$$\gamma_{L1L2} = \gamma_{L1} + \gamma_{L2} - 2\sqrt{\gamma_{L1}^d \gamma_{L2}^d} - 2\sqrt{\gamma_{L1}^p \gamma_{L2}^p} \quad (34)$$

Si dans l'équation (34), l'un des deux liquides possède une composante polaire  $\gamma^p$  nulle, le terme  $2\sqrt{\gamma_{L1}^p \gamma_{L2}^p}$  s'annule. Le liquide n-hexane présente cette particularité [22] et dans le cas du contact avec une résine polymère, l'équation (35) doit être considérée, en remplaçant l'indice L (liquide) par R pour résine) :

$$\gamma_{LR} = \gamma_R + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_R^d \gamma_L^d} \quad (35)$$

Ainsi, l'équation (35) peut s'écrire comme l'équation (36) dans laquelle les termes en **bleu** sont des valeurs tabulées et ceux en **vert** doivent être obtenus expérimentalement :

$$\gamma_R^d = \frac{(\gamma_R + \gamma_L - \gamma_{RL})^2}{4\gamma_L^p} \quad (36)$$

Pour déterminer les composantes manquantes dans (36), un protocole en trois étapes doit être réalisé : i), la tension d'Archimède exercée par le n-hexane sur la plaque de Wilhelmy est mesurée (Figure IV-11a), ii) la tension de surface totale de la résine est évaluée en mesurant la force exercée par le ménisque formé entre la résine et la plaque de Wilhelmy (Figure IV-11b). En effet, cette plaque étant en platine rhodié, elle est totalement mouillée par la résine, générant un angle de contact mesuré entre la plaque et la résine égale à 0. Ainsi, en rendant cet angle  $\theta$  égal à 0 au sein de l'équation de Wilhelmy (rappelée en équation (37)), la tension de surface totale de la résine qui peut être obtenue avec l'équation (38).

$$F = p \gamma_L \cos(\theta) \quad (37)$$

où  $F$  (mN) est la force capillaire,  $p$  (m) la longueur de mouillage,  $\vartheta$  (°) l'angle de contact et  $\gamma_L$  (mN/m) la tension superficielle du liquide.

$$\gamma_R = F/p \quad (38)$$

iii) Connaissant  $\gamma_R$ , il reste à déterminer  $\gamma_{LR}$ . Pour ce faire, du n-hexane est ajouté à la surface de la résine et en mesurant la nouvelle force exercée par le ménisque entre la résine et le n-hexane (Figure IV-11c), il est possible d'obtenir la valeur de  $\gamma_{LR}$ . La connaissance de ces deux grandeurs permet de calculer la composante  $\gamma_R^d$  de la résine à l'aide de l'équation (36). Enfin, sachant que  $\gamma_R = \gamma_R^p + \gamma_R^d$  et connaissant  $\gamma_R$  et  $\gamma_R^d$ , il est aisé de calculer  $\gamma_R^p$ .

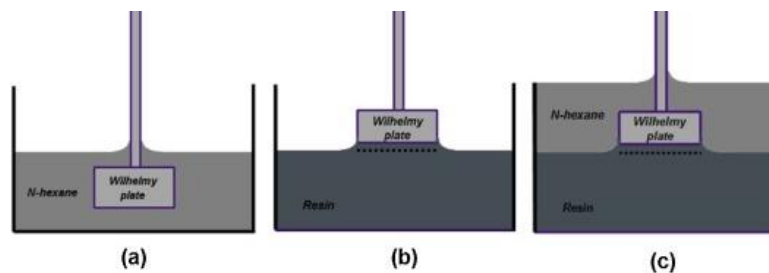


Figure IV-11 : Mesures de la force d'Archimède pour le n-Hexane (a), de la tension superficielle de la résine (b) et de la tension interfaciale entre la résine et le n-Hexane (c) [22].

Ainsi, ce protocole expérimental fût conduit sur la résine 1050 et l'Infugreen conduisant aux résultats présentés dans le Tableau IV-3. Une différence notable de polarité est constatée entre les deux résines. Alors que l'Infugreen est parfaitement dispersive, la 1050 présente un  $\gamma_s^p$  de 5mN/m. En comparant ces valeurs de polarité avec celles obtenues pour nos fibres traitées (Figure IV-9), la matrice 1050 s'en approche davantage que de l'infugreen suggérant une meilleure compatibilité fibres/matrice pour les composites à base de résine 1050.

Tableau IV-3 : Composantes polaire, dispersive et totale des énergies de surface des résines 1050 et Infugreen

	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^{\text{tot.}}$ (mN/m)
1050	5,5 ± 2,0	26,4 ± 2,0	31,9 ± 2,0
Infugreen	0 ± 2,0	46,7 ± 2,0	46,7 ± 2,0

#### IV.B.1.2- Protocole d'infusion

Pour la fabrication des composites, un système d'infusion sous-vide fût utilisé (Figure IV-12). Pour ce faire, six bandes de fibres étaient découpées (longueur dans le sens des fibres) afin d'être positionnées au sein d'un moule en PMMA de 400mm de long, 40mm de large et 3mm d'épaisseur (Figure IV-13a). Par la suite, deux joints cylindriques en caoutchouc étaient placés tout autour afin d'assurer l'étanchéité au vide au sein du moule lors de l'infusion. Après cela, le contre-moule était placé et les deux parties de celui-ci fermement fermées et maintenues en position grâce à des pinces étaux en C (Figure IV-13b). Une fois le moule correctement clos, ce dernier était connecté au reste du montage (Figure IV-12) à l'aide de deux tuyaux s'insérant sur deux trous situés sur la partie supérieure du moule (visible en Figure IV-13b). L'étanchéité du montage était alors faite à l'aide d'un mastic placé autour des tuyaux à l'emplacement où ils s'insèrent dans le moule (visible en marron sur la Figure IV-13b). Le moule connecté, la résine était mélangée avec son durcisseur correspondant et le tout agité pendant 5min. Une fois mélangé, le pot de résine était relié au moule par l'un des tuyaux en plastique précédemment cités. Une fois l'ensemble des éléments connectés, les vannes numéro 2 et 3 sur le schéma présenté en Figure IV-12 étaient positionnées en position "fermée", la vanne 1 était positionnée en position ouverte et le vide était lancé. Une fois le vide engagé, la vanne 2 était également basculée en position ouverte et l'ensemble était maintenu sous vide pendant 5min afin d'éliminer les bulles d'air de la résine. Après ce temps de débullage, la vanne 1 était fermée et la vanne 3 basculée en position ouverte. Ceci a pour effet de ramener à la pression atmosphérique ( $P_0$ ) le circuit en amont de la résine, tandis que le moule est lui toujours sous-vide. Ainsi, la différence de pression entre le moule (sous-vide) et la partie amont de la résine ( $P_0$ ), entraîne cette dernière le long du moule, au travers des fibres : l'infusion se produit. Une fois le moule complètement rempli de résine, la vanne 2 est fermée et l'ensemble du montage est laissé 24 heures pour obtenir une plaque composite suffisamment sèche pour être démoulée. La plaque démoulée est séchée pendant au moins 2 semaines à température ambiante.

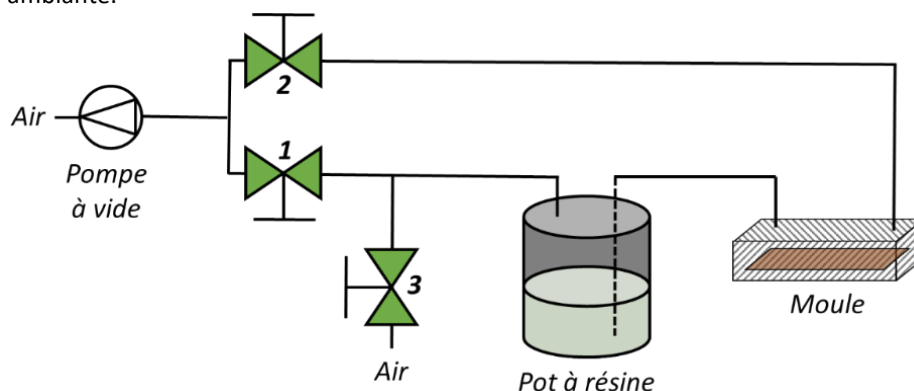


Figure IV-12 : Schéma du montage d'infusion sous vide



Figure IV-13 : (a) Placement des fibres au sein du moule ; (b) réalisation de l'infusion

### IV.B.1.3- Nomenclature

Pour chaque type de fibres (brutes, torréfiées et fluorées) et de résine (1050 et Infugreen), 4 plaques ont été fabriquées ainsi que des plaques ne contenant que de la résine pure.

Pour la suite de ce chapitre, nous adopterons donc la nomenclature présentée dans le Tableau IV-4 :

Tableau IV-4 : Nomenclature des composites

Charge \ Matrice	1050	Infugreen
Résine pure	1050-\	I-\
Fibres brutes	1050-R	I-R
Fibres torréfiées	1050-T	I-T
Fibres fluorées	1050-F	I-F

## IV.B.2- Évaluation de la porosité interne des composites

### IV.B.2.1- Acquisition et reconstruction des images

La structure interne 3D de nos matériaux a été visualisée en haute résolution par tomographie X. Pour se faire, un échantillon par type de renfort en forme d'allumette (3mm<sup>2</sup> de section) avec les fibres dans le sens de la longueur fût découpé à partir des plaques composites. Par la suite, ces échantillons furent placés sur une platine de rotation au sein du microtomographe à rayons X (Nanotom 180 XS, GE, Wunstorf) appartenant à la plateforme Phenobois (PIAF-INRAE, Clermont-Ferrand, France, <https://www6.inrae.fr/phenobois>). Lors de l'analyse, le détecteur de rayons X était placé à 200mm de la source X (60kV et 240µA) et la distance entre la source et l'échantillon a été ajustée à 5mm pour garantir un grossissement maximum tout en couvrant l'intégralité de leur section transversale. Ainsi, 2000 images ont été acquises pendant la rotation de 360° de l'échantillon. Chaque projection a été moyennée sur 4 enregistrements de 1s chacun pour réduire le niveau de bruit. La durée de chaque scan était donc de l'ordre de 4h.

Une reconstruction 3D d'une résolution spatiale du volume de 0,625µm x 0,625µm x 0,625µm par voxel fût réalisée.

### IV.B.2.2- Visualisation 2D et 3D des échantillons

Afin d'optimiser le processus d'analyse d'image, 8 volumes d'intérêt d'une dimension de 0,75 x 0,75 x 1mm<sup>3</sup> furent définis pour chaque échantillon.

#### IV.B.2.2.1- Prétraitement numérique pour identifier les fibres

Dans un premier temps, l'objectif était d'extraire des images les zones correspondantes aux fibres. Pour ce faire, sur chacun des volumes définis précédemment, un prétraitement se basant sur un apprentissage automatique pour l'analyse d'image a été réalisé grâce du logiciel Ilastik en se basant sur les travaux de Berg *et al.* [23]. Le résultat est présenté en Figure IV-14.

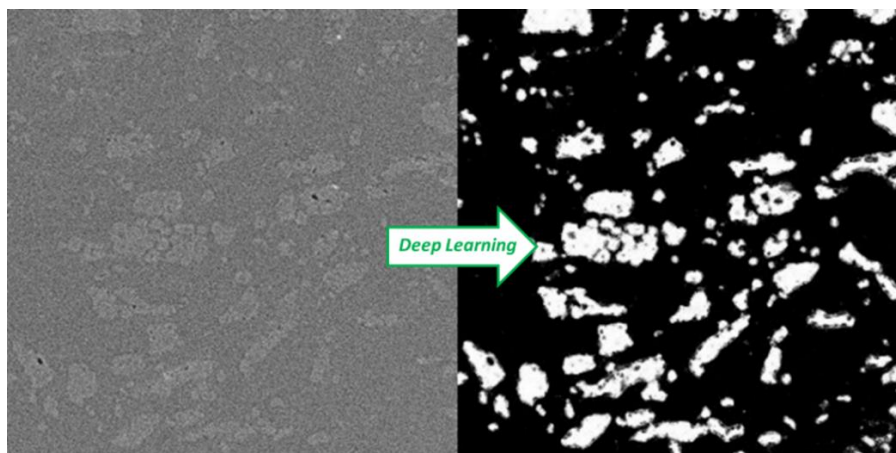


Figure IV-14: Images avant (gauche) et après (droite) la réalisation du traitement d'image au sein du logiciel Ilastik

IV.B.2.2.2- Analyse pour caractériser les fibres et les cavités

Le volume des fibres définis par DeepLearning, les analyses ont été réalisées grâce au logiciel ImageJ en décomposant le volume en une série d'images suivant l'axe z.

Les images ont alors été segmentées afin de déterminer :

- Des zones d'intérêts représentant les fibres, ainsi que l'interface fibre/matrice (Figure IV-15). Pour ce faire, une la zone comprise entre 1 pixel en plus et en moins par rapport au périmètre de la fibre fût sélectionné.
- Le ratio fibre/volume total.

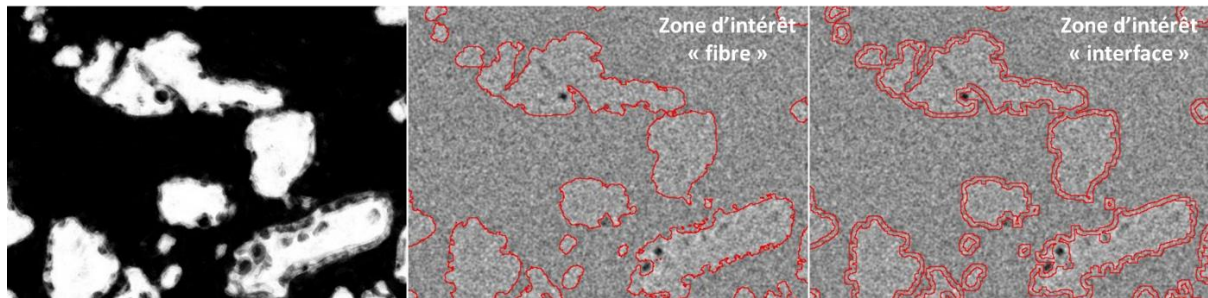


Figure IV-15 : Identification des zones d'intérêts "fibre" et "interface"

Un filtre fût employé pour lisser le bruit et l'image fût segmentée afin d'identifier la présence de cavités au sein du composite global, mais également au niveau de l'interface.

Une fois les traitements informatiques réalisés sur l'ensemble des 2000 images de chacune des 8 zones de chaque échantillon, une représentation des 3D a été faite à l'aide du Logiciel VGStudio Max© (Volume Graphics, Heidelberg, Allemagne) laissant apparaître uniquement les fibres de lin présentes au sein du composite (Figure IV-16a, c et e) et une autre laissant exclusivement apparaître les porosités (Figure IV-16b, d et f).

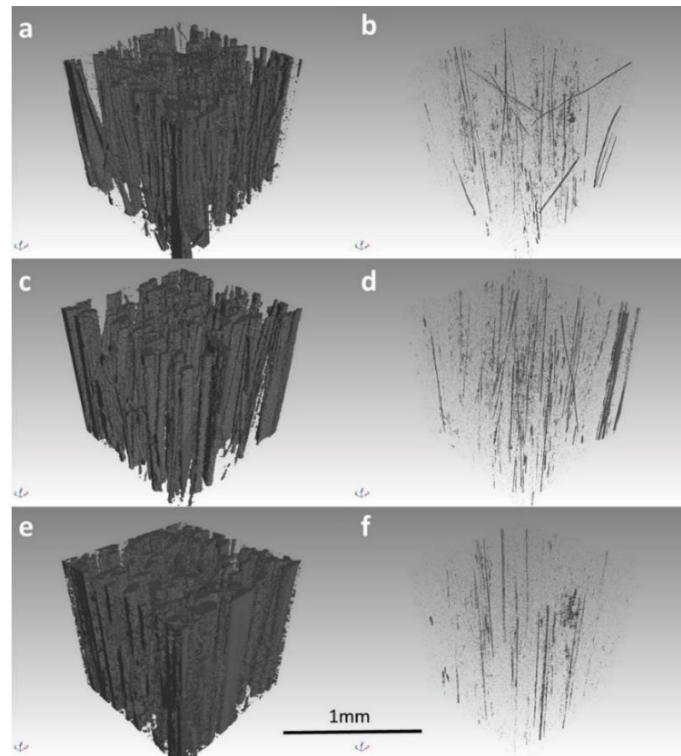


Figure IV-16 : Reconstitutions tridimensionnelles et visualisation 3D des micropores pour les composites renforcés de fibres de lin brutes (a et b respectivement), torréfiées (c et d respectivement) et fluorées (e et f respectivement) avec à gauche les fibres et à droite les pores.



La Figure IV-17a présente le taux de cavités au sein du composite pris dans sa globalité. En comparant tout d'abord les échantillons 1050-R et 1050-F, la porosité globale présente au sein du composite renforcé par des fibres de lin fluorées apparaît significativement inférieure à celle présente à l'intérieur du composite renforcé par des fibres brutes. Ce phénomène démontre que la fluoration a permis de compatibiliser les fibres de lin avec la matrice polymère 1050, réduisant ainsi le taux de porosité interne du composite. En outre, toujours grâce à l'intelligence artificielle, les porosités présentes au niveau de l'interface fibres/matrice ont pu être isolées (Figure IV-17b). Cette analyse confirme que le taux de porosité à l'interface est significativement plus faible pour le composite à base de fibres de lin fluorées.

Les mêmes expériences furent réalisées sur les composites à base de fibres de lin torréfiées (Figure IV-17a et b respectivement pour la porosité globale et à l'interface) montrant une augmentation très significative du taux de porosité au sein du composite 1050-T par rapport au 1050-R. Ce phénomène, contraire à celui escompté et également observé par Pucci *et al.* [24], peut trouver son explication de deux manières : soit la zone de 2mm<sup>3</sup> étudiée n'était pas représentative des composites, soit la torréfaction décompatibiliserait dans notre cas les fibres de lin avec la matrice 1050 (pour une raison inconnue). Au vu des résultats de la littérature [24] et des très grandes variations observées au sein des Figure IV-17a et b pour les fibres torréfiées, la première hypothèse est privilégiée sans exclure l'autre en attendant les essais mécaniques.

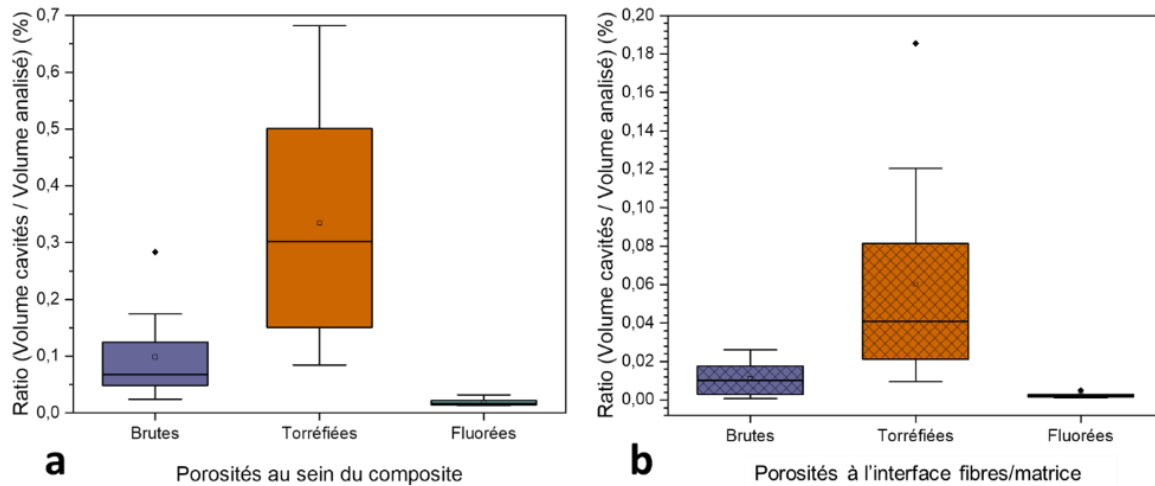


Figure IV-17 : Taux de porosité (a) au sein du composite et (b) à l'interface fibres/matrice

De surcroît, l'analyse d'image réalisée permet d'identifier le taux de renforts de nos composites (Tableau IV-5). Les trois composites présentent un taux de renforts compris entre 20 et 30%, aux incertitudes près. Une diminution du taux de renforts au niveau du composites 1050-F est perceptible. La variabilité des taux de renforts peut être imputée à notre procédé de fabrication des composites dans lequel les fibres sont arrangées manuellement dans six plis. L'hétérogénéité naturelle d'un matériau composite renforcé par des fibres végétales est plus probable qu'une réelle diminution du taux de renforts, surtout compte tenu du fait que six plis de fibres furent introduits dans chacun des cas.

Ainsi, pour la suite de notre étude nous considérerons que le taux de renforts des composites est d'environ 25% en volume.

Tableau IV-5 : Taux de renfort au sein des composites en fonction du type de fibres

1050-R	1050-T	1050-F
29,6 ± 6,6%	27,3 ± 1,8%	19,4 ± 7,6%

### IV.B.3- Effet des traitements sur les propriétés mécaniques des composites

Nous avons précédemment observé que les traitements de fluoration et de torréfaction permettaient, d'une part, de réduire significativement la polarité des fibres de lin, induisant une probable meilleure compatibilité avec les matrices polymères majoritairement dispersives (telles que l'époxy). D'autre part, nous avons également montré que ce phénomène réduisait la porosité des composites ainsi formés à partir de renforts traités. Il est donc raisonnable de penser que les propriétés mécaniques de ces matériaux ont été améliorées par ces traitements.

Afin de vérifier ces affirmations, des essais de traction, de flexion, d'impact Charpy et de puits de chute ont été réalisés.

#### IV.B.3.1- Essais de traction

La traction est l'essai le plus classique et le plus communément employé pour évaluer les performances mécaniques des matériaux. Aussi, des essais de traction (Figure IV-18) ont été réalisés selon la norme ASTM D3039/D3039M [25]. Pour chaque type de composite, 6 échantillons rectangulaires de  $170 \times 15 \times 3 \text{ mm}^3$ , avec des fibres orientées à  $0^\circ$  ont été découpés au sein des plaques de composites. Ces éprouvettes furent sollicités à l'aide d'une machine Zwick UTS20K équipée d'une cellule de charge de 20kN, à une vitesse de déplacement de la traverse de 1mm/min. La longueur de gauge de l'échantillon fût fixée à 90mm, et l'allongement des composites testés a été mesuré à l'aide d'un extensomètre à pinces (visible en gris sur la Figure IV-18).



Figure IV-18 : Essai de traction d'un composite

Les résultats sont présentés en Figure IV-19a pour les composites à base de résine 1050 et en Figure IV-19b pour ceux réalisés à partir de résine Infugreen. En observant les valeurs de propriétés mécaniques obtenues à l'issue de ces essais, des conclusions mitigées au regard des deux traitements effectués peuvent être tirées.

En effet, en s'intéressant aux valeurs de module d'Young (E) dans un premier temps, on remarque que si elles n'ont pas été diminuées par le traitement de fluoration, elles n'ont pas non plus été améliorées et sont restées constantes quel que soit le traitement des fibres réalisé ou la résine employée. Les propriétés à la rupture des composites (résistance à la traction ultime ( $\sigma_m$ ) et le pourcentage d'allongement maximal (A%)) sont, d'un autre côté, nettement diminués par les deux traitements appliqués aux fibres, mais pas dans les mêmes proportions. La fluoration détériore de manière bien plus modérée les performances mécaniques du composite final par rapport à la torréfaction :

- Concernant  $\sigma_m$ , une diminution de plus de 50% de cette grandeur est observée pour le composite à base de fibres torréfiées (~60% et ~50% pour 1050-T et I-T, respectivement, par rapport à I-R) contre une diminution de 25% pour le composite à base de fibres fluorées ;
- À propos du A%, une réduction de 50% de la valeur est aussi constatée pour les composites à base de fibres torréfiées (1050-T et I-T) contre 11% et 17% pour les composites 1050-F et I-F, respectivement.



En comparant les résultats précédemment décrits avec les valeurs de propriétés mécaniques observées lors des essais de traction sur fibres unitaires (Tableau IV-2), une similitude de comportement est clairement identifiée en fonction du traitement appliqué aux fibres. En effet, les essais de traction sur composites et sur fibres unitaires mettent tous deux en évidence la conservation du module d'Young quel que soit le traitement. À côté de cela, une diminution drastique des propriétés à la rupture des fibres torréfiées et des composites dérivés est observée tandis que les échantillons fluorés (fibres et composites à base de fibres fluorées) présentent une diminution bien plus modérée.

S'il est communément admis que les propriétés mécaniques d'un matériau composite sont d'une part liées aux performances mécaniques des renforts et d'autre part conditionnées par la qualité de l'interface entre la fibre et la matrice (qui, s'il est de bonne qualité, permettra de correctement transférer la charge entre les renforts), à la vue de nos résultats, nous supposons qu'en fonction du mode de déformation que subit la pièce, il y a une prépondérance de l'un ou l'autre de ces paramètres. En effet, lors des essais de traction que nous avons réalisés, la contrainte était exercée parallèlement au sens des fibres (traction à 0°). Aussi, les performances mécaniques des composites étaient majoritairement reliées aux performances mécaniques des fibres elles-mêmes. Or, ces dernières ayant été diminuées lors des traitements de torréfaction et de fluoration, malgré l'amélioration de la compatibilité entre les fibres et la matrice, la diminution des propriétés à la rupture des fibres réduit de manière parallèle (et dans un ordre de grandeur similaire) les propriétés mécaniques en traction dans les composites.

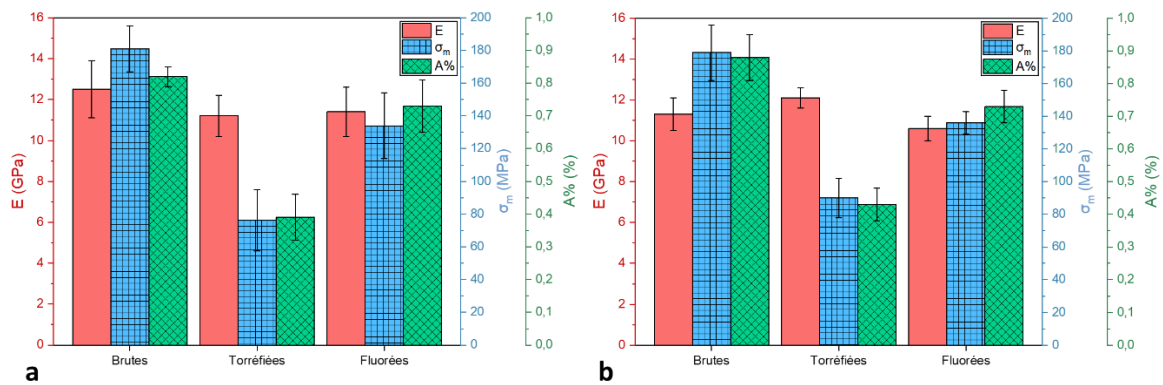


Figure IV-19 : Évolution des propriétés mécaniques en traction des composites à base de résine (a) 1050 et (b) Infugreen, en fonction du traitement des fibres ((E = module d'Young ;  $\sigma_m$  = résistance à la traction ultime ; A% = pourcentage d'allongement maximal)

Dans le but d'étudier les faciès de rupture des éprouvettes de traction, des observations à l'œil nu de ces éprouvettes post-rupture ainsi que des observations MEB furent réalisées et les images sont respectivement présentées en Figure IV-20 (pour les composites à base d'Infugreen, mais les mêmes surfaces sont observables pour ceux à base de 1050) et en Figure IV-21.

D'un point de vue macroscopique tout d'abord, l'éprouvette I-R (Figure IV-20a) semble présenter une rupture par arrachement des fibres. En effet, il est clairement possible d'observer l'ensemble des fibres et ces dernières sont encore relativement longues. Ceci semble indiquer que c'est plutôt une rupture de l'interface fibre/matrice (élément limitant) qui est à l'origine de la rupture du composite. D'un autre côté, les composites I-T et I-F présentent eux un faciès de rupture qui témoigne plus d'une rupture des fibres (du fait de l'absence de fibres longues à l'interface) plutôt que d'une rupture par arrachement de ces dernières. Ceci montre que, dans ces deux cas, que l'élément limitant n'est pas l'interface mais bien la fibre elle-même, preuve d'une bien meilleure adhésion existe entre les fibres traitées et la matrice (par rapport à l'ensemble fibres brutes/époxy).

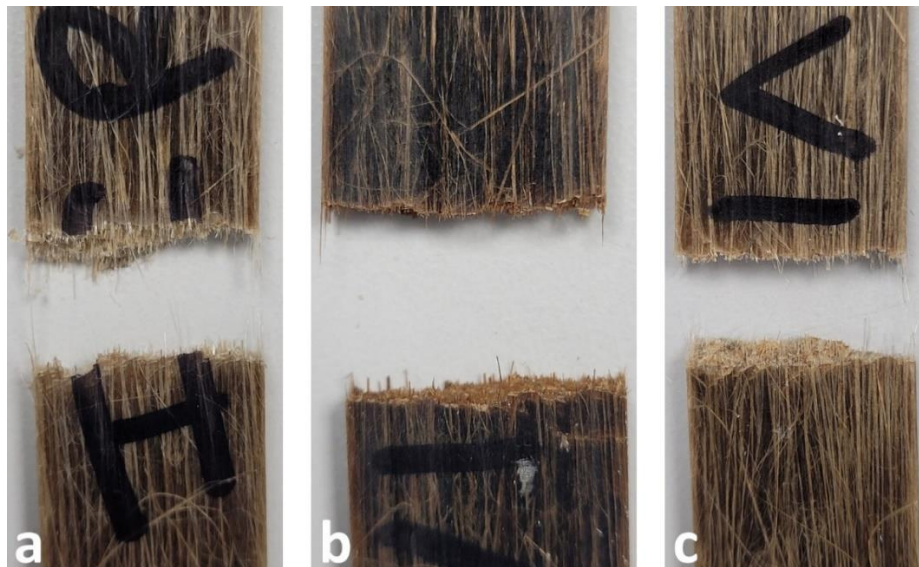


Figure IV-20 : Photographie de la zone de rupture des éprouvettes de traction de (a) I-R ; (b) I-T ; (c) I-F

Les phénomènes précédemment observés de manière macroscopique sont également parfaitement visibles sur les images MEB (Figure IV-21). En effet, les images correspondant aux composites 1050-R et I-R illustrent clairement un effet de déchaussement des fibres (pull-out), signe d'une interface fibre/matrice faible. Ce phénomène est notamment mis en évidence par la présence d'un très grand nombre de fibres unitaires de longueur relativement importante et ne présentant absolument aucune trace de résine à leur surface est visible au niveau de la zone de rupture. Nous remarquons également sur l'image 1050-R, un très grand nombre de petits "trous" desquels les fibres brutes ont été déchaussées, ce qui est caractéristique de l'arrachement des fibres. À l'opposé, les fibres observables sur les quatre autres images MEB des éprouvettes de traction (prélevées sur les composites 1050-T, 1050-F, I-T et I-F) sont bien plus courtes que celles observées sur les images MEB des composites à fibres brutes. De plus, ces fibres traitées sont (généralement) observées en amas, avec des traces de résine résiduelle à leur surface, constituant une autre preuve que la résine adhère parfaitement aux fibres traitées. Ceci indique aussi que le phénomène à l'origine de la rupture du composite est bien la rupture des fibres et non un arrachement de ces derniers dû à une mauvaise adhésion fibres/matrice. En outre, l'absence de petits trous et la présence de cassures prononcées au sein de la résine (notamment sur l'image correspondant à l'échantillon I-T) prouvent aussi l'absence de pull-out des fibres.



Figure IV-21 : Images MEB de la zone de rupture des échantillons testés en traction

En résumé, le module d'Young reste constant quel que soit le traitement réalisé sur les fibres. Au contraire, les traitements de torréfaction et de fluoration des fibres de lin diminuent tous deux les propriétés mécaniques à la rupture des composites fabriqués à partir de ces renforts traités par rapport à ceux fabriqués avec des fibres brutes ; cette altération est modérée dans le cas de la fluoration. Ce phénomène montre, à ce stade, la supériorité du traitement de fluoration par rapport celui de torréfaction. Ces évolutions peuvent s'expliquer par le fait que, lors d'un essai de traction, les performances mécaniques des fibres conditionneraient de manière prépondérante ces mêmes les caractéristiques mécaniques des composites. Ainsi, de par le fait que les traitements de torréfaction et de fluoration altèrent le  $\sigma_m$  et le A% des fibres (Tableau IV-2), ils ont également diminué ces mêmes propriétés des composites (de manière proportionnelle aux diminutions observées sur les fibres).

Néanmoins, l'observation des faciès de rupture des éprouvettes de traction permet de démontrer que l'adhésion de la matrice aux fibres est significativement améliorée par les traitements de torréfaction et de fluoration de par l'absence de déchaussement des fibres.

Ainsi, si ces résultats ne présentent pas les améliorations de propriétés mécaniques escomptées, il est important de rappeler qu'en dépit du fait que la traction reste la technique la plus courante de mesure des performances mécaniques d'un matériau, beaucoup de pièces techniques sont sollicités dans d'autres types de déformation (flexion, compression, etc.). C'est le cas par exemple des ailes d'avion qui sont principalement contraintes en flexion. De ce fait, il est important de ne pas se contenter des seuls essais de traction pour définir l'effet des traitements mais bien de multiplier les caractérisations mécaniques pour parfaitement identifier les différences entre nos composites en privilégiant les essais sollicitant davantage l'interface fibres/matrice que ne le fait la traction.

#### IV.B.3.2- Essais de flexion

Que ce soit en 3 ou 4 points, la flexion d'un matériau induit de fortes contraintes de cisaillement au sein des éprouvettes, engendrant du transfert de charge entre les différents renforts du composite au travers de la matrice. Il est toutefois important de noter que dans un essai de flexion 3 points, la contrainte de cisaillement est présente dans tout le volume de l'éprouvette, sauf sur la zone de l'éprouvette située sous le poinçon de charge central qui est en flexion pure. En flexion 4 points, tout le volume de l'éprouvette situé entre les 2 poinçons de charge est en flexion pure, alors que les 2 zones "externes" sont sollicitées en cisaillement.

Ces essais de flexion 3 points, afin de solliciter au maximum l'interface, furent réalisés selon la norme ASTM D790-03 [26] à la différence notable que seulement 4 échantillons ont été testés au lieu des 5 requis par la norme (en raison de la quantité limitée de fibres disponibles pour la fabrication des composites). Les dimensions des échantillons étaient de  $120 \times 18 \times 3 \text{ mm}^3$ , et comme la norme exige un rapport portée/épaisseur d'échantillon supérieur à 16:1 au minimum et le recommande supérieur à 32:1, la portée de support a été fixée à 100mm (rapport portée/épaisseur d'échantillon = 33:1) (Figure IV-22). Les expérimentations ont été réalisées sur une machine Zwick UTS20K équipée d'une cellule de charge de capacité 20kN, à une vitesse de déplacement de la traverse de 1 mm/min.

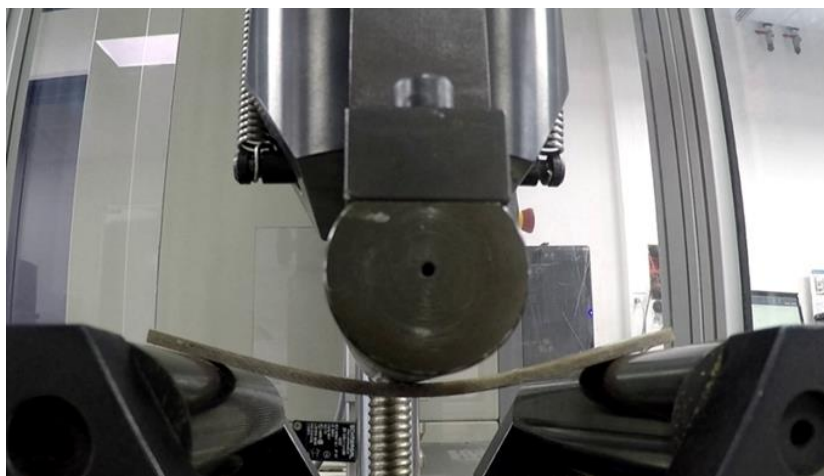


Figure IV-22 : Essai de traction d'un composite

En considérant d'abord les composites à base de résine 1050 (Figure IV-23a), une amélioration de 10% et 25% est observée pour le module de flexion ( $E_f$ ) des composites renforcés par des fibres de lin torréfiées et fluorées, respectivement. Pour la résistance à la flexion ( $\sigma_{fM}$ ), les résultats mettent également en évidence une augmentation de 10% pour les composites à base de fibres fluorées (1050-F) tandis que ceux renforcés avec des fibres torréfiées (1050-T) présentent une réduction de plus de 30% de la valeur  $\sigma_{fM}$ , la variation étant donnée par rapport à ceux renforcés par des fibres de lin brutes. Enfin, les renforts traités conduisent à une diminution du pourcentage d'élongation maximale (A%) bien plus modérée dans le cas des fibres fluorées (15% de diminution pour le 1050-F) que celle des torréfiées (~50% de diminution pour le 1050-T).

Ces évolutions pour les composites à base de résine 1050 mettent en évidence une rigidification du composite suite à la fluoration ou à la torréfaction des fibres végétales qui le renforcent. En outre, il est important de noter qu'elles sont obtenues sans chevauchement des barres d'incertitudes expérimentales ce qui démontre que les améliorations/dégradations sont significatives.

De surcroît, ces résultats confirment l'intérêt des traitements de fluoration et de torréfaction dans le but d'améliorer la compatibilité interfaciale d'éco-composite mais aussi et surtout la supériorité de la fluoration par rapport à la torréfaction tant pour l'amélioration du module de flexion que pour l'augmentation de la résistance à la flexion. Cette supériorité de la fluoration s'explique facilement en observant les caractéristiques mécaniques des fibres unitaires torréfiées et fluorées. En effet, si les deux traitements permettent de diminuer la polarité des fibres de manière équivalente (Figure IV-9), la torréfaction affaiblit de manière bien plus significative les propriétés mécaniques des fibres de lin que la fluoration qui, en ne modifiant que la surface la plus externe de ces composés, permet de mieux préserver leurs performances mécaniques.

Ainsi, il est maintenant prouvé que le traitement de fluoration appliqué aux fibres de lin permet d'améliorer les performances mécaniques des composites fabriqués à partir de ce renfort végétal !

De la même manière que pour les composites à base de résine 1050, on observe une rigidification des composites à base d'Infugreen puisque le module de flexion est augmenté par rapport aux composites renforcés par des fibres brutes. De manière semblable, les pourcentages de déformation maximale (à la rupture) atteints par les composites I-T et I-F sont plus faibles que pour I-R (légèrement pour les composites à base de fibres fluorées et de manière beaucoup plus importante pour les composites renforcés par des fibres torréfiées). Contrairement aux composites à base de résine 1050,  $\sigma_{fM}$  diminue aussi bien pour le composite I-F que pour le composite I-T ; cette réduction est beaucoup plus modérée lorsque les fibres fluorées (~10%) renforcent l'Infugreen qu'avec des fibres torréfiées (~35%).

Les résultats obtenus avec la résine 1050 et l'Infugreen convergent sur le fait que le module de flexion est indéniablement amélioré par la fluoration et la torréfaction des fibres. En revanche, il est important de noter que l'amélioration du module de flexion de I-T et I-F est moins nette que celle observée précédemment pour les composites à base de résine 1050. En effet, pour les composites à base d'Infugreen, la forte incertitude sur le module de flexion des composites I-T et l'amélioration plus modérée des composites à fibres fluorées font apparaître un chevauchement des barres d'incertitudes expérimentales (léger entre I-R et I-F et total entre I-R et I-T).

Cette augmentation plus modérée des performances mécaniques pour les composites à base d'Infugreen peut être expliquée en comparant la tension de surface des deux résines avec celle des fibres. En effet, le Tableau IV-3 indique que l'Infugreen est moins polaire que la résine 1050 (non polymérisée) avec un  $\gamma_s^p$  à 0mN/m et un  $\gamma_s^d$  à 46,7mN/m contre  $\gamma_s^p = 5,5\text{mN/m}$  et  $\gamma_s^d = 26,4\text{mN/m}$  pour résine 1050. La polarité de ces fibres traitées ( $\gamma_s^p$  mesurée aux alentours de 6mN/m) correspond parfaitement à la polarité de celle de l'Infugreen, expliquant l'amélioration supérieure des propriétés mécaniques des composites en flexion. L'accord est moins bon pour la résine 1050 en lien avec des variations moins marquées.



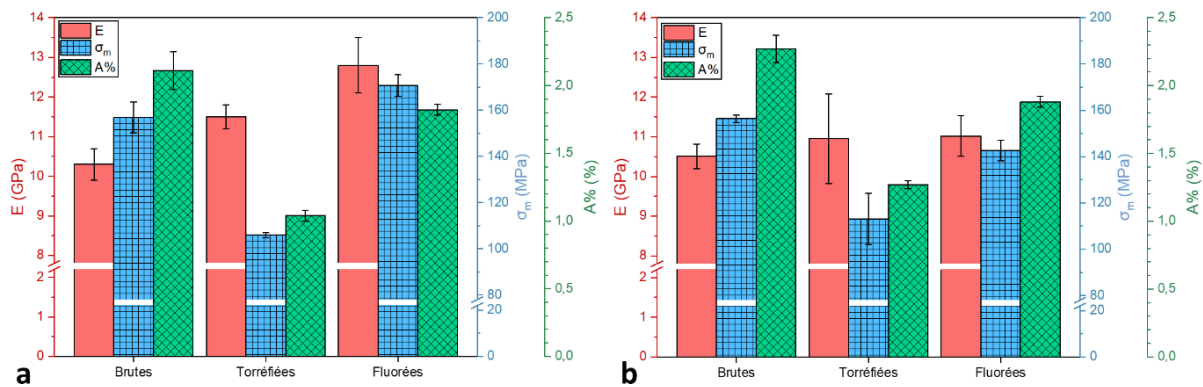


Figure IV-23 : Évolution des propriétés mécaniques en flexion des composites à base de résine (a) 1050 et (b) Infugreen, en fonction du traitement subi par les fibres (E = module de flexion ;  $\sigma_m$  = contrainte en flexion à la rupture ; A% = déformation maximal)

Les examens post-essais des éprouvettes révèlent d'un point de vue macroscopique (Figure IV-24) la rupture des composites renforcés avec des fibres de lin torréfiées (Figure IV-24b) contrairement à ceux contenant des fibres brutes (Figure IV-24a) ou fluorées (Figure IV-24c) ; ces derniers ont plié sans céder. La résistance à la flexion  $\sigma_{FM}$  beaucoup plus faible pour les composites à base de fibres torréfiées par rapport aux deux autres explique ce phénomène. De plus, l'échantillon avec fibres fluorées (Figure IV-24c) présente, après test, un "angle de flexion" plus élevé que celui des fibres brutes en lien avec sa rigidification (le composite à base de fibres de lin brutes étant plus élastique, il a pu mieux reprendre sa forme initiale post-flexion).

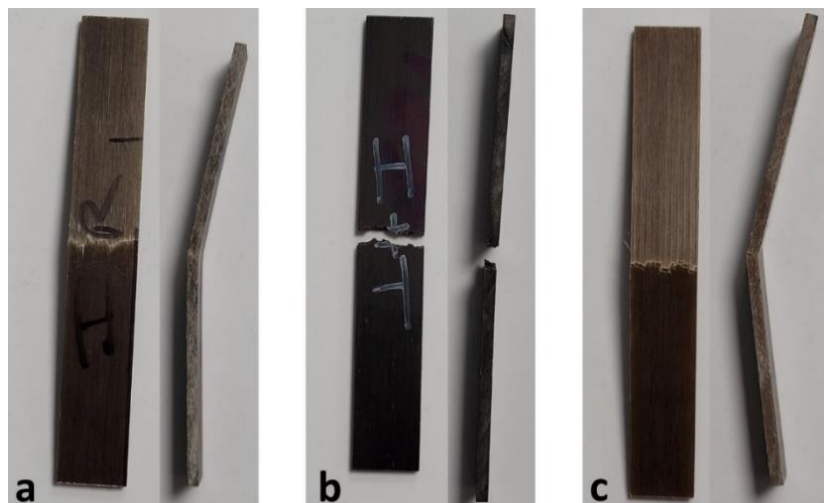


Figure IV-24 : Photographies de la zone de rupture des éprouvettes de traction de (a) I-R ; (b) I-T ; (c) I-F

En ce qui concerne les faciès de rupture examinés par MEB (Figure IV-25), les mêmes phénomènes sont observés qu'après post-traction. En effet, les composites à fibres brutes (1050-R et I-R) post-flexion montrent des déchaussements des fibres, bien mis en évidence par la présence de longues fibres sans résine à leur surface ainsi que de petits trous présents sur la zone de rupture. À l'opposé, les fibres présentes dans les composites 1050-T, 1050-F, I-t et I-F sont généralement observées en amas et avec des résidus de résine sur leur surface. Ces observations démontrent de manière complémentaire une meilleure compatibilité fibre/matrice entre l'époxy et les fibres de lin torréfiées ou fluorées.



Figure IV-25 : Images MEB de la zone de rupture des échantillons testés en flexion

Pour conclure sur les essais de flexion des composites, les traitements par fluoruration et torréfaction permettent d'améliorer le module de flexion des éprouvettes testées contre une diminution de l'allongement maximal. Une rigidification des composites est obtenue lorsque le renfort de type fibres végétales est fluoré ou torréfié. De plus, l'amélioration du module de flexion s'avère plus importante et la diminution du pourcentage d'allongement maximal plus faible avec le traitement de fluoruration en comparaison de la torréfaction. En outre, étant donné la meilleure convergence des composantes polaires  $\gamma^p$  entre les fibres traitées et la résine 1050 non polymérisée qu'entre ces mêmes fibres et la résine Infugreen non polymérisée, l'amélioration des propriétés mécaniques des composites en flexion est plus conséquente avec la matrice 1050.

### IV.B.3.3- Résistance au choc

#### IV.B.3.3.1- Choc Charpy

Une autre caractéristique régulièrement employée pour qualifier un matériau est sa capacité à absorber un choc. Afin de mesurer cette aptitude, l'essai de choc Charpy est fréquemment utilisé ; il consiste à mesurer l'énergie qui est absorbée par une éprouvette lors d'un choc (en mode flexion 3 points) qui mène à sa rupture, en déterminant la différence d'énergie potentielle avant et après l'impact (Figure IV-26).

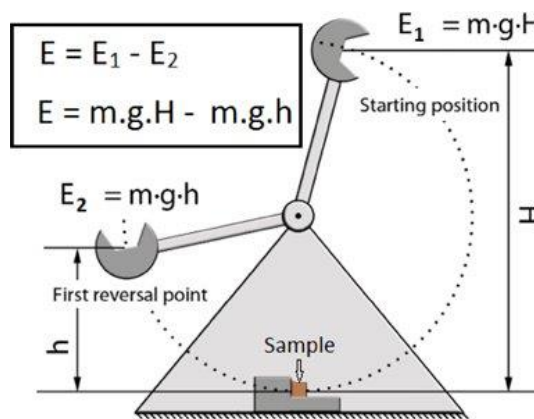


Figure IV-26 : Schéma de principe de l'essai de choc Charpy [27]

Des essais de résistance aux chocs Charpy furent réalisés à l'aide d'un mouton-pendule ZwickRoell HIT50P équipé d'un mouton de 50J (Figure IV-27a), en suivant la norme NF EN ISO179-1 [28]. Pour les matériaux renforcés de fibres longues, la norme indique qu'"à l'exception de l'épaisseur, les dimensions des éprouvettes ne sont pas spécifiées. Le paramètre le plus important est le rapport de la distance entre appuis de l'éprouvette à la dimension de l'éprouvette dans la direction de percussion". Pour les éprouvettes de type 2 (cf. NF EN ISO179-1 [28]), un

rapport portée/longueur de 20/25 (=0,8) est requis. Par conséquent, les éprouvettes de type "choc Charpy à plat" (Figure IV-27b) furent découpées aux dimensions de 50x10x3mm et la portée fixée à 40mm (rapport portée/longueur totale = 40/50=0,8). Pour ces essais, six éprouvettes non entaillées ont été testées dans la direction normale (comme recommandé par la norme). Par la suite, la résistance au choc Charpy fut calculée en utilisant l'équation (39) :

$$a_{cU} = E_c / (h \times b) \quad (39)$$

où  $E_c$  est l'énergie corrigée des frottements de l'air par l'appareillage de mesure, en joules, absorbée par la rupture de l'éprouvette,  $h$  l'épaisseur, en millimètres, de l'éprouvette et  $b$  la largeur, en millimètres, de l'éprouvette.

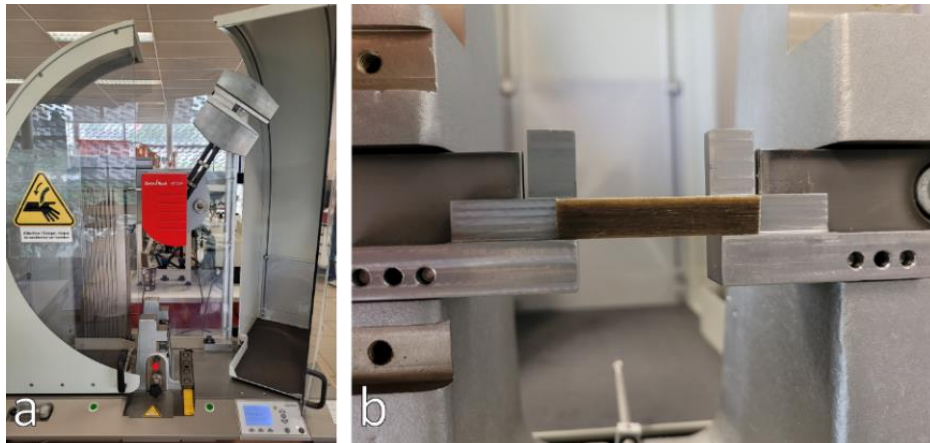


Figure IV-27 : (a) Mouton de Charpy et (b) éprouvette composite en position normal à plat

Les résultats de ces essais de chocs Charpy sont présentés en Figure IV-28. Quelle que soit la résine, 1050 ou Infugreen, un comportement similaire est observé en fonction du type de renfort testé. En effet, dans les deux cas, les composites renforcés par des fibres brutes possèdent la meilleure résistance aux chocs (avec des énergies absorbées d'environ 25kJ/m<sup>2</sup>). Par résistance décroissante, on trouve les composites renforcés par le lin fluoré (avec des énergies absorbées allant de 15 à 20kJ/m<sup>2</sup> en fonction de la résine utilisée), puis, nettement plus bas, les composites fabriqués à partir de lin torréfié (avec des énergies absorbées allant de 5 à 10kJ/m<sup>2</sup>, là aussi, en fonction de la résine utilisée).

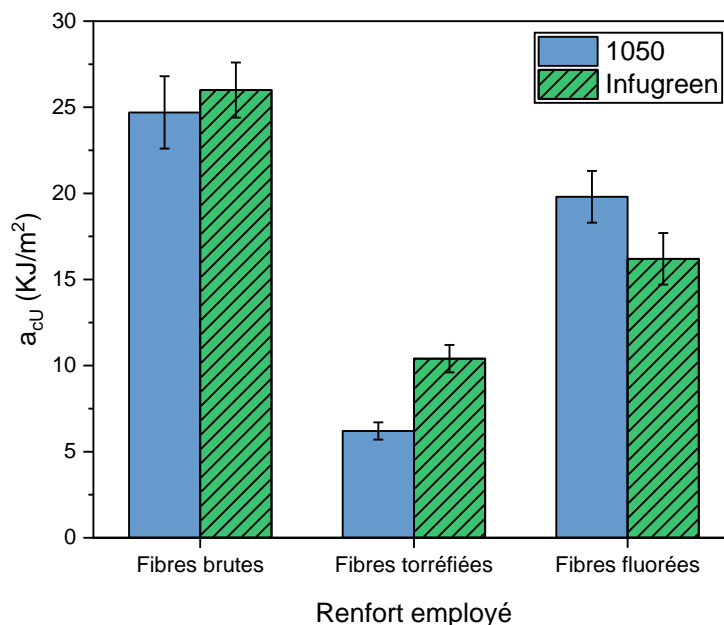


Figure IV-28 : Résistances au choc Charpy des éprouvettes composites en fonction de la résine et du type de renfort



La Figure IV-29 présente l'état des éprouvettes post-choc (pour les composites à base d'Infugreen, mais les mêmes phénomènes sont observables pour ceux à base de 1050). Là où les éprouvettes de composites à base de lin torréfié ou fluoré présentent une rupture complète, ceux à base de lin brut ne présentent qu'une rupture partielle, démontrant aussi que le lin brut permet d'obtenir un composite qui absorbe mieux les chocs que le lin traité. Ce phénomène s'explique par la rigidification des composites inhérente au traitement des fibres précédemment observée lors des essais de flexion. En effet, en devenant plus rigides, les composites ont perdu en résilience et leur capacité à absorber les chocs violents du type d'un essai Charpy est atténuée.

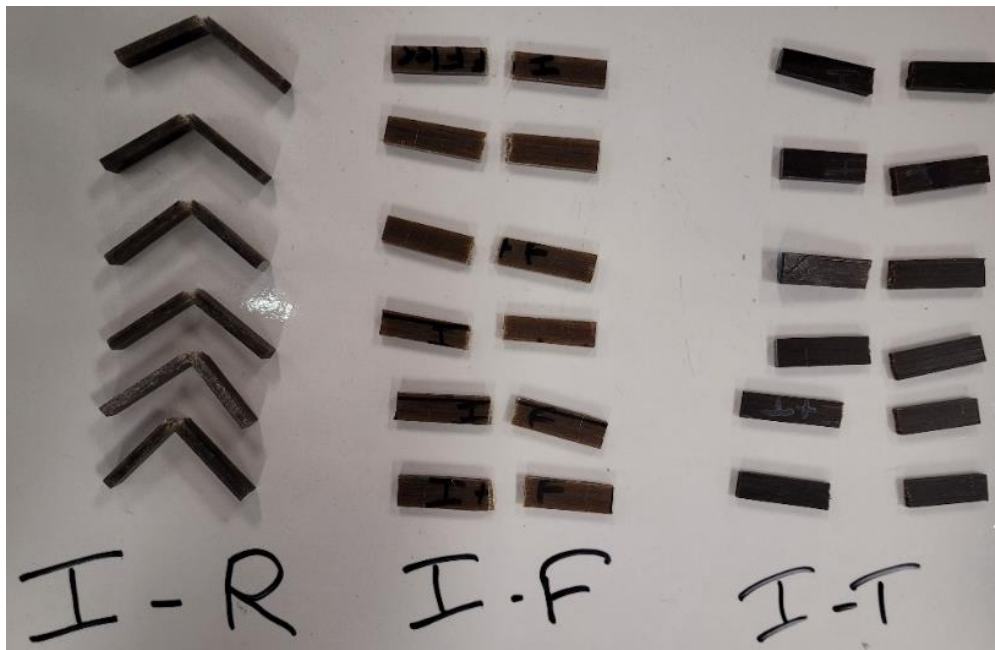


Figure IV-29 : État des éprouvettes post-essai de Charpy

#### IV.B.3.3.2- Puits de chute

Des tests de résistance à un choc par puits de chute vertical furent également réalisés. Ils consistent à faire tomber une masse  $m$  d'une hauteur  $h$  de manière à percuter perpendiculairement l'échantillon tout en mesurant l'énergie qui est absorbée par l'échantillon. Pour réaliser ces essais, un puits de chute CEAST 9310 équipé d'une masse de 6J fut employé. Puisque l'emploi de cette machine nécessite des échantillons plus épais et plus larges que ceux utilisés par ailleurs, de nouveaux composites furent confectionnés avec le même montage que celui présenté en Figure IV-12, mais avec l'utilisation d'un moule de  $200 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$  au sein duquel 8 plis de lin furent introduits (et non 6 comme précédemment). Ces composites furent ensuite découpés aux dimensions de  $80 \times 80 \times 4 \text{ mm}^3$  afin de réaliser les tests de puits de chute sur 4 éprouvettes par type de composite. Ces dimensions nécessitant une grande quantité de fibres, ces essais ne furent conduits qu'avec des composites à base de résine Infugreen.

Suite à une défaillance du logiciel de l'appareil de mesure, seule la force du rebond après impact sur les éprouvettes est exploitable sur les courbes de mesures... Aussi, nous nous contenterons de discuter cette valeur ainsi que les caractéristiques visuelles de l'impact (Figure IV-30) et les diamètres d'impacts (Tableau IV-6) pour comparer nos différentes fibres.

Alors que les composites à base de lin brut et fluoré ne présentent pas de rupture (comportement ductile), ceux renforcés à base de lin torréfié ont rompu 2 fois sur 4 (1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> échantillon de la ligne (b) sur la Figure IV-30) (comportement fragile). En termes de diamètre de perforation, avec les composites renforcés par du lin brut et fluoré qui présentent un impact moins large que ceux renforcés par des fibres torréfiées. Ces observations démontrent une similitude de comportements entre les composites à base de fibres fluorées et brutes. En revanche, au niveau des forces de rebond, de la même manière que pour les chocs Charpy, les composites à base de fibres brutes sont plus performants que leurs homologues renforcés par des fibres traitées. Une nouvelle fois, ce phénomène est en relation avec la rigidification des composites induite par la fluoration et la torréfaction.

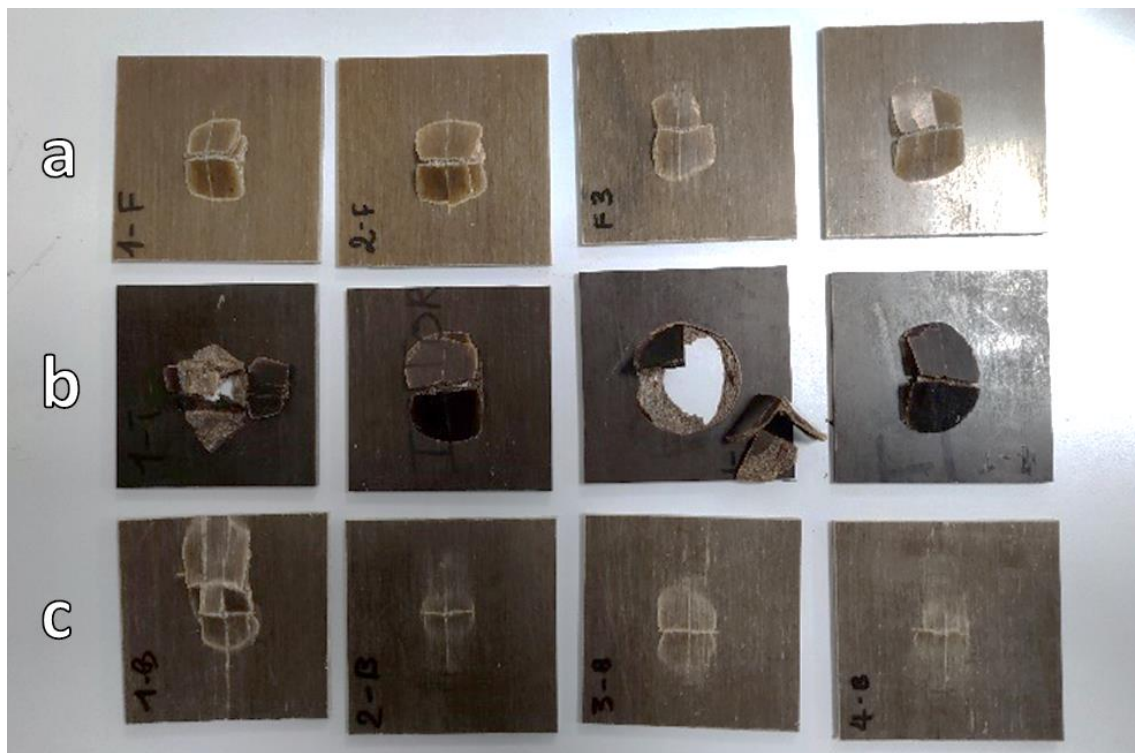


Figure IV-30 : Éprouvettes de puits de chute post-essais sur les composites renforcés par des (a) fibres fluorées, (b) fibres torrifiées et (c) fibres brutes

Tableau IV-6 : Diamètre moyen laissé par la masse et force maximale absorbée par l'échantillon au moment de l'impact

Renfort	Brutes	Torrifiées	Fluorées
Diamètre de l'impact (mm)	17 ± 4	20 ± 6	16 ± 1
Force de rebond (N)	1877 ± 345	1520 ± 61	1594 ± 123

En termes de résilience, il est clair que l'emploi des traitements de torrification et de fluorations diminue la capacité d'absorption aux chocs des composites par rapport à ceux renforcés par des fibres brutes. En effet, que cela soit par chocs Charpy ou vertical, les matériaux I-T et I-F présentent des énergies absorbées inférieures à celles mesurées par les composites I-R. Ce phénomène s'explique simplement avec la rigidification de ces composites induite par les traitements réalisés, observés à l'issue des essais de flexion.

Toutefois, la comparaison des essais de chocs des composites X-T et X-F (X = 1050 ou I), met en évidence que le traitement de torrification induit une baisse plus importante de la résistance au choc par rapport à la fluoration. Les résultats de chocs Charpy montrent de manière indéniable une énergie absorbée plus faible pour les composites renforcés par des fibres torrifiées. En outre, si par puits de chutes, les forces de rebond entre les composites I-F et I-T sont très proches, les matériaux I-T présentent un comportement plus fragile, avec la présence de rupture lors d'un essai sur deux (contre aucune pour les I-F) et des diamètres d'impact plus larges. Ainsi, la fluoration démontre une nouvelle fois sa supériorité par rapport à la torrification du lin.

#### IV.B.3.4- Discussion

Afin de comparer l'impact des traitements de torréfaction et de fluoration sur les propriétés mécaniques des composites formés à partir de ces renforts, trois types d'essais mécaniques complémentaires ont été mis en œuvre sur ces composites. Dans un premier temps, des essais de traction ont montré que le module d'Young reste constant par rapport aux composites renforcés par des fibres brutes quel que soit le traitement des fibres. En revanche, la résistance maximale à rupture et l'allongement maximal à rupture en traction sont diminués de manière modérée avec la fluoration et plus significativement avec la torréfaction. Cette évolution montre une similitude de comportement total avec les résultats des tests de tractions réalisés sur fibres unitaires, phénomène que nous relierons au fait qu'en traction, les performances mécaniques pures des fibres est le phénomène prépondérant vis-à-vis des caractéristiques mécaniques des fibres par rapport à la qualité de l'interface fibres/matrice. Lorsqu'un essai qui sollicite d'avantage l'interface tel que la flexion 3 points est mis en œuvre, une augmentation significative des performances mécaniques des composites fabriqués à partir des renforts traités est constatée, du fait de l'amélioration de l'interface fibres/matrice liée à une diminution de la porosité interne du composite bien mise en évidence par la tomographie X. En effet, une augmentation du module de flexion est systématiquement observée quel que soit le traitement appliqué aux fibres. En revanche, les résultats montrent, d'une part, que la torréfaction, en fragilisant davantage les fibres par rapport à la fluoration, entraîne une amélioration plus restreinte des performances mécaniques des composites, mais également que cette amélioration est d'autant plus importante que les polarités de la matrice polymère et des fibres sont proches.

En outre, l'augmentation du module de flexion précédemment décrite démontre une rigidification des composites à base de lin traité, se traduisant par une baisse de la résilience de ces matériaux vis-à-vis de différents chocs.

Il peut être constaté que le problème de la compatibilisation fibres/matrice s'avère plus complexe que simplement résumé à ce qui a été énoncé par Liotier *et al.* [2] "*since the wettability of fibres has been improved, the overall mechanical behaviour of composites manufactured by LCM is better with treated fibres*" que l'on pourrait traduire par : "*comptabiliser les fibres végétales à la matrices polymères c'est améliorer les performances mécaniques des composites ainsi formés*". Tout l'enjeu du problème réside dans la nature des sollicitations. Pour une pièce sollicitée en flexion et ne nécessitant pas d'amélioration de la résilience, les traitements de compatibilisation sont intéressants, fluoration en priorité. À l'opposé, ce genre de modification semble totalement contreproductif pour des pièces sollicitées en traction (sauf s'il s'agit de la rigidité qui est la propriété à privilégier) ou nécessitant une grande capacité d'absorption aux chocs.

En outre, comparée à la torréfaction, la fluoration du lin permet, quel que soit le mode de sollicitation réalisé, d'obtenir des meilleures performances mécaniques, démontrant sa supériorité pour la fabrication d'éco-composites. Il serait intéressant de compléter cette étude avec d'autres essais mécaniques (fatigue, torsion, etc.) afin de parfaitement caractériser les composites à base de fibres de lin traitées et d'ainsi complètement connaître leurs intérêts et leurs défauts.

### IV.C- Vieillessement à l'eau

L'amélioration des performances mécaniques des matériaux composites n'est effective que si elle est durable en conditions d'usage voire qu'elle ralentisse le vieillissement. Ainsi, la réduction du caractère hygroscopique de ces matériaux s'avère prometteuse pour des applications en milieu aquatique (bateau par exemple) ou dans des lieux où ils seront soumis à l'absorption d'eau (région pluvieuse, bord de mer, etc.). En effet, de manière intrinsèque, les fibres végétales sont très hygroscopiques et donc très sujettes à l'absorption d'eau, entraînant en cas de contact des fibres avec l'eau, un gonflement puis un rétrécissement de ces composés au séchage. Lorsque les fibres sont présentes au sein d'une matrice polymère, ces phénomènes pourraient générer des fissures au sein du composite et ainsi altérer grandement ses performances mécaniques [29,30].

Il s'agit donc maintenant d'évaluer si le gain amené par les traitements de torréfaction et de fluoration à l'échelle de la fibre (*III.B.2.2-Modification du caractère hygroscopique des fibres de lin, p140*) est conservé durant un vieillissement en environnement humide.

### IV.C.1- Mise en place de l'étude de vieillissement

Dans le but de vérifier cette hypothèse, un vieillissement accéléré à l'eau d'éprouvettes de traction a été réalisé. En effet, pour évaluer l'effet protecteur de la torréfaction et de la fluoruration contre les dommages causés par l'eau aux composites, le test de traction a été privilégié par rapport à celui de flexion puisque les propriétés en flexion ( $E$  et  $\sigma_m$ ) ont été améliorées par les deux traitements, tandis que les celles en traction sont restées inchangées pour le module d'Young et ont été réduites pour la résistance  $\sigma_m$ . Ainsi, si une supériorité des propriétés mécaniques est observée avec les composites fabriqués à partir de fibres de lin torréfiées et fluorées, l'effet protecteur pourra être attribué à ces traitements sans ambiguïté, et non grâce à la compatibilisation fibres/matrice polymère.

Les composites furent découpés aux dimensions des éprouvettes de traction précédemment décrites et 6 de ces éprouvettes de chaque type de composites furent immergées dans de l'eau déionisée à 60°C, pendant 1000h, temps pour lequel les composites ne prenaient plus de masse. Par la suite, elles furent retirées de l'eau et séchées à la même température de 60°C jusqu'à retrouver leur masse de départ. Durant l'intégralité du vieillissement, la masse des éprouvettes fût régulièrement mesurée en prenant soin de sécher leur surface avant pesée.

### IV.C.2- Résultats de l'étude de vieillissement à l'eau

#### IV.C.2.1- Reprise en eau

Afin d'évaluer l'impact des traitements sur le caractère hygroscopique des composites, les Figure IV-31a et b présentent le gain de poids des éprouvettes de traction durant l'intégralité de leur vieillissement en milieu humide. En s'intéressant dans un premier temps aux éprouvettes à base de 1050 vieilles (Figure IV-31a), on remarque de manière franche que les traitements de fluoruration et de torréfaction des fibres ont réduit l'absorption d'eau des composites fabriqués à partir de ces renforts traités. Les résultats des composites à base de résine Infugreen (Figure IV-31b) s'avèrent contrastés puisque les données des trois types de fibres se confondent aux incertitudes près, rendant toute conclusion délicate. La comparaison avec les résines seules montre que les fibres constituent l'accès privilégié de l'eau dans le composite.

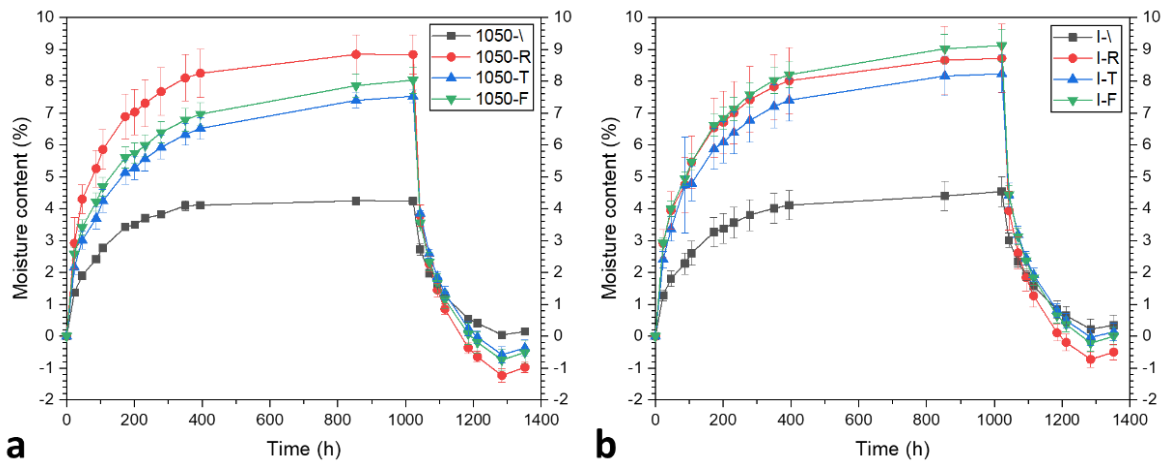


Figure IV-31 : Gain de poids des éprouvettes de traction des composites à base de résine (a) 1050 et (b) Infugreen durant leur vieillissement en milieu humide pendant 1000h à 60°C. Les données pour les résines seules sont également reportées et notées 1050-/ et I-/.

#### IV.C.2.2- Essais de traction

À titre de comparaison, des essais de traction furent conduits sur les éprouvettes vieilles dans les mêmes conditions que celles décrites dans la partie IV.B.3.1-Essais de traction, p174.

Les histogrammes représentant les résultats (Figure IV-32) soulignent qu'aucune amélioration n'est apportée par le traitement quel qu'il soit. En effet, de la même manière que pour sur les échantillons non-vieillis, la valeur du module d'Young est similaire pour tous les types de renfort, tandis que  $\sigma_m$  et A% sont réduits pour les composites à base de renforts traités.

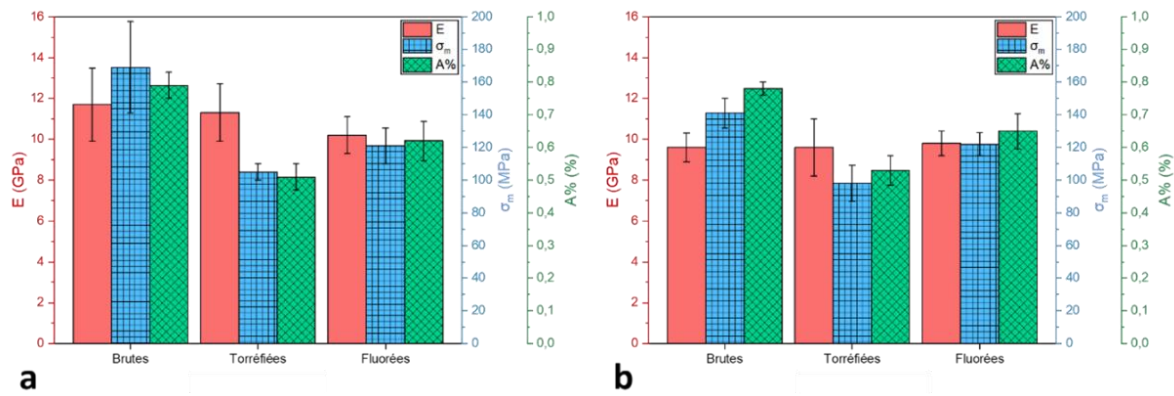


Figure IV-32 : Évolution des propriétés mécaniques en traction des composites à base de résine (a) 1050 et (b) Infugreen, en fonction du traitement des fibres après une immersion dans l'eau de 2 mois à 60°C ((E = module d'Young ;  $\sigma_m$  = résistance à la traction ultime ; A% = allongement maximal)

En première approche, les résultats traduisent que les traitements de fluoration et de torrification sont neutres vis-à-vis du vieillissement, tout du moins pour 2 mois dans de l'eau à 60°C, les propriétés mécaniques n'étant pas supérieures à ceux produits à partir de fibres de lin brutes.

Pour aller plus loin, le Tableau IV-7 présente le pourcentage de diminution de  $\sigma_m$  entre les composites à base de fibres brutes et ceux à base de fibres torrifiées ou fluorées avant et après vieillissement. Indéniablement, la diminution de  $\sigma_m$  est plus modérée (différence de 20% pour les deux résines) pour les composites à base de fibres de lin torrifiées post-vieillessement. Pour les composites à base de fibres de lin fluorées, des tendances moins marquées ont été obtenues. Aussi, ces abaissements sont plus discutables et il semble difficile de conclure vis-à-vis de l'effet protecteur de la fluoration.

Si la torrification possède bien un effet protecteur vis-à-vis du vieillissement en milieu humide, les dégradations de propriétés mécaniques restent prépondérantes dans les conditions expérimentales choisies. Des conditions plus drastiques (temps plus long, cycle d'absorption désorption, température plus élevée, etc.) pourraient révéler la protection induite par ce traitement. En ce qui concerne la fluoration, même si les résultats suggèrent également un effet protecteur, ce dernier n'est pas nettement identifiable si bien que nous garderons de conclure.

Contre-intuitifs, ces phénomènes s'expliquent néanmoins par les résultats de DVS développés au chapitre III (III.B.2.2-Modification du caractère hygroscopique des fibres de lin, p140) : le traitement de torrification permet, par son action sur le volume de la fibre de lin, de réduire son caractère hygroscopique. La fluoration n'étant que surfacique, elle ne peut pas avoir le même effet sur le vieillissement. Ce désavantage est compensé par les propriétés mécaniques plus intéressantes. Un moyen d'accroître les propriétés barrière à l'eau due à la fluoration est d'augmenter l'épaisseur de la couche fluorée ; ceci se fera au détriment des propriétés mécaniques intrinsèques des fibres. Comme souvent avec ces matériaux complexes, un compromis doit être trouvé.

En outre, en comparant le comportement mécanique des échantillons non vieillis (Figure IV-23) et vieillis (Figure IV-32), non pas en termes de pourcentage comme précédemment mais en termes de valeur, une nette augmentation des trois grandeurs mécaniques est mesurée pour les échantillons à base de résine Infugreen alors que, pour les composites à base de résine 1050, le module d'Young et  $\sigma_m$  restent constants mais A% est augmenté lors du vieillissement. Ainsi, les performances mécaniques globales des composites vieillis sont soit constantes, soit améliorées avec le processus de vieillissement... Bien que surprenant, ce phénomène a déjà été reporté dans la littérature [31,32] et relié au fait que l'humidité et la chaleur auraient permis de poursuivre et finaliser la réticulation de la matrice époxy ; cela a aussi été observé dans certains travaux sur les résines thermodurcissables [33,34], augmentant ainsi les performances mécaniques de ces composites.



Tableau IV-7 : Pourcentage de diminution de  $\sigma_m$  entre les composites à base de fibres brutes et ceux à base de fibres torréfiées ou fluorées avant et après vieillissement

Référence	Composite comparé				I-T	I-F	I-T vieilli	I-F vieilli
	1050-T	1050-F	1050-T vieilli	1050-F vieilli				
1050-R	-58%	-26%	/	/				
1050-R vieilli	/	/	-38%	-29%				
I-R					-50%	-24%	/	/
I-R vieilli					/	/	-30%	-14%

### IV.C.3- Relargage du fluor dans l'eau

Lors d'un contact prolongé avec l'eau, une libération de fluor vers le liquide peut se produire, s'il est labile ou si des molécules de HF sont présentes. Si la première hypothèse est peu probable du fait du caractère covalent des liaisons C-F créées, HF peut être piégé dans la porosité puis libéré par une ouverture de celle-ci (gonflement). Il fallait donc s'assurer de ce point important grâce à un dosage avec une électrode spécifique à ions fluorure. Deux morceaux de composite à base de résine 1050 renforcée par du lin fluoré, de respectivement 1,246g et 1,030g, furent tout d'abord séchés à l'étuve durant 24h avant d'être immergés dans un bécher en téflon de 25mL rempli d'eau déionisée. De manière à maximiser la libération du fluor dans l'eau et durcir les conditions du test, les composites furent découpés dans les 2 longueurs et les 2 largeurs, afin de mettre au maximum en contact les fibres avec l'eau.

Ainsi, à l'aide d'une électrode à membrane sélective de l'ion fluorure (à cristal de fluorure de lanthane), la concentration en ions  $F^-$  a été mesurée, selon la norme NF T90-004 [35].

Le taux de libération en ions  $F^-$  des composites de l'échantillon 2 est près de deux fois supérieur à celui du 1 (Tableau IV-8), mettant en évidence une très grande variabilité.

Dans le monde, la concentration maximale en ions  $F^-$  recommandée par l'organisation mondiale de la santé (WHO) est de 1,5mg/L dans l'eau potable [36]. En effet, si un apport en ions fluorure est bénéfique pour la santé des dents notamment, un excédent induit une fluorose des dents (attaque de l'émail par les ions  $F^-$  entraînant l'apparition de taches jaunes à brunes en fonction de sa sévérité). Si un grand nombre de pays tel que l'Australie, Canada ou encore l'Inde par exemple [37] suit cette recommandation d'autres tels les USA poussent cette limite légèrement plus haut soit 4mg/L aux USA [38], 8mg/L en Tanzanie [37]. En France, la limite est fixée à 1,5mg/L par l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique [39].

Quoi qu'il en soit, nos composites libèrent des ions  $F^-$  dans une concentration trois fois inférieures à celle recommandée par l'organisation mondiale de la santé et imposé par l'état français, pour de l'eau potable. Nous pouvons vraisemblablement penser que le relargage en ions  $F^-$  de nos composites reste limité et sans danger pour la population. Ce dosage en ions fluorure valide *a posteriori* l'étape d'élimination des molécules de HF incluses dans notre protocole de fluoration. Ceci est une information tout aussi importante compte tenu de la réticence, légitime, de la population vis-à-vis de l'acide fluorhydrique.

Tableau IV-8 : Taux de relargages en ions  $F^-$  des composites fluorés

	Échantillon 1	Échantillon 2
Masse (g)	1,2464	1,0302
Concentration en $F^-$ après 24h d'immersion (mg/L)	0,32	0,57

## Conclusion chapitre IV

En se basant sur les travaux précédemment réalisés au chapitre III, la transposition du traitement de fluoration des fibres de lin à une échelle semi-industrielle a été réussie dans le but de prouver son intérêt et, par les quantités importantes traitées, pouvoir fabriquer des composites à partir de ces renforts traités.

À cette échelle, la fluoration permet de greffer uniformément et de manière covalente des atomes de fluor à la surface des fibres sans dégradation de ces dernières. Bien maîtrisé en tenant compte des contraintes technique (débit gazeux maximum et volume de 50L pour le réacteur), le procédé grande échelle évite même les zones brûlées, contrairement à l'échelle laboratoire. En plus du fait que la couleur était identique partout, les analyses FT-IR, RMN du  $^{19}\text{F}$  et XPS ont également permis de constater que le traitement s'appliquait de manière homogène sur l'intégralité des 4 plateaux de fibres présents dans le réacteur, malgré la grande taille de ce dernier (de 65cm de long et 20cm de large). La fluoration est parfaitement réalisable à une échelle industrielle pour des matériaux aussi complexes de par leur caractère multi-composant et leur réactivité que des fibres végétales. En outre, pour apporter un point de comparaison à la fluoration du lin, la torréfaction (connue pour réduire la polarité des fibres végétales) fût également conduite, sans une optimisation aussi poussée que la fluoration faute de temps.

La fluoration, comme la torréfaction, induisent une réduction de la polarité du lin de  $\sim 20\text{mN/m}$  à  $\sim 5\text{mN/m}$  dans le cas de cette étude. En revanche, là où la torréfaction induit une réduction de la contrainte de maximale à rupture ( $\sigma_m$ ) et l'allongement à rupture (A%) d'environ 60%, la fluoration ne diminue ces composantes que de "seulement" 30% environ. Ainsi, la fluoration permet de réduire la polarité du lin de manière équivalente à la torréfaction mais en détériorant moins les performances mécaniques des fibres. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans le chapitre III (*III.B.4-Propriétés mécaniques des fibres post-traitement, p143*).

Une fois les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques établies pour les fibres élémentaires, le lin (traité et brut) fût incorporé par infusion au sein de deux matrices époxy, afin de fabriquer des composites. Différents modes de sollicitation mécaniques furent appliqués à ces matériaux.

En traction, une stabilité du module d'Young fût observée quel que soit le traitement appliqué aux fibres, à la différence de la résistance maximale à rupture et l'allongement maximal à rupture diminués de manière modérée avec la fluoration et plus significativement avec la torréfaction.

En flexion 3 points, une augmentation du module d'Young et donc une rigidification furent constatée de par la présence du fluor sur les renforts.

Cette rigidification induit en revanche une diminution de la résilience des composites à base de renforts traités.

Ainsi, au niveau des performances mécaniques, l'intérêt des traitements de torréfaction et fluoration du lin ont dépend du mode de sollicitation de la pièce qui va être conçue. Si un traitement de compatibilisation est à employer, la fluoration est à privilégier puisqu'elle induit des augmentations de performances mécaniques supérieures en flexion et des baisses plus modérées en traction. Compléter l'étude mécanique de ces composites par des essais de fatigue, de torsion, etc. pourrait être très intéressant de manière à parfaitement identifier leurs avantages et leurs défauts.

Enfin, pour évaluer la protection potentielle de ces deux traitements du lin grâce à la baisse d'hygroscopie, des éprouvettes de traction ont subi un vieillissement accéléré (immergées 2 mois dans l'eau à  $60^\circ\text{C}$ ). Testés en traction, les composites renforcés par du lin non traité présentent dans l'absolu de meilleures performances mécaniques. L'analyse plus poussée des résultats démontre que la torréfaction et la fluoration permettent de limiter les dégradations liées à l'eau. Une conclusion définitive sur cet effet protecteur pourra être apportée par des essais complémentaires en conditions de vieillissement plus extrêmes.

Pour finir ce chapitre, il faut souligner l'universalité du traitement de fluoration pour la compatibilisation vis-à-vis des matrices majoritairement dispersives. Alors que l'ensimage implique un couple ensimage/matrice spécifique, la versatilité de la fluoration *via* les conditions opératoires (température, flux de gaz, temps, vitesse de purge, ...) peut être mise à profit pour ajuster la polarité de la fibre à celle du polymère et ce, faut-il le rappeler, dans un procédé sans solvant ni produits chimiques toxiques, en accord avec le concept d'éco-composite.

Le gain en performances mécaniques des composites grâce à la convergence des polarités de la matrice et des fibres a été clairement établi : plus la différence des composantes polaires  $\gamma_s^p$  des deux constituants du composite est réduite, meilleure est la qualité de l'interface fibres/matrice et meilleures sont les propriétés en flexion des composites dérivés.



## Références chapitre IV

- [1] Diderot, D. (1713-1784) A. du texte. *Pensées sur l'interprétation de la nature*; **1754**.
- [2] Liotier, P.-J.; Pucci, M.F.; Le Duigou, A.; Kervoelen, A.; Tirilló, J.; Sarasini, F.; Drapier, S. Role of Interface Formation versus Fibres Properties in the Mechanical Behaviour of Bio-Based Composites Manufactured by Liquid Composite Molding Processes. *Composites Part B: Engineering*, **2019**, *163*, 86–95.
- [3] Luo, L.; Hong, D.; Zhang, L.; Cheng, Z.; Liu, X. Surface Modification of PBO Fibers by Direct Fluorination and Corresponding Chemical Reaction Mechanism. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, *165*, 106–114.
- [4] Sapieha, S.; Verreault, M.; Klemberg-Sapieha, J.E.; Sacher, E.; Wertheimer, M.R. X-Ray Photoelectron Study of the Plasma Fluorination of Lignocellulose. *Appl. Surf. Sci.*, **1990**, *44*, 165–169.
- [5] Ly, B.; Belgacem, M.N.; Bras, J.; Brochier Salon, M.C. Grafting of Cellulose by Fluorine-Bearing Silane Coupling Agents. *Materials Science and Engineering: C*, **2010**, *30*, 343–347.
- [6] Tursi, A.; De Vietro, N.; Beneduci, A.; Milella, A.; Chidichimo, F.; Fracassi, F.; Chidichimo, G. Low Pressure Plasma Functionalized Cellulose Fiber for the Remediation of Petroleum Hydrocarbons Polluted Water. *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, *373*, 773–782.
- [7] Beamson, G.; Briggs, G. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. *J. Chem. Educ.*, **1993**, *70*, A25.
- [8] Bismarck, A.; Tahhan, R.; Springer, J.; Schulz, A.; Klapötke, T.M.; Zeil, H.; Michaeli, W. Influence of Fluorination on the Properties of Carbon Fibres. *J. Fluor. Chem.*, **1997**, *84*, 127–134.
- [9] Chul Woo, Y.; Chen, Y.; Tijing, L.D.; Phuntsho, S.; He, T.; Choi, J.-S.; Kim, S.-H.; Kyong Shon, H. CF<sub>4</sub> Plasma-Modified Omniphobic Electrospun Nanofiber Membrane for Produced Water Brine Treatment by Membrane Distillation. *Journal of Membrane Science*, **2017**, *529*, 234–242.
- [10] Wang, H.; Yao, Q.; Wang, C.; Fan, B.; Sun, Q.; Jin, C.; Xiong, Y.; Chen, Y. A Simple, One-Step Hydrothermal Approach to Durable and Robust Superparamagnetic, Superhydrophobic and Electromagnetic Wave-Absorbing Wood. *Sci Rep*, **2016**, *6*, 35549.
- [11] Berthet, M.-A.; Commandré, J.-M.; Rouau, X.; Gontard, N.; Angellier-Coussy, H. Torrefaction Treatment of Lignocellulosic Fibres for Improving Fibre/Matrix Adhesion in a Biocomposite. *Mater. Des.*, **2016**, *92*, 223–232.
- [12] Shankar Tumuluru, J.; Sokhansanj, S.; Hess, J.R.; Wright, C.T.; Boardman, R.D. A Review on Biomass Torrefaction Process and Product Properties for Energy Applications. *Industrial Biotechnology*, **2011**, *7*, 384–401.
- [13] Rodríguez, B.A.; Mendoza, S.; Iturriga, M.H.; Castaño-Tostado, E. Quality Parameters and Antioxidant and Antibacterial Properties of Some Mexican Honeys. *Journal of Food Science*, **2012**, *77*, C121–C127.
- [14] Larraín, R.E.; Schaefer, D.M.; Reed, J.D. Use of Digital Images to Estimate CIE Color Coordinates of Beef. *Food Research International*, **2008**, *41*, 380–385.
- [15] Gómez Polo, C.; Gómez Polo, M.; Montero, J.; Martínez Vazquez De Parga, J.A.; Celemin Viñuela, A. Correlation of Natural Tooth Colour with Aging in the Spanish Population. *International Dental Journal*, **2015**, *65*, 227–234.
- [16] Sgarbossa, A.; Costa, C.; Menesatti, P.; Antonucci, F.; Pallottino, F.; Zanetti, M.; Grigolato, S.; Cavalli, R. Colorimetric Patterns of Wood Pellets and Their Relations with Quality and Energy Parameters. *Fuel*, **2014**, *137*, 70–76.
- [17] Pouzet, M.; Dubois, M.; Charlet, K.; Béakou, A.; Leban, J.-M.; Bada, M. Fluorination Renders the Wood Surface Hydrophobic without Any Loss of Physical and Mechanical Properties. **2019**, *133*, 133–141.
- [18] Charlet, K.; Baley, C.; Morvan, C.; Jernot, J.P.; Gomina, M.; Bréard, J. Characteristics of Hermès Flax Fibres as a Function of Their Location in the Stem and Properties of the Derived Unidirectional Composites. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2007**, *38*, 1912–1921.
- [19] NF T25-501-2 Mars 2015. Fibres de Renfort - Fibres de Lin Pour Composites Plastiques - Partie 2 : Détermination Des Propriétés En Traction Des Fibres Élémentaires.
- [20] Caillol, S. Résines époxy biosourcées. *Editions T.I.*, **2021**, *base documentaire : TIP100WEB*.
- [21] Bardonnnet, P. Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés. *Editions T.I.*, **1992**, *base documentaire : TIP100WEB*.

- [22] Pucci, M.F.; Liotier, P.-J.; Drapier, S. Tensiometric Method to Reliably Assess Wetting Properties of Single Fibers with Resins: Validation on Cellulosic Reinforcements for Composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2017**, *512*, 26–33.
- [23] Berg, S.; Kutra, D.; Kroeger, T.; Straehle, C.N.; Kausler, B.X.; Haubold, C.; Schiegg, M.; Ales, J.; Beier, T.; Rudy, M.; Eren, K.; Cervantes, J.I.; Xu, B.; Beuttenmueller, F.; Wolny, A.; Zhang, C.; Koethe, U.; Hamprecht, F.A.; Kreshuk, A. Ilastik: Interactive Machine Learning for (Bio)Image Analysis. *Nat Methods*, **2019**, *16*, 1226–1232.
- [24] Pucci, M.F.; Liotier, P.-J.; Seveno, D.; Fuentes, C.; Van Vuure, A.; Drapier, S. Wetting and Swelling Property Modifications of Elementary Flax Fibres and Their Effects on the Liquid Composite Molding Process. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf*, **2017**, *97*, 31–40.
- [25] *ASTM D3039 / D3039M, Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials*; ASTM International: West Conshohocken, **2017**.
- [26] *ASTM D790-03, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Material*; ASTM International, **2017**.
- [27] Ali, B.; Mohd Sabri, M.F.; Mohd Said, S.; Sukiman, N.; Jauhari, I.; Soin, N. High Impact Reliability and High Temperature Performance of Fe and Bi Added Sn-1Ag-0.5Cu Solder Alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2017**, *28*, 7277–7285.
- [28] NF EN ISO 179-1 June 2010, Plastics - Determination of Charpy Impact Properties - Part 1: Non-Instrumented Impact Test.
- [29] Dhakal, H.; Zhang, Z.; Richardson, M. Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2007**, *67*, 1674–1683.
- [30] Moudood, A.; Rahman, A.; Khanlou, H.M.; Hall, W.; Öchsner, A.; Francucci, G. Environmental Effects on the Durability and the Mechanical Performance of Flax Fiber/Bio-Epoxy Composites. *Composites Part B: Engineering*, **2019**, *171*, 284–293.
- [31] Boubakri, A.; Haddar, N.; Elleuch, K.; Bienvenu, Y. Impact of Aging Conditions on Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane. *Materials & Design*, **2010**, *31*, 4194–4201.
- [32] Charlet, K.; Saulnier, F.; Gautier, D.; Pouzet, M.; Dubois, M.; Béakou, A. Fluorination as an Effective Way to Reduce Natural Fibers Hydrophilicity. In *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications*; Figueiro, R.; Rana, S., Eds.; RILEM Bookseries; Springer Netherlands: Dordrecht, **2016**; Vol. 12, pp. 211–229.
- [33] Stamatakis, G.; Knuutinen, U.; Laitinen, K.; Spyros, A. Analysis and Aging of Unsaturated Polyester Resins in Contemporary Art Installations by NMR Spectroscopy. *Anal Bioanal Chem*, **2010**, *398*, 3203–3214.
- [34] Odegard, G.M.; Bandyopadhyay, A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2011**, *49*, 1695–1716.
- [35] NF T90-004 Août 2002, Qualité de l'eau - Dosage de l'ion Fluorure - Méthode Potentiométrique.
- [36] *Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum*; World Health Organization.; Geneva, **2017**.
- [37] Craig, L.; Lutz, A.; Berry, K.A.; Yang, W. Recommendations for Fluoride Limits in Drinking Water Based on Estimated Daily Fluoride Intake in the Upper East Region, Ghana. *Science of The Total Environment*, **2015**, *532*, 127–137.
- [38] US EPA, O. National Primary Drinking Water Regulations <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations> (accessed May 30, 2022).
- [39] Fluor et Santé Bucco-Dentaire : Situation En France.

# Chapitre V - Vers de nouvelles fonctionnalités ou un procédé plus efficient !

## Sommaire

<b>V.A- VERS DES FIBRES NATURELLES RESISTANTES AUX MOISSURES ET AUX TERMITES GRACE AU FLUOR !</b>	<b>192</b>
<b>V.A.1- SELECTION DU COMPOSE PROTECTEUR CIBLE</b>	<b>192</b>
V.A.1.1- IDENTIFICATIONS DES COMPOSES PROMETTEURS	192
V.A.1.2- PRESENTATION DES COMPOSES SELECTIONNES EN TANT QU'AGENT DE PROTECTION	194
<b>V.A.2- LE TRAITEMENT A NAF</b>	<b>195</b>
V.A.2.1- ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	195
V.A.2.2- PHASE EXPLORATOIRE	197
V.A.2.3- UPSCALE DE LA MERCERISATION	200
V.A.2.4- FLUORATION DES FIBRES MERCERISEES	202
V.A.2.5- CARACTERISATION DES FIBRES FLUOREES	202
<b>V.A.3- LE TRAITEMENT A LA SILICE</b>	<b>207</b>
V.A.3.1- IMPREGNATION DES FIBRES PAR LES NANOPARTICULES DE SILICE	207
V.A.3.2- FLUORATION DES FIBRES TRAITES A LA SILICE	208
<b>V.A.4- ANALYSE DE LA RESISTANCE AUX MOISSURES ET AUX TERMITES DES FIBRES DE LIN TRAITES</b>	<b>210</b>
V.A.4.1- TEST DE RESISTANCES AUX TERMITES	211
V.A.4.2- TEST DE RESISTANCE AUX CHAMPIGNONS	213
<b>CONCLUSION DES TRAITEMENTS DE PROTECTION ETUDIES VIS-A-VIS DES NUISIBLES DU LIN</b>	<b>214</b>
<b>V.B- REDUCTION DE LA POLARITE DES FIBRES DE LIN PAR FLUORATION PLASMA</b>	<b>215</b>
<b>V.B.1- FLUORATION PLASMA DES FIBRES DE LIN</b>	<b>215</b>
V.B.1.1- CONDITIONS DE TRAITEMENTS	215
V.B.1.2- OPTIMISATION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX	216
V.B.1.3- INFLUENCE DU TEMPS DE TRAITEMENT	217
V.B.1.4- COMPOSITION CHIMIQUE DE LA COUCHE FLUOREE	218
<b>V.B.2- IMPACT DE LA FLUORATION PAR PLASMA</b>	<b>224</b>
V.B.2.1- MODIFICATION DE LA TENSION DE SURFACE DES FIBRES DE LIN	224
V.B.2.2- CHANGEMENT MORPHOLOGIQUE	226
V.B.2.3- ÉVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES	227
<b>V.B.3- POTENTIEL LIBERATION DE FLUOR</b>	<b>228</b>
<b>V.B.4- DISCUSSION</b>	<b>229</b>
V.B.4.1- COMPARAISON ENTRE LA FLUORATION PLASMA DES FIBRES DE LIN ET CELLES DU BOIS	229
V.B.4.2- COMPARAISON ENTRE LA FLUORATION PLASMA DES FIBRES DE LIN ET LA FLUORATION DIRECTE	230
<b>CONCLUSION DES TRAITEMENTS DE FLUORATION PAR PLASMA ET VERS UNE MULTIFONCTIONNALITE</b>	<b>231</b>
<b>RÉFÉRENCES CHAPITRE V</b>	<b>233</b>

Initialement, l'objectif de cette thèse était de connaître l'impact du traitement de fluoration sur les fibres de lin et d'étudier l'effet d'un tel traitement sur des matériaux composites. Cependant, comme me l'a très bien décrit ma directrice de thèse Karine Charlet, le premier jour où je l'ai rencontré : "*Une thèse, si l'on sait d'où l'on part, on sait rarement où elle va nous mener ! C'est au doctorant de la conduire vers là où il souhaite qu'elle aille.*" et nous avons rapidement souhaité étudier différentes pistes connexes aux travaux initialement prévu. Toutefois, due à des questions de temps, il semblait complexe de réaliser l'ensemble des idées imaginées... Néanmoins, cela était sans compter sur l'aide des stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer et qui, au travers de leurs missions plus ou moins longues, ont notamment contribué à obtenir les résultats qui vont être présentés ci-après (ainsi qu'aux résultats de puits de chute précédemment décrits).

*En outre, comme dit l'adage "Ἀπόδοτε οὖν τὰ Καίσαρος Καίσαρι καὶ τὰ τοῦ Θεοῦ τῷ Θεῷ" (ou en français : "Rendez à César ce qui est à César, et à Dieu ce qui est à Dieu").* Aussi, c'est pourquoi je souhaite une nouvelle fois remercier Flavien, Lou-Ann, Emilie, Léa, Johan, Larbi, Salomé, Honorine et Jean Baptiste pour les travaux qu'ils ont respectivement réalisés, en les créditant ici, car sans eux, avec notamment la crise du Covid-19, il m'aurait été impossible d'obtenir les résultats qui vont être présentés dans ce dernier chapitre de ma thèse

Ainsi, pour dépasser ce qui était initialement prévu pour ces travaux de thèse des effets anti-termite qui peuvent être induits par le traitement de fluoration direct des fibres de lin par F<sub>2</sub> seront d'abord évalués. Enfin, dans un second temps, nous verrons que ce mode de fluoration n'est pas le seul qui peut être employé afin de diminuer la polarité des fibres végétales pour des applications éco-composites mais qu'il existe d'autres technologies très intéressantes qui permettent d'atteindre des résultats similaires, voire supérieurs.

## V.A- Vers des fibres naturelles résistantes aux moisissures et aux termites grâce au fluor !

Outre l'incompatibilité fibres/matrice, un autre des problèmes qui concerne les fibres végétales vient de la sensibilité de ces matériaux aux attaques d'organismes étrangers tels que les champignons ou les insectes (termite, capricornes, etc.) qui peuvent détériorer la structure même des fibres, entraînant un affaiblissement significatif des propriétés de ces matériaux. Cette sensibilité concerne bien entendu les composites de ces fibres [1] mais également les autres utilisations de ces composés : celles purement textile, la conception des cordages, l'isolation des habitations, les constructions d'habitations en torchis, etc. Aussi, dans le but d'éliminer (ou de limiter) l'impact de ces nuisibles, des produits de traitements furent développés pendant de nombreuses années de manière à protéger les ouvrages et produits à base de bois. Toutefois, nous nous sommes demandés dans quelle mesure la fluoration des fibres de lin pourrait induire un aspect protecteur face aux attaques des champignons et autres insectes ravageurs. Si néanmoins, la présence de fluor en surface des fibres n'était pas suffisante pour limiter ces agressions, une alternative a été envisagée avec l'incorporation dans la porosité des fibres d'un composé fluoré, possédant des propriétés insecticides et fongicides au sein des fibres afin de les protéger ces dernières. Pour ne pas ajouter une étape supplémentaire, ce composé serait obtenu lors du même traitement de fluoration des fibres de lin. Ainsi hydrophobie et protection anti-nuisibles seraient obtenues simultanément.

### V.A.1- Sélection du composé protecteur cible

#### V.A.1.1- Identifications des composés prometteurs

##### V.A.1.1.1- Travail préliminaire

Au vu de la grande variété d'ouvrages à protéger au travers du monde et de celle des attaques potentielles, un grand nombre de substances actives contre les nuisibles furent développées. En ce qui concerne les insecticides et fongicides à base de fluor, les premières publications datent de 1896 [2]. Malgré la grande diversité de composés existants, il est possible de classer ces derniers en fonction de leur composition selon quatre grandes familles [3] :

- Les émulsions aqueuses, où les matières actives solvatées sont dispersées dans l'eau (ou mélange eau/alcool) ;
- Les solutions organiques avec une ou plusieurs matière(s) active(s) en solution dans un solvant ;
- Les sels hydrosolubles où les sels sont solubilisés dans l'eau au moment de l'utilisation ;
- Les produits obtenus par distillation de la houille.

Pour notre application, les substances à base de molécules organiques semblent à éviter car elles sont généralement instables vis-à-vis de la fluoration directe. À l’opposé, les composés du type "sels hydrosolubles" semblent particulièrement adaptés car facilement positionnable sur nos fibres par trempage retraits dans une solution aqueuse de sel suivi d’une recristallisation. Aussi, l’étude se concentrera sur des substances de type solides inorganiques à base de fluor dont le précurseur hydrosoluble conduira, par fluoration, au composé souhaité.

La littérature décrit un grand nombre de composés possédant des propriétés insecticides/fongicides. Dans un premier temps, au vu des problématiques engendrées par les atomes d’arsenic ou de chrome (toxicité, pollution, etc.), les produits qui les contiennent ont été écartés. Ainsi, d’une manière non exhaustive, les candidats suivants peuvent être pré-sélectionnés : Fluosilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) [2,4], cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) [4–6], fluosilicate de baryum ( $\text{BaSiF}_6$ ) [6], fluorure de sodium ( $\text{NaF}$ ) [2,7,8], fluorosilicate de calcium ( $\text{SiCaF}_6$ ) [9,10] et, d’une manière plus générale, la plupart des fluorosilicates et fluoroaluminates [2,11].

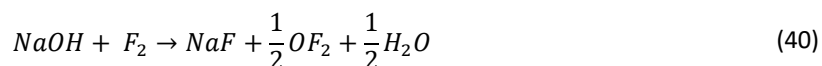
L’examen de leurs fiches de données de sécurité dernière révèle que la cryolite est extrêmement dangereuse pour l’Homme, l’écartant de fait de l’étude. La toxicité "modérée" vis-à-vis de l’Homme des autres composés étant jugée soutenable, leurs incorporations dans des fibres destinées à des composites ou d’autres applications similaires ont été envisagées (notamment dans le cadre des composites où les fibres ne sont pas censées rentrer en contact avec l’utilisateur une fois le matériau final conçu).

Ainsi, à la vue des éléments précédemment cités,  $\text{NaF}$  et un fluorosilicate ont été sélectionnés pour la preuve de concept car les conditions opératoires de leur obtention par fluoration à partir d’un précurseur hydrosoluble bien choisi sont compatibles avec le traitement des fibres de lin. Cet *a priori* résulte de travaux réalisés à l’ICCF.

#### V.A.1.1.2- Choix entre les fluorosilicates et $\text{NaF}$

Les fluorosilicates, composés cristallins dont le composé le plus courant est le fluorosilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), ont montré leur efficacité en tant qu’insecticide sur les scarabées (puis sur les insectes en général) ainsi qu’en tant qu’agent de dératisation (la dose mortelle de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  pour un rat par ingestion est 125mg/kg). Ils sont utilisés pour traiter les eaux usées des laveries aux USA, comme agent de polissage ou comme intermédiaire réactionnel. Produit classé comme toxique, la dose létale pour un lapin s’élève à 448mg/kg [12]. Aussi, ces composés bien que relativement toxiques pouvaient s’avérer intéressants. Cependant, leurs synthèses (du fluorosilicate de sodium par exemple) nécessitent l’acide fluorhydrique HF comme source de fluor [13,14] et non  $\text{F}_2$  comme souhaité. Ces composés n’ont pas été retenus sans écarter totalement l’option silicium puisque la silice  $\text{SiO}_2$  peut être fluorée par  $\text{F}_2$ .

Le fluorure de sodium  $\text{NaF}$ , cristal inorganique blanc, est particulièrement employé pour la prévention des caries et, à ce titre, régulièrement ajouté en petites quantités dans l’eau courante, dans les dentifrices et dans certains produits alimentaires. Toujours dans cet objectif,  $\text{NaF}$  est aussi vendu sous forme de pastilles, constituant même le 215<sup>ème</sup> médicament le plus vendu aux États-Unis en 2016 [15]. Toutefois, le fluorure de sodium reste dangereux pour l’Homme puisque la dose létale pour un humain de 70kg est comprise entre 5 et 10g [12]. A manipuler avec précaution, son utilisation semble néanmoins plus aisée que celle  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  par exemple. En outre, comme présenté dans l’équation (40), sa synthèse *via*  $\text{F}_2$  fait intervenir comme précurseur la soude ( $\text{NaOH}$ ), composé très abondant, peu onéreux et facilement hydrosoluble. Ainsi,  $\text{NaF}$  semblait remplir le cahier des charges et a été retenu.



### V.A.1.2- Présentation des composés sélectionnés en tant qu'agent de protection

#### V.A.1.2.1- NaF

Le fluorure de sodium, en plus des informations précédemment discutées, entre dans la composition de nombreux insecticides (notamment contre les cafards et les fourmis) et fongicides. Plusieurs articles mentionnent NaF pour protéger des matériaux lignocellulosiques de l'attaque des nuisibles. Ainsi, Pan *et al.* [16] ont imprégné des blocs de bois (*Pinus massoniana*) dans des solutions de NaF (de concentration 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 et 2% en masse) avant de les exposer à l'attaque des termites ; l'imprégnation dans une solution à 0,1% massique de NaF suffit pour protéger le bois des attaques des termites.

De manière analogue, Pan & Wang [17] ont découpé 20 rectangles de bois (*P. massoniana*) et ont trempé la moitié d'entre eux dans une solution à 0,5% massique en NaF. Par la suite, l'ensemble des échantillons furent placés en extérieur, durant 12 mois, en présence de termites *Reticulitermes flaviceps*. Les résultats (Figure V-1) montrent de manière évidente que les échantillons traités ont été protégés de l'attaque des nuisibles.

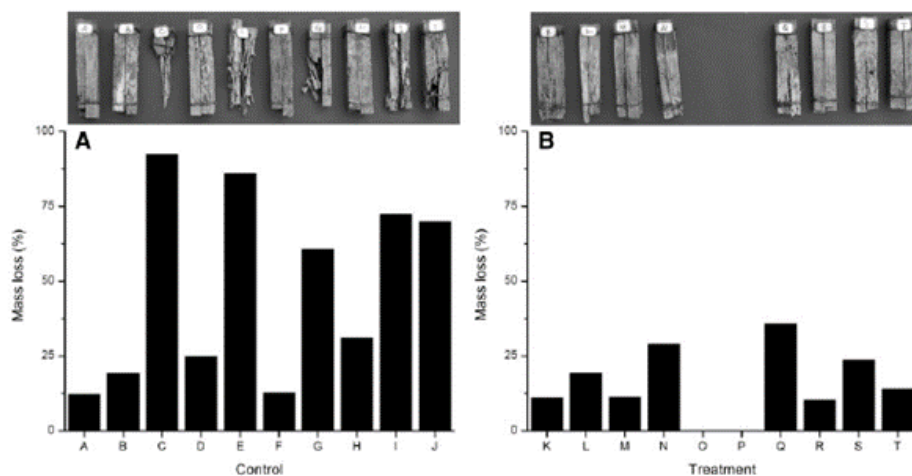


Figure V-1 : Perte de masse des blocs de bois après 12 mois d'exposition à l'extérieur à *Reticulitermes flaviceps* (A) Blocs témoins (A-J sur l'axe des x), (B) Blocs traités au NaF (K-T indiqués sur l'axe des x, à l'exception de deux blocs O et P perdus).

#### V.A.1.2.2- Traitement à la silice

En plus du traitement à NaF, un second procédé utilise des nanoparticules de silice susceptibles d'être fluorées par  $F_2$  à température ambiante durant des temps courts, soit les conditions du traitement des fibres de lin. L'abondance de la silice et son faible coût faciliteraient l'industrialisation d'un tel procédé. En outre, l'hydrophilie des particules nanométriques de silice permet l'obtention de dispersions aqueuses stables qui imprégneront aisément la porosité des fibres de lin par simple immersion des fibres. De surcroît, Solvay, partenaire de l'étude, produit cette silice. Bien que les propriétés anti-termites de la silice (et encore moins de la silice fluorée) n'ont (à notre connaissance) jamais été étudiées, El - Gabry *et al.* [18] ont démontré, à partir de fibres de viscose préalablement immergées dans des dispersions de nanoparticules de silice, une action antibactérienne et une amélioration des performances mécaniques grâce à ce composé. Ainsi, il était envisageable qu'un tel traitement combiné à une fluoration du lin se révèle être efficace vis-à-vis des champignons et de termites. De plus, l'amélioration des performances des composites grâce à la silice a été montrée dans le cas de composites  $SiO_2$ /époxy et  $SiO_2$ +fibres de verre/époxy [19] ce qui laisse présager dans le cas d'éco-composites renforcés par fibres de lin, un résultat analogue.



## V.A.2- Le traitement à NaF

La réalisation du traitement destiné à former NaF à la surface de nos fibres a d'abord fait l'objet d'une étude spécifique. Ainsi, il s'agissait de s'inspirer des conditions expérimentales employées pour un traitement à base de NaOH appliqué sur des fibres végétales.

### V.A.2.1- Étude bibliographique

#### V.A.2.1.1- *La mercerisation*

L'emploi de soude sur des fibres végétales est un traitement parfaitement connu, appelé mercerisation, qui fût développé par J. Mercer en 1844 dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques d'étoffes de coton [20] (*I.B.4.5.2- Traitement alcalin, p53*). Pour réaliser ce traitement, les fibres végétales sont immergées dans une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (NaOH) afin que ce composé réagisse avec les groupements hydroxyles des fibres naturelles, éliminant partiellement l'hémicellulose, la lignine, la cire et les huiles qui entourent la surface externe de la fibre. Ces modifications entraînent ainsi une augmentation de la rugosité de la surface, une réduction du diamètre des fibres [21], des évolutions de leur composition chimique, du degré de polymérisation et de l'orientation moléculaire des cristallites de cellulose [22].

En effet, si la cellulose native est une structure unique appelée cellulose I [23], Atalla & VanderHart [24] proposèrent en 1984 à partir de spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  à haute résolution réalisés en polarisation croisée, qu'elle était en fait constituées de deux allomorphes cristallins distincts, à savoir la cellulose  $I_\alpha$  et  $I_\beta$ . Leur conjecture sera vérifiée ultérieurement grâce à une étude par micro-diffraction de la cellulose. Ainsi, la Figure V-2 présente une représentation schématique des cellules unitaires des structures cellulosiques  $I_\alpha$  et  $I_\beta$  [25].

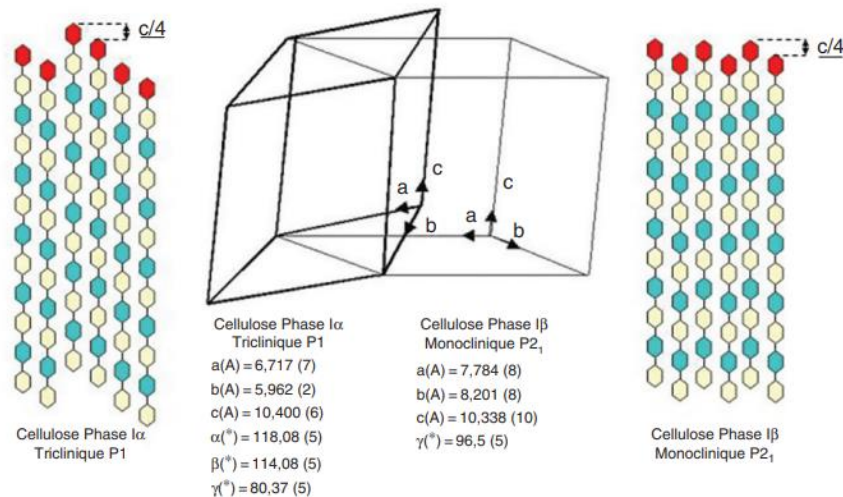


Figure V-2 : Représentation schématique des cellules unitaires des structures cellulosiques  $I_\alpha$  et  $I_\beta$

Aussi, aujourd'hui il est connu que la cellulose  $I_\alpha$  possède une maille élémentaire triclinique à une chaîne où les chaînes de celluloses s'empilent parallèlement les unes aux autres, *via* des interactions de Van Der Waals, avec une juxtaposition progressive, parallèle à l'axe de la chaîne. La cellulose  $I_\beta$  présente elle une maille unitaire monoclinique à deux chaînes, c'est-à-dire des chaînes de cellulose parallèles, empilées alternativement. En outre, il a été démontré que la cellulose de type  $I_\alpha$  se transforme entièrement en  $I_\beta$  sans perdre sa cristallinité par traitement hydrothermique ou par des procédés impliquant divers solvants.

Par ailleurs, la cellulose II constitue un autre polymorphe de la cellulose dont la structure est composée d'une maille élémentaire monoclinique P2<sub>1</sub> à deux chaînes, où les chaînes de cellulose sont empilées avec une polarité opposée selon une structure dite "antiparallèle" [26]. La Figure V-3 montre une représentation structurale de la cellulose II.

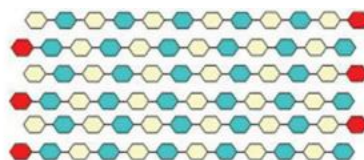


Figure V-3 : Représentation structurale de la cellulose II



Ainsi, plusieurs études menées sur le traitement alcalin ont rapporté que la mercerisation conduit à l'augmentation de la quantité de cellulose amorphe au détriment de celle cristalline en transformant la type I en II [27], comme illustré en Figure V-4. Cette transformation se traduit par une nette diminution de la quantité de liaisons hydrogène dans la structure du réseau cristallin [21,28]. En effet, les groupements -OH constituant la cellulose sont décomposés et déplacés hors de la structure de la fibre, conduisant à une structure de cellulose mercerisée (comme le montre l'équation (41)) qui induit un effet durable sur le comportement mécanique des fibres, notamment sur leur résistance et leur rigidité de même qu'elle leur confère un caractère hydrophobe.

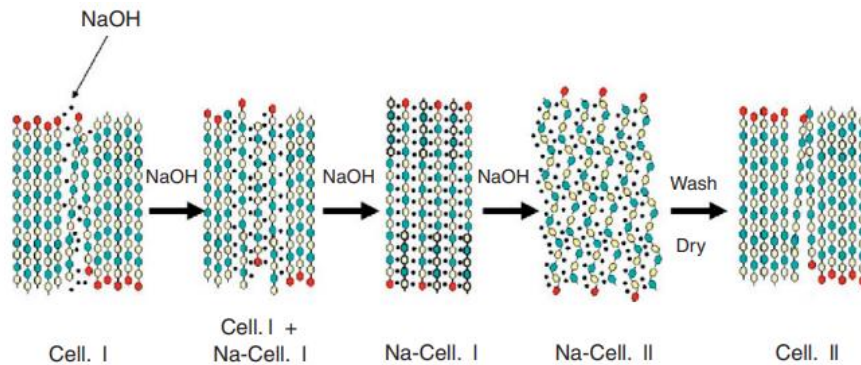
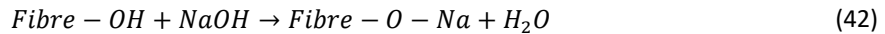


Figure V-4 : Représentation schématique des étapes de la transformation de la cellulose I en cellulose II par mercerisation [25]

#### V.A.2.1.2- Sélection des paramètres expérimentaux

Le traitement de mercerisation est un procédé en trois étapes :

- **L'imprégnation** des fibres dans une solution de soude (ou de KOH) ;
- **leur lavage**, à l'eau/à l'acide, afin d'éliminer l'excédent de soude qui n'aurait pas réagi ;
- **le séchage** afin d'éliminer l'eau résiduelle.

Si la réalisation de ces trois étapes est absolument nécessaire pour engendrer la mercerisation des fibres, dans notre cas, l'objectif est d'obtenir des cristaux de soude à la surface de nos fibres végétales. Aussi, l'étape de lavage destinée à éliminer la soude résiduelle ne devra pas être réalisée.

En outre, lors de l'étape d'imprégnation, deux paramètres expérimentaux : le temps d'imprégnation et la concentration en soude, doivent absolument être optimisés pour éviter les phénomènes de délignification et d'endommagement des fibres [29]. Afin de définir ces derniers, les protocoles employés par différents chercheurs pour réaliser la mercerisation de différents types de fibres ont été analysés. Ainsi, le Tableau V-1 résume les conditions de traitement alcalin de différentes fibres naturelles employées dans différents articles.

Tableau V-1 : Les conditions de traitement alcalin de différentes fibres naturelles telles que rapportées par les chercheurs

Fibres	Concentration en NaOH	Temps d'immersion	Température de traitement	Séchage
<b>Spart [30]</b>	1 ; 3 ; 5, et 7%	24h	25°C	80°C pendant 48h
<b>Bambou [31]</b>	1 ; 3 ; et 5%	24h	Température ambiante	24h sous irradiation solaire
<b>Coir [32]</b>	5%	1/2h	20°C	24h à l'air libre et 50°C dans l'étuve pendant 8h
<b>Lin [33]</b>	2,5 ; 5, et 7%	1h	Température ambiante	80°C pendant 24h
<b>Jute [34]</b>	5%	2 ; 4 ; 6 et 8h	30°C	Température ambiante pendant 48h et à 100°C dans l'étuve pendant 6h
<b>Palmier [35]</b>	2,5 et 5%	1 ; 4 et 8h	Température ambiante	Température ambiante pendant 4 jours

Les concentrations en soude varient entre 1% et 7% et les temps d'immersion entre 30min et 24h. Ces conditions semblent donc être un bon point de départ pour nos travaux. Toutefois, en prenant en compte que notre objectif est d'obtenir de l'hydroxyde de sodium résiduel à la surface de nos fibres, nous avons également décidé d'imprégner nos fibres dans des solutions de soude dont les concentrations sont plus élevées en NaOH que celles présentées dans le Tableau V-1.

### V.A.2.2- Phase exploratoire

#### V.A.2.2.1- *Protocole expérimental*

Dans un premier temps, l'objectif fût d'identifier les paramètres expérimentaux permettant d'obtenir des cristaux de soude à la surface des fibres végétales sans pour autant altérer ces dernières.

Pour ce faire, une première série de traitement fût réalisée à "petite" échelle dans le but d'optimiser les conditions opératoires de mercerisation. Ainsi, des traitements alcalins furent conduits sur les mêmes tissus de fil de lins unidirectionnels FlaxPly® que ceux employés au chapitre I. Ces tissus étant recouvert de DGEBA (employé comme agent d'ensimage), ils ont préalablement été désensimés par immersion dans de l'éthanol durant 7 jours à température ambiante. Par la suite, le lin dépourvu de son ensimage a été séché sous hotte aspirante durant 1h pour évaporer intégralement l'éthanol contenue dans les fibres. Ce choix d'employer du lin ensimé que l'on désensime s'explique par la constitution en fils des tissus de FlaxPly® (assemblage de fibres de lin qui ont été assemblé entre elles (torsadées) forme un fil d'un diamètre d'environ 200-300µm). Ainsi, la porosité des fibres mais également celle des fils sont mises à profit, pour fixer la soude dans un premier temps et NaF dans un second.

Aussi, la mercerisation a été effectuée sur des morceaux de tissus de lin de 4x4cm<sup>2</sup> dans un bécher de 250 mL dans lequel se trouvait 200 mL d'une solution de soude (pureté 98%, Sigma Aldrich) de concentration de 1%, 10%, 20% ou 30% massiques. Les fibres ont été maintenues immergées dans la solution alcaline durant des périodes de 2 ou 24h. À l'issue des traitements, conformément aux protocoles décrits dans la littérature, les fibres de lin ont ensuite été séchées à l'étuve sous vide (10<sup>-2</sup>mbar) à 80°C pendant 24h puis conditionnées dans des sachets en plastique avant la caractérisation.

Pour la suite de l'étude préliminaire, la nomenclature suivante sera adoptée : les fibres de lin non-traitées (brutes) seront notées LNT. Pour les fibres ayant subi une mercerisation, la notation adoptée sera "L-M-%NaOH, temps de traitement", soit L-M-1,2 pour les fibres traitées avec 1% en masse de NaOH pendant 2h.

#### V.A.2.2.2- *Présence de soude en surface des fibres*

Une fois les traitements de mercerisation réalisés, des analyses par DRX furent conduites de la même manière que précédemment décrit (*III.B.4-Propriétés mécaniques des fibres post-traitement, p143*). Ainsi, sur les diffractogrammes RX des fibres de lin traitées avec différentes concentrations de NaOH (Figure V-5), des pics bien définis et presque identiques, typiques de ceux observés pour la cellulose, sont observés pour les échantillons LNT et traitées avec 1% et 5% en masse de NaOH pendant 2h et 24h présentent ; les pics à 2θ à 15°, 16,5°, 23° et 34° correspondent aux réflexions des plans cristallographiques (1 $\bar{1}$ 0), (110), (200), et (004), respectivement, tous caractéristiques de la cellulose de type I $\beta$  [36].

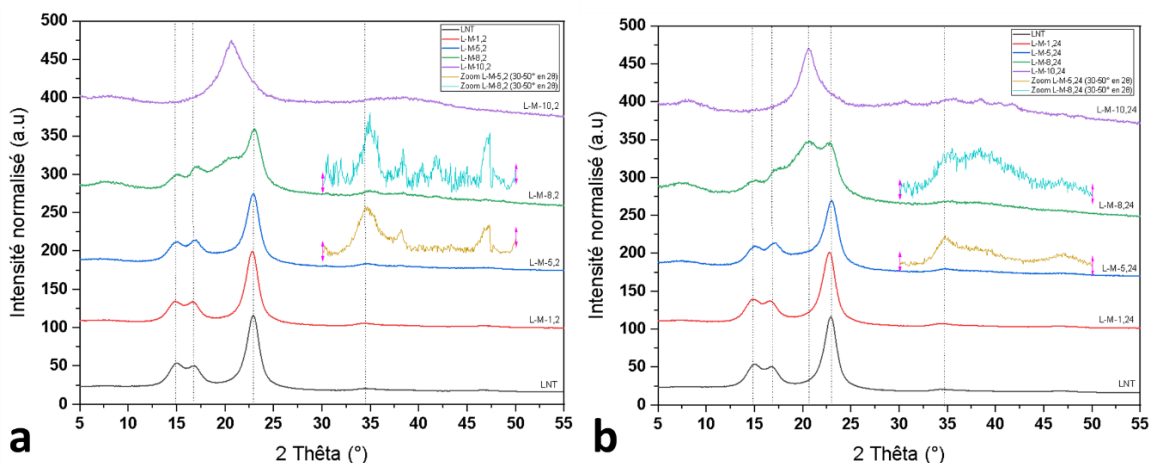


Figure V-5 : DRX des fibres de lin traitées avec 1, 5, 8, et 10% en masse de NaOH pendant 2h a) et 24h (b)

En zoomant sur les zones entre 30 et 50° en 2θ (Figure V-5), un composé cristallin est mis en évidence par la présence (ténue) de pics plus fins que ceux de la cellulose pour les échantillons traités durant 2h avec une solution de soude dont la concentration est supérieure à 5%. La comparaison entre les diffractogrammes de l'échantillon L-M-8,2 (échantillon pour lequel ces pics sont les mieux définis) et de la soude commerciale (Figure V-6) confirme la présence de cette dernière selon les pics communs à 38°; 40°; 41° et 47° en 2θ (pour les angles 2θ inférieurs à 38° les pics sont masqués par ceux de la cellulose). En revanche, les échantillons traités durant 24h ne présentent pas ces pics. Aussi, nous pouvons conclure que lors des traitements avec une soude concentrée à plus de 5% massique durant 2h, NaOH cristallise sur les fibres lors de l'évaporation de l'eau. Ces conditions furent donc retenues pour la suite de l'étude.

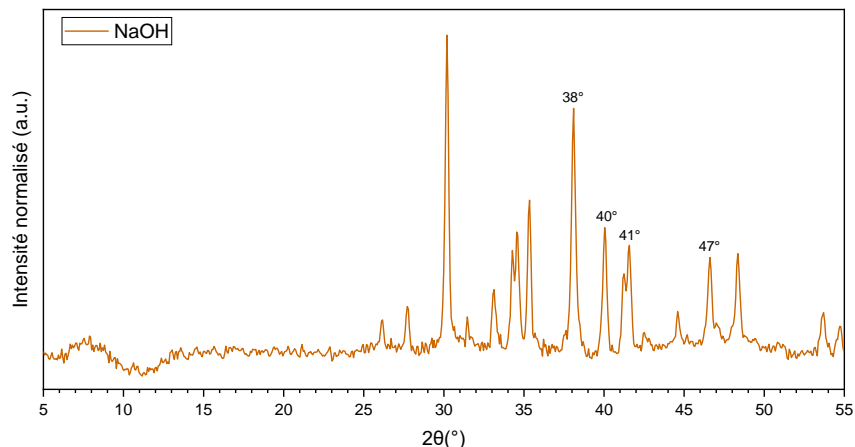


Figure V-6 : Diffractogramme RX du NaOH commercial

#### V.A.2.2.3- Impact des traitements sur la cellulose

En plus de la présence de NaOH en surface des fibres, il s'agit de ne pas modifier les propriétés intrinsèques du lin, de manière à pouvoir continuer à les employer pour des applications techniques tels que les composites. Comme dit antérieurement (*III.B.4-Propriétés mécaniques des fibres post-traitement, p143*), les caractéristiques mécaniques du lin étant majoritairement induites par les microfibrilles de cellulose, la cristallisation de la soude en surface des fibres ( $C_{NaOH} > 5\%$  massique) doit se réaliser sans trop modifier la cellulose.

Selon la littérature [37], Les pics bien définis présents sur les diffractogrammes de rayons X des fibres naturelles aux 2θ égaux à 14° et 16° correspondent aux plans cristallographiques (1 $\bar{1}$ 0) et (110) de la cellulose, respectivement. Sur nos diffractogrammes, ces réflexions apparaissent à respectivement 15° et 17°. Ce léger décalage systématique est dû à notre montage expérimental qui contraint à positionner les fibres en surface du support légèrement au-dessus du plan de référence. En outre, il est également connu que lorsque la teneur en cellulose cristalline est élevée, ces deux pics sont plus prononcés et qu'*a contrario*, lorsque les fibres contiennent de grandes quantités de polymères amorphes (comme la lignine, les hémicelluloses, les pectines et la cellulose amorphe), ils s'étalent, se superposent et peuvent apparaître comme un seul pic large [38].

En observant la Figure V-5 à 15° et 17°, de manière qualitative dans un premier temps, on remarque que ces 2 pics sont parfaitement définis pour les échantillons L-M-1,X et L-M-5,X (X=2 ou 24). Ceci démontre qu'aucune modification de la cellulose ne s'est produite par l'emploi d'une solution de soude jusqu'à 5% massique. À partir des échantillons traités par NaOH à 8% en masse, ces pics apparaissent moins bien définis, notamment pour un temps d'immersion de 24h, suggérant que le traitement alcalin diminue la teneur en cellulose cristalline lorsque celui-ci est trop avancé

D'autre part, en comparant les diffractogrammes des fibres de lin traitées avec 8% de NaOH pendant 2h (L-M-8,2) et 24h (L-M-8,24) avec celui de la cellulose de type II de la littérature [39] et représenté en Figure V-7, il paraît évident que la structure cristalline est de type cellulose II avec des angles 2θ à 15°, 17°, 20,5°, 21,5° et 34° correspondant aux plans (1 $\bar{1}$ 0), (110), (102), (200) et (004) de ce composé, respectivement. Ainsi, en réalisant un traitement avec une solution de soude à 8% massiques, la forme polymorphique de la cellulose a été légèrement modifiée avec la conversion partielle de type I en type II.



Ainsi, la variation de l'indice de cristallinité en fonction de la concentration en NaOH et du temps d'immersion des fibres est présentée en Figure V-9. L'IC décroît de 86 à 31% pour 2h d'immersion contre 86 à 17% pour 24h d'immersion, en augmentant la concentration en NaOH de 1 à 10% en masse. Ceci démontre que la mercerisation modifie la micro-structure et la morphologie des fibres ainsi que la conformation des chaînes de cellulose. En outre, si la perte de cristallinité reste très modérée avec une concentration de 5% massique en NaOH, elle est plus conséquente avec 8% en NaOH, signe de la modification marquée de la micro-structure des fibres. Enfin les traitements de 2h permettent de moins diminuer la cristallinité de la cellulose et donc de moins modifier cette dernière que ceux de 24h. Aussi, afin de préserver les caractéristiques intrinsèques des fibres de lin, des temps de traitements courts seront à privilégier. En couplant cela au fait que les traitements de 24h ne permettent pas d'obtenir de NaOH cristallin à la surface des fibres, ces derniers semblent inutiles pour nos travaux.

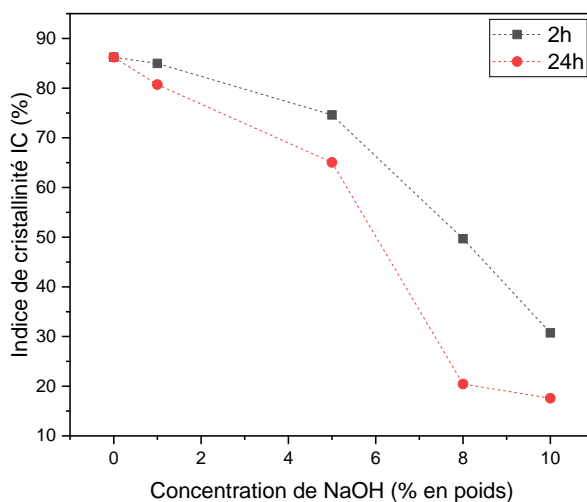


Figure V-9 : La variation de l'indice de cristallinité avec la concentration de NaOH

Ainsi, pour résumer cette étude préliminaire sur des tissus de 4x4cm<sup>2</sup>, les temps longs de traitement sont néfastes vis-à-vis de la cristallinité de la cellulose et 5% s'avère être la concentration optimale de la solution de NaOH à employer pour la suite de notre étude.

### V.A.2.3- Upscale de la mercerisation

#### V.A.2.3.1- Protocole expérimental upscale

Pour tenir compte du changement des dimensions des bandes de lin FlaxPly® désensimées (par une immersion de 7 jours dans l'éthanol), soit 30x4cm<sup>2</sup>, une concentration de 5% de NaOH en masse et une imprégnation de 2h ont été testées en priorité mais aussi 8% massiques.

Les fibres furent immergées durant 2h, avant d'être séchées selon deux procédés: à l'air pendant plusieurs jours et à l'étuve sous vide (10<sup>-3</sup>mbar) à 80°C durant 24h.

Pour signifier que nous sommes sur un traitement d'uspcaling, la nomenclature ajoute un (u) à la suite du M (par exemple L-M(u)-8,2).

#### V.A.2.3.2- Caractérisation des fibres "mercerisées" en upscale

En nous intéressant uniquement aux fibres séchées à 80°C dans un premier temps, les analyses par DRX (Figure V-10) révèlent une évolution de la microstructure de la cellulose similaire à celle observée durant l'étude préliminaire (Figure V-5a), les diffractogrammes étant représentatifs de la cellulose de type I; une transformation partielle de la cellulose I en cellulose II se produit.

Au niveau de la cristallisation de cristaux de soude en surface des fibres maintenant, on remarque sur les agrandissements réalisés dans la région 2θ = 30-50° que seul le diffractogramme des fibres traitées avec de la soude à 8% montre la présence de nouveaux pics liés à NaOH. Pour cette mise à l'échelle, l'utilisation d'une solution de soude à 8% est nécessaire pour que de l'hydroxyde de sodium cristallise en surface des fibres.

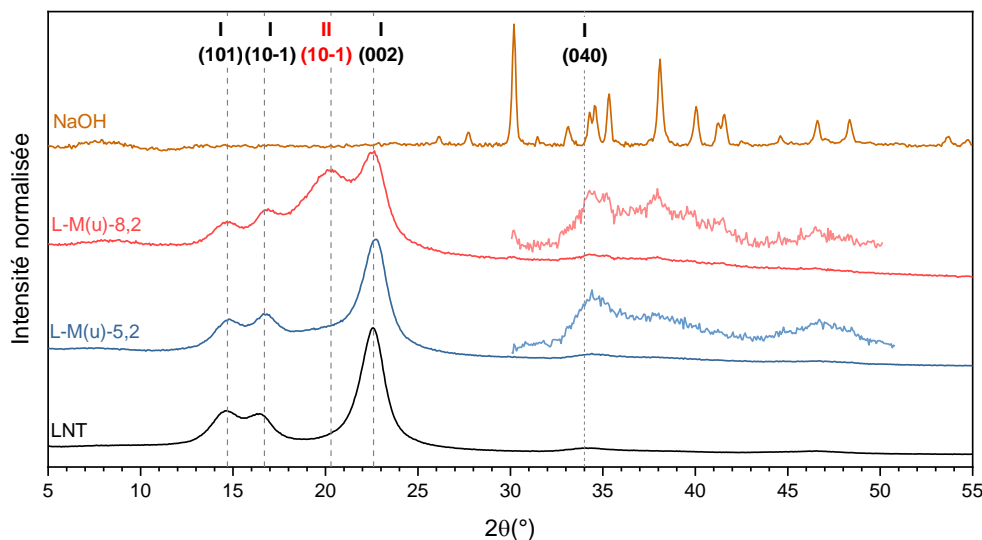


Figure V-10 : Diffractogrammes RX des fibres de lin brutes et mercerisées en upscale avec une solution de soude à 5% et 8% et 10% durant 2h accompagné du diffractogramme de NaOH

Afin de maintenant étudier l'effet du mode de séchage des fibres après leurs imprégnations, les diffractogrammes des échantillons L-M-8,2 séchés à l'étuve et laissés à l'air sont comparés en Figure V-11. Deux différences majeures peuvent être notées. La première concerne la cellulose. En effet, seul l'échantillon séché à l'air présente le pic de diffraction caractéristique de la cellulose de type II à 20,4°. L'effet combiné du traitement de mercerisation et de la température induit la transformation partielle de la cellulose I en cellulose II. Ainsi, en réalisant un séchage à température ambiante, cette modification peut être évitée.

La seconde modification majeure des diffractogrammes concerne le composé cristallin qui se dépose en surface des fibres. Pour les fibres de lin mercerisées et séchées à l'air ambiant, les pics de diffraction très marqués ne correspondent pas à NaOH, à la différence des fibres séchées à l'étude sous vide. Lors de la cristallisation à l'air, la soude réagit avec le CO<sub>2</sub> de l'air (équation (44)), comme présenté dans la littérature [42].



Ainsi, le diffractogramme RX des fibres séchées à l'air fût comparé avec la fiche JCPDS de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [JCPDS 19 - 1130] (Figure V-11), montrant une parfaite similitude.

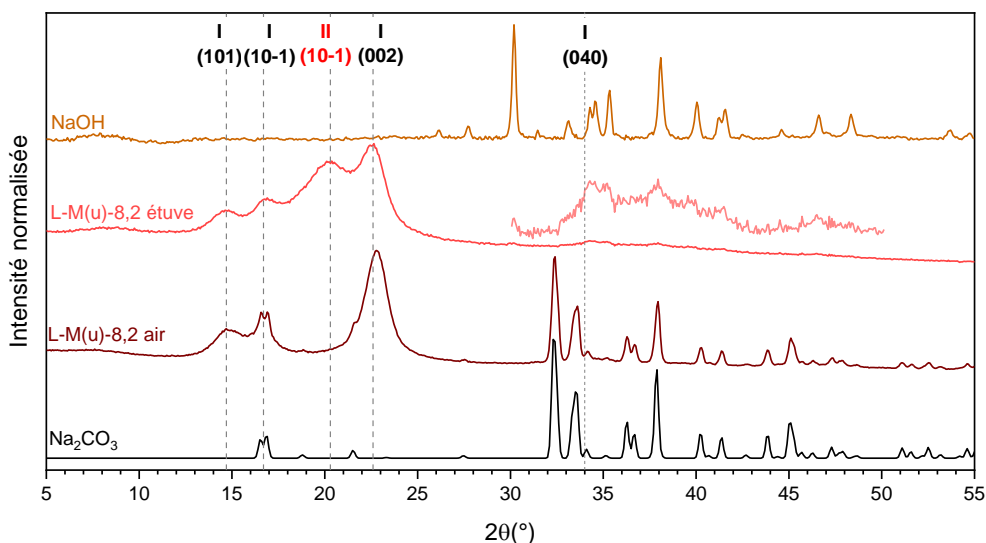


Figure V-11 : Diffractogramme des fibres mercerisées en upscale avec une solution de soude à 8% puis séchées à l'air et à l'étuve.



Afin de visualiser cette différence de composé présent à la surface des fibres, des clichés MEB à des grossissements de 1000x et 5000x furent réalisés (Figure V-12). Sur les images capturées, on observe distinctement que comparées aux fibres brutes, celles mercerisées présentent des cristaux à leur surface. En revanche, là où les échantillons séchés à l'air présentent des cristaux "en épine", les fibres séchées à l'étuve sous vide possèdent des cristaux plus arrondis. Cette différence de morphologies appuie donc les résultats DRX et démontre bien que deux espèces chimiques peuvent se former en surface des fibres à l'issue d'une mercerisation sans lavage, en fonction du séchage effectué (en présence d'air ou non).

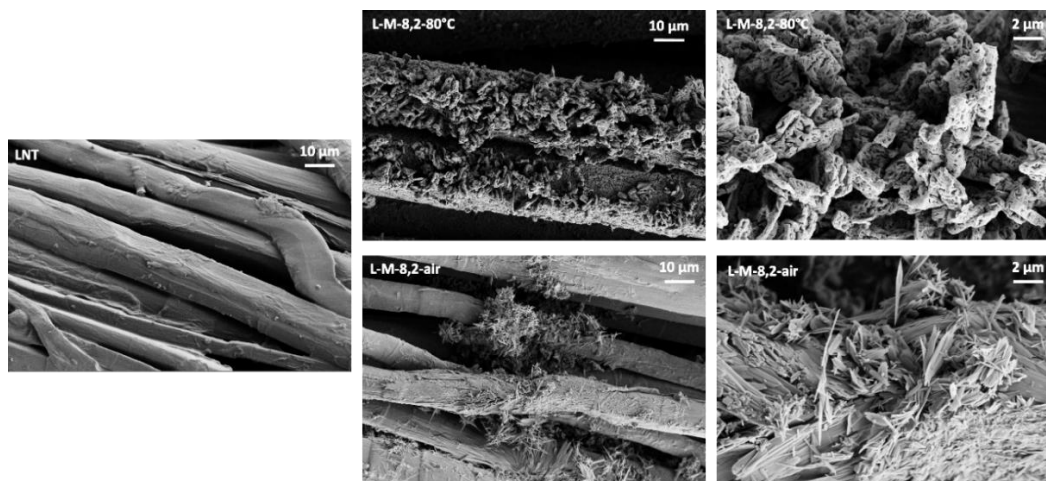


Figure V-12 : Images MEB des fibres brutes, L-M-8,2-80°C (séchées à l'étuve) et L-M-8,2-air (séchées à l'air)

#### V.A.2.4- Fluoration des fibres mercerisées

Les fibres désormais mercerisées et présentant des cristaux de soude et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à leurs surfaces, doivent subir le traitement de fluoration, destiné à conjointement apporter un caractère hydrophobe aux fibres de lin (dans le but de réduire l'apparition de champignon à leur surface) et à convertir  $\text{NaOH}$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en  $\text{NaF}$  (apportant l'aspect anti-termite aux fibres de lin).

Afin de réaliser les fluorations de nos fibres préalablement traitées, le même protocole que celui employé et décrit dans le chapitre III (III.A.1.2.2-Protocole de fluoration, p123) fût employé avec un temps de fluoration de 10min correspondant à l'optimum précédemment obtenu.

En outre, pour conserver la surface en contact avec le fluor constante, puisque les fibres mercerisées mesurent 30cm de long contre 50cm pour l'optimisation décrite au chapitre III (III.A.1.2.2-Protocole de fluoration, p123), une bande supplémentaire de 20cm de fibres brutes fût disposée à côté des fibres mercerisées, entre celles-ci et l'entrée du gaz difluor. Dans le même objectif d'être strictement dans les mêmes conditions que celles employées antérieurement, 2 bandes de lin furent fluorées en même temps afin d'introduire au sein du réacteur, une quantité de fibres équivalente à celle qui était présente durant fluorations réalisées antérieurement. En outre, comme illustré dans la Figure III-4, la première partie des fibres fluorées au sein de ce réacteur ressortait brûlée. Ici ce sera donc la bande de fibres brutes qui subira cet effet, et non les fibres précédemment traitées.

#### V.A.2.5- Caractérisation des fibres fluorées

##### V.A.2.5.1- Diffraction des rayons X

De la même manière que post-mercerisation, les fibres fluorées furent tout d'abord étudiées par diffraction des rayons X. Dans un premier temps, nous avons souhaité vérifier l'impact du séchage (à l'air ou à l'étuve) sur le produit final obtenu après la fluoration. La Figure V-13 présente les diffractogrammes des fibres L-M(u)-8,2 séchées à l'air ou à l'étuve puis fluorées. Après post-fluoration, quel que soit le type de séchage précédemment réalisé, le composé cristallin final s'avère identique compte tenu de la similarité des diffractogrammes.

De par ces similarités, seul l'échantillon séché à l'étuve a été caractérisé complètement car il s'avérait plus rapide à re-synthétiser pour vérifier la reproductibilité (de par le séchage accéléré).



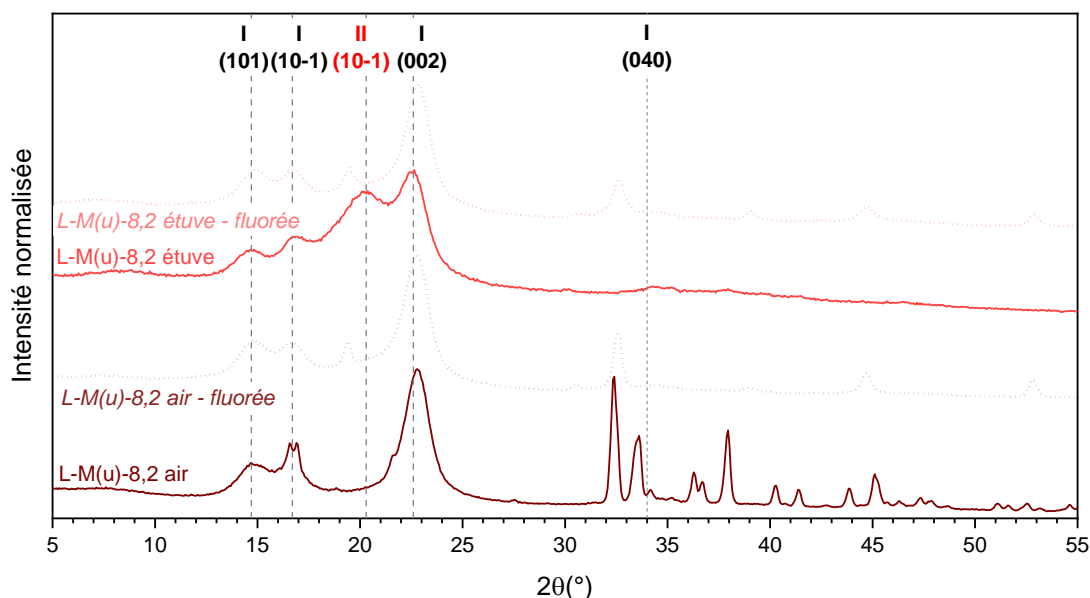


Figure V-13 : Comparaison entre les diffractogrammes des fibres LM8 séchées à l'air et à l'étuve, non fluorées et fluorées

Ainsi, le diagramme DRX de l'échantillon mercerisé avec une solution de soude à 8% et fluoré (L-M(u)-8,2-F) a été comparé (Figure V-14) à celui obtenu à partir de NaF commercial (acheté chez Prolabo)

Si la Figure V-13 démontrait de manière indéniable qu'une nouvelle phase cristallographique était formée par le traitement de fluoration, la Figure V-14 souligne que la réaction fluoration ne forme pas ou pas uniquement le composé NaF. En effet, si l'apparition d'un pic à 39° peut indiquer la présence de NaF, 4 autres pics à 19°, 33°, 45° et 53° apparaissent après fluoration. Comme nous savons que la fluoration des fibres de lin n'induit aucune modification structurale du lin chapitre III (III.B.4-Propriétés mécaniques des fibres post-traitement, p143), les pics supplémentaires présents ne peuvent correspondre qu'à un produit de transformation de NaOH.

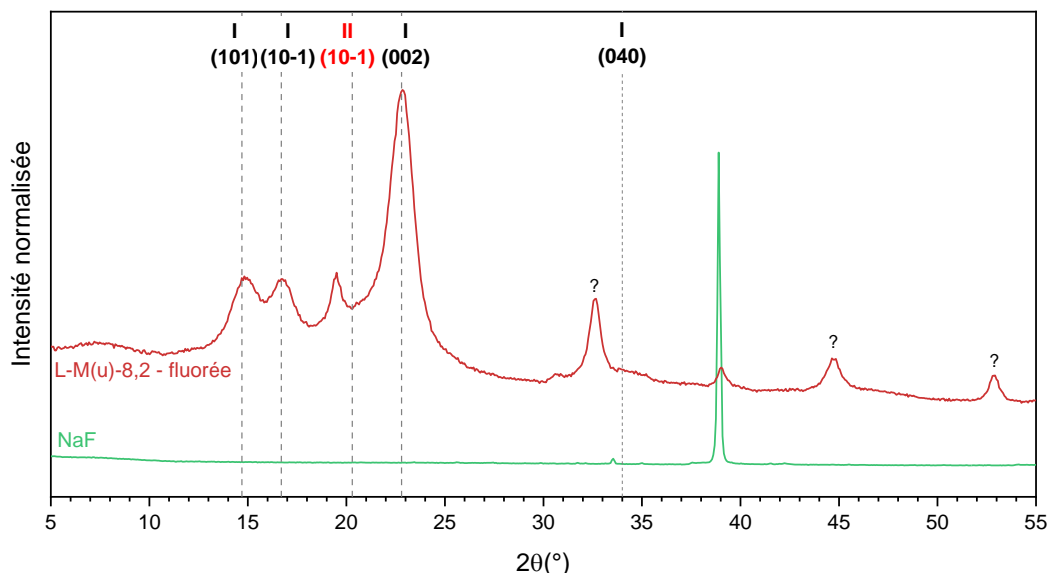


Figure V-14 : Comparaison entre le diffractogramme de l'échantillon L-M-8,2-F et la poudre de NaF commercial

Selon Andersen & Hassel [43], NaF peut réagir avec HF pour former NaHF<sub>2</sub>, selon la réaction (45) :



Or, comme précédemment explicité (III.A.1.2.3-Discussion sur le protocole de fluoration, p125), HF est produit dans l'enceinte du réacteur du fait de la conversion des groupements hydroxyles du lin en CF et de la réaction du fluor avec l'humidité résiduelle. Si la fluoration de NaOH et de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> conduit bien à la formation de NaF, ce dernier réagit avec HF pour former NaHF<sub>2</sub>.

Afin de vérifier cette hypothèse,  $\text{NaHF}_2$  fût synthétisé en recouvrant de la poudre de  $\text{NaF}$  avec une solution de  $\text{HF}$  liquide  $\geq 40\%$  (Puriss. p.a., Reag. ISO, Reag. Ph. Eur., Honeywell) dans un bécher en téflon durant 24h. D'autre part, de la poudre de  $\text{NaOH}$  fût fluorée *via*  $\text{F}_2$  en mode dynamique au sein du même réacteur que décrit au chapitre II. La poudre fût placée dans une nacelle en nickel passivée et un mélange de  $\text{F}_2:\text{N}_2$  selon le rapport volumique 1:3 (respectivement à des débits de 13 et 39mL/min) fut introduit au sein du réacteur à température ambiante.

Ainsi, la Figure V-15 compare les diagrammes DRX des différents composés formés et de  $\text{NaF}$  commercial. La fluoration de  $\text{NaOH}$  conduit à la formation des deux composés :  $\text{NaF}$  et  $\text{NaHF}_2$ . Ce dernier peut donc être obtenu soit avec les H libéré par  $\text{NaOH}$  soit par  $\text{HF}$  émis par les fibres comme source d'hydrogène.

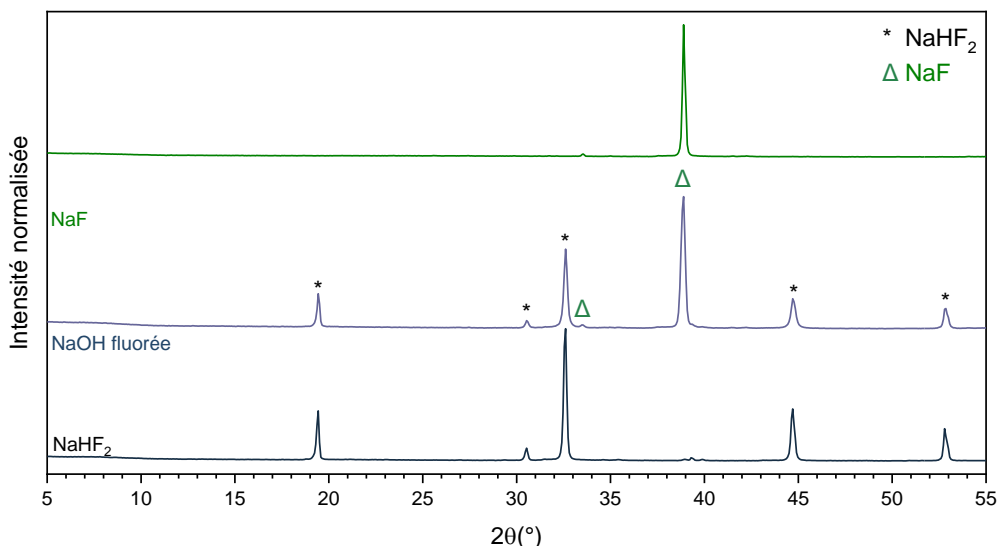


Figure V-15 : Diffractogrammes RX des poudres de  $\text{NaHF}_2$ ,  $\text{NaOH}$  fluorée,  $\text{NaF}$  et  $\text{NaF}$  fluorée

Finalement, en comparant le diffractogramme RX de l'échantillon L-M(u)-8,2-F et ceux de  $\text{NaF}$  et  $\text{NaHF}_2$  (Figure V-16), on se rend compte que le composé présent à la surface des fibres est un mélange de  $\text{NaHF}_2$  et de  $\text{NaF}$ .

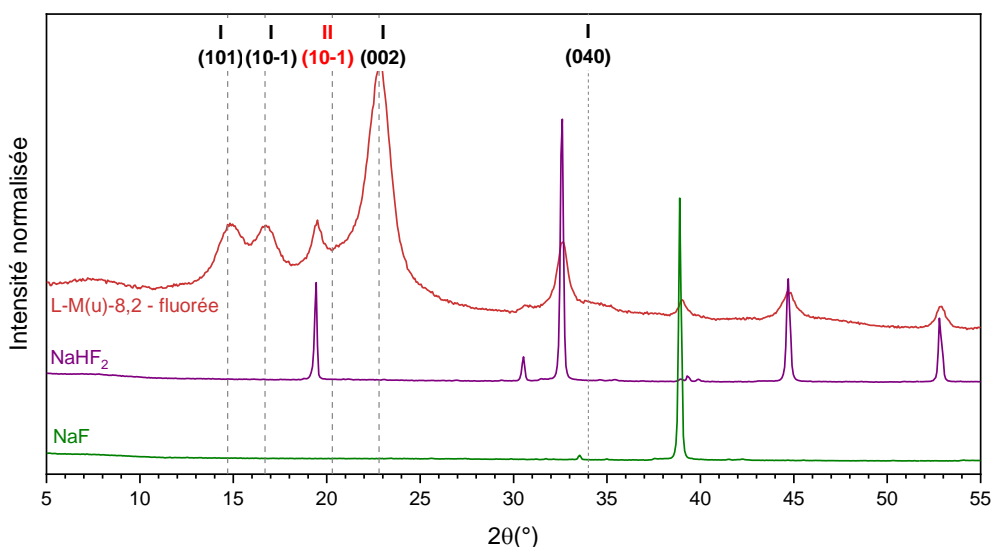


Figure V-16 : Comparaison entre le spectre DRX des fibres L-M-8,2-F et ceux de  $\text{NaF}$  et  $\text{NaHF}_2$

V.A.2.5.2- Conversion du NaHF<sub>2</sub> en NaF

Compte tenu de la toxicité de NaHF<sub>2</sub> [44], une conversion de ce composé en NaF a été envisagée en se basant sur les travaux de J. Fischer [45] sur la décomposition thermique de NaHF<sub>2</sub> en fonction de la pression. Selon cette étude, à pression atmosphérique (P<sub>0</sub>), NaHF<sub>2</sub> se décompose en NaF à une température de 160°C, selon l'équation (46).



Le chauffage des fibres à 180°C pendant 2h conduit bien à la conversion de NaHF<sub>2</sub> présent en surface des fibres en NaF comme l'atteste les diffractogrammes (Figure V-17 ; les pics de diffraction correspondant à NaHF<sub>2</sub> ont disparu pour le produit traité (L-M-8,2-F-traité) laissant place à un pic intense à 39° caractéristique de NaF. Ceci démontre que le traitement thermique a bien permis de décomposer NaHF<sub>2</sub> en NaF. En outre, les nouveaux pics à 22° et 52° sont attribuables à des fluorures de sodium du type NaF·nHF (n = 2, 3, 4, etc.) formés en minorité lors de la libération de HF. Toutefois, ces composés n'ayant été que très peu étudiés dans la littérature, ceci reste une hypothèse.

En effet, à notre connaissance, seul S. Ivlev *et al.* [46] ont synthétisé et analysé les composés NaF·nHF (n = 2, 3, 4). À partir des fichiers .cif de leurs travaux, nous avons pu comparer leurs diffractogrammes théoriques avec celui de la fibre traitée (Annexe VII : Comparaison de nos fibres LM8f traités thermiquement et les composés NaF·nHF (n = 2, 3, 4), p272) sans pouvoir déterminer précisément quel composé est présent en surface des fibres.

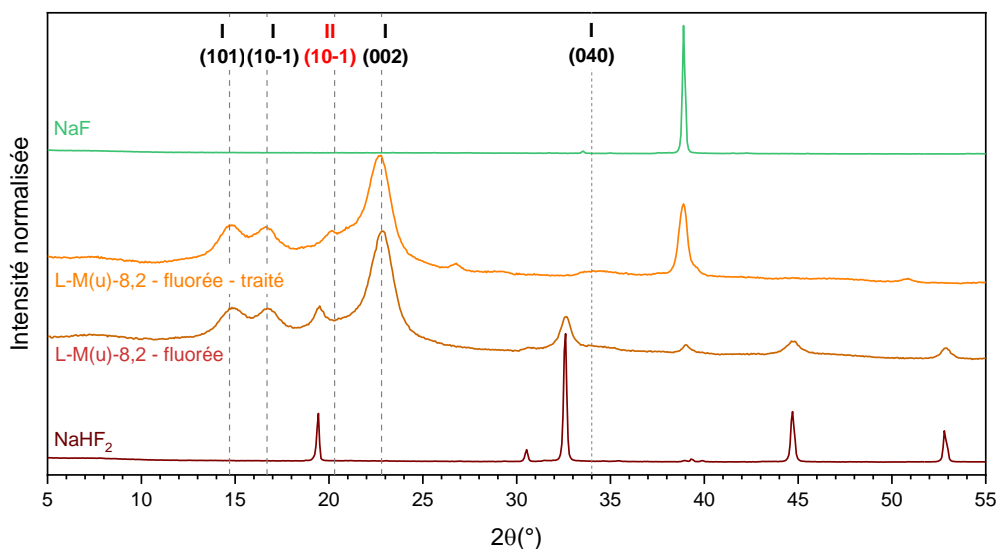


Figure V-17: Comparaison entre le diffractogramme X des fibres L-M-8,2-F, L-M-8,2-F-traité, NaF et NaHF<sub>2</sub>

V.A.2.5.3- Analyses par RMN du solide du <sup>19</sup>F et du <sup>23</sup>Na

Des analyses par RMN du solide de nos fibres furent également conduites sur les noyaux <sup>19</sup>F et <sup>23</sup>Na (Figure V-18 a et b respectivement).

Concernant le noyau <sup>19</sup>F tout d'abord (Figure V-18a), les spectres des trois composés NaHF<sub>2</sub>, des fibres L-M-8,2-F, L-M-8,2-F-traitées possèdent une bande à -222ppm, qui correspond à celui de NaF [47,48]. Ceci est attendu pour les fibres L-M(u)-8,2-F-traité (puisque NaHF<sub>2</sub> a été converti en NaF) et L-M(u)-8,2-F (mélange de NaF et de NaHF<sub>2</sub>). En revanche, sa présence est surprenante pour NaHF<sub>2</sub>. Selon K. Shimizu *et al.* [49] pourtant, le bifluorure de sodium ne possède qu'une seule bande à un déplacement chimique de -189ppm. Cependant, sur le spectre présenté dans cette étude, une bande est bien présente à -222ppm, mais attribuée, à tort probablement, à une bande de rotation.

La 3<sup>ème</sup> bande, présente à -150ppm sur les spectre de NaHF<sub>2</sub> et des fibres L-M(u)-8,2-F-traitées, correspond à l'ion HF<sub>2</sub><sup>-</sup> [50] qui peut se former en présence de HF dans un composé et qui est probablement adsorbé au sein de nos fibres.

Ainsi, par RMN du  $^{19}\text{F}$  il est possible d'affirmer que les fibres L-M(u)-8,2-F comportent du  $\text{NaHF}_2$  de par la présence des bandes isotropes à -222ppm et -189ppm. La présence exclusive de  $\text{NaF}$  n'est pas ici univoque car la bande à -189ppm correspond à la fois à  $\text{NaF}$  et à  $\text{NaHF}_2$  et nous devons nous fier à la diffraction des rayons X pour conclure sur la conversion  $\text{NaHF}_2$  en  $\text{NaF}$  (s'il reste du  $\text{NaHF}_2$  il est amorphe et vu uniquement en RMN).

Pour les données  $^{23}\text{Na}$ , par analogie avec la RMN du  $^{19}\text{F}$ , on attribue la bande correspondant au  $\text{NaF}$  à 0ppm (mais également à  $\text{NaHF}_2$ ), de par le fait que cette dernière est présente sur les trois échantillons. La seconde bande à -15ppm est caractéristique de  $\text{NaHF}_2$  (de par la présence de cette bande pour les composés L-M(u)-8,2-F et  $\text{NaHF}_2$  contrairement à L-M(u)-8,2-F-traité). Enfin la bande de faible intensité à -25ppm serait associée aux autres composés du type  $\text{NaF}\cdot n\text{HF}$  qui apparaissent à la suite de la réaction entre  $\text{NaF}$  et  $n$  équivalent de  $\text{HF}$ .

Ainsi, par rapport aux analyses RMN réalisées sur le noyau  $^{19}\text{F}$ , celles conduites sur le noyau  $^{23}\text{Na}$  permettent de mettre en évidence la présence probable d'impuretés en surface des fibres, en l'occurrence  $\text{NaF}\cdot n\text{HF}$ .

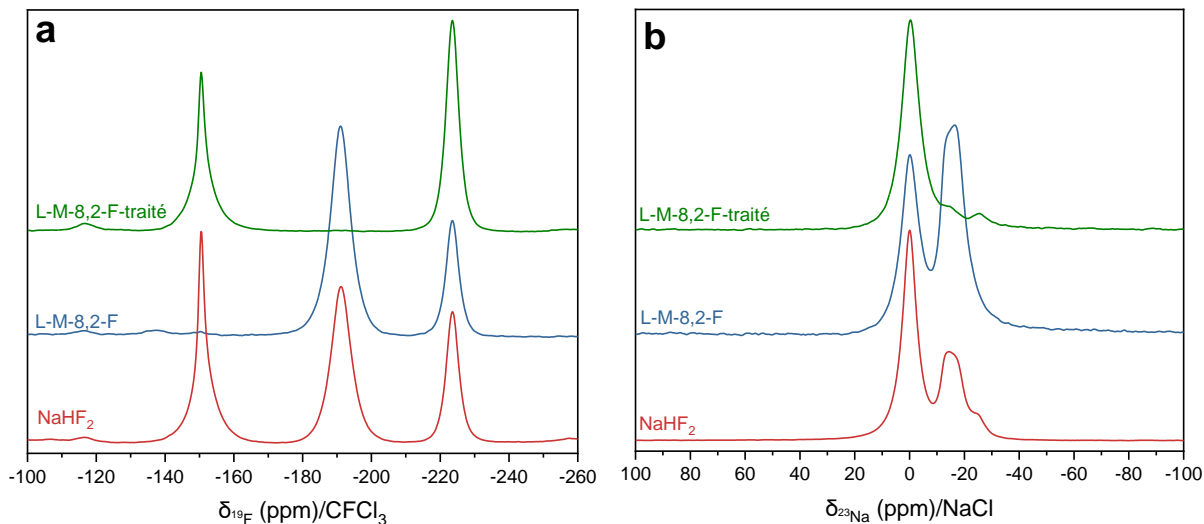


Figure V-18 : Spectres RMN du solide de  $\text{NaHF}_2$ , des fibres L-M-8,2-F, L-M-8,2-F-traitées sur le noyau (a)  $^{19}\text{F}$  et (b)  $^{23}\text{Na}$

#### V.A.2.5.4- Observations microscopiques

La présence d'un composé à la surface des fibres est indéniable à deux échelles d'observation, selon la MEB (1500x) couplée EDX (Figure V-19) et l'AFM (Figure V-20). Les cristaux forment des petits amas à la surface et entre les différentes fibres qui forment les fils. La cartographie par EDX met en évidence que ces cristaux sont composés de sodium et de fluor.

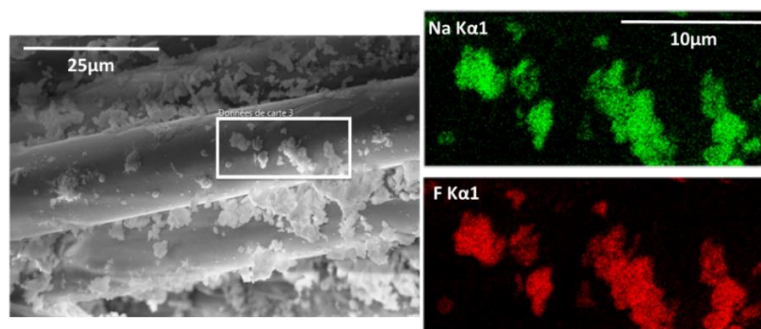


Figure V-19 : Image MEB et cartographies EDX de l'échantillon

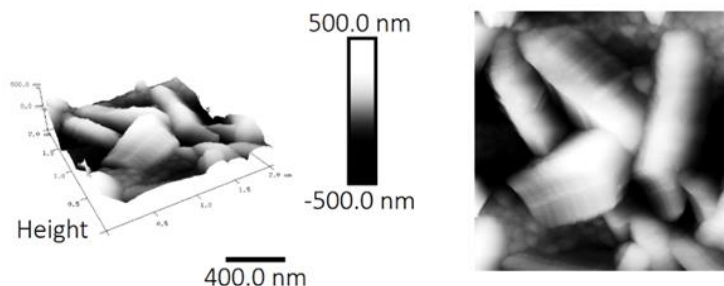


Figure V-20 : Images AFM des fibres L-M-8,2-F traitées

V.A.2.5.5- *Évolution des propriétés mécaniques*

Afin d'évaluer l'impact des traitements conduits sur les propriétés mécaniques des matériaux, des essais de traction furent conduits selon la norme NF T25-501-2 [51], avec 25 essais réalisés sur fil et dont les résultats sont présentés au sein du Tableau V-2.

Le module d'Young (E) et la résistance maximale à rupture ( $\sigma_m$ ) sont diminués très significativement par la mercerisation, avec une perte de 75% et 60%, respectivement, quel que soit le mode de séchage. En revanche, une amélioration importante de l'allongement maximal à rupture (A%) est notée : les fibres sont rendues plus élastiques.

Le traitement de surface qu'est la fluoration n'a aucun impact sur les performances mécaniques des fibres ; les niveaux de module, de résistance maximale à rupture et d'allongement maximal à rupture ne sont pas changés. La mercerisation a énormément diminué ces caractéristiques et interroge sur l'application de telles fibres dans des applications techniques tel que les composites. Pour des usages ne nécessitant pas ou peu de performances mécaniques, les diminutions observées ne seront pas problématiques.

Tableau V-2 : Propriétés mécaniques des fibres de lin mercerisées et mercerisées fluorées

	Fibres brutes	LM8 étuve	LM8 étuve fluorée	LM8 air	LM8 air fluorée
<b>E</b>	12,2 ± 4,4	2,8 ± 1,0	2,7 ± 1,0	3,4 ± 0,9	3,6 ± 1,1
<b><math>\sigma_m</math></b>	525 ± 204	279 ± 67	283 ± 79	233 ± 54	209 ± 67
<b>A%</b>	7,1 ± 0,5	13,0 ± 2,6	13,6 ± 2,5	10,8 ± 1,2	11,4 ± 2,7

Suite au traitement de mercerisation (modifié), deux composés différents ont cristallisé en surface des fibres en fonction du type de séchage employé : NaOH lors d'un séchage sous vide à 80°C et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lors d'un séchage à l'air. Ces 2 types de fibres embarquant NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> conduisent après fluoration à la formation de NaHF<sub>2</sub>, de par le HF formé au sein du réacteur de fluoration. Compte tenu de la dangerosité de NaHF<sub>2</sub>, un traitement thermique à 180°C fût appliqué aux fibres dans le but de décomposer NaHF<sub>2</sub> en NaF. À la suite de cet ultime traitement, l'objectif de préparer des fibres de lin recouvertes de cristaux de NaF est atteint, permettant d'évaluer l'effet protecteur vis-à-vis des insectes ou des champignons. En revanche, ce dépôt de NaF se fait au dépend des propriétés mécaniques qui sont-elles grandement diminuées. La mercerisation primaire est alors en cause et non la post-fluoration.

V.A.3- *Le traitement à la silice*

En parallèle du traitement de mercerisation (modifié) précédemment décrit, un traitement alternatif à partir de nanoparticules de silice SiO<sub>2</sub> a été investigué. De la même manière que pour la mercerisation, la première étape consiste à imprégner les tissus de ces nanoparticules en mettant à profit sur leur nature hydrophile (présence de OH en surface).

V.A.3.1- **Imprégnation des fibres par les nanoparticules de silice**

V.A.3.1.1- *Optimisation du protocole expérimental*

À la différence du traitement de mercerisation, dont la littérature regorge d'exemples d'utilisation [41,52–55], positionner des nanoparticules de silice sur des fibres (quelles qu'elles soient), n'a été que très peu réalisé [18,19] (et jamais sur des fibres végétales). Aussi, nous avons décidé d'employer une immersion des fibres dans une dispersion stable de nanoparticules de silice hydrophile dans l'eau de manière à imprégner les fibres. Ainsi, pour cette étude nous emploierons des nanoparticules de silice de 10nm de diamètre fourni par Solvay et visible sur l'image MET présentée en Figure V-21.

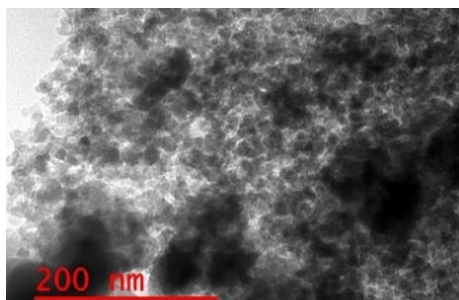


Figure V-21 : Image MET des nanoparticules de silice

À la différence de la soude qui se dissout totalement dans l'eau et qui forme donc une "solution", les particules de silices elles, se dispersent uniformément dans l'eau par agitation ou sonication. Cependant, pour pouvoir réaliser notre imprégnation, des temps de stabilité allant de 2 à 24h sont nécessaires. Aussi, la première étape a consisté à identifier quelles concentrations permettent cette stabilité.

Dans cet objectif, des dispersions de silice furent préparées au sein de petit flacon en verre de 5mL de contenance. Les concentrations de ces dernières variaient de 1 à 20g.L<sup>-1</sup> par pas de 1g.L<sup>-1</sup>. Les flacons étaient ensuite placés dans un bain à ultrasons pendant 30min.

Après 24h au repos, les dispersions allant jusqu'à 5g.L<sup>-1</sup> ne présentaient pas de sédimentation tandis qu'à partir de 6g.L<sup>-1</sup> un nombre significatif de nanoparticules au fond des vials était observé. Aussi, la concentration de 5g.L<sup>-1</sup> fût retenue.

Les imprégnations ont été réalisées avec des bandes de fibres de lin FlaxTape® désensimées de 30x4cm<sup>2</sup>, maintenues immergées dans la dispersion de silice à 5g.L<sup>-1</sup> pendant 2h, 4h, 8h et 24h avant d'être placées à l'étuve sous-vide pour être séchées.

La nomenclature L-S-"nombre d'heure d'imprégnation" sera employée.

#### V.A.3.1.2- Caractérisation des fibres traitées à la silice

Une fois les imprégnations réalisées, l'objectif fût de démontrer la présence des particules de silice en surface des fibres. Ces dernières étant amorphes, la diffraction des rayons X n'est pas informative. Alors que les spectroscopies IR et RMN du <sup>29</sup>Si devaient mettre en évidence cette présence de nanoparticules de silice à la surface des fibres de lin, leur faible quantité n'a pas permis d'induire une quelconque différence entre les spectres IR des fibres traitées et brutes ou un signal exploitable en RMN <sup>29</sup>Si (malgré 24h d'acquisition, la faible abondance isotopique du <sup>29</sup>Si, 4,67%, contre 92,23% et 3,10% respectivement pour le <sup>28</sup>Si et le <sup>30</sup>Si [56], compliquant encore l'analyse, de même que les temps de relaxation souvent longs des noyaux <sup>29</sup>Si).

Les observations MEB des fibres traitées durant 2h ne présentaient pas de particule visible à cette échelle, signe que le traitement n'avait pas été assez long. Ce n'est qu'à partir d'un traitement de 4h qu'un grand nombre de nanoparticules "en amas" furent observable, comme illustré en Figure V-22. Pour des temps d'imprégnations plus longs, les mêmes observations ont pu être faites, de démontrant le dépôt de nanoparticules pour des temps d'imprégnation supérieurs ou égaux à 4h.

En conséquence de ces résultats, les échantillons L-S-4 et L-S-8 dont les temps d'imprégnation sont nettement plus courts ont été étudiés en priorité par rapport à L-S-24.

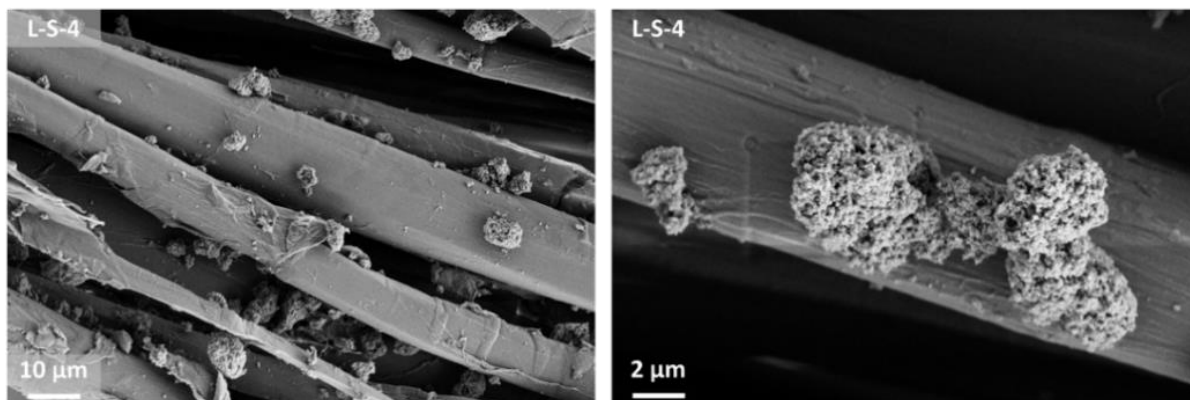


Figure V-22 : Observation MEB des fibres L-S-4 à un grossissement de 1000x et 5000x

#### V.A.3.2- Fluoration des fibres traitées à la silice

Le protocole de fluoration est strictement identique à celui appliqué aux fibres mercerisées (10min de fluoration en mode statique avec 2 bandes dans le réacteur de fluoration).

Pour la nomenclature, un "-F" est ajouté aux noms des échantillons fluorés, L-S-4-F par exemple



V.A.3.2.1- *Caractérisations des fibres traitées par la silice et fluorées*

À la différence des noyaux  $^{29}\text{Si}$  dont l'abondance isotopique est inférieure à 5%, celle du  $^{19}\text{F}$  est de 100% et les temps de relaxation sont courts en général (contrairement à  $^{29}\text{Si}$ ). La RMN du  $^{19}\text{F}$  pouvait s'avérer utile. Ainsi, les spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  des échantillons L-S-4-F et L-S-8-F sont présentés en Figure V-23 et comparés à ceux des fibres de lin fluorées 10min au sein du chapitre III (III.A.3.1- *Mécanisme réactionnel de fluoration du lin*, p128). Les spectres de L-S-4-F et L-S-8-F se différencient par rapport à celui des fibres FT-F-10min dans la zone des déplacements chimiques associés aux groupements  $\text{CF}_2$  (de -100 à -155ppm). En effet, là où le spectre de FT-F-10min présentait 2 bandes à -107ppm et -130ppm, ceux des fibres embarquant la silice et fluorées ne présentent qu'une seule bande à -130ppm. Ce phénomène s'explique par le fait que le lin initialement employé n'est pas le même (ici nous sommes sur des fils de lin donc plus de matière que les bandes de lin "unitaire" employées précédemment). Ainsi, en se basant sur l'étude menée au cours du chapitre III, on se rend compte que la fluoration des fils de lin génère une couche fluorée plus organisée, *i.e.* un pourcentage de semi-cristallinité de la couche fluorée plus élevé. En outre, l'apparition d'une bande à -151ppm est notable. Selon E. Lataste *et al.* [57], qui constituent (à notre connaissance) la seule publication de la littérature présentant des analyses RMN de silice fluorée, le déplacement chimique du groupement  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  se situe entre -150 et -160ppm. L'apparition de cette bande démontre la présence de nanoparticules de silice fluorée sur nos fibres de lin pour les échantillons L-S-4-F et L-S-8-F. Sa plus grande intensité pour l'échantillon L-S-8-F montre que les temps d'imprégnation longs favorisent l'incorporation de la silice.

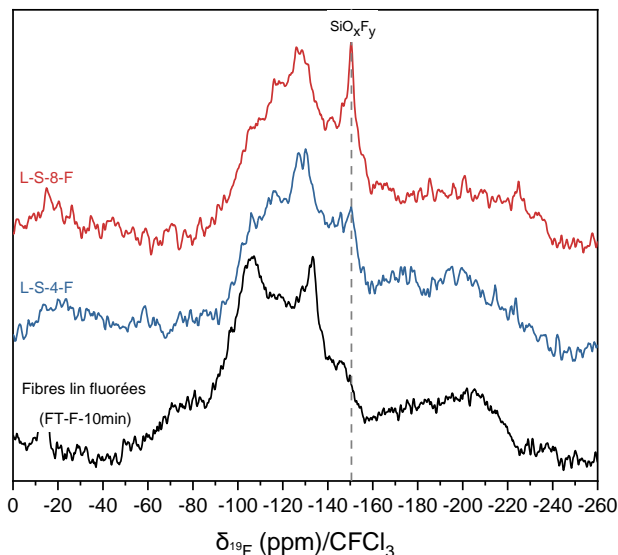


Figure V-23 : Spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  des fibres de lin brutes fluorées (FT-F-5min) et traitées à la silice pendant 4h et 8h avant fluoration (L-S-4-F et L-S-8-F respectivement)

Les images MEB (Figure V-24) confirment la présence d'amas de nanoparticules de silice. En revanche, par rapport à ces mêmes amas avant fluoration (Figure V-22), leurs dimensions et leurs nombres sont plus faibles. Du fait de la grande affinité du fluor pour le silicium et la stabilité de la liaison Si-F avec une énergie de 565 kJ/mol, (contre 485 kJ/mol pour C-F), la fluoration de la silice  $\text{SiO}_2$  s'accompagne d'une décomposition en  $\text{SiF}_4$  gazeux. Les particules sont progressivement rognées si la fluoration perdure.

Néanmoins, une quantité satisfaisante de nanoparticules de silice fluorée est présente à la surface des fibres, signe de la faisabilité du traitement. Le procédé peut être grandement amélioré en optimisant conjointement le temps de fluoration (plutôt que de prendre celui des fibres mercerisées) et l'imprégnation.

Par la bande attribuée aux groupements  $\text{CF}_2$  centrée autour de -120ppm, la RMN  $^{19}\text{F}$  donne aussi une information importante : les atomes de fluor sont greffés de manière covalente sur la surface des fibres. Autrement dit le contraste de réactivité entre fibres (lignine) et silice n'est pas suffisant pour que, dans nos conditions opératoires, le fluor se concentre sur  $\text{SiO}_2$  en préservant la surface des fibres. Ce risque initial, lié à la très grande affinité de F pour Si, est écarté. La même conclusion peut être faite pour NaOH puisque les fibres sont aussi fluorées. Ces données RMN sont supportées par les résultats de spectroscopie IR (non montrés ici) qui montrent la bande de vibration des groupements  $\text{CF}_x$ .



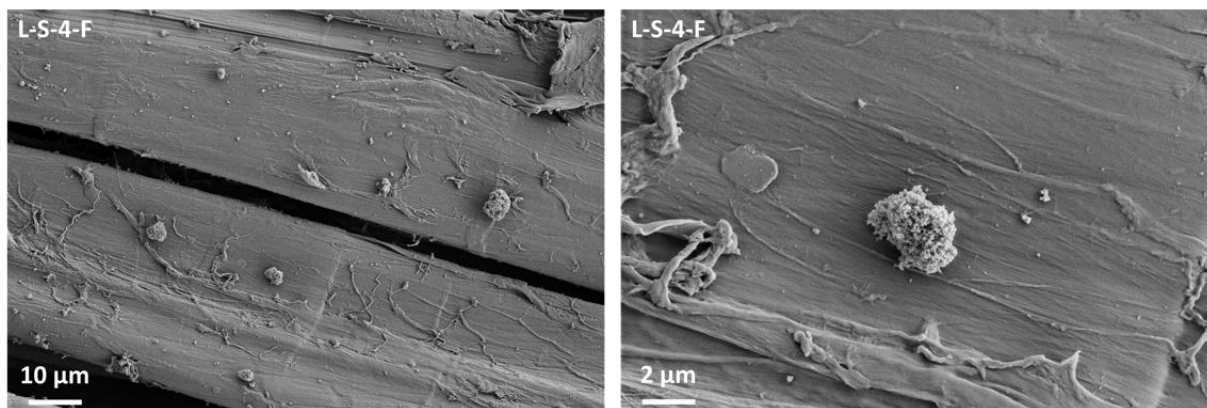


Figure V-24 : Observation MEB des fibres L-S-4-F à un grossissement de 1000x et 5000x

#### V.A.3.2.2- Évolution des propriétés mécaniques

De la même manière que pour les fibres de lin mercerisées fluorées, les fibres ayant subi le traitement d'imprégnation de silice furent testées mécaniquement et les résultats présentés au sein du Tableau V-3. En comparant les résultats avec les fibres de lin mercerisées (Tableau V-2), une diminution des propriétés mécaniques est aussi constatée, mais bien plus acceptable. En effet, après le post-traitement apportant silice, le module d'Young et la résistance maximale à la rupture ne sont diminués que d'environ 25%, à comparer aux 75% de baisse suite à la mercerisation. La fluoration induit une nouvelle baisse de ces grandeurs, restant supérieurs cependant à ceux obtenus après mercerisation-fluoration des fibres. Ainsi la supériorité du traitement à base de silice est établie pour des applications techniques (dans l'hypothèse où ce dernier permet d'obtenir les effets protecteurs escomptés vis-à-vis des nuisibles).

Tableau V-3 : Propriétés mécaniques des fibres de lin mercerisées et mercerisées fluorées

	Fibres brutes	LS4 étuve	LS4 fluorée
<b>E</b>	12,2 ± 4,4	9,0 ± 2,7	6,8 ± 2,7
<b><math>\sigma_m</math></b>	525 ± 204	410 ± 116	245 ± 112
<b>A%</b>	7,1 ± 0,5	8,7 ± 1,6	6,7 ± 1,1

#### V.A.4- *Analyse de la résistance aux moisissures et aux termites des fibres de lin traitées*

Étant en possession de fibres de lin embarquant des cristaux de NaF d'un côté et de nanoparticules de silice fluorées de l'autre, la dernière étape de notre étude visait à démontrer l'aspect protecteur de ces composés vis-à-vis des termites et des moisissures. Dans cet objectif, le laboratoire BioForBois appartenant à l'Institut Technologique FCBA (Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement) et agréé par le COFRAC, a été sollicité pour réaliser ces tests en prestation.

Ainsi, 4 types de fibres (sous la forme d'une bande de 30cmx5cm<sup>2</sup>) furent sélectionnés (Tableau V-4), des fibres brutes, composées de lin pur (FlaxTape® désensimé), ces mêmes fibres brutes fluorées pendant 10min, celles mercerisées, fluorées et traitées thermiquement pour former NaF à leur surface et enfin les fibres imprégnées de silice fluorée.

Tableau V-4 : Nomenclature et traitement(s) subis par les échantillons analysés

Nom de l'échantillon	LB	LBF	LM8F	LS8F
Traitement	/	Fluoration	Mercerisation + Fluoration + Traitement thermique	Imprégnation de silice + Fluoration

#### V.A.4.1- Test de résistances aux termites

##### V.A.4.1.1- *Conditions des essais de résistance aux termites*

Pour conduire les essais de résistance aux termites, 5 échantillons de 5cm<sup>2</sup> de chaque type de fibres furent placés au sein de boîtes de pétri de 8,5cm de diamètre à l'intérieur desquelles se trouvaient un substrat de sable de silice humidifié à 1:4 eau:sable (volume:volume) (sans contact entre le sable et les fibres) et 100 ouvriers *Reticulitermes flavipes* (originaires de Saint-Trojan-les-Bains en Charente-Maritime). Les boîtes furent ensuite stockées à 26°C et à 70% d'humidité relative au sein d'une chambre d'essai durant 8 semaines. Ces tests sont basés sur la norme NF EN 117 [58], mais la totalité des conditions demandées ne sont pas strictement respectées, notamment concernant la taille de l'échantillon.

##### V.A.4.1.2- *Efficacité des traitements contre les termites*

Une fois les 8 semaines écoulées, les fibres de lin furent examinées sous loupe binoculaire de manière à réaliser une évaluation visuelle du niveau de l'attaque des termites selon le barème présenté dans le Tableau V-5 et issu de la norme NF EN 117 [58].

Tableau V-5 : Barème de notation de l'inspection visuelle du test relatif aux termites

Note	Description
0	Absence d'attaque
1	Tentative d'attaque : érosion superficielle
2	Attaque légère : dissociation des fibres de la trame principale
3	Attaque moyenne : présence de trous
4	Forte attaque : dislocation du matériau

Les photographies des échantillons testés sont réunies dans le Tableau V-6 et leur notation indiquée en rouge. L'observation de l'état des fibres post-attaque des termites souligne que les fibres brutes sont totalement disloquées, engendrant une note moyenne de 4 quant à l'attaque.

Les fibres uniquement fluorées présentent quant à elles des traces d'attaques très localisées mais se retrouvent globalement dans un bien meilleur état que les fibres brutes. Ce phénomène se traduit par une note moyenne de 2,2 qui démontre que la fluoration des fibres de lins permet déjà de les protéger vis-à-vis de l'attaque des termites.

En s'intéressant maintenant aux fibres recouvertes de cristaux de NaF, quasiment aucune trace d'attaque des termites n'est visible et une note moyenne de 0,8 est attribuée au matériau LM8F ce qui démontre la grande efficacité de ce traitement.

En observant finalement l'état des fibres de lin embarquant des nanoparticules de silice, l'état des fibres semble similaire à celui des échantillons uniquement fluorés ; la note moyenne de 2,0, équivalente à celle des fibres brutes, conforte cette similitude. Ceci suppose qu'il n'y a pas d'effet anti-termites supplémentaire apporté par la silice fluorée en probable lien avec la faible quantité de particules sur les images MEB (Figure V-22).

Tableau V-6 : Photographies des échantillons post-exposition aux termites et notation (en rouge)

LB	LBF	LM8F	LS8F
E1 4	E6 2	E11 0	E16 0
E2 4	E7 0	E12 1	E17 3
E3 4	E8 3	E13 1	E18 3
E4 4	E9 3	E14 1	E19 1
E5 4	E10 3	E15 1	E20 3



#### V.A.4.2- Test de résistance aux champignons

##### V.A.4.2.1- Conditions des essais de résistance aux champignons

Les tests de résistance à l'apparition de champignon furent conduits avec 5 échantillons de chaque type de fibres, disposés dans des boîtes de pétri en présence d'une souche de champignon *Aspergillus niger* (MNHN 48-521) et conservés 4 semaines à  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $95 \pm 4\%$  d'humidité relative durant 4 semaines.

##### V.A.4.2.2- Efficacité des traitements contre la prolifération de champignons

À l'issue de la période d'incubation de 4 semaines, un examen visuel des fibres fût conduit à l'œil nu et sous microscope (grossissement 20x et 50x) afin de qualifier l'attaque des champignons selon le barème présenté dans le Tableau V-7.

Tableau V-7 : Barème de notation de l'inspection visuelle du test relatif aux moisissures

Note	Description
0	Aucune croissance de moisissure n'est visible* sur la surface de l'échantillon d'essai.
1a	Pas de développement de moisissures visible à l'œil nu - développement de moisissures visible au microscope (grossissement 50x minimum) : quelques taches** (hyphes ou têtes de spores) de moisissures.
1b	Pas de développement de moisissures visible à l'œil nu - développement de moisissures visible au microscope (grossissement 50x minimum) : développement intensif de moisissures***.
2	Développement de la moisissure visible à l'œil nu : quelques taches de moisissure.
3	Développement de la moisissure visible à l'œil nu ; développement intensif de la moisissure.

\* À l'œil nu et au grossissement 20x et 50x

\*\* Au grossissement 20x, moins de 30% de la surface observée est recouverte de zone de croissance de champignon- le grossissement 50x est employé pour confirmer ou non la croissance de la moisissure.

\*\*\* Au grossissement 20x, plus de 30% de la surface observée est recouverte de zone de croissance de champignon- le grossissement 50x est employé pour confirmer ou non la croissance de la moisissure.

Les observations réalisées, une note fût attribuée à chaque échantillon et une note moyenne a donc pu être déduite pour chaque type de traitement (Tableau V-8). Les résultats démontrent que l'ensemble des fibres traitées (au fluor uniquement ou recouvertes de NaF/silice fluorée) présentent une note de 0 signifiant qu'elles possèdent une très bonne résistance aux champignons. *A contrario*, les fibres de lin brutes présentent un début d'attaque vis-à-vis des champignons (classe a1) comme le montre la Figure V-25. Aussi, ces résultats démontrent que le fluor présent en surface des fibres a un effet protecteur vis-à-vis des moisissures. Toutefois, les fibres végétales et autres matériaux lignocellulosiques sont généralement davantage sujets aux attaques des champignons que ce qui a été observé ici [1,59]. Pour expliquer ce phénomène, il est nécessaire de se rappeler que les fibres de lin employées pour cette étude ont subi un lavage à l'éthanol pour éliminer l'ensimage DGEBA. Des résidus de ce polymère ont pu induire un effet protecteur vis-à-vis des champignons, pouvant expliquer la faible prolifération d'*A. niger*. Il serait donc intéressant de reproduire ces essais sur des fibres exemptes de tout traitement préalable afin de mieux évaluer l'effet du traitement

En outre, comme le traitement de fluoration suffit pour empêcher le développement des champignons, il est impossible de conclure sur l'effet de la silice fluorée et de NaF.

Quoi qu'il en soit, il nous est néanmoins possible d'affirmer que la fluoration du lin, à elle seule, induit un effet protecteur significatif vis-à-vis de l'apparition de moisissures, ajoutant un intérêt supplémentaire à la fluoration des fibres de végétales.

Tableau V-8 : Notes de chaque échantillon et moyenne de chaque traitement vis-à-vis de la résistance aux moisissures

	LB	LBF	LM8F	LS8F
Notations	0,1a,1a,1a,0	0,0,0,0,0	0,0,0,0,0	0,0,0,0,0
Moyenne	<b>1a</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>



Figure V-25: Photo de l'un des échantillons de lin brutes, post-test de résistance aux champignons à un grossissement de 80x

## Conclusion des traitements de protection étudiés vis-à-vis des nuisibles du lin

Au cours de cette étude exploratoire, nous avons souhaité étudier les impacts de la fluoration des fibres de lin vis-à-vis de la protection de ces matériaux aux attaques des termites et des champignons. En outre, dans l'hypothèse où la fluoration seule ne suffirait pas à induire une résistance aux agressions extérieures précédemment présentées, des cristaux de soude et des nanoparticules de silice ont été déposés en surface des fibres qui, à la suite d'un traitement de fluoration sont respectivement être convertis en NaF (connu pour ses propriétés anti-termites et antifongiques) et en silice fluorée.

Ainsi, à l'issue de ces travaux et des différentes difficultés/surprises qui sont survenues lors de la synthèse de ces différents composés, nous avons finalement réussi à obtenir trois types de fibres de lin : fluorées, fluorées et recouvertes de cristaux de NaF, fluorées et recouvertes de nanoparticules de silice fluorée.

Les tests de résistance aux termites et aux champignons ont démontré dans un premier temps que l'application du traitement de fluoration sur les fibres de lin permettait d'obtenir une protection significative vis-à-vis des attaques de termites et de l'apparition de moisissures.

En outre, si lors de cette fluoration des cristaux de soude sont convertis en NaF, éventuellement avec l'aide d'un post-traitement thermique pour convertir  $\text{NaHF}_2$  en NaF en surface des fibres (étape qui peut être placée juste après la fluoration sans ouvrir le réacteur), la protection devient quasi-totale pour les attaques des termites au prix des performances mécaniques qui diminuent de 75% pour le module d'Young. Il faut relever ici que l'objectif de cette étude préliminaire était de prouver le concept et nous devons disposer d'un indicateur de la présence de NaOH facile à mettre en oeuvre, en l'occurrence la diffraction des rayons X (l'XPS n'étant pas en routine au sein du laboratoire). Or, cette technique nécessite des tailles de cristallite suffisante pour diffracter si bien que lorsque la cristallisation de NaOH était constatée, les conditions de mercerisation étaient sans doute déjà trop drastiques, expliquant la chute des performances mécaniques. Une amélioration du procédé consisterait à réduire le temps de mercerisation et/ou la concentration de la solution alcaline pour adoucir les conditions de mercerisation au bénéfice des propriétés mécaniques.

*A contrario*, la présence de nanoparticules de silice fluorée ne semble pas avoir eu d'effet protecteur supplémentaire par rapport à la fluoration. En revanche, les fibres de lin fluorées permettant déjà d'obtenir la meilleure protection possible vis-à-vis des champignons, l'apport de la silice fluorée ou de NaF ne peut ici pas être étudié. La perte des propriétés mécaniques étant moindre par rapport à la voie mercerisation, ce procédé impliquant la silice fluorée mérite d'être affiné en travaillant sur les conditions de fluoration pour atténuer la décomposition en  $\text{SiF}_4$  et sur les paramètres d'imprégnation mais aussi sur la granulométrie de la silice. Le choix initial d'une silice nanométrique n'est pas forcément le plus judicieux a posteriori et des dimensions micrométriques pourraient permettre un meilleur contrôle de la décomposition, laissant davantage de silice fluorée dans la porosité des fibres (avec une problématique autre alors de stabilisation des dispersions de silice micrométrique, l'assistance de micro-onde durant l'imprégnation étant une solution).

## V.B- Réduction de la polarité des fibres de lin par fluoration plasma

Si l'emploi du gaz  $F_2$  pour greffer du fluor en surface des fibres de lin a été priorisé et validé (chapitre III : III.A-La fluoration des fibres de lin, p122) dans le but de diminuer leur polarité d'une manière plus respectueuse de l'environnement que les méthodes déjà existantes. Nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible d'aller encore plus loin dans la démarche environnementale en valorisant des coproduits (gaz) fluorés de l'industrie, dont les rejets sont nocifs pour l'environnement. Or, le partenaire industriel de cette thèse, Solvay SpecialChem, était producteur de perfluorométhane ( $CF_4$ ) : celui-ci est un sous-produit de la production de fluor par électrolyse du milieu  $KF-2HF$ . En outre, ce gaz est également un gaz réfrigérant (nommé fréon 14) et est extrêmement problématique pour l'environnement avec un potentiel de réchauffement global 6500 fois supérieur à celui du  $CO_2$ . De manière générale, la valorisation de tous les gaz réfrigérants s'inscrirait dans une démarche d'économie circulaire.

À la différence de  $F_2$ ,  $CF_4$ , ne se dissociant pas spontanément ou thermiquement (à des températures raisonnables) en  $F\bullet$ , il n'entre pas dans la catégorie des agents fluorants directs. Toutefois, son emploi comme source d'un plasma, *i.e.* un gaz ionisé électriquement neutre qui se forme lorsqu'au moins un électron n'est plus lié à un atome ou à une molécule [60], permet d'exciter le gaz  $CF_4$  et ainsi générer des espèces radicalaires fluorées permettant la fluoration du lin non pas directe mais par traitement plasma.

L'usage de plasma fluoré pour modifier la surface de divers substrats [61,62] fût initialement développée pour la gravure en microélectronique. À l'heure actuelle, ce type de traitement est également employé pour greffer du fluor ou des groupements fluorés à la surface de différents substrats, afin de modifier leur réflectance ou encore leur mouillabilité [63]. D'une manière générale, parmi les agents de fluoration typiquement employés, on retrouve  $SF_6$ ,  $NF_3$ ,  $CF_4$ ,  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_6$  et  $C_4F_8$  [60,64] en plus de  $CF_4$ .

### V.B.1- Fluoration plasma des fibres de lin

#### V.B.1.1- Conditions de traitements

Afin de réaliser les traitements de fluoration par plasma, les chercheurs de la thématique MATEPP (Matériaux, Plasmas et Procédés), en l'occurrence Éric TOMASELLA et Angélique BOUSQUET, ont été sollicités pour leur expertises sur les traitements plasma.

Ainsi, des morceaux de fibres de lin furent découpés à la taille de  $6 \times 4 \text{ cm}^2$  au sein du même ruban FlaxTape™ que celui employé lors du chapitre IV : IV.A.1.1-Fluoration des fibres de lin, p158 (ruban de L - FLAXTAPE - 110 -  $36 \text{ m}^2$  ; acheté chez Eco-Technilin en Février 2021) et placés entre deux entretoises, elles-mêmes disposées au niveau d'un porte substrat destiné à être inséré au sein de l'enceinte plasma (Figure V-26b).

Avant chaque traitement, les fibres de lin étaient dégazées pendant au moins 2h sous vide primaire ( $10^{-3} \text{ mbar}$ ) à  $80^\circ\text{C}$  au sein d'un four à boule BUCHI B-585. Les traitements ont ensuite été conduits à l'aide d'une enceinte plasma de type PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) Alliance Concept EVA 300+ (Figure V-26a), à une pression une pression de base de  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  (atteinte à l'aide d'une pompe turbomoléculaire).

Le gaz  $CF_4$  fut acheté de chez Messer France (pureté 99,999%). En outre, Cette étude se voulant exploratoire, un autre gaz a été sélectionné, de manière à changer la composition du plasma et potentiellement le mécanisme de fluoration. Une étude menée sur un substrat de bois (*Castanopsis chrysophylla*) via l'emploi du gaz pentafluoroéthane  $C_2F_5H$  comme précurseur fluoré a orienté notre choix [65] ; un bois superhydrophobe avait été obtenu. Au même titre que  $CF_4$ , pentafluoroéthane ou HFC-125 est un gaz à effet de serre important (PRG 3400 fois supérieur à celui du  $CO_2$ ). ABCR GmbH (pureté 99,0%) en a été le fournisseur.

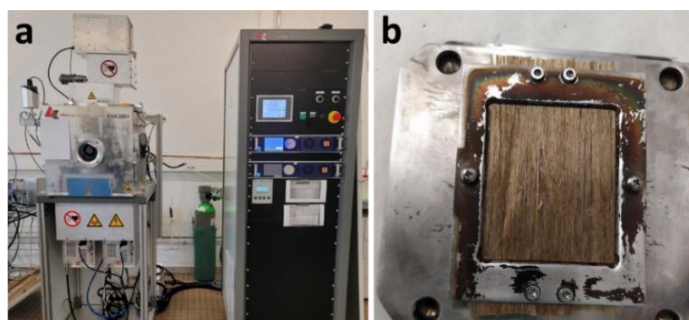


Figure V-26 : a) Enceinte plasma Alliance Concept EVA 300+ ; b) fibres disposées au sein du porte échantillon

### V.B.1.2- Optimisation des paramètres expérimentaux

Afin de conserver l'intégrité des fibres de lin et de pouvoir comparer les traitements de fluoration directe et par PECVD, les traitements plasma ont été réalisés à température ambiante. Lors d'un traitement par PECVD, un flux gazeux du précurseur fluoré et d'argon est envoyé au sein de l'enceinte puis un générateur électrique de radiofréquence (RF) applique l'énergie nécessaire à l'apparition du plasma. Trois paramètres sont à optimiser ou à fixer en plus du temps de traitement : le débit du gaz fluoré, le débit d'argon et la puissance RF. Aussi, la première partie de cette étude a consisté à approcher les conditions optimales de traitements.

#### V.B.1.2.1- Optimisation de la puissance RF

Il s'agissait d'abord d'identifier la puissance RF à appliquer au porte-substrat de manière à allumer et à maintenir le plasma. Pour se faire, un plasma de  $CF_4/Ar$ , tous deux introduits à un débit de 12 SCCM, fût créé pendant 10min en appliquant une puissance RF de 60W ou 150W. Les spectres FT-IR des fibres de lin traitées, reportés en Figure V-27, sont similaires et ne dépendent pas de la puissance appliquée; les différences de spectres avec celui du lin vierge montrent l'apparition dans des proportions similaires de plusieurs bandes entre 1000 et  $1400\text{cm}^{-1}$  (lignes bordeaux dans la Figure V-27), région correspondant à la vibration des liaisons C-F [66]. Cette non-dépendance de la quantité de fluor greffée avec la puissance appliquée a conduit à la fixer à 150W par la suite.

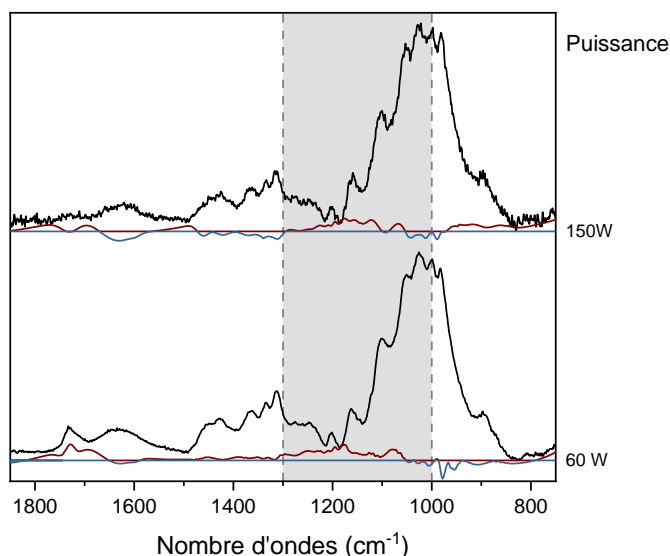


Figure V-27 : Évolution des spectres FT-IR en fonction de la puissance RF appliquée, sur des échantillons traités par un plasma  $CF_4/Ar$  introduit à des débits de 12 SCCM pendant 10min. Le spectre des fibres brutes est soustrait de celui des fibres fluorées afin de faire apparaître la contribution "positive" et "négative" par différence entre les deux spectres. Les lignes bordeaux et bleu, proches de la ligne horizontale correspondent respectivement aux contributions "positive" et "négative" du spectre par rapport aux spectres bruts de l'échantillon.

#### V.B.1.2.2- Optimisation du débit de gaz

Pour déterminer si l'emploi d'argon était nécessaire, un essai de traitement *via* un plasma de  $CF_4$  pur à un débit fixé de 15 SCCM fût conduit. Le spectre FT-IR du composé obtenu (Figure V-28) ne révèle aucune modification entre 1000 et  $1400\text{cm}^{-1}$  par rapport au spectre des fibres brutes ce qui prouve qu'aucun greffage de fluor n'a eu lieu montrant la nécessité d'argon. Ce résultat est en adéquation avec les travaux de Xie *et al.* [65] où la présence d'argon au sein du mélange réactif était également nécessaire pour observer l'apparition des bandes relatives aux C-F lors des traitements plasma du bois.

L'argon peut jouer deux rôles clés : d'une part, il permet de nettoyer la surface des fibres et d'y créer des radicaux libres, qui peuvent réagir avec les radicaux du plasma ; D'autre part, la présence d'argon dilue les espèces fluorées activées dans le plasma et ainsi diminue la probabilité de leur recombinaison ce qui entraîne l'augmentation du nombre de radicaux qui entrent en contact avec le substrat (fibres). En d'autres termes, la réactivité des espèces fluorées vis-à-vis des fibres est augmentée.



Par la suite, un mélange réactif de  $CF_4/Ar$  a été employé à des débits fixés à 8/8 et 10/10 SCCM. L'apparition de bandes de vibration carbone-fluor entre  $1000$  et  $1400\text{cm}^{-1}$  valide le greffage covalent d'atomes de fluor sur les fibres de lin (Figure V-28). En outre, les spectres montrent clairement que plus le débit de gaz est faible, plus la fluoration est efficace.

Le débit des gaz est directement relié à la pression qui règne au sein de l'enceinte. Aussi, lorsque le débit de gaz est bas, le nombre de molécules présentes dans le réacteur est lui aussi faible. Par conséquent, la probabilité pour qu'un radical se recombine avec un autre est plus faible que lorsque les débits de gaz sont plus élevés. Ainsi, *in fine* le libre parcours moyen des molécules est augmenté par l'application d'un faible débit ce qui conduit à une fluoration plus efficace.

Cette série de trois expériences montre la nécessité d'employer un mélange de gaz fluoré et d'argon avec un débit gazeux faible pour obtenir un greffage covalent des atomes de fluor efficace.

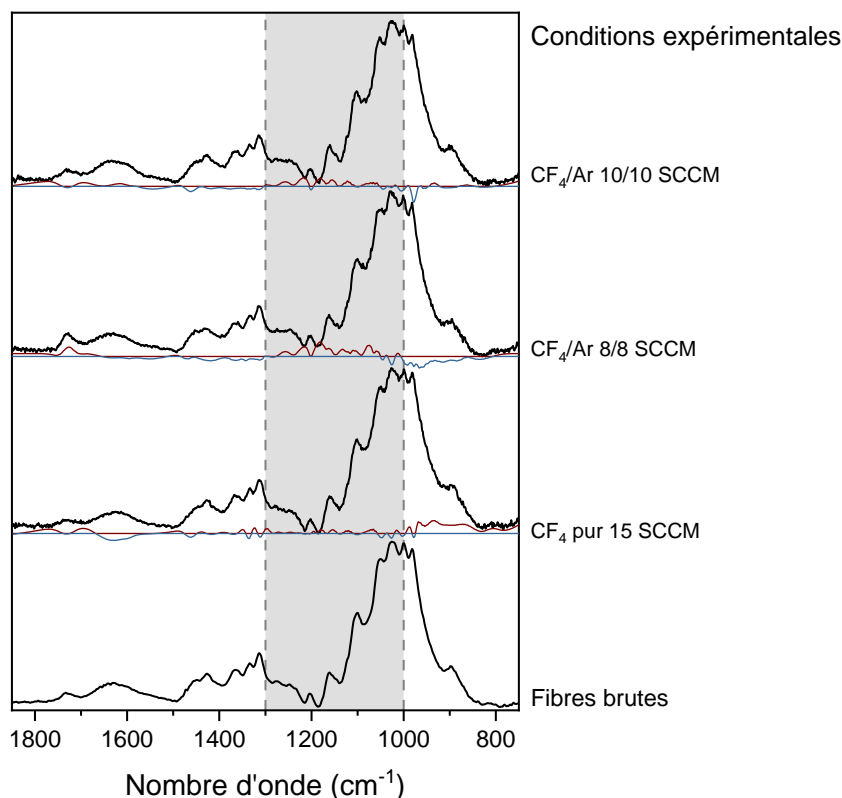


Figure V-28 : Spectres FT-IR de fibres fluorées par  $CF_4$  destinées pour l'optimisation des conditions expérimentales

Ainsi, en raison de ces résultats et pour optimiser le temps de traitement (entre 5 et 60min), des mélanges  $CF_4/Ar$  ou  $C_2F_5H/Ar$  à un débit de 5/5 SCCM pour chaque gaz ont été employés pour la suite de l'étude, à une pression de travail égale à  $10^{-2}$ mbar et une puissance RF fixée à 150W au niveau du porte-substrat. La méthodologie par FTIR.

### V.B.1.3- Influence du temps de traitement

La Figure V-29 regroupe les spectres IR et leurs traitements. Avec un mélange gazeux  $CF_4/Ar$  à 5/5 SCCM, la quantité maximale d'atomes de fluor est atteinte après 10 minutes de fluoration (intensité maximale de la contribution des liaisons C-F sur la Figure V-29a). Au-delà de ce temps de fluoration, la quantité de fluor diminue, signe que le phénomène de dégradation a commencé. En outre, après 40 minutes de fluoration, une composante négative significative apparaît sur le spectre FT-IR (ligne de couleur bleu sur la Figure V-29a) ; une quantité significative de liaisons C-C et C-H du squelette carboné a été rompue, ce qui met en avant un phénomène de dégradation prononcé.

D'autre part, avec le mélange gazeux  $C_2F_5H/Ar$ , on remarque que la quantité maximale de liaisons C-F est atteinte pour les deux temps de fluoration les plus longs (40 et 60min) et qu'elle est significativement plus élevée que celle obtenue à l'optimum de  $CF_4/Ar$ , de par l'intensité plus importante de la composante des C-F sur les spectres FT-IR des fibres de lin fluorées par un plasma  $C_2F_5H/Ar$  durant 40 ou 60min. En outre, plus le temps de fluoration

est long, plus la quantité de fluor greffé augmente. Il est remarquable qu'après 60min aucun signe de dégradation ne soit décelable, laissant supposer que les mécanismes réactionnels diffèrent entre les deux gaz.

Ces analyses permettent de dire que l'optimum de fluoration, *i.e.* la plus grande épaisseur de la couche fluorée, se situe proche de 10min avec  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  et entre 40 et 60min avec  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}/\text{Ar}$ .

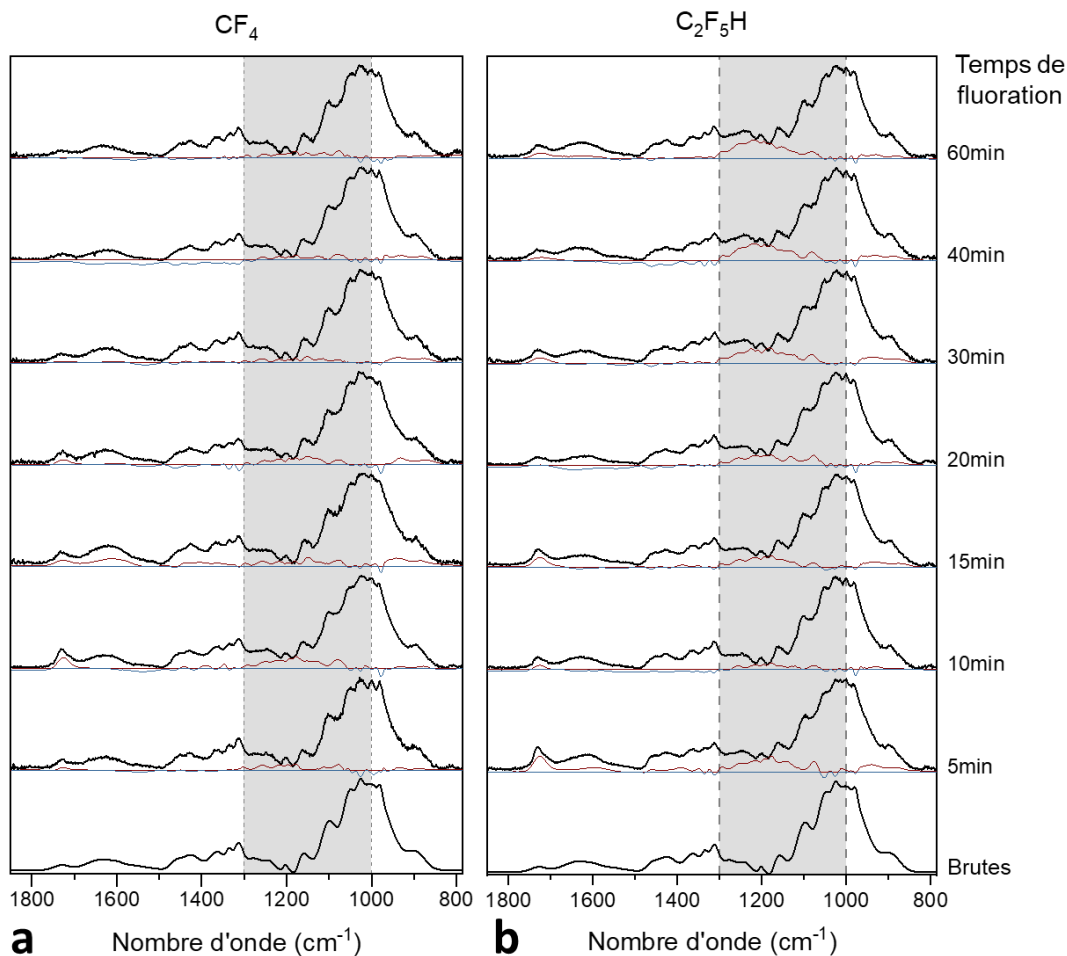


Figure V-29 : Spectres FT-IR de fibres de lin brutes et fluorées par plasma avec a)  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  et b)  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}/\text{Ar}$ .

#### V.B.1.4- Composition chimique de la couche fluorée

La composition de la couche fluorée formée a été évaluée par XPS. La Figure V-30 présente les déconvolutions des spectres XPS  $\text{C}_{1s}$  des fibres brutes et fluorées pendant 10, 40 et 60min par  $\text{CF}_4$  (Figure V-30b, c et d, respectivement) et par  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$  (Figure V-30e, f et g, respectivement).

Le 688eV sur le spectre XPS global des fibres de lin traitées est associé à la présence d'atome de fluor [67], confirmant le greffage covalent du fluor en surface des fibres, quel que soit le gaz employé et la durée du traitement. Grâce à ce scan global, il est également possible de quantifier le pourcentage atomique de chaque élément chimique présent à l'extrême surface des fibres (Tableau V-9). Les fibres brutes sont majoritairement composées de carbone et d'oxygène, éléments constitutifs de la lignine, de la cellulose et les hémicelluloses.

En s'intéressant dans un premier temps aux fibres traitées avec le plasma  $\text{CF}_4/\text{Ar}$ , on remarque que le rapport atomique F/C augmente de manière modérée jusqu'à 40min de traitement où il est de 0,35 avant d'augmenter de manière bien plus significative jusqu'à 0,81 après 60min de fluoration. Cette évolution non-linéaire met en évidence qu'entre 40 et 60min, les atomes de fluor sont plus efficacement greffés qu'auparavant. Dans le même temps, le rapport O/C varie entre 0,20 et 0,15 ; ces légères variations sont probablement plutôt dues à l'hétérogénéité naturelle de ces matériaux végétaux qu'à un effet du traitement sur la quantité d'oxygène présente en surface des fibres. Ainsi, le rapport O/C semble stable, signe que la fluoration par  $\text{CF}_4$  affecte peu la quantité d'oxygène présente en surface du matériau. En outre, par rapport aux spectres des fibres brutes, 7 nouvelles contributions apparaissent sur les spectres  $\text{C}_{1s}$  des fibres fluorées par  $\text{CF}_4$  (Figure V-30b, c et d). Comme discuté au sein des chapitres précédents, la première à 286,6eV (même position que le pic C-O) est liée aux C positionnés en alpha des groupements  $\text{CF}_x$ . Ensuite, 2 pics à 287,2 et 288,8eV sont tous deux attribués aux groupements -CF

tel que  $\text{CH}_x\text{-CF-CH}_x$  et  $\text{CF}_x\text{-CF-CF}_x$ . Enfin, le pic à 291,0eV correspond aux groupements  $\text{CF}_2$  et celui à 293,6 est associé à  $\text{CF}_3$  [47,64–66,68–70]. Grâce à la déconvolution de la raie C1s, il est possible de quantifier le taux de présence de chacun de ces groupements  $\text{CF}_x$  (Tableau V-10), montrant que jusqu'à 40min de fluoration par  $\text{CF}_4$ , les groupements CF sont majoritaires. Lorsque la fluoration est prolongée, *i.e.* après 60min de réaction, si les CF restent l'espèce prépondérante, le taux de  $\text{CF}_2$  et de  $\text{CF}_3$  augmente de manière importante en se rapprochant fortement de celui des CF.

Lors du traitement avec le plasma  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}/\text{Ar}$  le rapport atomique F/C atteint 0,63 après "seulement" 10min de traitement et augmente encore jusqu'à 0,82 après 40min (Tableau V-9). Ainsi, en comparaison avec le plasma à base de  $\text{CF}_4$ , l'utilisation de  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$  permet de greffer une plus grande quantité de fluor en un temps plus court. En parallèle, le rapport O/C reste lui constant, comme observé avec le plasma  $\text{CF}_4/\text{Ar}$ . Concernant les groupements C-F<sub>x</sub> (Tableau V-10), la quantité de  $\text{CF}_3$  et CF est stable au cours du temps à l'inverse de la quantité de  $\text{CF}_2$  qui commence à augmenter de 4,2% à 6,0% après 40min de fluoration puis diminue à 2,8% après 60min de traitement. Si la raison de cette diminution n'a pas été identifiée, il est clair que quelle que soit la durée de fluoration, le  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$  induit approximativement le même type de greffage chimique. Au contraire, avec le gaz  $\text{CF}_4$ , la composition (et probablement l'épaisseur) de la couche de fluor dépend du temps, probablement en raison d'une évolution du mécanisme réactionnel en fonction du temps de fluoration.

En outre, en plus des pics du carbone, 2 composantes supplémentaires apparaissent avec le traitement de fluoration à 294,0 et 296,7eV. Comme précédemment expliqué (III.A.3.2-Modification à l'extrême surface des fibres de lin, p132) leurs énergies de liaison sont trop élevées pour correspondre à une quelconque liaison C-F et sont attribuées aux raies  $\text{K}_{2p_{2/3}}$  et  $\text{K}_{2p_{1/2}}$  du potassium avec un couplage spin-orbite de 2,8 [68]. De la même manière que précédemment, nous supposons que ce potassium était initialement présent au cœur des fibres comme déjà observé dans différents travaux [69,70] et que l'action combinée du pré-traitement thermique et du fluor (qui possède une forte affinité pour cet élément chimique pour former KF) ont servi de moteur à la diffusion du potassium jusqu'à la surface des fibres. Par ailleurs, deux autres composantes apparaissent sur le scan global après le traitement de fluoration à 160,0 et 165,3eV. Ces pics, qui correspondent respectivement au bismuth  $\text{Bi}_{4f_{7/2}}$  et  $\text{Bi}_{4f_{5/2}}$  sont dus à une pollution par le bismuth résultant d'expérimentations qui furent précédemment réalisées dans l'enceinte plasma utilisée [71].

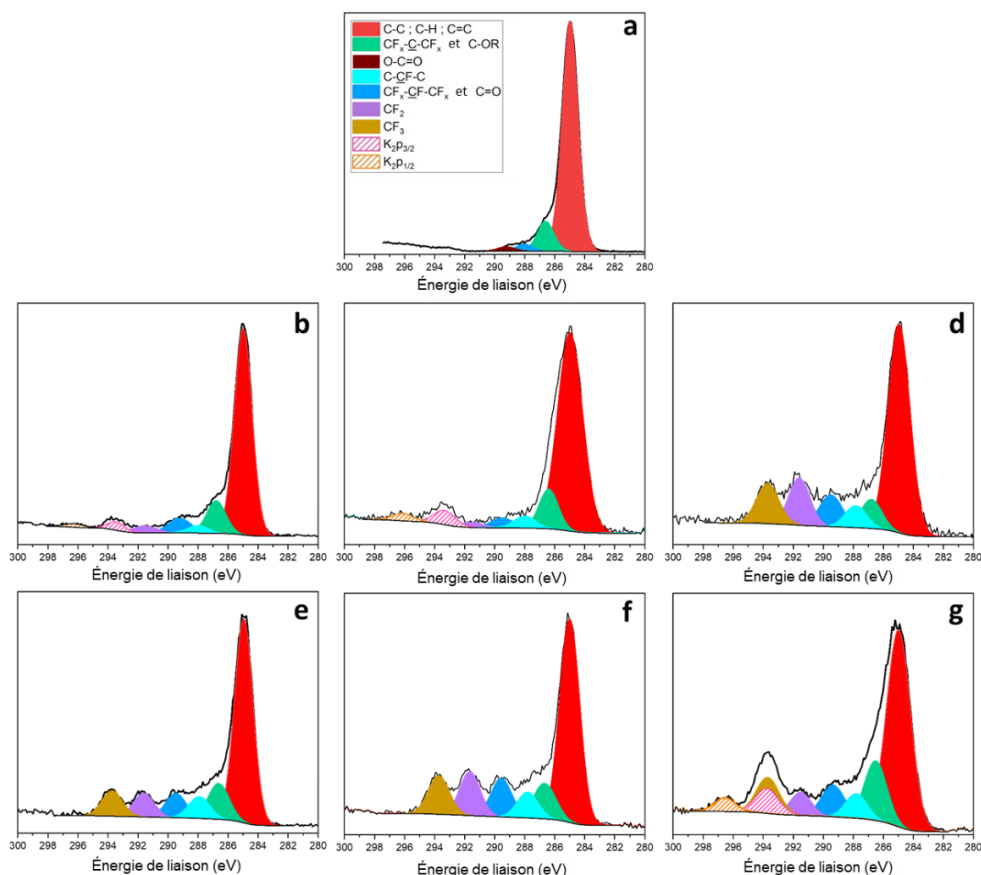


Tableau V-9 : Composition atomique de surface (obtenue par XPS) des fibres de lin brutes et fluorées par plasma

	Pourcentage atomique (%)				Ratio atomique	
	C	O	F	Bi	O/C	F/C
Brutes	82,3	17,7	/	/	0,21	/
CF <sub>4</sub> /Ar-10min	70,1	11,0	18,3	0,6	0,15	0,26
CF <sub>4</sub> /Ar -40min	62,4	12,6	21,9	3,1	0,20	0,35
CF <sub>4</sub> /Ar -60min	52,0	4,4	42,6	1,0	0,18	0,81
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> H/Ar -10min	56,4	6,5	35,7	1,3	0,12	0,63
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> H/Ar -40min	51,9	4,4	42,8	0,9	0,08	0,82
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> H/Ar -60min	51,1	8,2	40,3	0,4	0,16	0,79

Tableau V-10 : Pourcentages de présence des groupements chimiques obtenus à partir des spectres XPS C1s des fibres de lin brutes et fluorées

	Pourcentage des groupements (%)			
	CH / CC	CF	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
Brutes	56,7	/	/	/
CF <sub>4</sub> /Ar-10min	50,8	6,9	2,2	1,0
CF <sub>4</sub> /Ar -40min	47,1	4,6	1,1	1,4
CF <sub>4</sub> /Ar -60min	28,7	7,6	6,3	5,6
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> H/Ar-10min	32,8	8,3	4,2	4,5
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> H/Ar -40min	26,2	9,0	6,0	5,4
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> H/Ar -60min	27,2	7,4	2,8	4,8

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de fluoration et à plus grande échelle, des expériences de RMN du solide sur le noyau <sup>19</sup>F furent réalisées ; présentées dans la Figure V-31, ces spectres sont représentatifs de l'intégralité de la couche fluorée contrairement à l'XPS qui se concentre sur l'extrême surface de l'échantillon, soit une épaisseur de 8-9nm.

Sachant que nos fibres de lin sont majoritairement composées de polymères naturels tels que la lignine, la cellulose et les hémicelluloses, et qu'il est connu que l'emploi de plasma fluoré du type CF<sub>x</sub> sur des polymères permet de greffer des groupements CF<sub>y</sub> (CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub> ou CH<sub>2</sub>F (z = 0, 1 ou 2) à la surface des polymères [72], ces groupements sont attendus en surface de nos fibres après fluoration avec des déplacements chimiques en <sup>19</sup>F respectivement compris entre -40/-90ppm, -100/-155ppm et -160/-250ppm (zones mises en évidence par un fond gris sur la Figure V-31).

Pour les fibres traitées par le mélange CF<sub>4</sub>/Ar, peu (voire aucune) évolution majeure n'est observable sur les spectres RMN lorsque la durée de fluoration augmente jusqu'à 30min. Cette similarité des spectres traduit le fait que, jusqu'à 30min de traitement, seules des modifications mineures dans la structure chimique de la couche de fluorée se sont produites. À partir de 40min, et plus nettement après 60min de fluoration par le plasma CF<sub>4</sub>/Ar, on observe l'apparition d'une bande dans la région des CF<sub>3</sub> qui témoigne de la création de ces groupements au sein de la couche fluorée. Deux phénomènes peuvent expliquer ce fait : soit l'apparition de radicaux CF<sub>3</sub><sup>\*</sup> dans le plasma après 40min qui seraient greffés à la surface la plus externe des fibres soit le début d'un phénomène de dégradation qui serait dû à la réaction entre un radical F<sup>\*</sup> ou CF<sub>3</sub><sup>\*</sup> et un groupement -CF<sub>2</sub>-C- qui engendrerait une rupture de la liaison C-C et la formation d'un groupement CF<sub>3</sub> (-CF<sub>3</sub> ou -CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> et \*C-), au même titre qu'une sur-fluoruration par F<sub>2</sub> [73-75]. Toutefois, étant donné que les groupements CF<sub>3</sub> n'apparaissent pas de manière progressive avec le temps, le phénomène de dégradation semble plus probable.

En ce qui concerne la série de fluoration par C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H/Ar, peu de changements sont observables sur les spectres lorsque la durée du traitement de fluoration au plasma augmente. Néanmoins, les spectres issus des fibres traitées par CF<sub>4</sub>/Ar et par C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H/Ar diffèrent sur un point : avec C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H comme source de fluor, les bandes correspondantes aux groupements CF<sub>3</sub> apparaissent dès les temps de fluoration les plus courts (déjà présents après 5min de fluoration) et augmentent progressivement en intensité. Ce phénomène, non observé avec CF<sub>4</sub>/Ar, met en avant un greffage continu de CF<sub>3</sub> tout au long de la durée du traitement, en accord avec les données XPS

(Tableau V-10) où le taux de groupements  $CF_3$  reste presque constant lorsque le mélange  $C_2F_5H/Ar$  est employé. Ainsi, ce phénomène traduit la saturation de la surface en groupement  $CF_3$  et explique l'augmentation observée par RMN, reliée alors à une propagation de la couche fluorée sur une profondeur supérieure à 8-10 nm. En outre, les spectres RMN des fibres traitées par  $C_2F_5H/Ar$  présentent un rapport signal/bruit qui augmente avec le temps de fluoration (à paramètre d'acquisition constants). Ce phénomène est en adéquation avec les spectres FT-IR des fibres de lin fluorées par  $C_2F_5H/Ar$  précédemment étudiés qui montraient (Figure V-29b) une augmentation de la quantité de liaison C-F lorsque le temps de fluoration augmentait également.

Il faut noter que les spectres  $^{19}F$  des fibres traitées par  $CF_4$  ou  $C_2F_5H$  ont dû être enregistrés avec 512 scans pour obtenir un rapport signal/bruit convenable. En comparaison, les spectres obtenus sur les fibres traitées avec  $F_2$  étaient réalisés en 128 ou 256 scans au maximum, et le rapport signal/bruit était largement meilleur que ceux des spectres des fibres fluorées par plasma. Étant donnée l'abondance isotopique de 100% du  $^{19}F$  et sa sensibilité relative élevée (0,82), ces constatations témoignent que le fluor n'est présent qu'en quantités restreintes au sein des fibres, signe que l'épaisseur de la couche fluorée est relativement faible et en accord avec la nature même du traitement, par plasma.

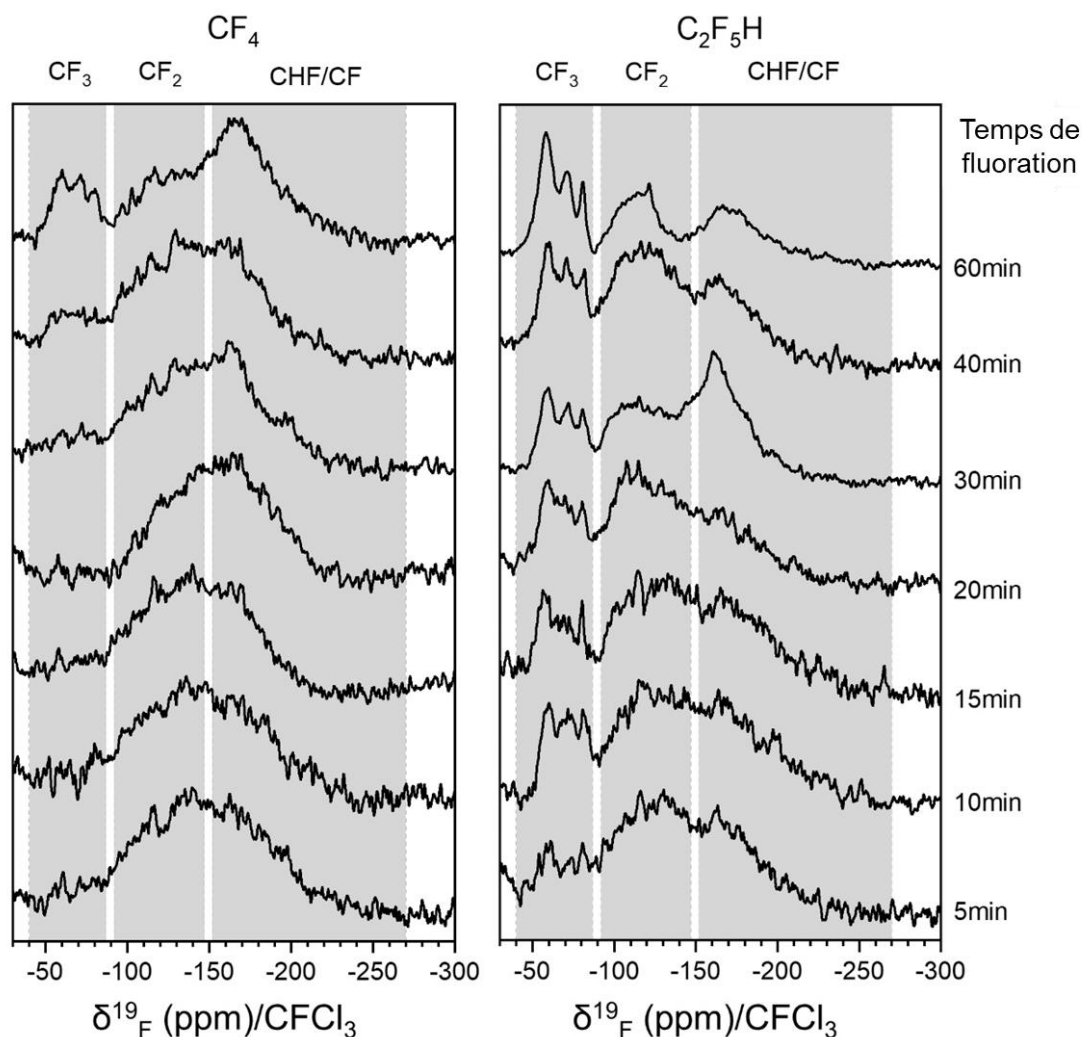


Figure V-31 : Spectres RMN du  $^{19}F$  à l'état solide des fibres de lin fluorées par un plasma à base de  $CF_4/Ar$  (à gauche) et de  $C_2F_5H/Ar$  (à droite).

Les analyses XPS et RMN convergent pour démontrer sans ambiguïté que les réactions chimiques qui se produisent en surface des fibres de lin diffèrent en fonction du gaz employé pour générer le plasma. Ainsi, pour mieux comprendre les raisons de ces différences, la composition chimique de ces 2 plasmas ( $CF_4/Ar$  et  $C_2F_5H/Ar$ , avec des débit de gaz  $\Phi_{Ar}=\Phi_{CF_4}=\Phi_{C_2F_5H}= 5$  SCCM) fût analysée par Spectroscopie d'Emission Optique (OES). Cette technique, fréquemment employée pour identifier les espèces chimiques présentes dans les phases gazeuses d'un plasma [76], présente en plus d'une mise en œuvre relativement aisée l'avantage d'être non-destructive et

de fournir des informations sur les espèces radiatives en temps réel, elle fonctionne sur le principe suivant : Un élément chimique qui se trouve dans un état excité émet un rayonnement spécifique lorsqu'il revient à un état d'énergie inférieur. La transition est caractérisée comme suit (47) :



Ainsi, en prenant en compte l'ensemble des photons émis par toutes les espèces radiatives qui constitue un gaz, le spectre d'émission optique de ce dernier est obtenu. De par le fait que, pour une espèce donnée, la longueur d'onde du photon qu'elle émet lors de sa désexcitation est connue, il est possible en collectant un spectre global d'identifier les espèces radiatives présentes dans le plasma.

Pour cela, un spectromètre CCD avec une entrée par fibre optique (Horiba scientific iHR320 Imaging Spectrometer) a été employé pour acquérir, au travers d'une vitre en silice fumée, les spectres d'émission du plasma dans tout le volume du réacteur. Les longueurs d'ondes suivantes furent étudiées : celles de l'argon ( $Ar^*$ ) à 695,5nm, 702,9nm et 706,5nm, de l'hydrogène ( $H_\alpha$ ) à 656,5nm, de l'oxygène ( $O^*$ ) à 844,6nm, et du monoxyde de carbone ( $CO^*$ ) à 297,9nm et enfin du fluor ( $F^*$ ) à 703,7nm en plus de la ligne moléculaire de  $CF_2^*$  à 587,9nm [71]. Pour illustrer ces propos, un spectre représentatif des données obtenues par SEO est présenté en Figure V-32.

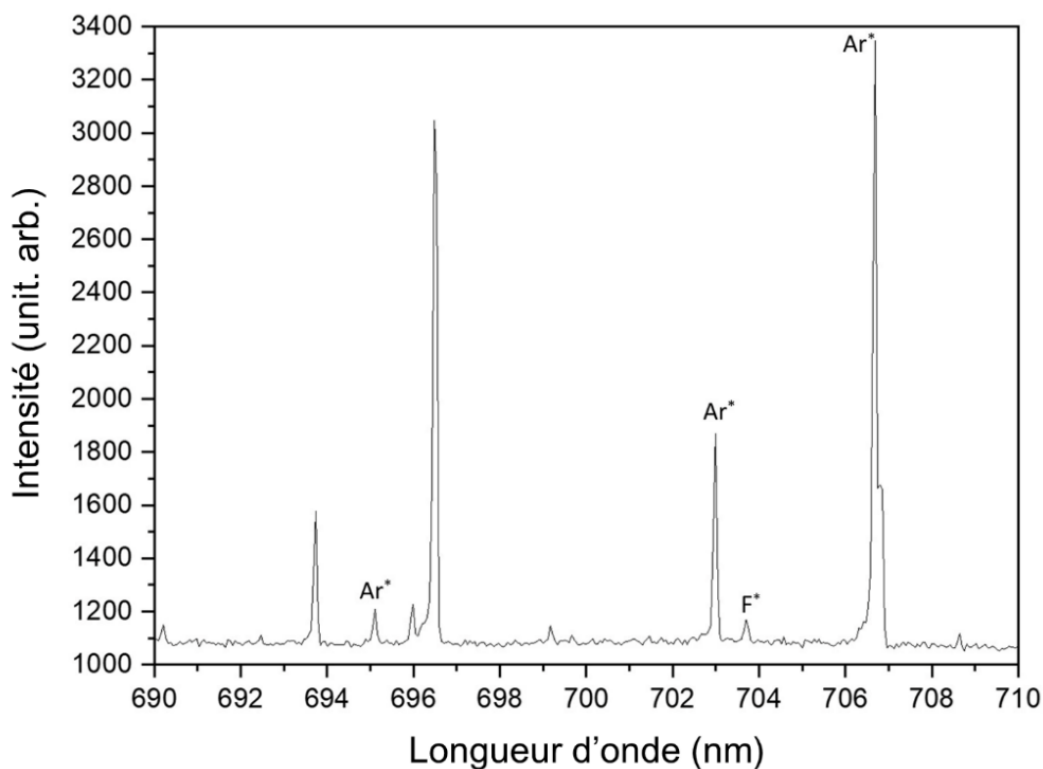


Figure V-32 : Exemple d'un spectre SEO entre 690nm et 710nm

Ainsi, des spectres SEO furent réalisés pour chaque gaz avec un échantillon de fibres présent au sein de l'enceinte plasma, 5s après que ce dernier ait été allumé. Par la suite, les ratios normalisés (par la raie de l'argon) des groupements fluorés identifiables et de l'hydrogène ( $I_F/I_{Ar}$ ,  $I_{CF_2}/I_{Ar}$ , et  $I_H/I_{Ar}$ ) furent calculés et présentés au sein du Tableau V-11 (pour chaque normalisation, le pic de l'argon à 706,5nm a été choisi de par son intensité qui se trouvait être la plus élevée des 3 pics de l'argon au sein de nos spectres).

Tableau V-11 : Ratios normalisés par l'intensité de la raie de l'argon (706,5nm) des groupements chimiques du plasma

	<b>F</b>	<b>CF<sub>2</sub></b>	<b>H</b>	<b>CO</b>	<b>O</b>
<b>CF<sub>4</sub>/Ar</b>	0,29	0,31	/	/	/
<b>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H/Ar</b>	0,27	0,22	0,53	/	/



Aucun des deux mélanges de gaz ne contient des groupements CO ou O (provenant de gaz résiduels) dans sa composition, mettant en évidence qu'aucune pollution du plasma n'est présente.

En outre, le plasma à base de CF<sub>4</sub> ne contient pas de radicaux H<sup>\*</sup>, contrairement au plasma à base de C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H. Cette espèce radicalaire peut être la signature des deux espèces chimiques différentes. De manière majoritaire, les H<sup>\*</sup> détectés proviennent des composés de type CHF<sub>x</sub> (x= 1 ou 2), mais ils peuvent également résulter d'une rupture de liaison C-H générant H<sup>\*</sup> lui-même.



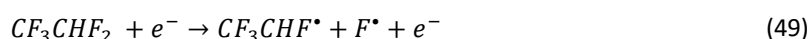
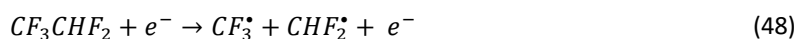
La molécule C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H ( ) inclue trois types de liaisons, C-C, C-F et C-H, C-F étant plus résistante que la liaison C-H elle-même plus forte que la liaison C-C [77] (Tableau V-12). Aussi, la rupture de la liaison C-C est la plus probable, ce qui génère CF<sub>3</sub><sup>\*</sup> d'un côté et CHF<sub>2</sub><sup>\*</sup> de l'autre. Néanmoins, la génération de H<sup>\*</sup> est certainement également impliquée et donc le signal de H<sup>\*</sup> est à la fois dû à l'espèce CHF<sup>\*</sup> et à H<sup>\*</sup>.

Enfin, le Tableau V-11 révèle que les intensités relatives de F<sup>\*</sup> et CF<sub>2</sub><sup>\*</sup> sont assez similaires quel que soit le plasma, signe que leurs proportions sont indépendantes de la source de fluor.

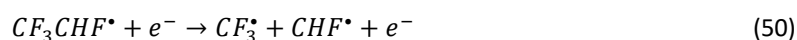
Tableau V-12 : Énergies de liaison des liaisons C-C, C-H et C-F (selon [77])

Liaison	Énergie (kJ/mole)
C-C	406
C-H	431
C-F	523

Pour les bandes d'émission de CF<sub>3</sub><sup>\*</sup> et des autres molécules de grande taille maintenant, ces dernières émettent malheureusement hors de la gamme de notre spectromètre OES (250-850nm). À titre d'exemple, le spectre d'émission des radicaux CF<sub>3</sub><sup>\*</sup> se situe entre 100 et 150nm, les rendant indétectables ici. Ceci limite les conclusions déductibles des mesures SEO vis-à-vis de la compréhension des mécanismes réactionnels se produisant au sein de l'enceinte plasma. L'analyse de la littérature étend les possibles conclusions. En se basant sur des expériences de spectroscopie de masse et sur les énergies de liaison renseignées au sein du Tableau V-12, Agraharam *et al.* [77] ont identifié que les dissociations primaires du monomère C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H sont dans un plasma C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H/Ar :



À la suite de cela, CF<sub>3</sub>CHF<sup>\*</sup> peut être dissocié comme suit, en raison de la faiblesse de la liaison C-C :



Et enfin, d'autres fragmentations (moins probables) peuvent ensuite se produire :

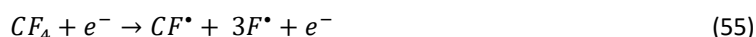


En fonction de la cascade réactionnelle précédemment décrite, le plasma à base de C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H est majoritairement composé des radicaux CF<sub>3</sub><sup>\*</sup>, CF<sub>2</sub><sup>\*</sup>, CF<sup>\*</sup>, F<sup>\*</sup>, CHF<sub>2</sub><sup>\*</sup> et CHF<sup>\*</sup>. Toutefois, toujours selon Agraharam *et al.* [77], une majorité des radicaux libre F<sup>\*</sup> au sein du plasma sont piégés en tant qu'HF et CF<sub>4</sub>. Il faut noter que nous avons travaillé à une pression 10 fois plus faible que celle de cette publication. Ceci signifie que, dans notre cas, nous avons 10 fois moins de chance qu'une recombinaison en phase gazeuse se produise. Il est donc fort probable que F<sup>\*</sup> existe dans notre plasma, comme le démontre les expériences SEO (Tableau V-11). En outre, toujours en raison de notre faible pression, la probabilité pour une molécule d'être impactée 2 fois par un électron est très faible, ce qui rend les réactions présentées dans les équations (50) (51) et (52) peu probables. Ainsi, le mécanisme réactionnel majoritaire au sein de notre plasma consiste en un greffage des radicaux CF<sub>3</sub><sup>\*</sup>, CHF<sub>2</sub><sup>\*</sup>, et dans une moindre mesure F<sup>\*</sup>, CF<sub>3</sub>CHF<sup>\*</sup> et CHF<sup>\*</sup> qui réagiraient tous avec la surface des fibres précédemment activée par



l'etching dû aux espèces  $Ar^+$  ; une très grande quantité d'espèces chimiques différentes peuvent être formées à la surface de nos fibres, à savoir CF, CHF,  $CF_2$ ,  $CF_3$  et  $CF_3CHF$ . En outre, ces espèces sont présentes au sein du plasma dès son allumage (Tableau V-11) ce qui explique par exemple que des  $CF_3$  sont observables par XPS ou RMN dès les temps de fluoration les plus courts (Figure V-31b). De surcroit, en raison de la grande quantité de radicaux présents dans le plasma, les radicaux fluorés  $F^*$  dans le système ne sont pas majoritaires ; le phénomène de dégradation qui peut être observé avec la fluoration directe par exemple [73,74,78].

*A contrario*, comme  $CF_4$  est uniquement composé de liaison C-F, le seul mécanisme de décomposition possible est celui décrit ci-après [71] :



En outre,  $CF_2^*$  et  $CF^*$  peuvent également être formés directement à partir de l'impact d'un seul électron si ce dernier possède suffisamment d'énergie (équations (56) et (57)) :



Ainsi, le plasma créé à partir de  $CF_4$  serait composé de radicaux  $CF_x^*$  mais surtout  $F^*$ . Les spectres RMN du  $^{19}F$  et XPS montraient une évolution constante des groupements CF et  $CF_2$  dès les temps les plus courts, et les  $CF_3$  n'apparaissent qu'après 40min par un phénomène de dégradation comme cela a été précédemment observé dans le cas de la fluoration directe de fibres de lin à l'aide de  $F_2$  (III.A.3.1- *Mécanisme réactionnel de fluoration du lin*, p128). L'espèce réactive commune entre le plasma à base de  $CF_4$  et la fluoration directe est le  $F^*$  car  $F_2$  se dissocie en deux  $F^*$  à la surface des fibres. Ainsi, la fluoration par plasma  $CF_4$  présente des similitudes fortes avec la fluoration directe par  $F_2$ , en particulier le greffage de groupements  $CF_2$ .

Enfin, en comparant les données XPS et RMN des deux traitements plasma, la fluoration avec  $C_2F_5H/Ar$  permet d'augmenter de façon permanente l'épaisseur de la couche fluorée, contrairement à  $CF_4/Ar$ . Cela peut s'expliquer par le fait que, dans le plasma  $CF_4/Ar$ , la fluoration (c'est-à-dire la formation de groupements fluorés à la surface du substrat) et la décomposition (départ de  $CF_4$  voire de  $C_2F_6$ ) se produisent simultanément, limitant le développement de la couche fluorée.

## V.B.2- Impact de la fluoration par plasma

Maintenant que nous avons pu observer le greffage des atomes de fluor et surtout les différences de mécanismes induits par le type de précurseur fluoré employé pour générer le plasma, il nous est désormais nécessaire d'étudier les impacts de ce greffage et de ces différences sur nos fibres de lin, en commençant par celui que nous recherchons : la modification de la polarité des fibres.

### V.B.2.1- Modification de la tension de surface des fibres de lin

La littérature [61,64,74,79] reporte abondamment que la présence de fluor à la surface d'un matériau modifie son énergie de surface en réduisant sa polarité. Les paramètres de Hansch traduisent le gain en hydrophobie ou en "réduction de polarité" d'un substituant lorsqu'ils sont positifs ; les valeurs sont de 0,14 et 0,88 pour F et  $CF_3$ , respectivement (0 pour H) [80]. Par conséquent, en raison de la différence de composition chimique des couches fluorées, précédemment observées, une différence de polarité des fibres traitées étaient attendue.

Ainsi, afin d'identifier et de quantifier les modifications engendrées par les deux traitements, des tests de mouillabilité furent réalisés sur l'optimum identifié pour chacun des traitements. Aussi, la Figure V-33 présente

l'évolution des composantes polaire ( $\gamma_s^p$ ), dispersive ( $\gamma_s^d$ ) et totale ( $\gamma_s$ ) de l'énergie de surface des fibres après fluoruration avec un mélange gazeux  $CF_4/Ar$  (5/5 SCCM) à une puissance de 150 W pendant 10min et  $C_2F_5H/Ar$  (5/5 SCCM) à une puissance de 150W pendant 40min.

Quel que soit le type de fibre (*i.e.*), la composante polaire est significativement diminuée par le traitement de fluoruration, de  $19,1 \pm 9,0$  mN/m pour les fibres brutes à  $1,8 \pm 2,4$  mN/m et  $2,8 \pm 3,4$  mN/m, respectivement les échantillons fluorés  $CF_4/Ar$ -10min ou l'échantillon  $C_2F_5H/Ar$ -40min. En revanche, la similarité des valeurs de polarité mesurées montre que la quantité de  $CF_3$  apparaît comme un paramètre secondaire vis-à-vis de la polarité de la surface. En effet, des états finaux similaires sont atteints quelle que soit la teneur relative en  $CF_3$ , malgré des paramètres de Hansch très différents entre F et  $CF_3$ .

*A contrario*, la composante dispersive  $\gamma_s^d$  reste relativement constante après le traitement ; seules de très légères diminutions de  $22,5 \pm 2,0$  mN/m à  $21,9 \pm 3,2$  mN/m et à  $17,8 \pm 1,1$  mN/m respectivement pour les fibres  $CF_4$ -10min et  $C_2F_5H$ -40min sont observées, mais sont non significatives au vue de la superposition flagrante des incertitudes expérimentales.

En continuant de s'intéresser aux valeurs d'incertitudes expérimentales, on observe que, comme c'était déjà le cas pour la fluoruration directe des fibres de lin (*III.B.1.2-Modification de la tension de surface des fibres, p138*), la composante polaire des deux échantillons fluorés par plasma est plus homogène que celle des fibres brutes ; les fibres végétales étant des matériaux naturels, elles présentent une grande disparité entre elles, expliquant cette inhomogénéité lorsque les fibres sont brutes [81]. Ainsi, ce résultat démontre la fluoruration plasma, parfaitement contrôlable par les puissances, débits et temps applicables, permet de limiter cette variabilité.

Toujours en ce qui concerne les incertitudes expérimentales, la Figure V-33 révèle que les barres d'erreurs des composantes polaires des fibres traitées passent en dessous de 0mN/m. Ceci est, bien évidemment, dû à la façon dont l'erreur relative (écart-type de la moyenne) est calculée. L'énergie polaire (et dispersive) ne peut pas être négative.

Malgré les différences observées dans la composition chimique des couches fluorées en fonction du gaz à l'origine des plasmas, l'effet des traitements sur la mouillabilité des fibres est assez similaire avec une réduction la polarité des fibres de lin à une valeur proche de 0 (indépendamment de la teneur en groupements  $CF_3$ ). Par conséquent, les deux traitements permettraient de comptabiliser les fibres de lin avec une matrice polymère majoritairement dispersive, de la même manière qu'après un traitement au fluor moléculaire  $F_2$ .

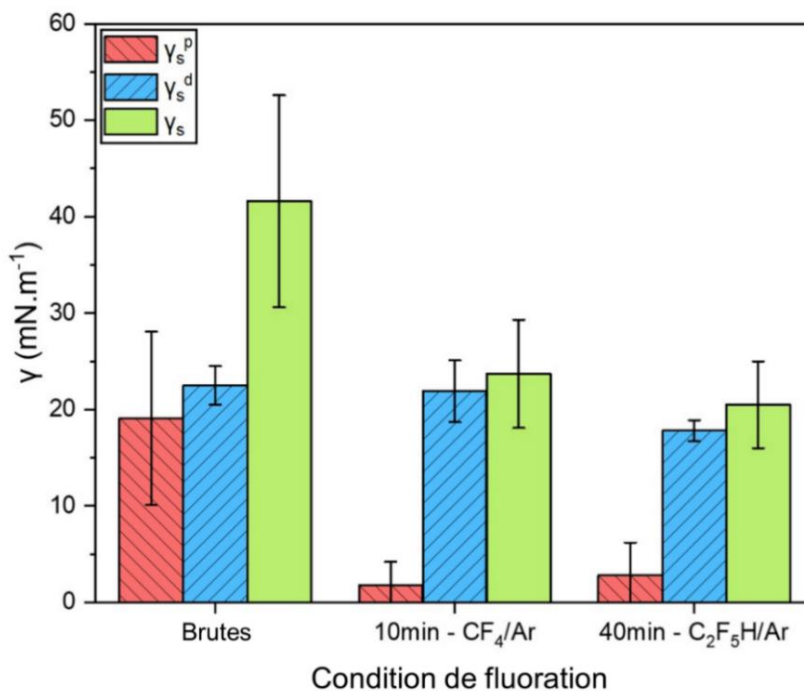


Figure V-33 : Composantes polaire, dispersive et totale de l'énergie de surface des fibres de lin brutes et fluorées par plasma (échantillons optimums)

### V.B.2.2- Changement morphologique

Les traitements par plasma, plus que tout autres traitements de surface, sont connus pour agir sur la morphologie de surface des substrats [65,82] car différentes modifications de surface peuvent se produire, *i.e.* dégradation, etching, gonflement, délamination. Si l'apparition d'une légère rugosité en surface des fibres est bénéfique dans le cas de la fabrication de composites car elle permet de créer un ancrage mécanique entre le renfort et la matrice et par conséquent engendrer une amélioration des propriétés mécaniques du composite final, une surface trop rugueuse ou dégradée peut être préjudiciable ; elle diminuerait alors la mouillabilité par la matrice polymère ou réduirait l'effet de l'ancrage mécanique. Aussi, afin de déterminer dans quel cas se situe les fibres après fluoration, *i.e.* présentant une rugosité faible ou élevée, des images MEB et AFM furent réalisées (Figure V-34 et Figure V-36 respectivement).

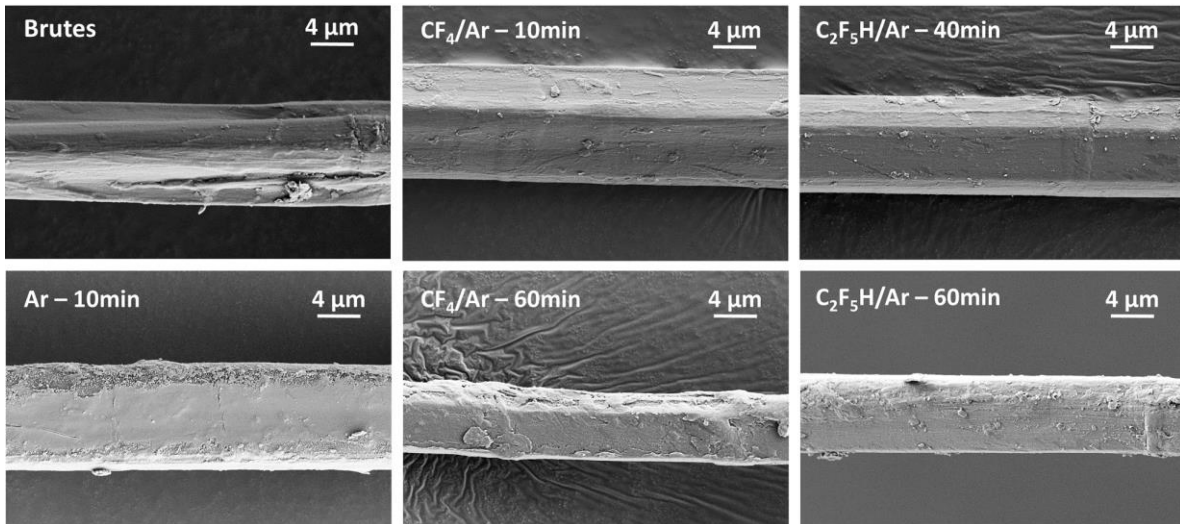


Figure V-34 : Images MEB des fibres de lin brutes et traitées par plasma

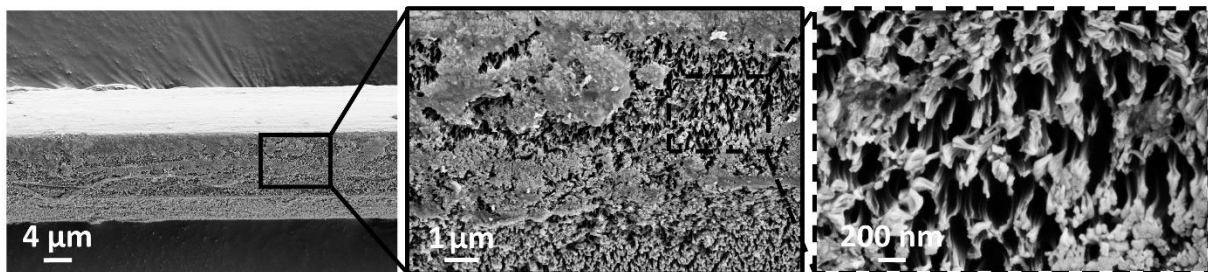


Figure V-35 : Zoom (MEB) sur une fibre ayant subi un etching de surface après avoir été traitée par un plasma CF<sub>4</sub>/Ar

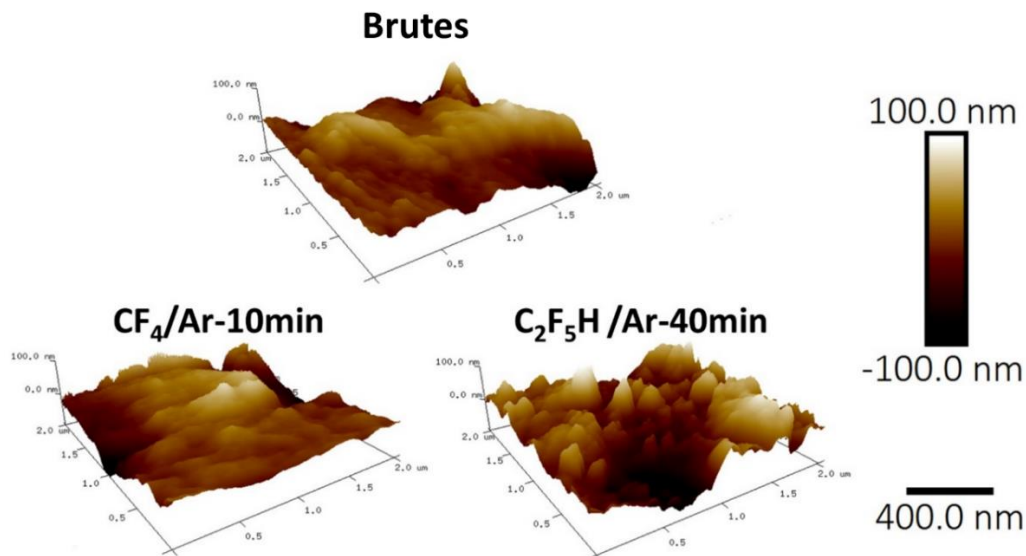


Figure V-36 : Images AFM des fibres de lin brutes et fluorées

Lorsque les fibres de lin sont traitées par un plasma d'Argon pur, une importante rugosité est générée à leur surface, ce qui prouve que l'Ar du plasma attaque la surface des fibres et l'active probablement avec la présence de radicaux découlant du etching (voir Figure V-39 pour une vue schématique). Toutefois, après le traitement au plasma  $C_2F_5H/Ar$ , aucune modification significative de la surface n'est visible sur les images MEB (2000x de grossissement) par rapport aux fibres brutes, quelle que soit la durée du traitement. Lorsque  $CF_4/Ar$  est employé, contrairement à la littérature qui rapporte que les traitement à partir d'un plasma de  $CF_4$  génère du etching de surface [83], aucune dégradation n'est visible sur la majorité de nos fibres au MEB (Figure V-34). L'apparition d'une rugosité de surface est néanmoins visible sur certaines fibres, de façon minoritaire, comme cela est visible sur la Figure V-35.

Les mesures par AFM confirment ces observations à l'échelle nanométrique (Figure V-36). En effet, avant traitement les fibres brutes présentent une légère rugosité de surface avec un  $Ra = 21,2nm$  et un  $Rq = 28,0nm$ . Après le traitement au plasma  $CF_4/Ar$ ,  $Ra$  et  $Rq$  sont presque identiques à celles des fibres brutes ( $Ra_{CF_4/Ar} = 19,7nm$  et  $Rq_{CF_4/Ar} = 26,2nm$ ). Ainsi, en dépit du phénomène d'etching engendré par l'argon au sein du plasma (Figure V-34), la rugosité finale des fibres, suite au traitement *via* le plasma  $CF_4/Ar$ , n'augmente pas. Selon Tursi *et al.* [83] qui ont mis en avant le phénomène d'etching provoqué par le plasma  $CF_4$ , la seule explication à ce phénomène serait un lissage de la rugosité, induite par l'argon, dû aux phénomènes de dégradation engendrés par la fluoration qui se produit de manière simultanée. Néanmoins, dans des régions minoritaires, les deux phénomènes d'etching dû à l'action de l'argon et de dégradation dû à la fluoration se superposent, ce qui génère une très forte rugosité, comme cela est visible en Figure V-35.

*A contrario*, les fibres traitées avec le plasma  $C_2F_5H/Ar$  présentent une augmentation de la rugosité de surface en AFM :  $Ra_{C_2F_5H/Ar}$  est égal à  $27,5nm$  et  $Rq_{C_2F_5H/Ar}$  à  $33,6nm$ , suggérant que le plasma  $C_2F_5H/Ar$  induit un etching à l'échelle nanométrique. Pour expliquer cela, on peut soit supposer que l'etching de l'argon et celui engendré par  $C_2F_5H/Ar$  se superposent, soit que la décomposition pendant la fluoration est faible.

En raison de sa plus grande rugosité à l'échelle nanométrique, le traitement au  $C_2F_5H/Ar$  semble plus prometteur pour la réalisation de composites car il permettrait d'apporter un ancrage mécanique fibre/matrice.

### V.B.2.3- Évolution des propriétés mécaniques

De manière plus atténuée que la fluoration directe par  $F_2$  du fait de la profondeur de fluoration plus faible, les traitements plasma peuvent impacter les propriétés mécaniques. Afin d'étudier ce point, des tests de traction furent conduits en adéquation avec la norme NF T25-501-2 [51], avec 50 essais réalisés sur des fibres de lin unitaires et dont les résultats sont présentés en Figure V-37.

Comme nous l'avons déjà observés auparavant, d'une manière générale, la modification de la surface d'un matériau peut modifier ses propriétés à la rupture, *i.e.* la contrainte maximale à la rupture et le pourcentage d'élongation maximale, car ils dépendent de la surface du matériau. En revanche, le modules d'Young lui, qui reflète plutôt les propriétés volumiques des fibres, ne devrait pas être affecté par la modification de la surface des fibres.

Dans le cas de la fluoration par plasma, comme cela était prévisible, une légère diminution ( $\sim 20\%$ ) de la résistance maximale à la rupture a été mesurée pour les deux séries (*i.e.* avec les deux types de gaz). En effet, si pour les fibres brutes, elle est d'environ  $500MPa$  (Figure V-37b), après le traitement de fluoration, cette valeur diminue à environ  $305-370MPa$  pour les deux séries. De la même manière, le pourcentage d'élongation maximale diminue également de manière significative avec le traitement de fluoration plasma, en passant de  $3\%$  à  $1,7-2\%$  (Figure V-37c). En revanche, de manière plus surprenante, le module d'Young (Figure V-37a) a également été affecté négativement par le traitement. En effet, on observe une diminution de  $36GPa$  pour les fibres brutes à une valeur moyenne d'environ  $25GPa$  pour les fibres traitées avec les deux gaz. Si la raison exacte de ce phénomène n'est pas connue à ce stade, certaines références [84,85] rapportent que la porosité de la fibre est ouverte et pourrait agir comme un accès au cœur des fibres pour le plasma. Ainsi, ce dernier aurait la possibilité de modifier en profondeur les fibres *via* la porosité générant une diminution du module d'Young.

En comparant maintenant les effets des deux plasmas  $CF_4/Ar$  et  $C_2F_5H/Ar$  au niveau des propriétés mécaniques, les similitudes sont évidentes, notamment en ce qui concerne la contrainte maximale et l'allongement maximal à la rupture. *A contrario*, une plus grande versatilité entre les deux traitements est observée sur le module d'Young, bien que celle-ci reste modérée, surtout compte tenu des incertitudes de mesures. Ainsi, de la même manière que sur la tension de surface, les conséquences de la fluoration plasma sur les propriétés mécaniques des fibres de lin semblent se produire indépendamment du gaz employé. Bien qu'une différence existe entre les



compositions des couches fluorées, le caractère superficiel du traitement n'induit pas de changement par la chimie de surface. Toutefois, comme nous l'avons déjà observé lors du chapitre IV, la diminution des performances mécaniques des fibres n'est pas nécessairement un problème, si elle permet une amélioration de la compatibilité fibres/matrice. Ceci est bien évidemment à tester en concevant des composites à partir de ces fibres traitées par plasma.

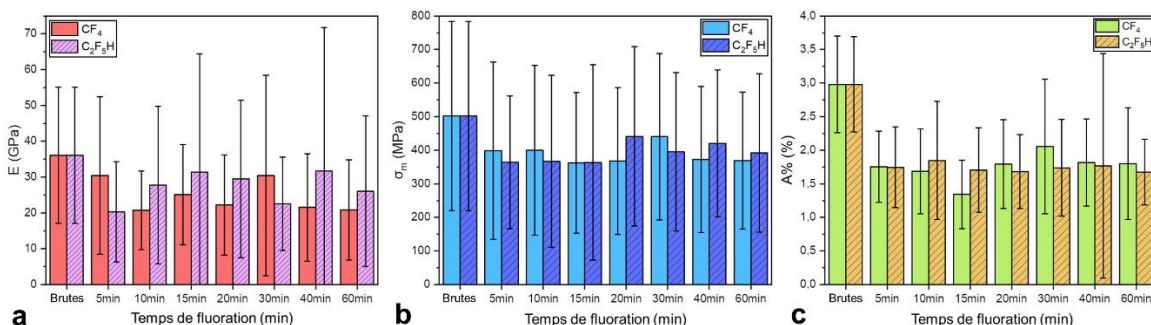


Figure V-37 : Évolution des propriétés mécaniques des fibres de lin en fonction du temps de fluoration et du type de gaz employé : (a) Module d'Young (E) ; (b) Résistance maximale à la rupture ( $\sigma_m$ ) ; (c) Pourcentage d'élongation maximale (A%)

### V.B.3- Potentiel libération de fluor

De façon analogue à ce qui avait été fait au sein du chapitre III (III.B.5-Potentielle libération de fluor, p145), il est obligatoire de tester le comportement des fibres de lin fluorées par plasma lors d'une élévation de la température, afin de savoir si la stabilité thermique de ces composés a été modifiée par le traitement et, d'autre part, de d'identifier et quantifier les gaz fluorés émis lors d'une combustion. La réalisation de ces deux études a été conjointement menée à l'aide d'une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'utilisation d'un spectromètre de masse pour analyser les gaz émis lors de la combustion.

Les courbes TG (lignes continues) et l'évolution de l'intensité de deux pics de masses spécifiques, *i.e.*  $m/Z = 19$  et  $69$ , qui correspondent respectivement aux fragments F et CF<sub>3</sub> (ligne en pointillés et ligne en tirets sur la figure, respectivement), sont tracées en fonction de la température en Figure V-38 pour les échantillons fluorés bruts et fluorés (en conditions optimales). De la même manière que pour cette même analyse réalisée sur des fibres de lin fluorées par F<sub>2</sub> (III.B.5-Potentielle libération de fluor, p145), aucun gros fragment ( $m/Z > 69$ ) n'est observable sur le spectre de masse global, ce qui prouve qu'une fois encore, la combustion entraîne une rupture de liaisons C-F plutôt qu'un départ de gros fragments gazeux (CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, etc.).

En s'intéressant à la partie ATG dans un premier temps, quel que soit le type de plasma employé, la quasi-superposition des courbes de TG (lignes continues) avec celle des fibres brutes démontrent que la dégradation thermique des fibres n'est pas impactée par la fluoration plasma, en accord avec le caractère ultra-surfacique du traitement.

Au niveau de la partie MS maintenant, un comportement, et donc une libération de fluor, très similaires à celui observé pour les fibres fluorées par F<sub>2</sub> se produit. En effet, on remarque dans un premier temps que, comme après la fluoration par F<sub>2</sub>, seule une infime quantité de groupement CF<sub>3</sub> est libérée lors de la combustion des fibres. Le départ des atomes de F se réalise en 4 étapes, là aussi identiques à celles précédemment observées pour les fibres fluorées par F<sub>2</sub> : avant 100°C, aucun départ d'atome de F n'est observé. À une température comprise entre 100°C < T < 200°C, les espèces fluorées physisorbées sont libérées. Par la suite, l'augmentation rapide de la quantité de fluor libérée est attribuée au clivage thermiquement activé des liaisons C-F, avec un maximum de libération autour de 350°C. Au-delà de cette température, la décroissance rapide de la courbe témoigne que la totalité du fluor libérable a été émis, et plus aucun dégagement n'est observé ; la quantité observée après 600°C étant due à la rémanence du fluor au sein du détecteur, typique pour  $m/z=19$ . En outre, aucune différence ne peut être notée en fonction du type de plasma employé ; la libération de fluor se produit de manière identique et dans des proportions égales pour les deux compositions de plasma. Ce phénomène signifie que les fibres traitées avec C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H ne libèrent pas davantage de groupement CF<sub>3</sub> que celles fluorées avec CF<sub>4</sub>, en dépit du fait que la RMN a montré une teneur en CF<sub>3</sub> plus élevée dans le second cas. Aussi, on suppose que les groupements CF<sub>3</sub> se décomposeraient en radicaux F *via* un clivage de la liaison C-F plutôt qu'en radicaux CF<sub>3</sub><sup>•</sup> (clivage C-C).

Dans tous les cas, cette analyse montre clairement qu'en dessous de 100°C, aucune libération de composés fluorés n'est possible, démontrant l'absence de danger d'utilisation de ces fibres pour quelque application que ce soit en dessous de cette température. Au-delà de 100°C, de légères émissions de F sont possibles néanmoins en très faibles quantités. En outre, sachant que l'application visée de ces fibres est un matériau composite, ces très faibles rejets ne devraient poser aucun problème car contenu dans la matrice polymère.

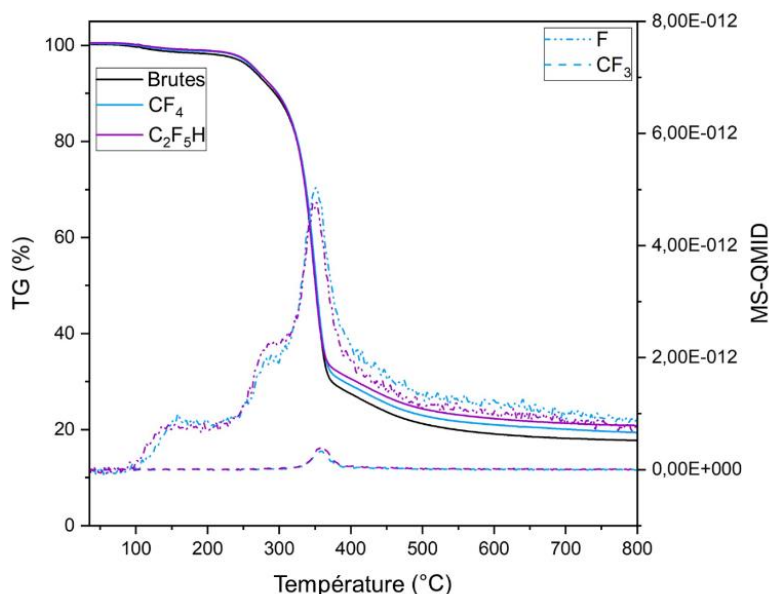


Figure V-38 : Courbes ATG-MS pour les échantillons bruts et les échantillons fluorés par plasma

## V.B.4- Discussion

### V.B.4.1- Comparaison entre la fluoration plasma des fibres de lin et celles du bois

Comme expliqué au début de cette partie sur la fluoration plasma des fibres, le pentafluoroéthane fût employé par Xie *et al.* [65] comme gaz précurseur pour générer un plasma destiné à traiter la surface du bois *Castanopsis chrysophylla* afin de le rendre (super)hydrophobe. Le bois et les fibres végétales étant tous deux composés de cellulose, de lignine et d'hémicelluloses (seule la proportion de ces dernières varie en fonction de l'espèce, voir Tableau V-13), il nous a semblé intéressant de réaliser une comparaison de nos résultats avec ceux sur le bois.

Après 2 minutes de fluoration (120W, débit  $C_2F_5H/Ar = 20/75$  SCCM), Xie *et al.* [65] ont réussi à réduire significativement le caractère hydrophile du bois, le convertissant en matériau hydrophobe ne surface qui présentait alors un angle de contact avec l'eau de  $140,3 \pm 2,2^\circ$  (optimum). Dans notre cas, l'optimum fût atteint après 40min de fluoration lors du traitement par  $C_2F_5H$ , et les fibres de lin présentaient alors un angle de contact à l'eau de  $98 \pm 13^\circ$ . Avant de comparer ces valeurs, il est important de rappeler que ces dernières n'ont pas été obtenues par la même méthode de mesure. En effet, la technique de la goutte sessile fût employée pour mesurer les angles de contact du bois, tandis que celle des fibres fut obtenue par l'emploi d'une balance de Wilhelmy. La différence de  $40^\circ$  mesurée entre le bois et les fibres fluorées ne peut s'expliquer uniquement par la différence de techniques utilisées. Aussi, il est raisonnable de penser que le bois est probablement "plus réactif" que le lin vis-à-vis de la fluoration plasma, en accord avec la teneur en lignine plus élevée de *Castanopsis chrysophylla* que dans les fibres de lin (Tableau V-13). En effet, là où nos fibres de lin contiennent  $2,9 \pm 0,9\%$  de lignine, *Castanopsis chrysophylla* en possède 26% selon [86] Or, depuis les travaux de Pouzet *et al.* [87] il est connu que la lignine est le composant le plus réactif des matériaux lignocellulosiques (vis à vis de  $F_2$ ), en raison de sa non-cristallinité et du nombre élevé de groupements hydroxyles dans sa structure. Par conséquent, le même phénomène est attendu lors de la réaction avec le plasma  $C_2F_5H$ .

Le traitement du bois et des fibres de lin conduit à une réduction considérable de la polarité des substrats végétaux, ce qui montre que cette conclusion est extrapolable à l'ensemble des composés lignocellulosiques.

Tableau V-13 : Composition des fibres de lin et des feuillus (de manière générale)

	Fibres de lin (%) [88,89]	Bois (feuillus) % [90]
Lignine	2-3	18-32
Cellulose	60-81	38-56
Hémicelluloses	14-21	16-31
Extractifs	< 10	1-5

#### V.B.4.2- Comparaison entre la fluoration plasma des fibres de lin et la fluoration directe

La comparaison des deux traitements de fluoration, plasma et directe par  $F_2$ , est d'intérêt afin d'identifier leur point commun mais aussi leurs différences.

D'un point de vue mécanistique, selon les données RMN du  $^{19}F$ , les similarités entre fluoration par  $F_2$  et traitement par  $Ar/CF_4$  sont évidentes ; l'espèce fluorée se dissocie en  $F^\bullet$  afin de réagir en surface des fibres pour former  $CF/CHF$  puis  $CF_2$  et une fois que l'intégralité des groupements  $C - CH_2 - C$  sont convertis en  $C - CF_2 - C$  (perfluoration), les  $F^\bullet$  induisent un clivage des liaisons  $C-C$  si la réaction est poursuivie, générant des  $CF_3$  puis  $CF_4$ . À l'opposé, le plasma avec  $C_2F_5H$  génère une grande quantité de radicaux différents ( $CF_3^\bullet$ ,  $CF_2^\bullet$ ,  $CF^\bullet$ ,  $F^\bullet$ ,  $CHF_2^\bullet$ ,  $CHF^\bullet$ ), ce qui induit un mécanisme de réaction différent, mais surtout tamponne la réactivité du  $F^\bullet$  (espèce présente dans ce plasma). Ainsi, un greffage de groupements fluorés se réalise progressivement, et ici, la présence de  $CF_3$  n'est pas témoin d'une dégradation des fibres mais de la réaction entre un radical  $CF_3^\bullet$  et la fibre.

La différence majeure entre fluorations par plasma et directe concerne l'épaisseur de la couche fluorée formée qui peut être indirectement estimée par le nombre d'impulsions électromagnétiques nécessaire pour acquérir un spectre de RMN du  $^{19}F$  présentant un rapport signal/bruit convenable (256 et 512 impulsions, pour les fibres fluorées avec du  $F_2$  et du plasma respectivement) ; l'épaisseur de la couche fluorée est beaucoup plus faible après la fluoration par plasma. Toutefois, malgré une épaisseur plus faible de cette couche fluorée après la réalisation d'un traitement par plasma, une diminution significative et similaire de la polarité des fibres est obtenue quel que soit le gaz fluoré employé ( $CF_4$  ou  $C_2F_5H$ ). En outre, la polarité atteinte à l'issue de ces deux traitements plasma ( $< 5ppmN/m$ ) est équivalente à celle obtenue par fluoration directe. Aussi, ce résultat démontre que quel que soit l'espèce réactive employée, le mode de greffage du fluor et le mécanisme réactionnel, les atomes de fluor présents à l'extrême surface des fibres diminuent la polarité du lin. Ceci permet la comptabilisation des fibres avec des polymères majoritairement dispersifs.

Si les fluorations directe et plasma permettent toutes deux de réduire la polarité des fibres de lin, après une fluoration directe contrôlée, le module de Young est maintenu et "seule" une diminution de la contrainte et de la déformation maximale à la rupture est observée. *A contrario* et de manière surprenante, les fibres fluorées par plasma présentent une diminution de ces trois quantités. Ce phénomène, qui prouve entre autres que le volume des fibres a également été affecté par le traitement (probablement en raison de la porosité ouverte des fibres), questionne surtout la viabilité du traitement pour augmenter les performances mécaniques de composites. De surcroît, d'un point de vue industriel, la mise à l'échelle du processus de fluoration direct par  $F_2$  semble plus aisée d'un point de vue conceptuel, en augmentant simplement la taille du four de fluoration (comme cela a été présenté au chapitre IV) ou en développant un système de fluoration continue où le fluor serait contenu, par des gaz neutre et lourd tel que l'argon, dans une "zone de fluoration" ouverte afin que les fibres puissent continuellement être amenées à l'intérieur. Toutefois, un système de fluoration plasma en continu par torche plasma peut très bien être imaginé pour palier à ce verrou technologique. Quoi qu'il en soit, si la mise à l'échelle est réussie, les deux techniques offrent la possibilité de réduire la polarité des fibres de lin destinée à l'industrie des composites, ou autres.



## Conclusion des traitements de fluoration par plasma et vers une multifonctionnalité

La fluoration par plasma a été, pour la première fois, appliquée à des fibres de lin afin de diminuer leur polarité, ce que les mesures tensiométriques ont mis en évidence sans ambiguïté.

Un ensemble de techniques d'analyses complémentaires, *i.e.* FT-IR, XPS et RMN, a permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels inhérents au gaz employé pour réaliser les traitements lors de cette étude,  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ . Ainsi, contrairement à la fluoration directe, la fluoration au plasma permet d'adapter la chimie de surface, en particulier la teneur relative en groupements  $\text{CF}_3$ , en fonction du gaz précurseur employé. En effet, là où par la fluoration directe, la présence de  $\text{CF}_3$  est synonyme de dégradation des fibres, *via* l'emploi d'un plasma de  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ , il est possible de greffer ce groupement en surface des fibres de lin sans pour autant dégrader ces dernières. Toutefois, malgré cette différence de mécanisme réactionnel, des tensions de surface similaires sont atteintes quel que soit le traitement employé. Aussi, la composition de la couche fluorée semble être un paramètre secondaire quant à la réduction de la polarité des fibres, la présence de fluor étant, de loin, la condition prépondérante à ce phénomène.

En parallèle de l'apparition d'une couche fluorée, les traitements plasmas permettent également de contrôler la rugosité de surface des fibres. En effet, la présence d'argon au sein du plasma permet d'induire un etching de surface. Aussi, bien que non étudié au cours de ces travaux, en optimisant les paramètres de traitement, il est possible d'adapter la rugosité à l'application visée. Ainsi, la Figure V-39 résume ces observations de manière schématique.

En revanche, en termes de propriétés mécaniques, si comme attendu la contrainte et la déformation maximale à la rupture diminuent quel que soit le type de plasma, le module d'Young lui aussi diminue légèrement.

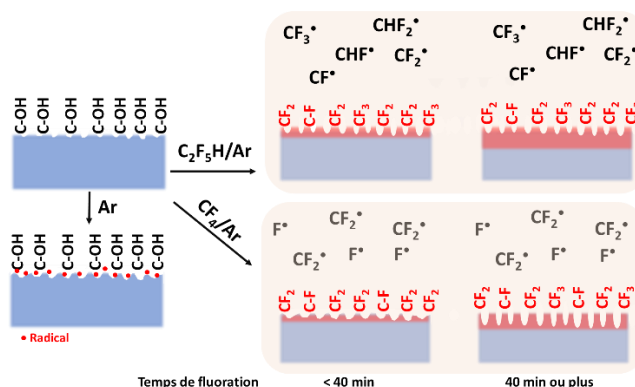


Figure V-39 : Vue schématique du mécanisme de fluoration dans les plasmas  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}/\text{Ar}$  et  $\text{CF}_4/\text{Ar}$

La présente étude ouvre de nouvelles perspectives quant à l'emploi de la fluoration par plasma des matériaux lignocellulosiques, *via* l'emploi de nouveaux gaz fluorés, afin d'élargir les chimies de surface possibles. À titre d'exemple,  $\text{SF}_6$  serait un gaz prometteur car des groupements chimiques  $\text{SF}_x$  seraient greffés. Un autre candidat potentiel pourrait être le  $\text{CHClF}_2$  dans le but d'étudier le rôle des atomes de chlore dans les processus d'halogénéation.

Dans tous les cas, cibler des gaz à effet de serre comme  $\text{CF}_4$  ou des réfrigérants comme  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$  constitue un moyen de valoriser ces composés. En effet, à titre d'exemple, les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et les chlorofluorocarbures (CFC), employés dans les systèmes de réfrigération et de climatisation possèdent des potentiels de réchauffement global (PRG) élevés ; ceux du  $\text{CF}_4$  et du monochlorodifluorométhane (HCFC-22) sont, respectivement, 6500 et 1800 fois plus élevés que le  $\text{CO}_2$ . De leur côté, les perfluorocarbures (PFC), sont utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs, tout comme le  $\text{SF}_6$  qui intervient en tant qu'isolant électrique dans les transformateurs. Aussi, la démarche en économie circulaire de recyclage de ces gaz fluorés au sein d'un plasma fluoré est d'autant plus pertinente qu'elle implique des matériaux bio-sourcés comme les fibres végétales.

Une fonctionnalité multiple peut être obtenue puisque la fluoration directe, et probablement la fluoration plasma des fibres (non-testé mais c'est attendu du fait des similarités), permet, en plus de l'acquisition caractère hydrophobe, de limiter les attaques des termites tout en conservant un bon niveau de performances mécaniques.

À côté de cela, un traitement à base de soude suivi d'une fluoration directe permet d'obtenir une protection très supérieure à celle promulguée par la fluoration directe seule mais les propriétés mécaniques chutent drastiquement. Aussi, cette solution ne sera envisageable que pour des applications ne nécessitant pas de propriétés mécaniques importantes.

Au niveau du développement des champignons, une "simple" fluoration des fibres permet d'obtenir un lin parfaitement résistant à la prolifération de ces organismes et les traitements à NaF et aux nanoparticules de silice fluorée ayant un niveau d'efficacité équivalent (au niveau de nos expérimentations) présentent un intérêt moindre que vis-à-vis de la protection aux termites. Ainsi, la fluoration seule sera probablement privilégiée par rapport aux deux autres traitements testés. Des aptitudes équivalentes de résistance aux champignons sont attendues après fluoration plasma quelle que soit la source de fluor du fait des similitudes avec la fluoration directe quand la chimie de surface obtenue. Il reste à vérifier si l'épaisseur de fluoration impacte cette fonctionnalité.

Cette multifonctionnalité hydrophobie, mécanique, résistance aux termites et/ou aux champignons constitue un atout pour les fibres fluorées. Elle est obtenue sans solvant ni produit toxique et sans chauffage excessif dans un procédé éco-responsable.

## Références chapitre V

- [1] Crawford, B.; Pakpour, S.; Kazemian, N.; Klironomos, J.; Stoeffler, K.; Rho, D.; Denault, J.; Milani, A. Effect of Fungal Deterioration on Physical and Mechanical Properties of Hemp and Flax Natural Fiber Composites. *Materials*, **2017**, *10*, 1252.
- [2] United States.: Bureau of Entomology and Plant Quarantine. *Use of Fluorine Compounds as Insecticides*; Washington, D.C. : U.S. Dept. of Agriculture, Bureau of Entomology and Plant Quarantine, Division of Insecticide Investigations, **1939**.
- [3] Courtois, B.; Sageot, H.; Heisel, E. Produit de traitement du bois - Composition, dangers, mesures de prévention. *INRS - Aide mémoire technique*, **2006**, ED 981, 1–12.
- [4] Marcovitch, S. Sodium Fluosilicate as an Insecticide. *Ind. Eng. Chem.*, **1924**, *16*, 1249–1249.
- [5] EPA R.E.D. *FACTS Cryolite*; EPA-738-F-96-016; United States Environmental Protection Agency, **1996**; p. 5.
- [6] Marcovitch, A.; Stanley, W.W. *Cryolite and Barium Fluosilicate: Their Use as Insecticides*; 140; University of Tennessee Agricultural Experiment Station, **1929**; p. 20.
- [7] O’Neil, M.J.; Heckelman, P.E.; Koch, C.B.; Roman, K.J. *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 14th Edition*; Whitehouse Station, NJ: Merck and Co, **2006**.
- [8] Ripley, L.B. Sodium Fluoride as an Insecticide; Its Possibilities as a Locust Poison. *Bull. Entomol. Res.*, **1924**, *15*, 29–34.
- [9] Fleming, W.E. Fluosilicates as Insecticides for the Japanese Beetle<sup>1</sup>. *Journal of Economic Entomology*, **1927**, *20*, 685–691.
- [10] S. Marcovitch. *New Insecticides for the Mexican Bean Beetle and Other Insects*; 131; University of Tennessee Agricultural Experiment Station Knoxville, **1924**; p. 20.
- [11] Metcalf, R.L. Fluorine-Containing Insecticides. In *Pharmacology of fluorides*; Smith, F.A., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1966**; pp. 355–386.
- [12] Aigueperse, J.; Mollard, P.; Devilliers, D.; Chemla, M.; Faron, R.; Romano, R.; Cuer, J.P. Fluorine Compounds, Inorganic. In *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.; Weinheim, Germany, **2000**; pp. 397–441.
- [13] Singh, V.S.; Moharil, S.V. Synthesis and Study of Luminescence in Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. *Materials Today: Proceedings*, **2020**, *28*, 37–39.
- [14] Nguyen, H.-D.; Lin, C.C.; Fang, M.-H.; Liu, R.-S. Synthesis of Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> Red Phosphors for White LED Applications by Co-Precipitation. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 10268–10272.
- [15] The Top 300 Drugs of 2019 <https://clincalc.com/DrugStats/Top300Drugs.aspx> (accessed Dec 10, 2019).
- [16] Pan, C.; Ruan, G.; Chen, H.; Zhang, D. Toxicity of Sodium Fluoride to Subterranean Termites and Leachability as a Wood Preservative. *Eur. J. Wood Prod.*, **2015**, *73*, 97–102.
- [17] Pan, C.; Wang, C. Sodium Fluoride for Protection of Wood Against Field Populations of Subterranean Termites. *J. Econ. Entomol.*, **2015**, *108*, 2121–2124.
- [18] El-Gabry, L.K.; Allam, O.G.; Hakeim, O.A. Ft-IR. *Carbohydrate Polymers*, **2013**, *92*, 353–359.
- [19] Zheng, Y.; Ning, R.; Zheng, Y. Study of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Improved Performance of Epoxy and Fiber Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **2005**, *24*, 223–233.
- [20] Dai, D.; Fan, M. Wood Fibres as Reinforcements in Natural Fibre Composites: Structure, Properties, Processing and Applications. In *Natural Fibre Composites*; Elsevier, **2014**; pp. 3–65.
- [21] Misra, S.; Misra, M.; Tripathy, S.S.; Nayak, S.K.; Mohanty, A.K. The Influence of Chemical Surface Modification on the Performance of Sisal-Polyester Biocomposites. *Polym. Compos.*, **2002**, *23*, 164–170.
- [22] Bledzki, A.K.; Fink, H.-P.; Specht, K. Unidirectional Hemp and Flax EP- and PP-Composites: Influence of Defined Fiber Treatments. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *93*, 2150–2156.
- [23] *Comprehensive Cellulose Chemistry*; Klemm, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, **1998**.
- [24] Atalla, R.H.; VanderHart, D.L. Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms. *Science*, **1984**, *223*, 283–285.
- [25] Pérez, S.; Samain, D. Structure and Engineering of Celluloses. In *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*; Elsevier, **2010**; Vol. 64, pp. 25–116.

- [26] Wada, M.; Heux, L.; Sugiyama, J. Polymorphism of Cellulose I Family: Reinvestigation of Cellulose IV  $\alpha$ . *Biomacromolecules*, **2004**, *5*, 1385–1391.
- [27] Liu, W.; Mohanty, A.K.; Drzal, L.T.; Askel, P.; Misra, M. Effects of Alkali Treatment on the Structure, Morphology and Thermal Properties of Native Grass Fibers as Reinforcements for Polymer Matrix Composites. *Journal of Materials Science*, **2004**, *39*, 1051–1054.
- [28] Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. Surface Modifications of Natural Fibers and Performance of the Resulting Biocomposites: An Overview. *Composite Interfaces*, **2001**, *8*, 313–343.
- [29] Walker, J.C.F.; Walker, J.C.F. *Primary Wood Processing: Principles and Practice*; 2. ed.; Springer: Dordrecht, **2006**.
- [30] A. BENYAHIA; A. MERROUCHE; M. ROKBI; Z. KOUADRI. Study the Effect of Alkali Treatment of Natural Fibers on the Mechanical Behavior of the Composite Unsaturated Polyester-Fiber Alfa. *21ème Congrès Français de Mécanique*, **2013**.
- [31] Wong, K.J.; Yousif, B.F.; Low, K.O. The Effects of Alkali Treatment on the Interfacial Adhesion of Bamboo Fibres. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, **2010**, *224*, 139–148.
- [32] Yan, L.; Chouw, N.; Huang, L.; Kasal, B. Effect of Alkali Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Coir Fibres, Coir Fibre Reinforced-Polymer Composites and Reinforced-Cementitious Composites. *Construction and Building Materials*, **2016**, *112*, 168–182.
- [33] Hosur, M.; Maroju, H.; Jeelani, S. Comparison of Effects of Alkali Treatment on Flax Fibre Reinforced Polyester and Polyester-Biopolymer Blend Resins. *Polymers and Polymer Composites*, **2015**, *23*, 229–242.
- [34] Ray, D.; Sarkar, B.K.; Rana, A.K.; Bose, N.R. Effect of Alkali Treated Jute Fibres on Composite Properties. *Bull Mater Sci*, **2001**, *24*, 129–135.
- [35] Bachtiar, D.; Sapuan, S.M.; Hamdan, M.M. Flexural Properties of Alkaline Treated Sugar Palm Fibre Reinforced Epoxy Composites. *Int J Automot Mech Eng*, **2010**, *1*, 79–90.
- [36] Nishiyama, Y.; Langan, P.; Chanzy, H. Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I $\beta$  from Synchrotron X-Ray and Neutron Fiber Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9074–9082.
- [37] Gong, J.; Li, J.; Xu, J.; Xiang, Z.; Mo, L. Research on Cellulose Nanocrystals Produced from Cellulose Sources with Various Polymorphs. *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 33486–33493.
- [38] Rosa, M.F.; Medeiros, E.S.; Malmonge, J.A.; Gregorski, K.S.; Wood, D.F.; Mattoso, L.H.C.; Glenn, G.; Orts, W.J.; Imam, S.H. Cellulose Nanowhiskers from Coconut Husk Fibers: Effect of Preparation Conditions on Their Thermal and Morphological Behavior. *Carbohydrate Polymers*, **2010**, *81*, 83–92.
- [39] French, A.D. Idealized Powder Diffraction Patterns for Cellulose Polymorphs. *Cellulose*, **2014**, *21*, 885–896.
- [40] Park, S.; Baker, J.O.; Himmel, M.E.; Parilla, P.A.; Johnson, D.K. Cellulose Crystallinity Index: Measurement Techniques and Their Impact on Interpreting Cellulase Performance. *Biotechnol Biofuels*, **2010**, *3*, 10.
- [41] Benyahia, A.; Merrouche, A.; Rahmouni, Z.E.A.; Rokbi, M.; Serge, W.; Kouadri, Z. Study of the Alkali Treatment Effect on the Mechanical Behavior of the Composite Unsaturated Polyester-Alfa Fibers. *Mechanics & Industry*, **2014**, *15*, 69–73.
- [42] Tavan, Y.; Hosseini, S.H. A Novel Rate of the Reaction between NaOH with CO<sub>2</sub> at Low Temperature in Spray Dryer. *Petroleum*, **2017**, *3*, 51–55.
- [43] Andersen, C.C.; Hassel, O. Die Struktur Des Kristallisierten Natriumhydrofluorids Und Die Gestalt Des Ions HF<sub>2</sub><sup>-</sup>. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1926**, *123*, 151–160.
- [44] Sigma-Aldrich. Fiche de Données de Sécurité Du Sodium Hydrogen Difluoride, **2020**.
- [45] Fischer, J. The Dissociation Pressure of Sodium Bifluoride — the Free Energy and Enthalpy Change for the Reaction NaHF<sub>2</sub>(s)  $\rightarrow$  NaF(s) + HF(g) from 157 to 269°. *Journal of the American Chemical Society*, **1957**, *79*, 6363–6364.
- [46] Ivlev, S.I.; Soltner, T.; Karttunen, A.J.; Mühlbauer, M.J.; Kornath, A.J.; Kraus, F. Syntheses and Crystal Structures of Sodium Hydrogen Fluorides NaF· n HF ( n = 2, 3, 4): Syntheses and Crystal Structures of Sodium Hydrogen Fluorides NaF· n HF ( n = 2, 3, 4). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2017**, *643*, 1436–1443.
- [47] Nuta, I.; Veron, E.; Matzen, G.; Bessada, C. High Temperature NMR Study of Aluminum Metal Influence on Speciation in Molten NaF-AlF<sub>3</sub> Fluorides. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 3304–3312.

- [48] Sadoc, A.; Body, M.; Legein, C.; Biswal, M.; Fayon, F.; Rocquefelte, X.; Boucher, F. NMR Parameters in Alkali, Alkaline Earth and Rare Earth Fluorides from First Principle Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 18539.
- [49] Shimizu, K.; Driver, G.W.; Lucas, M.; Sparrman, T.; Shchukarev, A.; Boily, J.-F. Bifluoride ( $[\text{HF}_2]^-$ ) Formation at the Fluoridated Aluminium Hydroxide/Water Interface. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 9045–9050.
- [50] Soriano, J.; Shamir, J.; Netzer, A.  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR Spectra of the  $\text{HF}_2^-$  Anion. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1969**, *5*, 209–214.
- [51] NF T25-501-2 Mars 2015. Fibres de Renfort - Fibres de Lin Pour Composites Plastiques - Partie 2 : Détermination Des Propriétés En Traction Des Fibres Élémentaires.
- [52] Hashim, M.Y.; Roslan, M.N.; Amin, A.M.; Zaidi, A.M.A.; Ariffin, S. Mercerization Treatment Parameter Effect on Natural Fiber Reinforced Polymer Matrix Composite: A Brief Review. **2012**, *6*, 8.
- [53] K. Kaushik, V.; Kumar, A.; Kalia, S. Effect of Mercerization and Benzoyl Peroxide Treatment on Morphology, Thermal Stability and Crystallinity of Sisal Fibers. *TEXTILE*, **2013**, *1*, 101–105.
- [54] Khan, J.A.; Khan, M.A.; Islam, R. Effect of Mercerization on Mechanical, Thermal and Degradation Characteristics of Jute Fabric-Reinforced Polypropylene Composites. *Fibers Polym*, **2012**, *13*, 1300–1309.
- [55] Ali, A.; Shaker, K.; Nawab, Y.; Jabbar, M.; Hussain, T.; Militky, J.; Baheti, V. Hydrophobic Treatment of Natural Fibers and Their Composites—A Review. *J. Ind. Text.*, **2018**, *47*, 2153–2183.
- [56] Chapter 7 - Silicon. In *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*; de Groot, P.A., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **2009**; p. 619.
- [57] Lataste, E.; Legein, C.; Body, M.; Buzaré, J.-Y.; Tressaud, A.; Demourgues, A. Highly Fluorinated Silica Obtained by Direct  $\text{F}_2$ -Gas Fluorination: Stability and Unprecedented Fluorosilicate Species Revealed by Solid State NMR Investigations. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 18652–18660.
- [58] NF EN 117 Janvier 2013 Détermination Du Seuil d'efficacité Contre Les Termites Européens Du Genre Reticulitermes - Méthode de Laboratoire.
- [59] Jones, D.; Brischke, C. Performance of Bio-Based Building Materials. 652.
- [60] Fridman, A. *Plasma Chemistry*; Cambridge University Press, **2008**.
- [61] Saulnier, F.; Dubois, M.; Charlet, K.; Frezet, L.; Beakou, A. Direct Fluorination Applied to Wood Flour Used as a Reinforcement for Polymers. *Carbohydr. Polym.*, **2013**, *94*, 642–646.
- [62] Charlet, K.; Saulnier, F.; Gautier, D.; Pouzet, M.; Dubois, M.; Béakou, A. Fluorination as an Effective Way to Reduce Natural Fibers Hydrophilicity. In *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications*; Figueiro, R.; Rana, S., Eds.; RILEM Bookseries; Springer Netherlands: Dordrecht, **2016**; Vol. 12, pp. 211–229.
- [63] Cardinaud, C. Fluorine-Based Plasmas: Main Features and Application in Micro-and Nanotechnology and in Surface Treatment. *C R Chim*, **2018**, *21*, 723–739.
- [64] Kharitonov, A.P.; Simbirtseva, G.V.; Tressaud, A.; Durand, E.; Labrugère, C.; Dubois, M. Comparison of the Surface Modifications of Polymers Induced by Direct Fluorination and Rf-Plasma Using Fluorinated Gases. *J. Fluor. Chem.*, **2014**, *165*, 49–60.
- [65] Xie, L.; Tang, Z.; Jiang, L.; Breedveld, V.; Hess, D.W. Creation of Superhydrophobic Wood Surfaces by Plasma Etching and Thin-Film Deposition. *Surf. Coat. Tech.*, **2015**, *281*, 125–132.
- [66] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; 3rd ed.; Wiley: Chichester ; New York, **2001**.
- [67] Téraube, O.; Agopian, J.-C.; Pucci, F.; Liotier, P.-J.; Hajjar, S.; Batisse, N.; Charlet, K.; Dubois, M. Fluorination of Flax Fibers for Improving the Interfacial Compatibility of Eco-Composites. *Manuscript submitted for publication on october 2021*.
- [68] Rousseau, B.; Estrade-Szwarczkopf, H. Photoelectron Core Level Spectroscopy Study of K- and Rb-Graphite Intercalation Compounds -II. Clean Surfaces Study. *Solid State Communications*, **1993**, *85*, 793–797.
- [69] Dastur, R.H.; Bhatt, J.G. Relation of Potassium to Fusarium Wilt of Flax. *Nature*, **1964**, *201*, 1243–1244.
- [70] Khiari, B.; Ibn Ferjani, A.; Azzaz, A.A.; Jellali, S.; Limousy, L.; Jeguirim, M. Thermal Conversion of Flax Shives through Slow Pyrolysis Process: In-Depth Biochar Characterization and Future Potential Use. *Biomass Conv. Bioref.*, **2021**, *11*, 325–337.
- [71] Ibrahim, S. Synthesis of Bismuth-Based Thin Films and Nanoparticles by Reactive Magnetron Sputtering for Photocatalytic Applications, Université Clermont Auvergne, **2020**.

- [72] Han, Y.; Manolach, S.O.; Denes, F.; Rowell, R.M. Cold Plasma Treatment on Starch Foam Reinforced with Wood Fiber for Its Surface Hydrophobicity. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, *86*, 1031–1037.
- [73] Kharitonov, A.P. *Direct Fluorination of Polymers*; Nova Publishers, **2008**.
- [74] Kharitonov, A.P.; Taege, R.; Ferrier, G.; Teplyakov, V.V.; Syrtsova, D.A.; Koops, G.-H. Direct Fluorination—Useful Tool to Enhance Commercial Properties of Polymer Articles. *J. Fluor. Chem.*, **2005**, *126*, 251–263.
- [75] Kharitonov, A.P.; Taege, R.; Ferrier, G.; Piven, N.P. The Kinetics and Mechanism of the Direct Fluorination of Polyethylenes. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, **2005**, *88*, 201–212.
- [76] Ibrahim, S.; Bonnet, P.; Sarakha, M.; Caperaa, C.; Monier, G.; Bousquet, A. Tailoring the Structural and Optical Properties of Bismuth Oxide Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering for Photocatalytic Application. *Materials Chemistry and Physics*, **2020**, *243*, 122580.
- [77] Agraharam, S.; Hess, D.W.; Kohl, P.A.; Allen, S.A.B. Plasma Chemistry in Fluorocarbon Film Deposition from Pentafluoroethane/Argon Mixtures. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1999**, *17*, 3265–3271.
- [78] Kharitonov, A.P. Practical Applications of the Direct Fluorination of Polymers. *J. Fluor. Chem.*, **2000**, *103*, 123–127.
- [79] Pouzet, M.; Dubois, M.; Charlet, K.; Béakou, A. From Hydrophilic to Hydrophobic Wood Using Direct Fluorination: A Localized Treatment. *C. R. Chim.*, **2018**, *21*, 800–807.
- [80] Tressaud, A. Fluorine, a Key Element for the 21st Century. In *Fluorine*; Elsevier, **2019**; pp. 77–150.
- [81] Charlet, K.; Baley, C.; Morvan, C.; Jernot, J.P.; Gomina, M.; Bréard, J. Characteristics of Hermès Flax Fibres as a Function of Their Location in the Stem and Properties of the Derived Unidirectional Composites. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2007**, *38*, 1912–1921.
- [82] Kouicem, M.M.; Tomasella, E.; Bousquet, A.; Batische, N.; Monier, G.; Robert-Goumet, C.; Dubost, L. An Investigation of Adhesion Mechanisms between Plasma-Treated PMMA Support and Aluminum Thin Films Deposited by PVD. *Applied Surface Science*, **2021**, *564*, 150322.
- [83] Tursi, A.; De Vietro, N.; Beneduci, A.; Milella, A.; Chidichimo, F.; Fracassi, F.; Chidichimo, G. Low Pressure Plasma Functionalized Cellulose Fiber for the Remediation of Petroleum Hydrocarbons Polluted Water. *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, *373*, 773–782.
- [84] Donaton, R.A.; Iacopi, F.; Baklanov, R.; Shamiryan, D.; Coenegrachts, B.; Struyf, H.; Lepage, M.; Meuris, M.; van Hove, M.; Gray, W.D.; Meynen, H.; de Roest, D.; Vanhaelemeersch, S.; Maex, K. Physical and Electrical Characterization of Silsesquioxane-Based Ultra-Low k Dielectric Films. In *Proceedings of the IEEE 2000 International Interconnect Technology Conference (Cat. No.00EX407)*; IEEE: Burlingame, CA, USA, **2000**; pp. 93–95.
- [85] Mathad, G.S.; Rathore, H.S. *Copper Interconnects, New Contact Metallurgies/Structures, and Low-k Interlevel Dielectrics: Proceedings of the International Symposium*; The Electrochemical Society, **2001**; Vol. 2000–27.
- [86] Kurth, E.F. The Chemical Analysis of Western Woods. Part III. *Tappi*, **1950**, *33*, 507–508.
- [87] Pouzet, M.; Dubois, M.; Charlet, K.; Béakou, A. The Effect of Lignin on the Reactivity of Natural Fibres towards Molecular Fluorine. *Mater. Des.*, **2017**, *120*, 66–74.
- [88] Moudood, A.; Rahman, A.; Öchsner, A.; Islam, M.; Francucci, G. Flax Fiber and Its Composites: An Overview of Water and Moisture Absorption Impact on Their Performance. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2019**, *38*, 323–339.
- [89] Dhyan, V.; Bhaskar, T. Pyrolysis of Biomass. In *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*; Elsevier, **2019**; pp. 217–244.
- [90] Fengel, D.; Wegener, G. 3. Chemical Composition and Analysis of Wood. In *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*; New York: De Gruyter: Berlin, **2011**; pp. 26–65.







# Conclusion générale

Au sein du monde dans lequel nous évoluons en ce XXI<sup>ème</sup> siècle, une question de taille est posée à l'ensemble de la communauté scientifique : comment continuer l'expansion économique et technologique de l'espèce humaine tout en protégeant les ressources naturelles et l'environnement de notre planète pour nos générations futures ?

Dans le domaine des matériaux pour les transports, une des réponses à cette question est, d'une manière extrêmement générale, de concevoir les matériaux (recyclables) les plus performants possible afin de limiter leur poids et les ressources nécessaires pour la conception des différentes pièces nécessaires, et, dans la mesure du possible, d'avoir recours à des matières premières biosourcées ou avec une empreinte environnementale la plus faible possible.

C'est dans cet objectif que sont nés les matériaux composites qui permettent conjointement de réduire le poids, le coût et la quantité de matière première nécessaire pour confectionner une pièce aussi résistante qu'une autre fabriquée en alliage métallique classique. Toutefois, l'emploi de fibres synthétiques tels que le carbone, le verre ou encore l'aramide atténue l'aspect éco-responsable des composites de par les procédés de synthèse de ces renforts relativement polluants.

Aussi, l'emploi de fibres végétales telles que le lin et le chanvre fût envisagé pour former ce que l'on nomme un "éco-composite" *via* la valorisation de matières biosourcées et locales. Ainsi, tous ces avantages permettent à ces renforts naturels d'être de plus en plus employés dans l'industrie du transport notamment (aéronautique, automobile, etc.) et leur utilisation devrait encore augmenter en raison des problèmes environnementaux actuels et de l'émergence de la bioéconomie qui a pour but de poursuivre la croissance économique tout en préservant l'environnement et les ressources terrestres.

Toutefois, les polymères naturels qui composent des fibres végétales : la cellulose, la lignine et les hémicelluloses présentent une quantité élevée de groupements hydroxyles et carboxyles dans leur structure chimique ce qui confèrent aux matériaux lignocellulosiques une grande polarité. D'une part, ce caractère les rend sensibles à l'eau et à l'absorption d'humidité, remettant en cause la viabilité des composites de fibres végétales en milieu humide. D'autre part, ce caractère polaire des fibres végétales les rend difficiles à mouiller par les résines majoritairement dispersives (qui représentent la majorité des matrices polymères utilisées) induisant une porosité micrométrique à l'interface polymère/fibre qui fragilise mécaniquement le matériau. Ainsi, pour obtenir les performances mécaniques optimales de ces composites, une comptabilisation des fibres avec la matrice s'avère nécessaire.

En rupture avec les méthodes chimiques et/ou physiques conventionnelles pour réduire la polarité des fibres végétales (acétylation, traitement alcalin, peroxydes, etc.) généralement nocives pour l'environnement de par l'emploi de produits et solvants toxiques, le traitement de fluoration gaz/solide a été appliqué avec succès à différentes échelles.

Cette stratégie s'appuyait sur les travaux de M. Pouzet [1] qui ont démontré qu'une fluoration sous flux de gaz F<sub>2</sub> pouvait permettre de greffer des atomes de fluor à la surface du bois pour rendre ce dernier parfaitement apolaire. Or, fibres végétales et bois présentent des similitudes concernant la composition chimique et seule la répartition en lignine, cellulose et hémicelluloses diffère en fonction des espèces. Aussi, il était raisonnable de penser qu'un traitement sous fluor moléculaire F<sub>2</sub> des fibres végétales pouvait également permettre de greffer de manière covalente des atomes de fluor en surface des fibres par conversion des groupements hydroxyles afin d'induire une baisse de la polarité de ces matériaux. En outre, cette réaction hétérogène de type gaz/solide est possible sans utiliser de solvant toxique au sein d'un réacteur fermé, sans rejet de substances nocives dans l'atmosphère. Sa réalisation spontanée à température ambiante n'occasionne pas de surcoût énergétique. Avec une très faible empreinte environnementale, la méthode est en outre rapide, sans aucun contact humain avec le réactif, reproductible et présente donc tous les avantages requis pour une voie industrielle éco-responsable pour rendre les fibres végétales moins polaires.

Dans ce contexte, nous nous sommes focalisés au cours de cette thèse sur la fluoration de fibres de lin (*Linum usitatissimum*) afin de réduire sa polarité et de les compatibiliser avec les matrices polymères dispersives. Le choix du lin découle de leurs propriétés mécaniques particulièrement intéressantes et de leur approvisionnement local (la France étant le 1<sup>er</sup> producteur mondial de fibres de lin). L'objectif premier de l'étude était d'identifier si la fluoration du lin engendrait une réduction de la polarité de ce dernier et si cela permettait effectivement d'augmenter les performances mécaniques d'éco-composites confectionnés à partir de ces renforts fluorés.

En première approche des fibres recouvertes d'un agent d'ensimage, la DGEBA, ont été considérées pour pouvoir mettre à profit ce composé. Sa fluoration contrôlée, mise en évidence par des analyses complémentaires (FT-IR, XPS et <sup>19</sup>F RMN) permet de réduire drastiquement la polarité des fibres grâce au greffage covalent des atomes de fluor sur l'ensimage, en maintenant partiellement celui-ci. Une meilleure compatibilité théorique avec l'ensemble des matrices polymères majoritairement/purement dispersives est alors obtenue. Elle a été prouvée pour le polyéthylène. La composante peut même être ajustée pour tendre vers celle de la matrice choisie. Un mécanisme réactionnel de l'action de F<sub>2</sub> sur la DGEBA a été proposé. Les résines époxy font figure d'exception puisque l'ensimage DGEBA est conçu pour induire une compatibilité chimique entre la matrice et la fibre. La modification chimique par le fluor de l'ensimage inhibe ce couplage.

Pour néanmoins utiliser une matrice époxy, il convenait de considérer des fibres de lin brutes (*i.e.* sans agent d'ensimage à leurs surfaces). La fluoration de ces matériaux (sous forme de bande de 50x4cm<sup>2</sup>) a été optimisée, à une échelle intermédiaire (réacteur de fluoration de 5L). Les analyses RMN et XPS ont non seulement permis de confirmer la présence d'un greffage covalent d'atome de fluor en surface des fibres mais également d'identifier les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de cette fluoration.

En outre, les mesures de tension de surface ont démontré qu'à la suite de ce traitement, la polarité des fibres de lin a été réduite de 19,0mN/m à 6,4mN/m (pour 10 minutes de fluoration) induisant théoriquement une meilleure compatibilité avec les matrices polymères les plus dispersives. *A contrario*, l'hygroscopie des fibres nécessitant une épaisseur de la couche fluorée suffisante pour conférer des propriétés barrières, elle est peu améliorée par la fluoration pour les temps courts de traitement en lien avec une épaisseur fluorée trop faible.

Le traitement n'affectant que l'extrême surface des fibres, les propriétés de volume de ces dernières (tel que le module d'Young) restent inchangées. Toutefois, comme la contrainte maximale à rupture et l'allongement maximal à rupture reflètent les propriétés de surface du matériau, ils ont été légèrement abaissés par le traitement de fluoration. La supériorité de la fluoration par rapport à la torréfaction (dans nos conditions opératoire) a été démontrée en termes de polarité.

Une fois les traitements optimisés à une échelle intermédiaire, avec l'objectif de réaliser des pièces composites pour évaluer leurs performances mécaniques et les comparer à la torréfaction Liotier *et al.* [2], *des bandes de lin de taille supérieure (65x20cm<sup>2</sup>, 4 par fluoration réparties sur 4 plateaux) furent traitées.* Il s'agissait aussi de démontrer les possibilités d'industrialisation du traitement par une mise à l'échelle en deux temps avec un réacteur de 5L puis de type "semi-pilote" d'un volume de 50L.

Les analyses XPS, RMN et FT-IR des fibres traitées démontrèrent non seulement le greffage covalent des atomes de fluor en surface des fibres mais également la parfaite homogénéité du traitement de fluoration sur l'ensemble des fibres quelle que soit leur position dans le réacteur et sur les plateaux de par la similarité des spectres.

Enfin, une réduction de la polarité de 20 à environ 5mN/m a été obtenue pour les fibres fluorées sans altération de leur propriétés mécaniques individuelles. Les fibres traitées, suffisamment nombreuses et de taille adéquate, étaient alors qualifiées pour être incorporées dans un polymère pour confectionner des éco-composites.

Afin de sélectionner la matrice polymère la plus adéquate, les tensions de surface de nos fibres et de résines couramment employées pour l'élaboration de composites ont été comparées. Notre choix s'est porté sur les résines époxy car les données de la littérature indiquaient qu'elle présentaient une composante polaire située généralement entre 0 et 5mN/m (5mN/m pour les fibres fluorées) alors une composante dispersive proche de 35mN/m [3].

Une fois nos composites confectionnés, ces derniers furent testés mécaniquement par différents types de sollicitations. En traction, une stabilité du module d'Young fût observée quel que soit le traitement appliqué aux fibres, à la différence de la résistance maximale à rupture et l'allongement maximal à rupture ou une diminution fût mesurée. On notera néanmoins qu'elle est relativement modérée pour les composites à base de fibres de lin fluorées et plus significative pour ceux conçu à partir de renforts torréfiés. *A contrario*, en flexion 3 points, une augmentation du module de flexion et donc une rigidification des composites fut constatée de par la présence du fluor sur les renforts ; ce mode de contrainte sollicite davantage l'interface fibres/matrice par rapport à la traction qui concentre les contraintes dans les fibres et non à l'interface renfort/matrice.

Cette rigidification induit en revanche une diminution de la résilience des composites à base de renforts traités. Ainsi, les résultats démontrent que pour des pièces qui seront sollicitées en flexion, l'application d'un traitement de compatibilisation présente un avantage évident. En revanche, pour d'autres modes de contrainte, comme la traction, l'emploi de ce genre de traitement est contreproductif.

En comparant en revanche le traitement de torréfaction et celui de fluoration, les analyses démontrent en tout point la supériorité de la fluoration avec des gains de performances supérieurs en flexion et des baisses moins importantes en traction par exemple.

En outre, la fluoration des fibres était supposée générer un effet barrière à l'eau et permette une protection des composites au vieillissement hydrique. Néanmoins, après un vieillissement modéré (immersion durant 2 mois dans l'eau à 60°C), les performances mécaniques des composites à base de renforts traités s'avèrent légèrement inférieures que celles des échantillons renforcés par des fibres de lin brutes. Une conclusion définitive sur cet effet protecteur devra attendre des essais complémentaires en conditions de vieillissement plus extrêmes.

Pour mettre en évidence une multifonctionnalité, les résistantes aux champignons et aux insectes des fibres fluorées ont été étudiées. Pour cela, un prétraitement à la soude, dérivé de la mercerisation, permet d'imprégner la porosité des fibres avec des cristaux de NaOH, qui, lors de la fluoration, sont convertis en NaF moyennant un traitement thermique sous vide pour convertir le composé intermédiaire  $\text{NaHF}_2$  toxique en NaF. La même stratégie d'imprégnation a été réalisée avec des nanoparticules de silice en mettant à profit le caractère hydrophile commun des fibres et de la silice puis l'affinité du silicium pour le fluor pour obtenir de la silice fluorée. L'idée initiale, supportée par la littérature [4–6], était d'exploiter les propriétés anti-insectes des fluorures inorganiques.

Les tests de résistance aux champignons et aux termites ont révélé que le traitement de fluoration seul sur les fibres de lin permettait déjà d'obtenir une protection significative vis-à-vis des attaques de termites et de l'apparition de moisissures. La présence de cristaux de soude en surface des fibres renforce la protection, devenant quasi-totale face aux attaques des termites au prix des performances mécaniques qui diminuent de 75% pour le module d'Young. *A contrario*, les conditions d'imprégnation et de génération de nanoparticules de silice fluorées doivent encore être affinées, car l'effet protecteur supplémentaire par rapport à la fluoration n'a pas été démontré. Les difficultés viennent de l'affinité du silicium pour le fluor qui engendre la libération de  $\text{SiF}_4$  gazeux, les nanoparticules de silice sont progressivement consommées sans que le taux de fluor n'augmente et les molécules de  $\text{F}_2$  sont moins disponibles pour le traitement des fibres. Le compromis fluoration des fibres/formation de silice fluorée est beaucoup plus difficile à trouver et nécessite davantage de temps.

En ce qui concerne la résistance aux moisissures, la fluoration seule suffit pour obtenir une protection maximale vis-à-vis du développement des champignons. La plus-value de la présence de NaF et de la silice fluorée n'a ainsi pas pu être mise en évidence.

Forts des enseignements acquis sur la fluoration directe (par le fluor moléculaire) et avec un objectif de comparaison, la fluoration plasma des fibres de lin avec une espèce réactive  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$  a été investiguée pour la première fois. Dans un premier temps, les analyses par FT-IR des fibres traitées ont prouvé le greffage covalent des atomes de fluor et d'identifier les temps et puissance du plasma optimums. D'un point de vue mécanistique, les analyses RMN du  $^{19}\text{F}$  et XPS démontrèrent que la fluoration par plasma contenant  $\text{CF}_4$  se rapproche de la fluoration par  $\text{F}_2$  avec des radicaux  $\text{F}^\bullet$  qui réagissent en surface des fibres, tandis que la fluoration avec  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$  crée une très grande variété de radicaux dans le plasma, dont  $\text{CF}_3^\bullet$ , qui viennent se greffer en surface des fibres de lin.

Comme attendu, l'épaisseur de la couche fluorée est significativement plus faible par plasma fluoré en comparaison de la fluoration directe. La fluoration à température ambiante est plus facilement contrôlable avec un procédé plasma de par les nombreux paramètres ajustables (pression des gaz, dilution de l'espèce réactive, puissance, temps contre dilution des molécules de  $F_2$ , temps, débits des gaz pour la fluoration directe). La possible montée en échelle a été démontrée pour la fluoration directe et doit être étudiée pour le procédé plasma. En dépit de différences selon la composition du plasma et par rapport à la fluoration directe, une polarité similaire ( $<5\text{mN/m}$ ) fût mesurée pour les 2 traitements plasma, contre  $5\text{ mN/m}$  pour les fibres fluorées par  $F_2$ . Ceci démontre qu'indépendamment du mode de greffage du fluor et de la teneur relative des groupements fluorés ( $\text{CHF}$ ,  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$ ), la seule présence de ce dernier suffit à diminuer la tension de surface du substrat. En outre, grâce à la présence d'argon, et en optimisant les paramètres, il est possible de contrôler la rugosité surfacique des fibres (bien que cela n'est pas été étudié lors de nos travaux). En revanche, là où la fluoration ne diminuait que les propriétés à rupture des fibres, les traitements par plasma engendre aussi une réduction du module d'Young. Ce phénomène, probablement dû à la présence de porosité ouverte dans les fibres permettant aux radicaux d'accéder au cœur des fibres, est plutôt négatif pour une application composite de ces fibres traitées. Néanmoins, rien ne peut être conclu quant à l'amélioration des performances mécaniques de composites renforcés par des fibres fluorées par plasma tant que la fabrication et les tests mécaniques de ces matériaux n'auront pas été réalisés. Le fort intérêt écologique par le possible recyclage de gaz réfrigérants pour le procédé plasma, comme illustré avec  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$  connu sous le nom de R-125, suggère de poursuivre l'étude en l'extrapolant à d'autres matériaux lignocellulosiques comme les fibres de chanvre et le bois, voire à des fibres de lignine. Le double enjeu de valoriser des déchets industriels ( $\text{CF}_4$  est aussi un sous-produit de la production de fluor par électrolyse du milieu  $\text{KF-2HF}$ ) pour traiter des matériaux biosourcés et leur conférer une plus-value (hydrophobie de surface, anti-insecte, anti-moisissures, ...) s'inscrit parfaitement dans une démarche d'économie circulaire. Si la thèse n'a fait qu'établir les preuves de concept, les perspectives sont vastes.

Pour mettre en évidence les bénéfices de la fluoration directe et par procédé plasma mais aussi les inconvénients selon un regard critique et les mécanismes réactionnels, un panel de techniques de caractérisation complémentaires et multi-échelles (RMN dans le volume de la couche fluorée versus XPS en extrême surface) a été déployé. Certaines étaient présentes à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (physico-chimiques) et à l'Institut Pascal (mécaniques) mais d'autres ont fait l'objet de nouvelles collaborations (Ecole des Mines d'Alès pour la tensiométrie et INRAE pour la tomographie X) qui seront pérennisées ; c'est aussi un apport de ce travail.

De plus, les résultats de cette thèse mettent en avant l'importance de l'interface au sein des matériaux composites mais aussi et surtout que dans le domaine des matériaux composites (et des matériaux isotropes en général), tout l'enjeu réside dans les compromis. En effet, comme nous l'avons démontré, la fluoration des fibres de lin induit une augmentation des propriétés en flexion des composites mais en contrepartie une baisse des propriétés de traction et de la résilience de ce même matériau. Aussi, il incombera à l'ingénieur en charge de développer une nouvelle pièce de déterminer dans quelles mesures le traitement de fluoration des fibres pourra être intéressant ou au contraire néfaste.



## Références conclusion générale

- [1] Pouzet, M. Modification de l'énergie de surface du bois par fluoration. Thèse en chimie des matériaux, Université Clermont Auvergne, **2017**.
- [2] Liotier, P.-J.; Pucci, M.F.; Le Duigou, A.; Kervoelen, A.; Tirilló, J.; Sarasini, F.; Drapier, S. Role of Interface Formation versus Fibres Properties in the Mechanical Behaviour of Bio-Based Composites Manufactured by Liquid Composite Molding Processes. *Composites Part B: Engineering*, **2019**, *163*, 86–95.
- [3] Pucci, M.F.; Liotier, P.-J.; Drapier, S. Tensiometric Method to Reliably Assess Wetting Properties of Single Fibers with Resins: Validation on Cellulosic Reinforcements for Composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2017**, *512*, 26–33.
- [4] Ripley, L.B. Sodium Fluoride as an Insecticide; Its Possibilities as a Locust Poison. *Bull. Entomol. Res.*, **1924**, *15*, 29–34.
- [5] Pan, C.; Wang, C. Sodium Fluoride for Protection of Wood Against Field Populations of Subterranean Termites. *J. Econ. Entomol.*, **2015**, *108*, 2121–2124.
- [6] Tascioglu, C.; Umemura, K.; Kusuma, S.; Kose, C.; Yalcin, M.; Akcay, C.; Yoshimura, T. Mold and Larvae Resistance of Wood-Based Composites Incorporating Sodium Fluoride. *BioResources*, **2020**, *15*, 20–27.



# Annexes

Si certaines techniques de caractérisation, comme la tensiométrie, ont fait l'objet d'un développement détaillé, pour d'autres seuls les paramètres principaux d'enregistrement ont été donnés. Les annexes de I à V visent à donner le principe et des éléments complémentaires pour chaque technique.

## Annexe I : Résonance Magnétique Nucléaire [1,2]

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique d'analyse très couramment employée pour déterminer l'environnement chimique des atomes qui composent les molécules. Cette méthode fut développée dès 1946 à partir des travaux de Felix Bloch et Edward Mills Purcell sur les premières mesures du magnétisme nucléaire par induction magnétique, complétés par E.H. Hahn [3] en 1950 qui mit en évidence les échos de spin et la découverte par W. Proctor [4] et W. Dickinson [5] du phénomène de déplacement chimique.

### La théorie

L'analyse RMN se base sur le phénomène de résonance induite aux noyaux atomiques possédant un spin  $I$  non nul, *i.e.* l'ensemble des atomes à l'exception de ceux présentant un nombre de masse ( $A$ ) et un numéro atomique ( $Z$ ) tous les deux pairs (ex :  $^{12}_6\text{C}$  ou  $^{16}_8\text{O}$ ).

En effet, la présence d'un spin  $I$  non nul induit la présence d'un moment cinétique  $p$  (58) :

$$p = \frac{h}{2\pi} I \quad (58)$$

où  $h$  est la constante de Plank

De par le fait que le noyau est une particule chargée, un vecteur moment magnétique nucléaire  $\mu$  existe et est défini par l'équation (59) :

$$\mu = \gamma p = \gamma \frac{h}{2\pi} I \quad (59)$$

où  $\gamma$  est une constante, aussi appelée "rapport gyromagnétique"

Ce rapport gyromagnétique  $\gamma$ , qui peut être définie comme le rapport entre le moment magnétique et le moment cinétique de l'atome, est une grandeur propre à chaque noyau, comme le montre le Tableau A-1. Aussi, la mesure de  $\gamma$  permet d'identifier une espèce par rapport à une autre.

Tableau A-1 : Moment gyromagnétique  $\gamma$  de différents isotopes [6]

Isotope	Moment gyromagnétique $\gamma$ ( $\gamma/10^7$ en $\text{rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$ )
$^1\text{H}$	26,752 2128
$^3\text{He}$	-20,380 1587
$^{13}\text{C}$	6,728 284
$^{15}\text{N}$	-2,712 618 04
$^{19}\text{F}$	25,181 48
$^{29}\text{Si}$	-5,3190
$^{31}\text{P}$	10,8394
$^{57}\text{Fe}$	0,868 0624
$^{119}\text{Sn}$	-10,0317

Dans le cas de la présence d'un grand nombre de noyaux atomiques, en absence d'une quelconque aimantation extérieure, chacun des moments magnétiques nucléaires  $\mu$  de chaque atome est orienté de manière aléatoire, en suivant une distribution de Boltzmann, générant une composante globale nulle. En revanche, en présence d'un champ magnétique extérieur  $B_0$ , les moments magnétiques des noyaux sont influencés par le champ magnétique extérieur et s'orientent donc en fonction de ce champ.

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés aux noyaux  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ , possédant tous un nombre de spin  $= \frac{1}{2}$ . Ainsi ils peuvent prendre uniquement deux orientations :  $+1/2$  (niveau  $\alpha$ ), parallèle au champ  $B_0$  et  $-1/2$  (niveau  $\beta$ ), antiparallèle au champ  $B_0$ .

En accord avec la mécanique quantique, les niveaux d'énergie qui peuvent être peuplés par ces atomes sont respectivement défini par les équations (60) et (61).

$$E_\alpha = -\frac{1}{2} \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \quad (60)$$

$$E_\beta = +\frac{1}{2} \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \quad (61)$$

De par le fait que le niveau  $\alpha$  est de plus basse énergie que celui  $\beta$ , il se retrouve naturellement légèrement plus densément peuplé que le niveau  $\beta$ ; la somme vectorielle de tous les moments magnétiques nucléaire est non nulle et orientée dans la direction du champs magnétique  $B_0$  (Figure A-1). Cette résultante est nommée "aimantation nucléaire macroscopique"  $M^0$  et s'exprime selon l'équation (62)

$$M^0 = N \frac{\gamma^2 (h/2\pi) B_0}{4K_B T} \quad (62)$$

où  $N$  est le nombre total de noyau,  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.

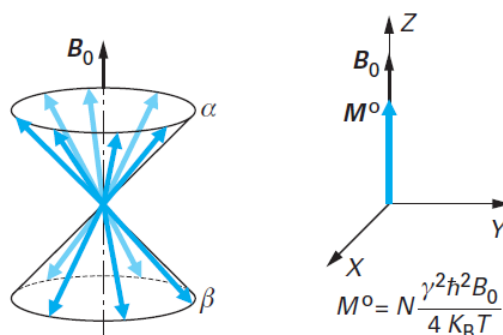


Figure A-1 : Représentation des moments magnétiques au sein d'un groupe d'atome, on remarque le niveau  $\alpha$  est plus densément peuplé que le  $\beta$ , induisant une résultante  $M^0$  non nulle et orienté selon  $B_0$ .

En outre, lorsqu'un moment magnétique subit un champ magnétique  $B_0$ , il est animé d'un mouvement de précession autour de  $B_0$ . La vitesse de ce mouvement  $\omega_0$  (rad/s) est quantifiée par la relation de Larmor (63) :

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (63)$$

Toutefois, ce mouvement se faisant autour de  $B_0$ , il ne change donc rien à l'orientation ou à la valeur de  $M_0$ .

L'aimantation  $M^0$  est directement proportionnelle au nombre de noyaux présents au sein de l'échantillon. C'est donc cette grandeur qui est mesurée lors d'une expérience de RMN. En revanche, celle-ci n'est pas observable lorsqu'elle est parallèle à  $B_0$ . Il est donc nécessaire d'induire un basculement de l'aimantation initiale  $M^0$ .

Pour cela, un champ magnétique  $B_1$  est appliqué, perpendiculaire à  $B_0$  en rotation autour de  $B_0$  à une vitesse  $\omega_0$  est appliqué, induisant un basculement du champ magnétique  $M$  qui peut alors être mesuré. Ce champ  $B_1$  constitue une impulsion électromagnétique qui ne pourra céder son énergie à un noyau que lorsque l'énergie des photon  $h\nu$  (avec  $\nu$ , la fréquence du courant alternatif, aussi appelée fréquence de Larmor) est égale à la différence entre les états d'énergie autorisés par le noyau étudié.

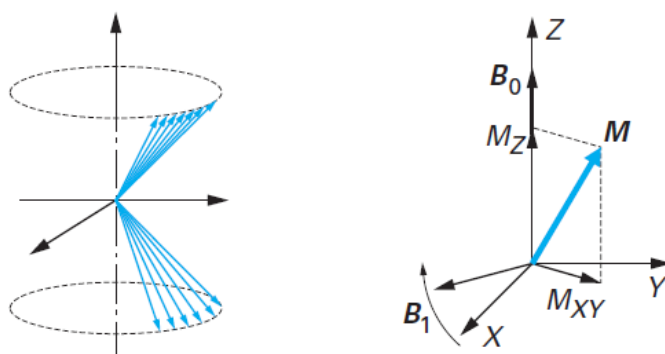


Figure A-2 : Application du champ magnétique  $B_1$  induisant un basculement du champ magnétique  $M$

Après avoir basculé dans le plan XY, l'aimantation va retrouver son équilibre de Boltzmann dès lors que le champ  $B_1$  est coupé et va donc revenir à son état initial (parallèle à  $B_0$ ). Ce phénomène est nommé relaxation

Ainsi, en résumé, une expérience de RMN consiste à appliquer un champ magnétique  $B_1$  à un échantillon déjà au sein d'un champ  $B_0$  ( $B_1$  étant perpendiculaire à  $B_0$  et en rotation par rapport à ce dernier). La durée d'application de ce champ  $B_1$  étant calibré pour permettre le basculement à  $90^\circ$  de  $M$  (pour une mesure dans le plan Oxy). Après avoir basculé, l'alimentation  $M$  tourne, tout en se relaxant, autour de l'axe Z (autour de  $B_0$ ) à une vitesse  $\omega_0$ . Toutefois, l'amplitude décroît progressivement du fait de la relaxation transversale. Au niveau de l'axe des abscisses ainsi, si l'on mesurait directement la valeur de la projection de  $M$ , on mesurerait un signal sinusoïdale amorti, qui diminue en intensité (dû à la relaxation). Pour mesurer ce phénomène, on place bobine conductrice perpendiculairement à l'axe X. La tension  $v$  aux bornes de la bobine est alors proportionnelle aux variations du flux de  $M$  et on voit apparaître un signal appelé signal de précession libre (FID pour Free Induction Decay), dont la fréquence est égale à  $\nu_0$  (fréquence permettant de faire basculer  $M_0$ ) et l'amplitude initiale est proportionnelle à  $M_0$  et par conséquent au nombre de noyaux. Le signal RMN est traité par une transformée de Fourier puis un phasage adéquat pour donner la forme symétrique usuelle.

Au sein d'une molécule ou d'un solide, chaque noyau ne "voient" pas seulement  $B_0$  mais  $B_0$  modifié par un champ magnétique créé par son nuage électronique et ceux des atomes environnants. En effet, les électrons environnant autour d'un noyau s'ordonnent d'une telle façon qu'ils génèrent un champ magnétique secondaire qui s'oppose à  $B_0$  et le champ électrique réel  $B$  (subit par un atome) est en fait égal à

$$B = B_0 (1 - \sigma) \quad (64)$$

où  $\sigma$  est la constante d'écran, proportionnel à la densité électronique environnante.

Ainsi, on comprend que pour chaque atome, en fonction de son environnement chimique, la valeur du champ  $B$  qu'il subit est différent et qu'ainsi, la valeur de la fréquence  $\nu$  de la FID sera différente. Ce décalage de fréquence est nommé "déplacement chimique", noté  $\delta$ . Ce dernier est propre à chaque environnement chimique et il est mesuré par rapport à une référence (le TMS pour le  $^1\text{H}$  et le  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CFCl}_3$  pour le  $^{19}\text{F}$  par exemple). Ainsi, dans la pratique, en fonction de l'environnement chimique de chaque atome observé, la valeur de la fréquence  $\nu$  varie (ainsi que chaque intensité associée), générant un grand nombre de signal acquis en même temps qui sont ensuite séparés par transformée de Fourier.

### *Cas de la RMN du solide en rotation à l'angle magique MAS (Magic Angle Spinning)*

La théorie décrite précédemment fonctionne parfaitement pour un échantillon en phase liquide, de par le fait que le milieu est isotrope du fait de la rotation des molécules sur elles-mêmes, permettant ainsi d'observer un déplacement chimique moyenné. En revanche, toutes les positions atomiques sont fixes à l'état solide et le nuage électronique autour des noyaux est anisotrope (renforcé selon les directions de liaisons) engendrant l'apparition de déplacement chimique différent pour chaque orientation de phase (Figure A-3). En outre, le couplage dipolaire s'exprime car non moyenné par le mouvement comme en liquide. Ces phénomènes génèrent l'apparition de bandes très larges voire déformées, rendant la séparation des espèces bien plus délicates.

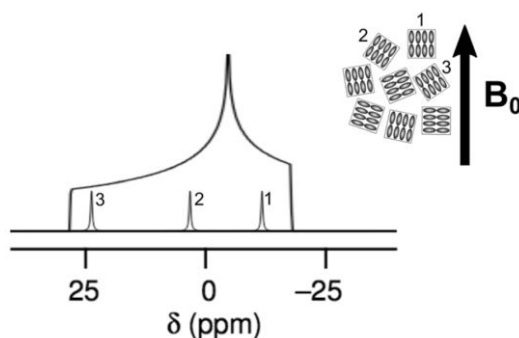


Figure A-3 : Schéma de la conséquence de l'anisotropie sur un spectre RMN [7]

Toutefois, en 1959 Andrew *et al.* [8] démontrèrent qu'il est possible réduire l'élargissement spectre de RMN du solide par l'emploi d'une rotation de l'échantillon autour d'un angle particulier. En effet, dans un solide soumis à un champ magnétique, la constante d'écran subit par les noyaux dépend du facteur angulaire décrit par l'expression (65)

$$3 \cos^2(\theta) - 1 \tag{65}$$

où  $\theta$  est l'angle entre le champ magnétique et le vecteur représentatif de la constante d'écran

Cependant, lorsque le solide tourne autour d'un axe en formant un angle  $\alpha$  par rapport à la direction du champ magnétique, l'expression (65) devient (66) :

$$\frac{1}{2}(3 \cos^2\alpha - 1)(3 \cos^2\gamma - 1) + K \tag{66}$$

où  $\gamma$  est l'angle entre le vecteur représentatif de la constante d'écran et l'axe de rotation ; et  $K$  une constante représentatif de la vitesse de rotation

Dans un échantillon anisotrope, l'ensemble des angles  $\gamma$  existent puisque toutes les orientations de phase coexistent. En revanche, en choisissant l'angle de rotation  $\alpha$  tel que le terme  $(3 \cos^2\alpha - 1)$  soit nul :  $\alpha = 54,74^\circ$ , alors on observe une annulation de l'élargissement du signal dû à l'anisotropie de déplacement chimique, dans le cas où la vitesse de rotation de l'échantillon est supérieure à l'élargissement du signal observé sur l'échantillon immobile (imposant des vitesses de rotation de l'ordre de plusieurs dizaines de MHz) (Figure A-4).

Cet angle de  $54,7^\circ$  est nommé "angle magique" et les expériences de RMN en orientant le rotor contenant la poudre à cet angle précis.

La rotation à cet angle diminue le couplage dipolaire, notamment homonucléaire important pour les noyaux  $^{19}\text{F}$ , réduisant aussi la largeur du signal. Ici n'est pas évoquée une autre source d'élargissement : le couplage quadrupolaire ( $I > 1/2$ ). La procédure de rotation à l'angle magique (ou MAS pour Magic Angle Spinning) permet d'augmenter la résolution des différentes contributions.

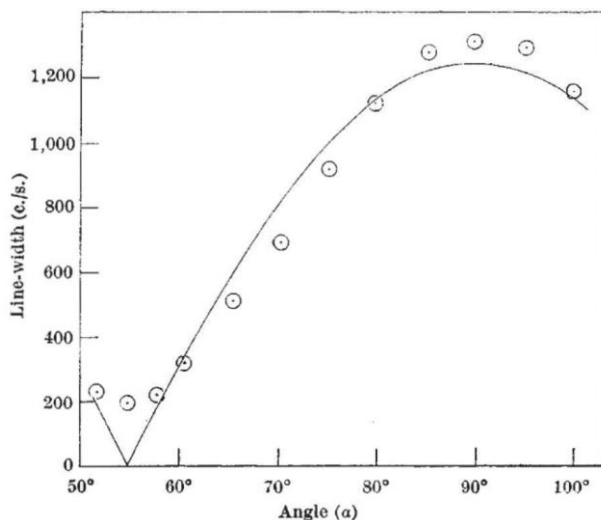


Figure A-4 : Évolution de l'épaisseur des bandes RMN en fonction de l'angle de rotation  $\alpha$  [8]



Une séquence simple a été utilisée, consistant en une seule impulsion de  $90^\circ$ , la FID est enregistrée immédiatement après un temps mort lié à l'électronique (Figure A-5). Le temps minimum entre deux séquences (appelé temps de recyclage  $d_1$ ) étant égal à environ cinq fois  $T_1$ , temps nécessaire au rétablissement de l'aimantation selon z. Pour chaque composé et chaque noyau, les paramètres sont optimisés : la puissance de l'impulsion en fixant son temps entre 3,5 et 5,5  $\mu\text{s}$  et le temps de recyclage.

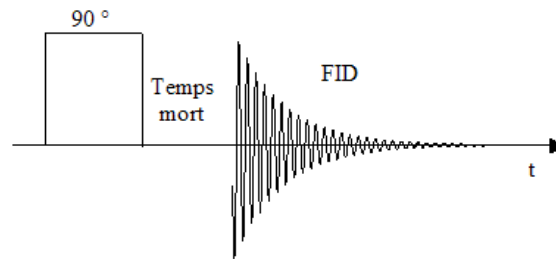


Figure A-5 : Représentation schématique de la séquence "simple" [9]

## Annexe II : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (aussi appelée FT-IR) est une méthode d'analyse couramment employée pour connaître les différentes liaisons chimiques présentes au sein d'un échantillon. Basée sur un principe identique aux différentes techniques de spectroscopie d'absorption (comme l'UV-Vis par exemple), le but est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon en fonction de la longueur d'onde afin d'identifier quelle(s) espèce(s) chimique(s) est (sont) susceptible(s) d'être présente(s) au sein de celui-ci.

En effet, une liaison chimique peut être apparentée à un ressort qui présente une fréquence d'oscillation propre aux types de liaisons et aux atomes mis en jeu. Celle-ci est nommée fréquence de résonance. Aussi, en envoyant une radiation électromagnétique monochromatique, dont la fréquence est exactement égale à celle de la fréquence de résonance de la liaison A-B, cette dernière l'absorbera, et en répétant l'opération sur une large gamme de fréquences, le spectre d'absorption de notre échantillon est alors obtenu. Ceci est le principe de la spectroscopie IR dispersive.

Dans un spectromètre à Transformée de Fourier maintenant, c'est une lumière IR polychromatique continue qui est générée par la source. Par la suite, elle passe au travers d'un interféromètre de Michelson qui, par un jeu de miroirs mobiles, permet de transmettre ou de bloquer les différentes longueurs d'onde. Aussi, contrairement aux mesures dispersives, le spectre obtenu est un interférogramme qui, *via* une transformée de Fourier, peut être converti en un spectre FT-IR. Cette méthode possède notamment l'avantage d'être plus rapide que la spectroscopie IR dispersive.

En outre, afin de concentrer l'analyse IR de nos fibres sur la surface de nos échantillons, un montage par Réflexion Totale Atténuée (ATR) fût employé. Dans ce mode, la lumière infrarouge traverse dans un premier temps, un cristal d'un matériau dense, dans notre cas du diamant, sur lequel se trouve notre échantillon (d'une densité plus faible que le cristal). Or, en passant d'un milieu dense à un milieu moins dense, le faisceau subit une réflexion à l'interface cristal-échantillon et est réfracté en accord avec la loi de Snell-Descartes (67)

$$n_o \sin(\theta) = n_e \sin(\varphi) \quad (67)$$

où  $n_o$  est l'indice de réfraction du cristal,  $\theta$  est l'angle d'incidence du cristal,  $n_e$  est l'indice de réfraction de l'échantillon et  $\varphi$  est l'angle de l'échantillon.

Ainsi, le faisceau pénètre au sein de l'échantillon sur une longueur  $d_p$  (Figure A-6) quelques  $\mu\text{m}$  (valeur dépendante de la longueur d'onde  $\lambda c$  dans le cristal, de l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'intérieur du cristal et des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon) avant de repénétrer au sein du cristal et de continuer sa route jusqu'au détecteur : c'est la réflexion totale atténuée.

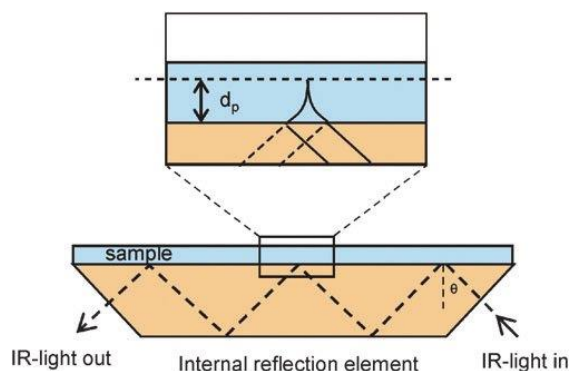


Figure A-6 : Schéma de fonctionnement du mode ATR [10]

Dans notre cas, nous avons employé notre spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 5700 en mode ATR, en employant un cristal diamant, dans le domaine spectral entre  $524$  et  $4000\text{cm}^{-1}$ . La résolution spectrale est fixée à  $4\text{cm}^{-1}$  avec 32 accumulations.

## Annexe III : Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons-X (XPS) est une analyse semi quantitative pour caractériser l'extrême surface de tout matériau solide (profondeur analysée inférieure à 10 nm), soumis à un flux de photons X. Le matériau émet par effet photoélectrique des électrons qui sont alors analysés en nombre (aspect quantitatif) et en énergie (identification des éléments et fragments chimiques). Cette technique spectroscopique permet :

- d'identifier tous les éléments présents (sauf H et He) et de déterminer leur concentration atomique ;
- de déterminer l'environnement local et/ou le degré d'oxydation de la plupart des éléments présents, et parfois la nature des liaisons avec leurs voisins.

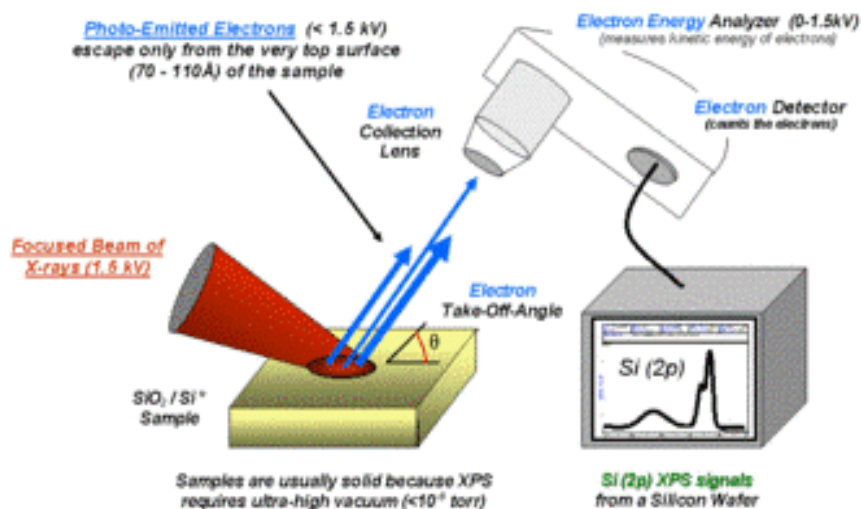


Figure A-7. Spectromètre XPS [11]

### La théorie

Lors de l'interaction entre un faisceau de rayons-X et un échantillon, un photon-X peut transférer son énergie à un électron bloqué dans un niveau atomique de cœur. Si l'énergie du photon est plus grande que l'énergie de liaison de l'électron de cœur, celui-ci est expulsé, l'excès d'énergie photonique se transformant en énergie cinétique électronique. Ce phénomène est nommé : "effet photoélectrique" (Figure A-8).

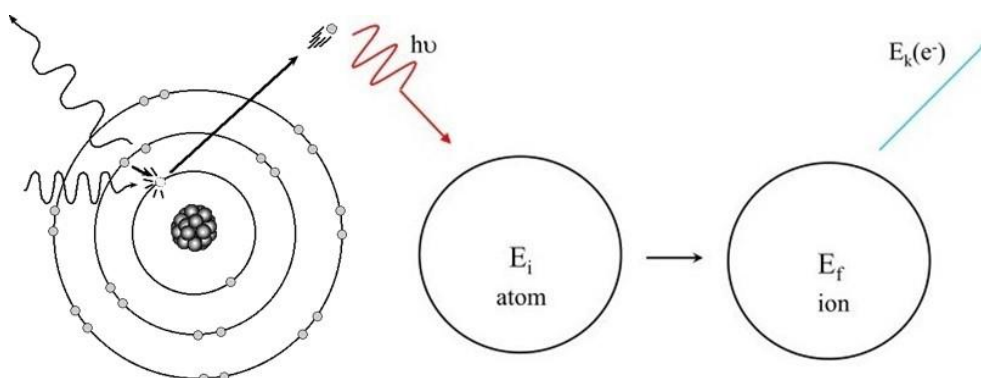


Figure A-8. Illustration de l'effet photoélectrique.

La mesure de l'énergie cinétique  $E_k$  des différents photoélectrons émis permet de déterminer l'énergie de liaison  $E_b$  correspondante. En effet, l'énergie cinétique d'un photoélectron est directement reliée à l'énergie du faisceau de rayons-X primaire par la relation :  $E_k = h\nu - E_b - \phi$ , où  $\phi$  représente la fonction de travail de l'échantillon (terme énergétique supplémentaire requis pour l'échappement d'un électron de la surface de l'échantillon). En se fondant sur le concept d'orbitales gelées (Koopmans), on peut considérer que  $E_b$  reflète l'énergie de l'électron dans son O.A. de cœur. En toute rigueur,  $E_b$  devrait s'entendre comme la différence  $E_f - E_i$  entre les énergies électroniques de l'état final ionisé, prenant en compte la réorganisation du cortège électronique suivant l'expulsion de l'électron, et de l'état initial (Figure A-9).

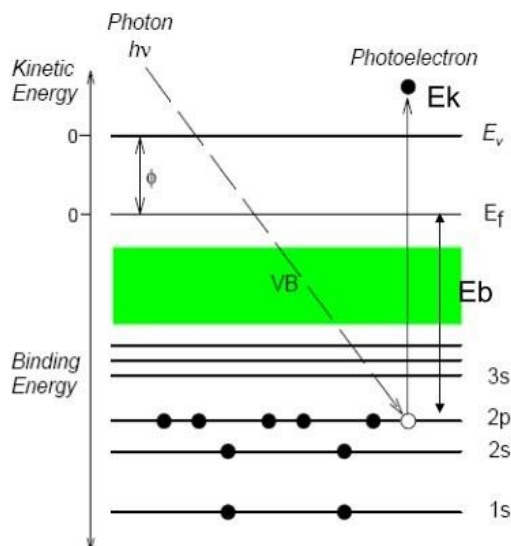


Figure A-9 : Bilan énergétique de l'effet photoélectrique dans un matériau [12]

On peut alors déterminer la nature d'un élément émetteur, puisque chaque valeur de  $E_b$  pour un niveau de cœur est caractéristique d'un élément donné (Figure A-10).

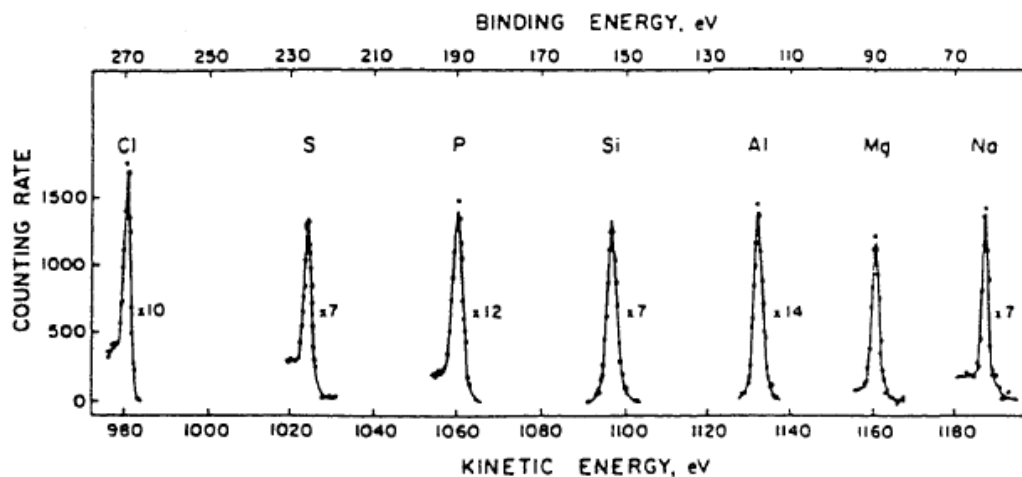


Figure A-10. Identification des éléments à partir de l'énergie de leurs niveaux de cœur.

Lorsqu'un élément est lié, dans une molécule ou un composé, les niveaux électroniques de cœur, bien que ne participant pas directement à la formation de liaisons chimiques, subissent néanmoins une légère variation de leur énergie due à la modification de leur environnement chimique. Ce déplacement énergétique, de l'ordre de quelques dixièmes à quelques eV, est caractéristique de l'environnement chimique immédiat, de l'état de valence ou du degré d'oxydation de l'élément émetteur. La spectroscopie XPS permet donc une analyse élémentaire et environnementale des différents atomes présents à la surface du matériau étudié.

## Notion de déplacement chimique

Il y a deux raisons principales provoquant les déplacements chimiques :

- i) L'électronégativité de l'élément voisin : avec l'augmentation de l'électronégativité de l'atome voisin, les électrons de valence, déplacés vers l'atome accepteur, écrasent moins les électrons internes, dont l'énergie s'abaisse.
- ii) Le degré d'oxydation : pour la même raison, l'énergie de cœur sera abaissée avec l'augmentation de l'état d'oxydation de l'élément.

Cette notion de déplacement chimique est tout à fait analogue à celle rencontrée en RMN et comme pour cette technique, il existe des tables « universelles » de déplacements chimiques (Figure A-11).

Functional group		Binding energy (eV)
hydrocarbon	$\text{C}-\text{H}, \underline{\text{C}}-\text{C}$	285.0
amine	$\text{C}-\text{N}$	286.0
alcohol, ether	$\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{H}, \underline{\text{C}}-\text{O}-\text{C}$	286.5
Cl bound to carbon	$\underline{\text{C}}-\text{Cl}$	286.5
F bound to carbon	$\underline{\text{C}}-\text{F}$	287.8
carbonyl	$\underline{\text{C}}=\text{O}$	288.0
amide	$\text{N}-\underline{\text{C}}=\text{O}$	288.2
acid, ester	$\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}$	289.0
urea	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\underline{\text{C}}-\text{N} \end{array}$	289.0
carbamate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\underline{\text{C}}-\text{N} \end{array}$	289.6
carbonate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\underline{\text{C}}-\text{O} \end{array}$	290.3
2F bound to carbon	$-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	290.6
carbon in PTFE	$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$	292.0
3F bound to carbon	$-\text{CF}_3$	293-294

\*The observed binding energies will depend on the specific environment where the functional groups are located. Most ranges are  $\pm 0.2$  eV, but some (e.g., fluorocarbon samples) can be larger

Figure A-11 : Table de déplacements chimiques de quelques groupes fonctionnels carbonés (l'atome émetteur est souligné).

## Réalisation d'une analyse quantitative

Pour l'analyse compositionnelle en XPS, nous devons préalablement examiner plusieurs facteurs influant sur l'intensité du pic de photoélectron émis par un atome donné :

- i) La section efficace de photo-ionisation ( $\sigma$ ): suite à l'effet photo-électrique, des vacances apparaissent sur les couches atomiques internes. La probabilité d'une telle apparition est appelée la « section efficace de photo-ionisation » et est régie par les lois de la mécanique quantique. Les valeurs de section efficace de photo-ionisation pour diverses longueurs d'onde incidentes figurent dans une base de données élaborée par Scofield en 1976 [13] (Figure A-12).

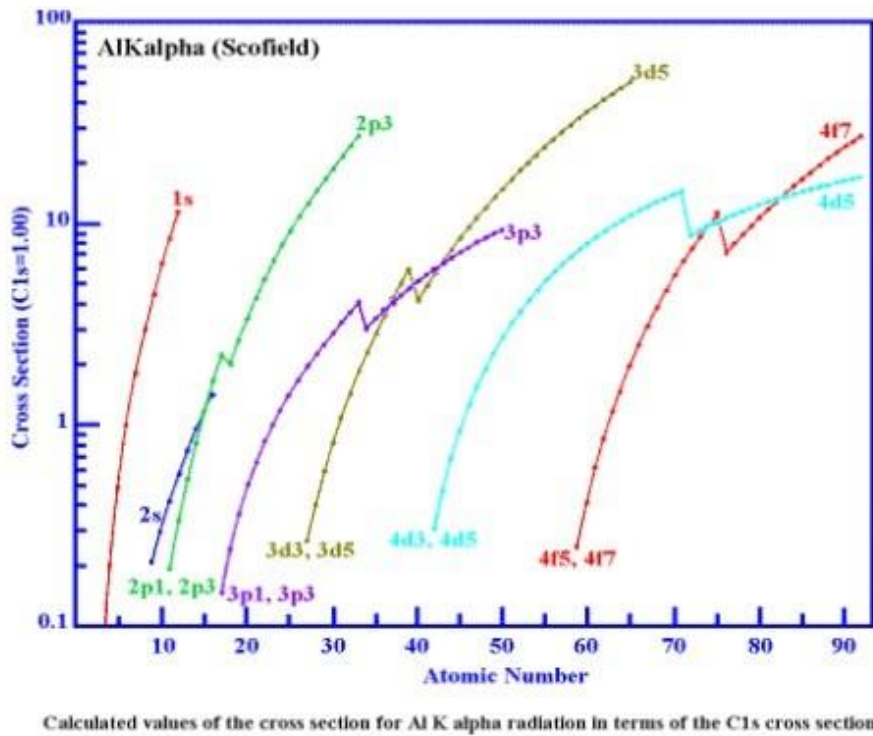


Figure A-12 : Valeurs relatives des sections efficaces d'ionisation (avec le carbone comme référence) pour une longueur d'onde donnée.

ii) Le libre parcours moyen des électrons ( $\lambda_e$ ) : lors d'une collision dite élastique d'un photoélectron avec les atomes d'un solide, seule change la direction du mouvement et son énergie cinétique est conservée. Lors du transport d'un photoélectron jusqu'à la surface d'un échantillon, ce phénomène ne reste probable que sur une certaine longueur de cohérence. Le libre parcours moyen correspond donc à la distance moyenne séparant deux collisions au cours desquelles un photoélectron perdra de l'énergie, suite à un choc inélastique. Tout électron dont l'énergie cinétique  $E_k$  a été modifiée est donc « perdu » pour l'analyse. Il s'avère que ce paramètre  $\lambda_e$  dépend essentiellement de l'énergie du photoélectron selon une fonction assez régulière à peu près indépendante du matériau étudié. Quelques formules améliorées sont toutefois disponibles en fonction de la nature chimique des composés (Figure A-13).

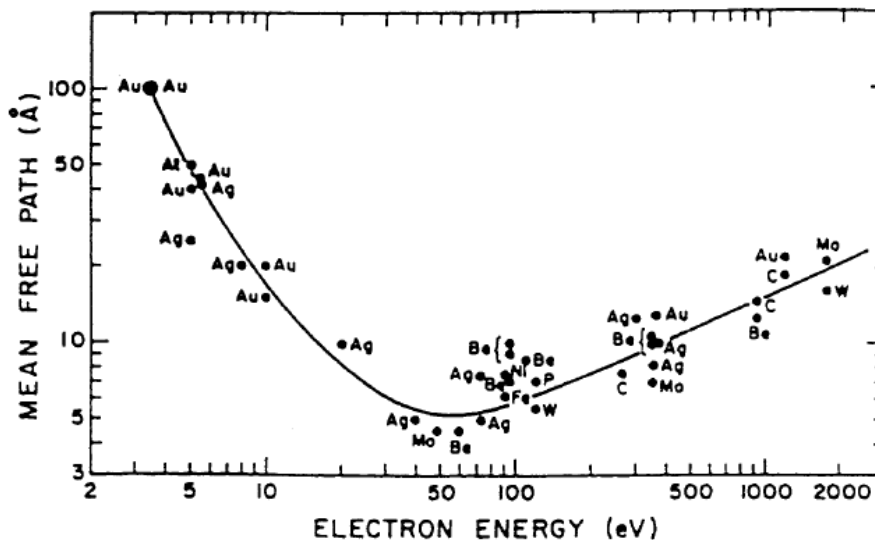


Figure A-13 : Courbe « universelle »  $\lambda_e = f(E_k)$ .

iii) La fonction de transmission de l'analyseur (T): elle constitue le facteur instrumental propre à chaque spectromètre. Les photoélectrons échappés du matériau seront transportés jusqu'au détecteur avec plus ou moins d'efficacité par l'analyseur, en fonction de leur énergie cinétique. Ce terme correctif est généralement pré-calibré en usine pour l'appareil utilisé.

La combinaison de ces trois paramètres définit le facteur de sensibilité relative  $S_{i/j}$  d'un élément  $i$  par rapport à un autre élément  $j$ . Les rapports d'intensité des pics de photoélectrons pour deux éléments A et B en concentrations atomiques respectives  $N_i$  (et pour un échantillon d'épaisseur infinie) sont donnés par (68) :

$$I_A/I_B = (\sigma_A \lambda_A T_A N_A) / (\sigma_B \lambda_B T_B N_B) \quad (68)$$

Ou encore (69):

$$N_A/N_B = (I_A/I_B) S_{A/B} \quad (69)$$

Il convient donc de fournir le résultat de l'analyse compositionnelle en pourcentages atomiques, calculés à partir des rapports d'intensité des différents pics de photoélectrons et des sensibilités relatives élémentaires par rapport à un élément de référence présent dans l'échantillon.

Dans notre cas, le spectromètre XPS employé est équipé d'un tube Al d'une puissance de 300 W, en mode non monochromatique, et doté d'un analyseur hémisphérique. Les paramètres de résolution de l'instrument sont une largeur à mi-hauteur d'environ 0,85 eV pour un profil 60% gaussien. Sauf contraintes explicites justifiables, il est donc illusoire de prétendre séparer des signaux dont les positions respectives seraient inférieures à cette valeur. Les différents spectres sont déconvolués à chaque fois à l'aide d'une somme de profils de type pseudo-Voigt et d'une ligne de base linéaire. Les pourcentages de mélange Gaussien-Lorentzien et largeurs de pics sont contraints à une même valeur sur la plage en énergie caractéristique d'un élément donné. Aucun décapage ionique de surface ni aucune compensation de charge n'est utilisé. Afin de corriger les effets de charge de surface liés au caractère isolant des échantillons, les énergies de liaison sont établies par référence au signal usuel de contamination surfacique hydrocarbonée (air, huiles de pompe, biotracés, ...) à 285 eV. Les facteurs de sensibilité relative des éléments N, O et F sont préalablement étalonnés par rapport au carbone à partir de polymères standards, afin d'y inclure directement les sections efficaces d'ionisation pour la longueur d'onde incidente utilisée et surtout les effets de la fonction de transmission de l'analyseur.



## Annexe IV : La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [14]

L'observation par microscopie électronique à balayage (ou MEB) permet d'obtenir une image avec un grossissement bien plus conséquent qu'en microscopie optique, de la surface observée. Cette technologie fonctionne sur le principe d'interactions électrons-matière.

Lors d'une observation en microscopie optique, les photons qui composent la lumière visible sont réfléchis et sont ensuite focalisés à l'aide de lentille en verre ou de miroir grossissant(e)s. Toutefois, les longueurs d'onde employées (de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètre) rendent impossible toutes observations de détails plus fin que ces longueurs d'ondes. Aussi, en microscopie électronique, la lumière visible est remplacée par un faisceau d'électrons, dont la taille permet d'observer des éléments bien plus petits que ce qui est permis par la microscopie optique.

Ces électrons sont généralement générés en chauffant sous vide un filament de tungstène ou *via* l'emploi de cathode d'hexaborure de lanthane (LaB<sub>6</sub>) (Figure A-14).

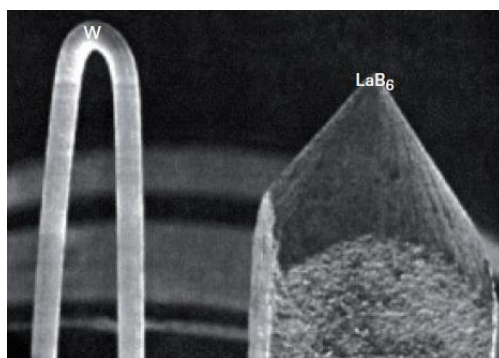


Figure A-14 : Image MEB d'un filament de tungstène (W) et d'une pointe d'hexaborure de lanthane (LaB<sub>6</sub>)

Par la suite, le faisceau primaire d'électron est focalisé au sein du MEB grâce à des lentilles électromagnétiques avant de rentrer en contact avec l'échantillon. À ce moment, plusieurs types d'interactions élastiques et inélastiques peuvent se produire avec la matière, générant différents types de particules/rayonnements, pouvant provenir de différentes profondeurs dans l'échantillon, comme le montre la « poire d'interactions » (Figure A-15).

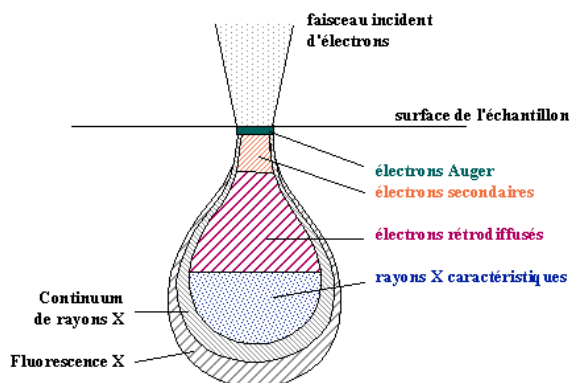


Figure A-15 : Poire d'interactions [15]

Si plusieurs types de réponses peuvent être produits, seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés seront évoqués ici pour un objectif d'imagerie (les autres types d'émission possibles comme les électrons Auger ou de la fluorescence X par exemple ne permettent pas de réaliser des images à l'aide du MEB).

- Les électrons secondaires :

Les électrons secondaires proviennent d'une interaction inélastique entre les électrons incidents et la matière. Lorsque qu'un électron du faisceau incident rentre en interaction avec la matière, il peut céder une partie de son énergie à un (ou plusieurs) électron(s) appartenant à un atome de la matière, provoquant une ionisation de ce

dernier et son expulsion. L'électron ainsi éjecté est appelé : électron secondaire. Il est de faible énergie (quelques dizaines d'électron-volt), et ne peut donc provenir que d'atome proche de la surface de l'échantillon comme le montre la poire d'interaction (Figure A-15). L'étude de ce type d'électrons donne des informations sur la topographie de l'échantillon.

- Les électrons rétrodiffusés :

Contrairement aux secondaires, les électrons rétrodiffusés proviennent d'une interaction quasi-élastique entre le faisceau incident et la matière. Lorsque les électrons primaires arrivent proches du noyau, ils rentrent en interaction avec ce dernier, qui les dévient de leurs trajectoires initiales, avec une très faible perte d'énergie. Ces électrons, qui une fois déviés sont appelés rétrodiffusés, possèdent une énergie élevée équivalente à celle du faisceau incident (plusieurs dizaines de KeV) et peuvent donc provenir d'une zone plus profonde du matériau (Figure A-15). En plus de donner des informations topographiques, ces électrons sont sensibles à la masse atomique de l'échantillon et permettent donc de créer une image en contraste de composition chimique.

Par la suite, ces électrons sont captés par des détecteurs spécifiques et permettent de générer des images de la zone observée.

## Annexe V : La Diffraction des Rayons X (DRX)

Afin d'étudier la cristallinité de la cellulose (chapitre III) ainsi que les espèces cristallines déposées/formées en surface de nos fibres (chapitre V), il est possible d'employer la diffraction des rayons X.

Cette méthode repose sur l'interaction entre les rayons X et les électrons portés par les atomes de la matière à analyser. En effet, lorsqu'une telle interaction se produit, deux phénomènes peuvent se réaliser en fonction du rayonnement X incident, avec échange ou non d'énergie avec la matière :

- **Une diffusion inélastique** (aussi appelée effet Compton) ; c'est ici le caractère corpusculaire de l'onde électromagnétique qui est considéré. En rentrant en collision avec un électron, les rayons X lui transfèrent de l'énergie qui est convertie en énergie cinétique pour l'électron. Le photon X incident est dévié de sa trajectoire initiale mais avec une fréquence résultante plus faible qu'initialement. Aussi, la longueur d'onde de la radiation diffusée est plus faible que la radiation incidente ; elles ne sont pas en phase et ne peuvent donc pas interférer entre elles. Ce mode de diffusion ne conduit donc pas à la diffraction des rayons X et alimente uniquement le bruit de fond visible sur les diffractogramme X.
- **une diffusion élastique** ; c'est ici le caractère ondulatoire de l'onde électromagnétique qui est considéré. Lors du contact entre le rayonnement X et les électrons, la composante électrique du champ électrique de l'onde électromagnétique X fait osciller un électron de la matière qui va à son tour produire un champ électromagnétique isotrope  $\omega_0$  avec conservation de l'énergie. Ainsi, chaque électron porté par les atomes devient une source d'onde électromagnétique X dont la longueur d'onde est identique à celle du faisceau incident. C'est cette diffusion qui est à l'origine du phénomène de diffraction.

Au sein d'un cristal "parfait", les familles de plans réticulaires (hkl) regroupent un certain nombre d'atomes parfaitement ordonnés. Or, comme nous venons de le voir, lors d'une interaction avec un faisceau X, chacun de ces atomes va être une source d'onde électromagnétique de même longueur d'onde que le faisceau incident. De par le fait que l'organisation d'un cristal est parfaitement régulière, en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  et de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  entre les plans (hkl) on retrouve des interférences soit constructives (Figure A-16a) soit destructives (Figure A-16b) et les angles  $\theta$  incidents où ces interférences sont constructives sont définis par la relation de Bragg (70) :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (70)$$

où  $\theta$  est l'angle de Bragg, soit le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;  $n$  l'ordre de diffraction (nombre entier) et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

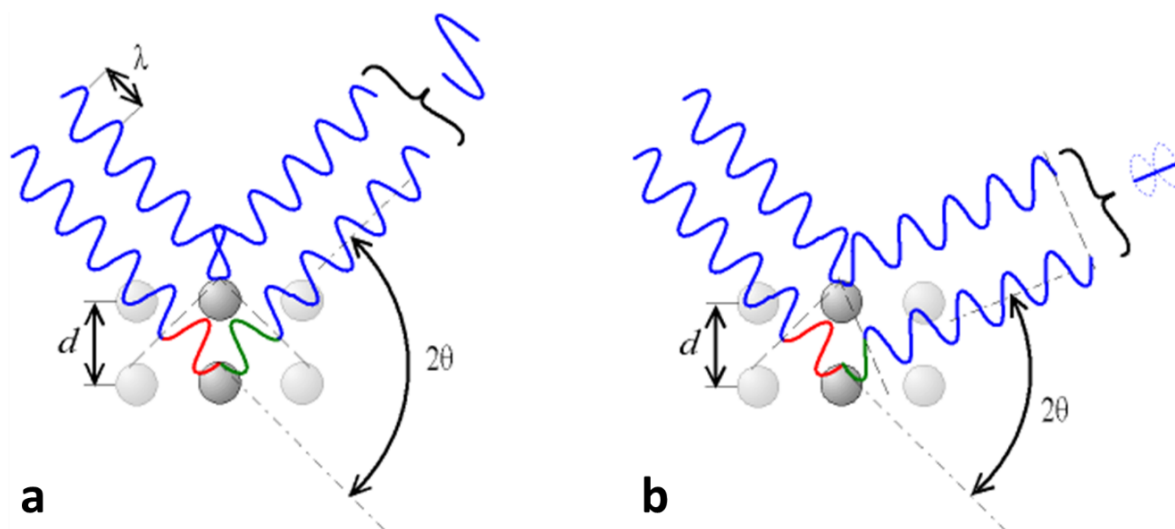


Figure A-16 : (a) Interférences constructives et (b) interférences destructives lors de la diffraction des rayons X

C'est sur ce principe que fonctionne l'appareillage de rayons X, une anti-cathode de cuivre est employée pour fournir un rayonnement monochromatique (à l'aide d'un monochromateur) de longueur d'onde  $\lambda_{Cu}=1,5405$  nm qui est envoyé vers l'échantillon. Par la suite, les rayonnements diffractés sont captés par un détecteur disposé sur un goniomètre qui se déplace pour balayer la plage des  $2\theta$  comprise entre  $2\theta=5^\circ$  et  $2\theta=55^\circ$  comme illustré en Figure A-17.

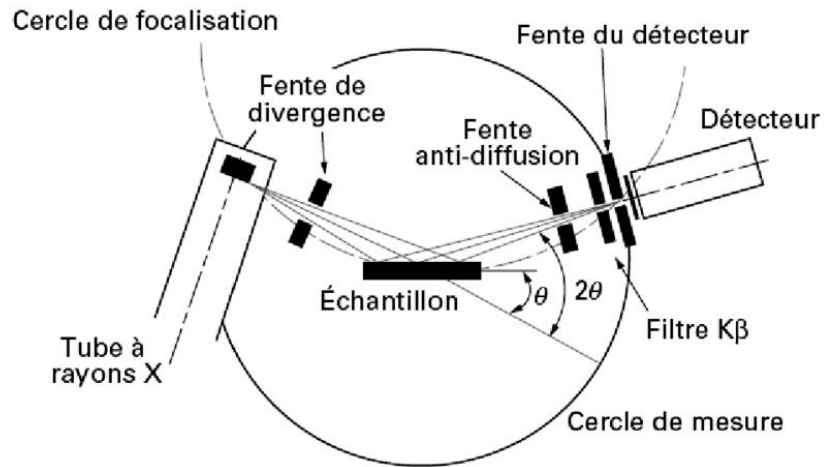


Figure A-17 : Schéma de fonctionnement d'un appareillage de DRX [16]

## Annexe VI : Spectres XPS globaux et de la raie O1s/F1s des fibres fluorées au cours du chapitre III

Brute

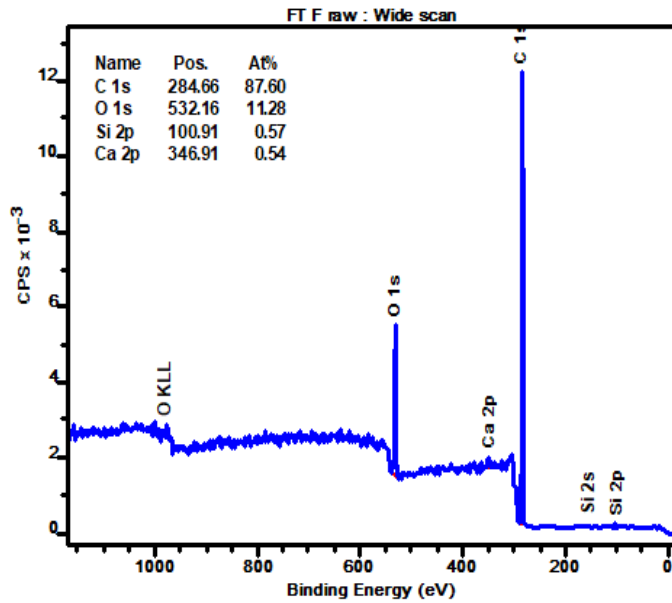


Figure A-18 : Spectre XPS global de l'échantillon brute

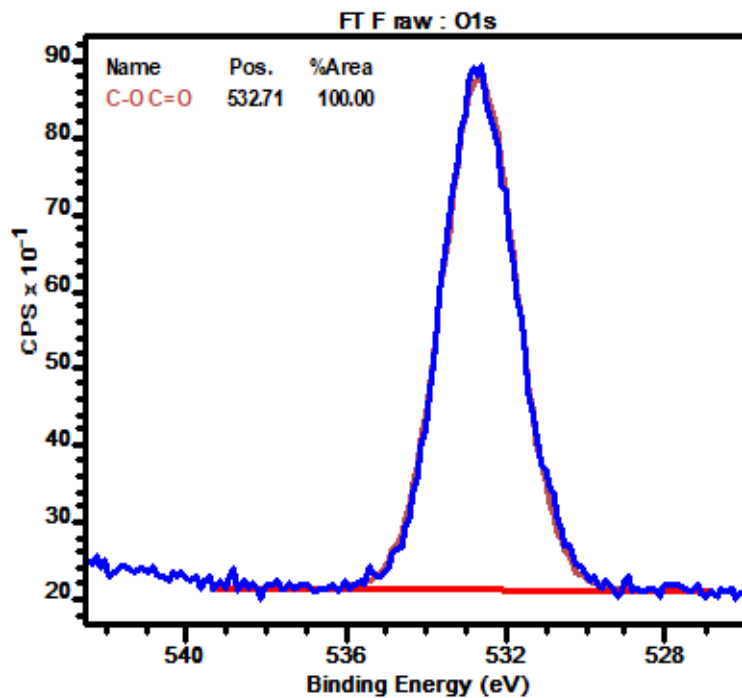


Figure A-19 : Déconvolution de la raie O1s des spectre XPS des fibres brutes

F-5min

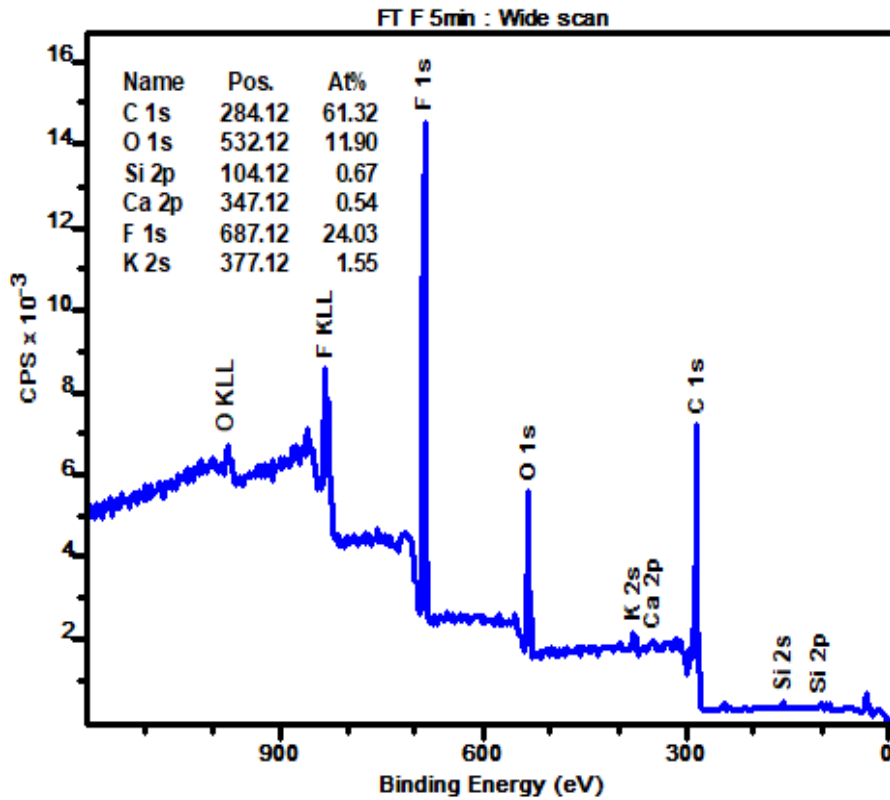


Figure A-20 : Spectre XPS global de l'échantillon F-5min

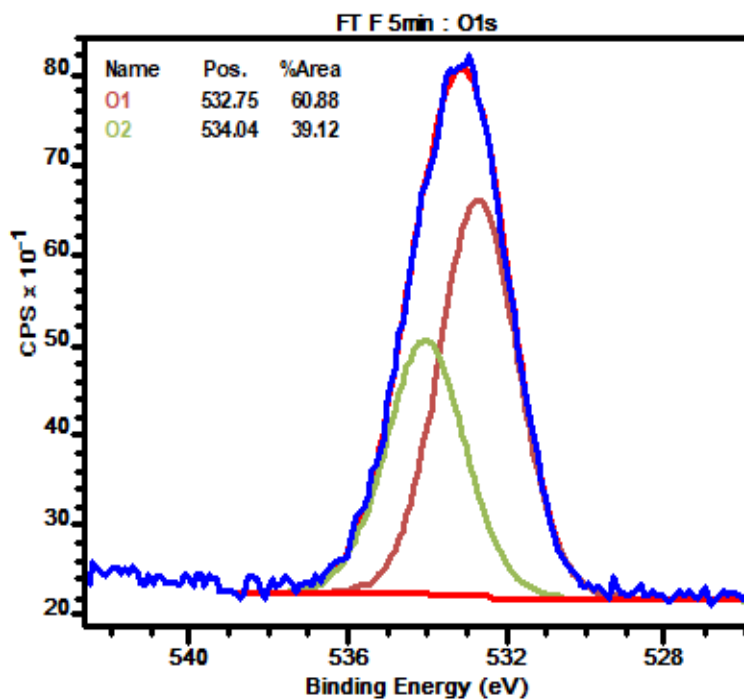


Figure A-21 : Déconvolution de la raie O1s des spectre XPS l'échantillon F-5min

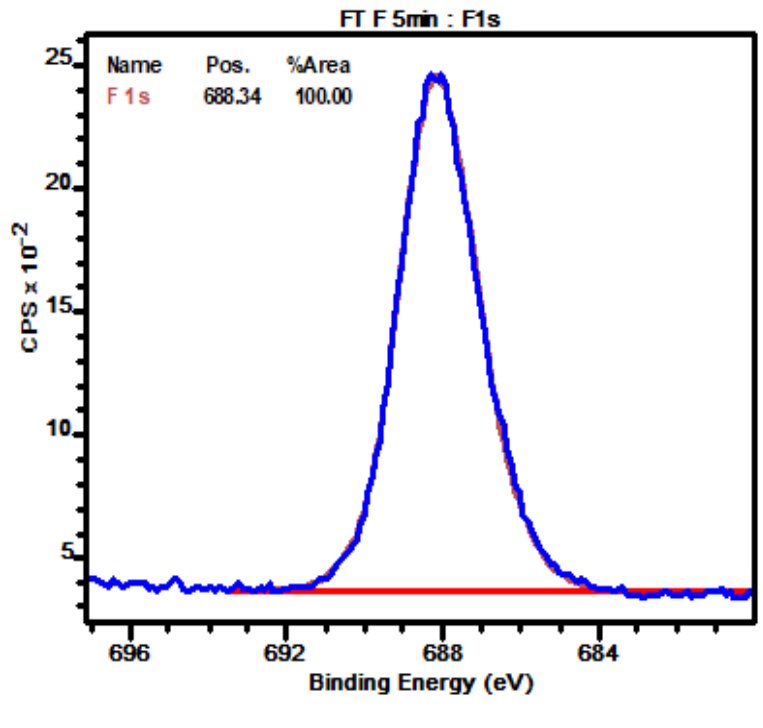


Figure A-22 : Déconvolution de la raie F1s des spectre XPS l'échantillon F-5min

### F-10min

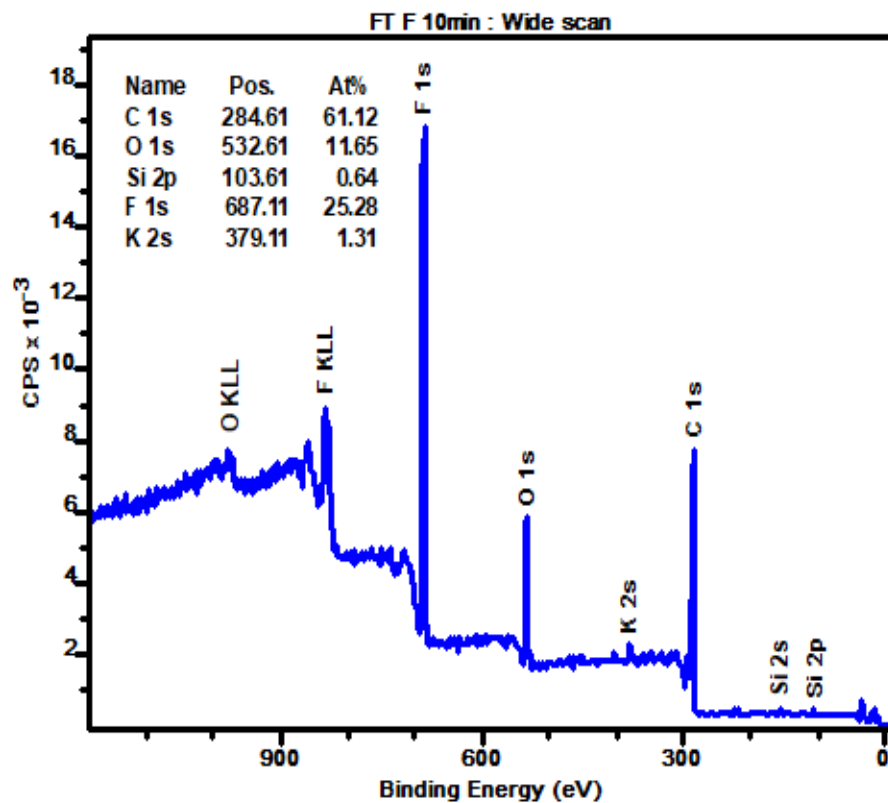


Figure A-23 : Spectre XPS global de l'échantillon F-10min



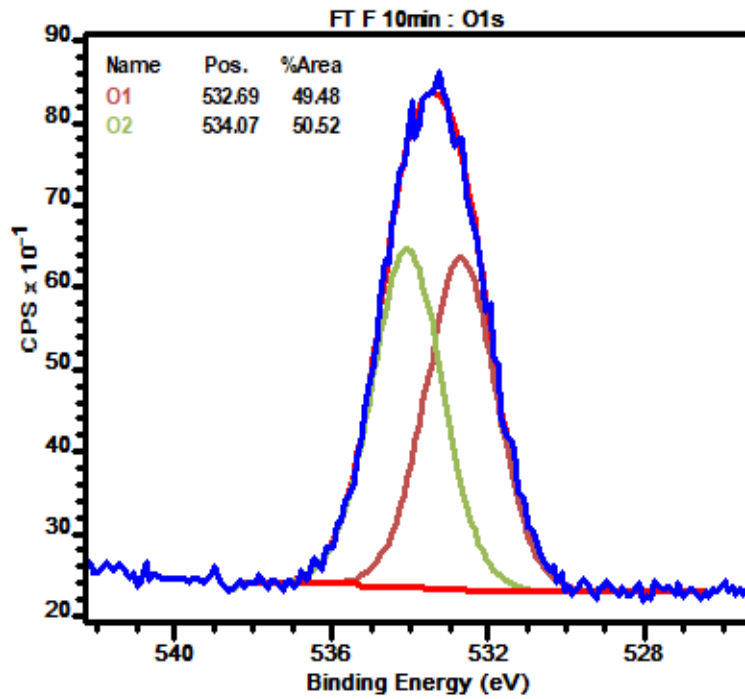


Figure A-24 : Déconvolution de la raie O1s des spectre XPS l'échantillon F-10min

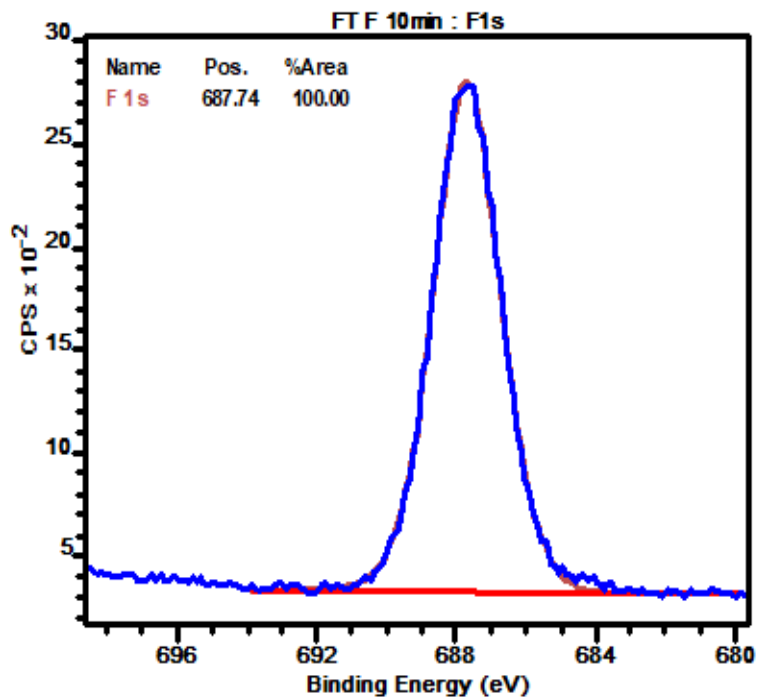


Figure A-25 : Déconvolution de la raie F1s des spectre XPS l'échantillon F-10min

F-20min

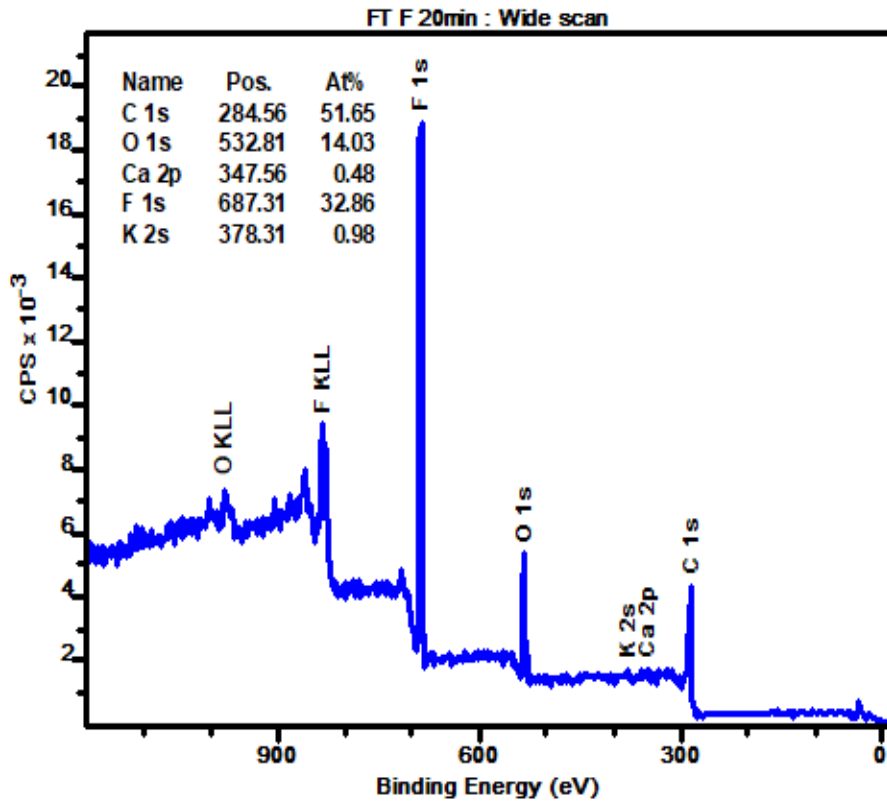


Figure A-26 : Spectre XPS global de l'échantillon F-20min

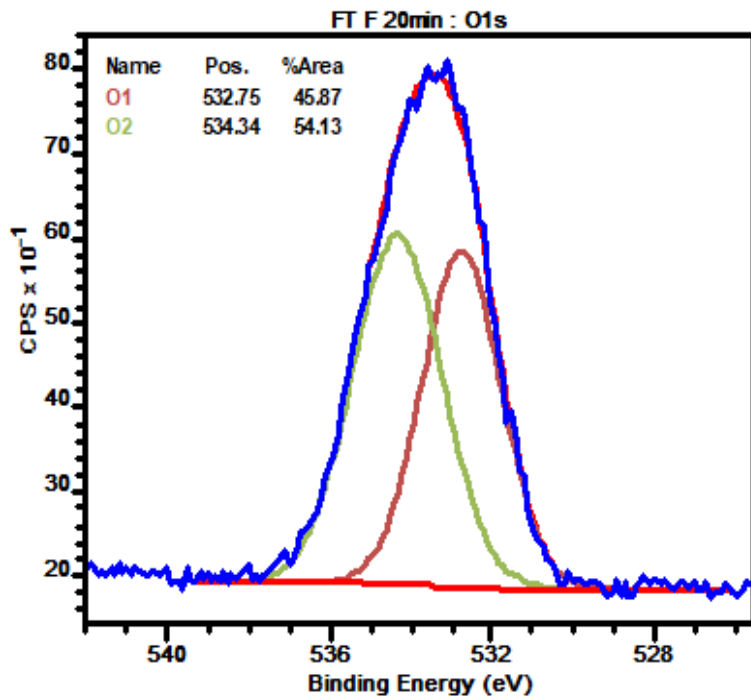


Figure A-27 : Déconvolution de la raie O1s des spectre XPS l'échantillon F-20min

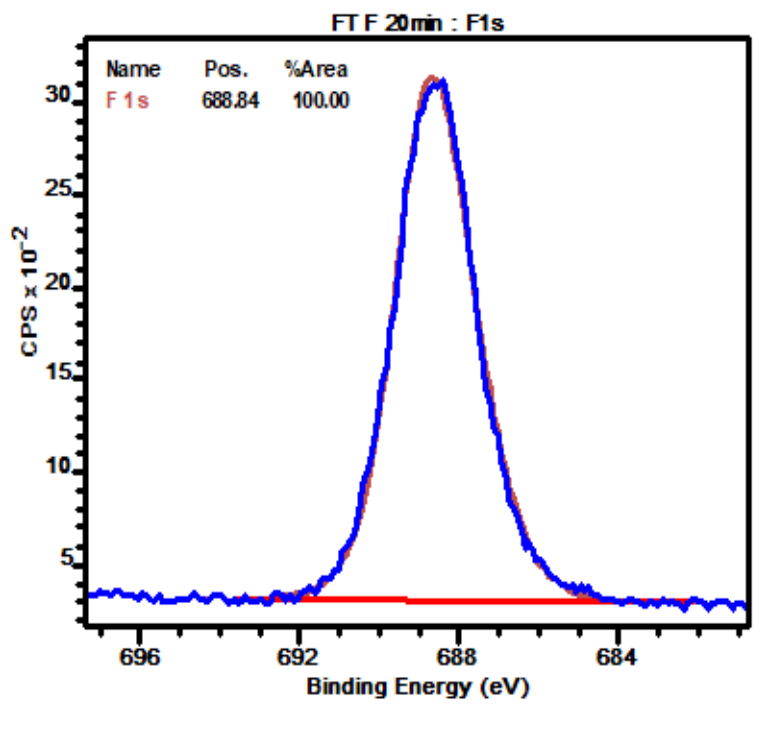


Figure A-28 : Déconvolution de la raie F1s des spectre XPS l'échantillon F-20min

F-60min

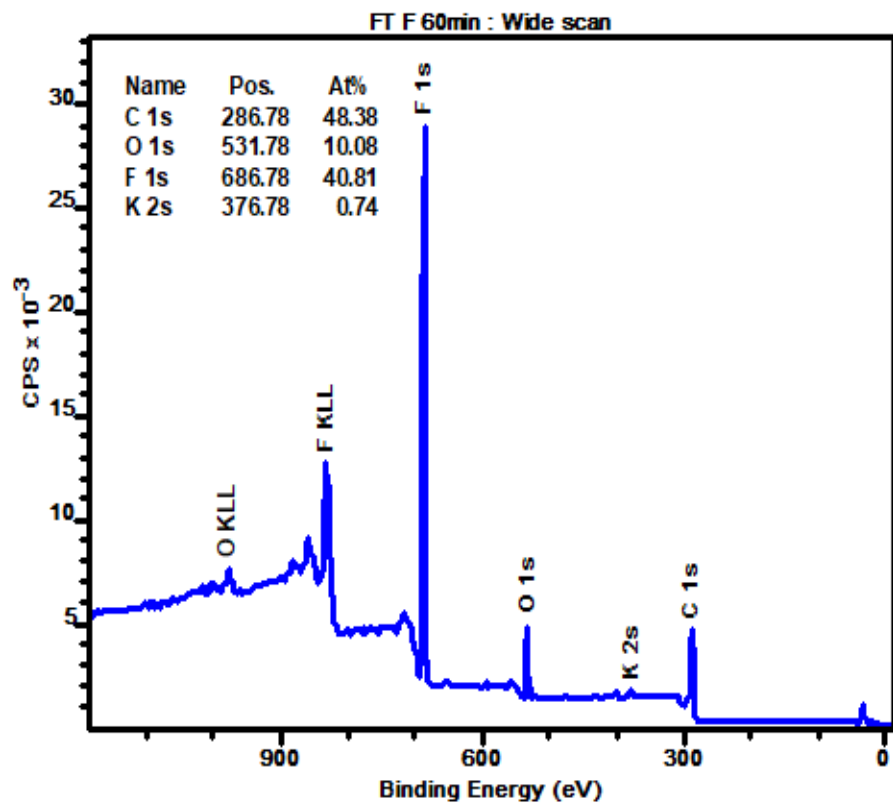


Figure A-29 : Spectre XPS global de l'échantillon F-60min

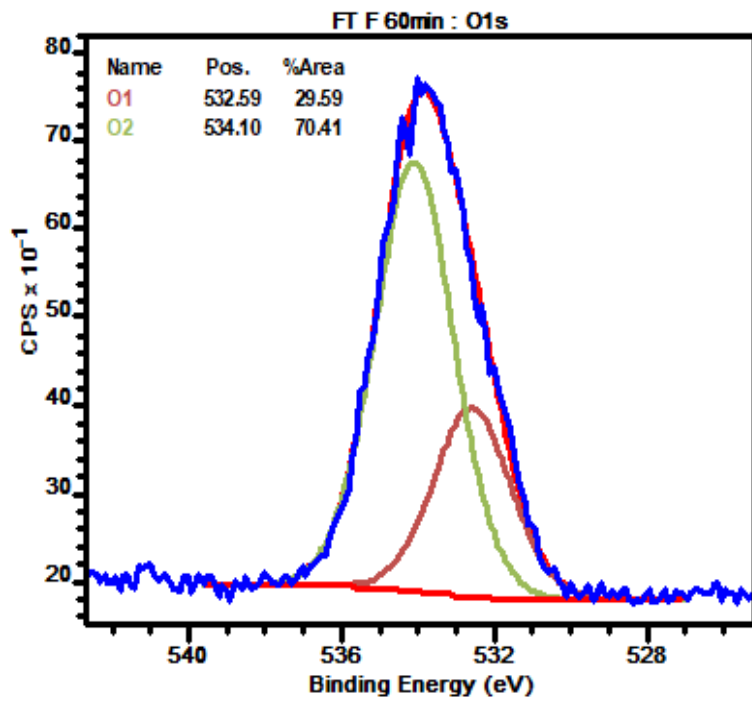


Figure A-30 : Déconvolution de la raie O1s des spectre XPS l'échantillon F-60min

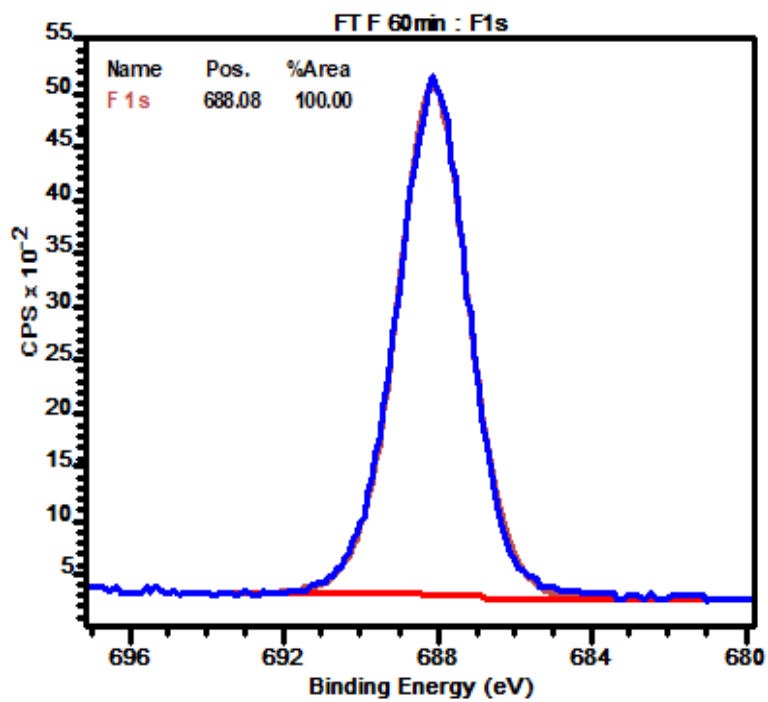


Figure A-31 : Déconvolution de la raie F1s des spectre XPS l'échantillon F-60min

## Torréfiées

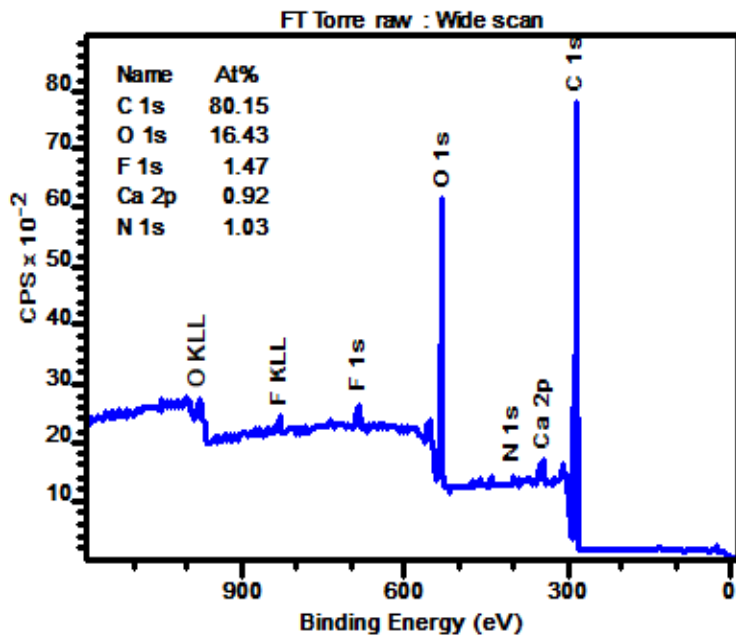


Figure A-32 : Spectre XPS global de l'échantillon torréfié

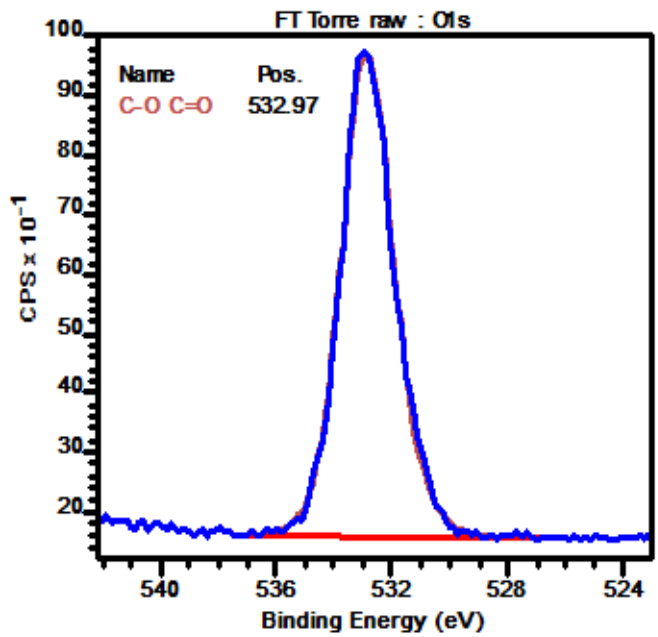


Figure A-33 : Déconvolution de la raie O1s des spectre XPS l'échantillon torréfié

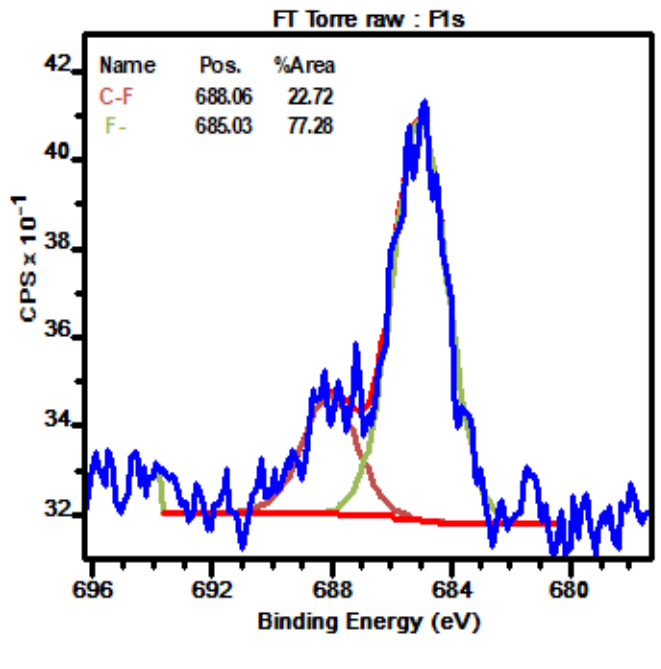


Figure A-34 : Déconvolution de la raie O1s des spectre XPS l'échantillon torréfié

Torréfiées + 10min de fluoration

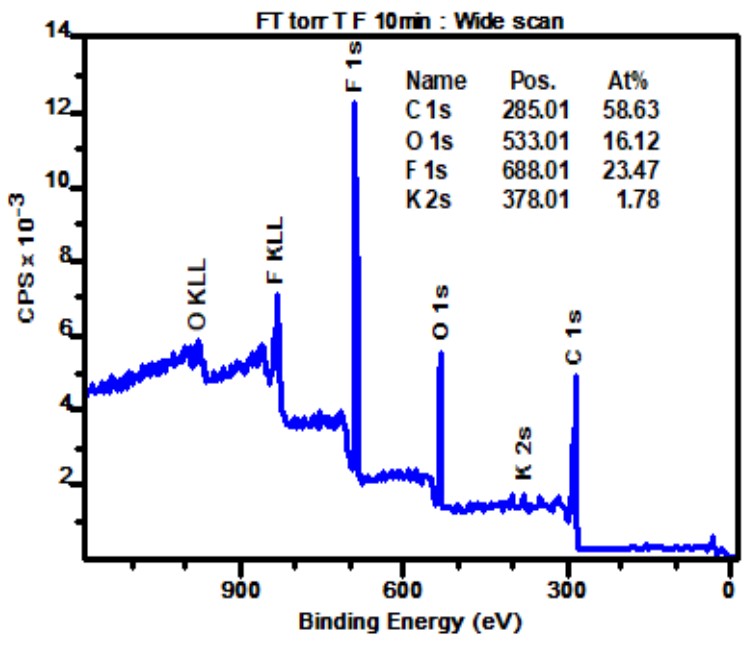


Figure A-35 : Spectre XPS global de l'échantillon torréfié + 10min de fluoration

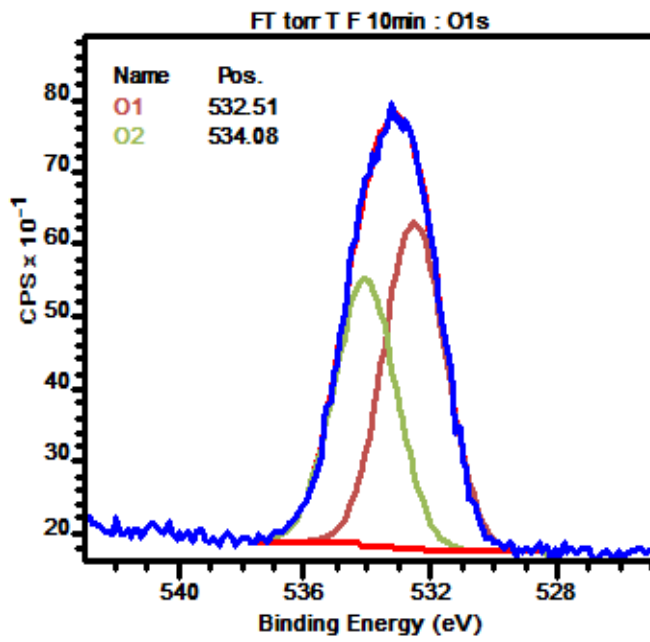


Figure A-36 : Déconvolution de la raie O1s des spectre XPS l'échantillon torréfié + 10min de fluoration

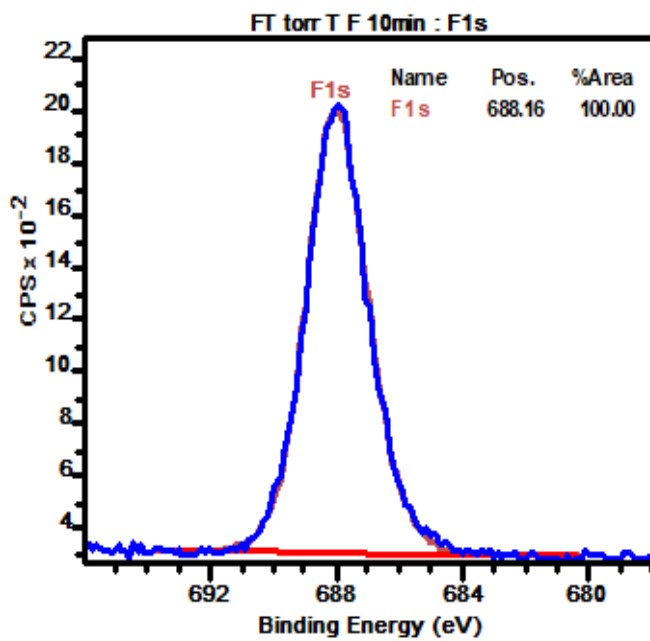


Figure A-37 : Déconvolution de la raie F1s des spectre XPS l'échantillon torréfié + 10min de fluoration



Torréfiées + 60min de fluoration

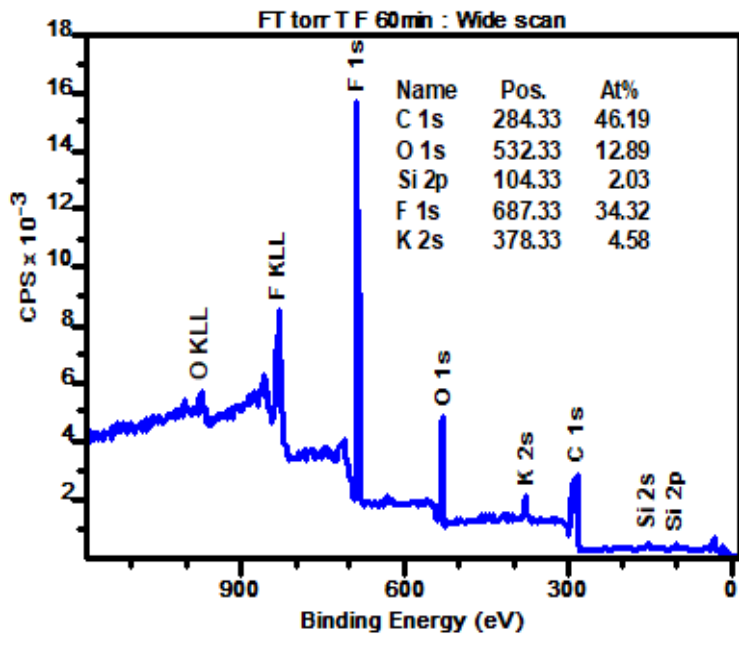


Figure A-38 : Spectre XPS global de l'échantillon torréfié + 60min de fluoration

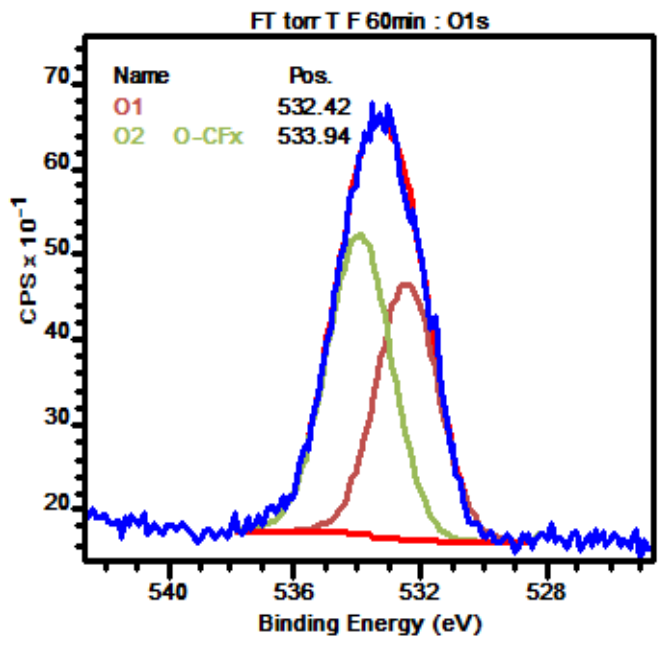


Figure A-39 : Déconvolution de la raie O1s des spectre XPS l'échantillon torréfié + 60min de fluoration

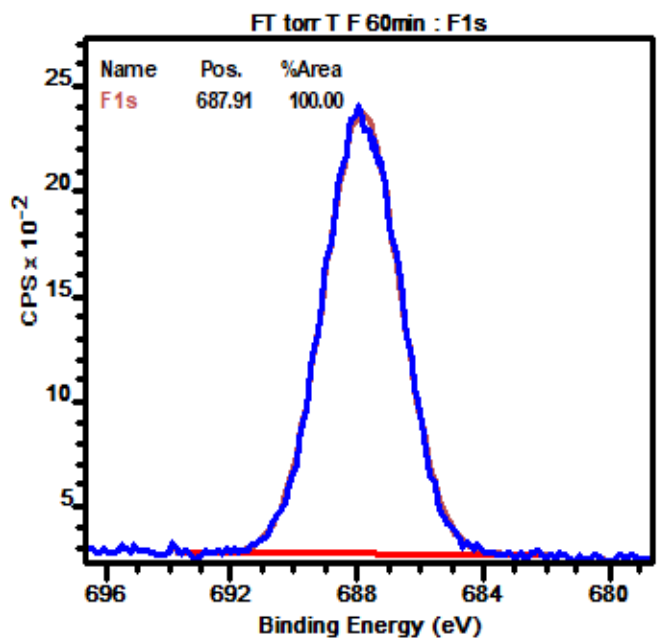


Figure A-40 : Déconvolution de la raie F1s des spectre XPS l'échantillon torréfié + 60min de fluoration

## Annexe VII : Comparaison de nos fibres LM8f traités thermiquement et les composés $\text{NaF}\cdot n\text{HF}$ ( $n = 2, 3, 4$ )

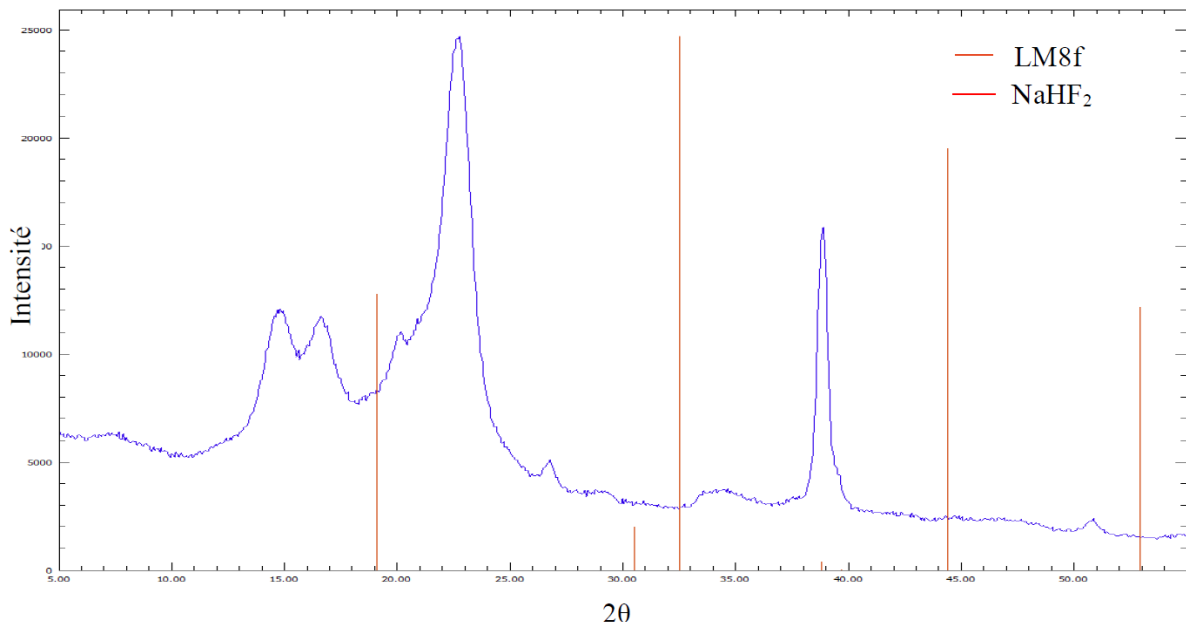


Figure A-41 : Diffractogramme X de LM8 fluorée et traitée comparé à  $\text{NaHF}_2$

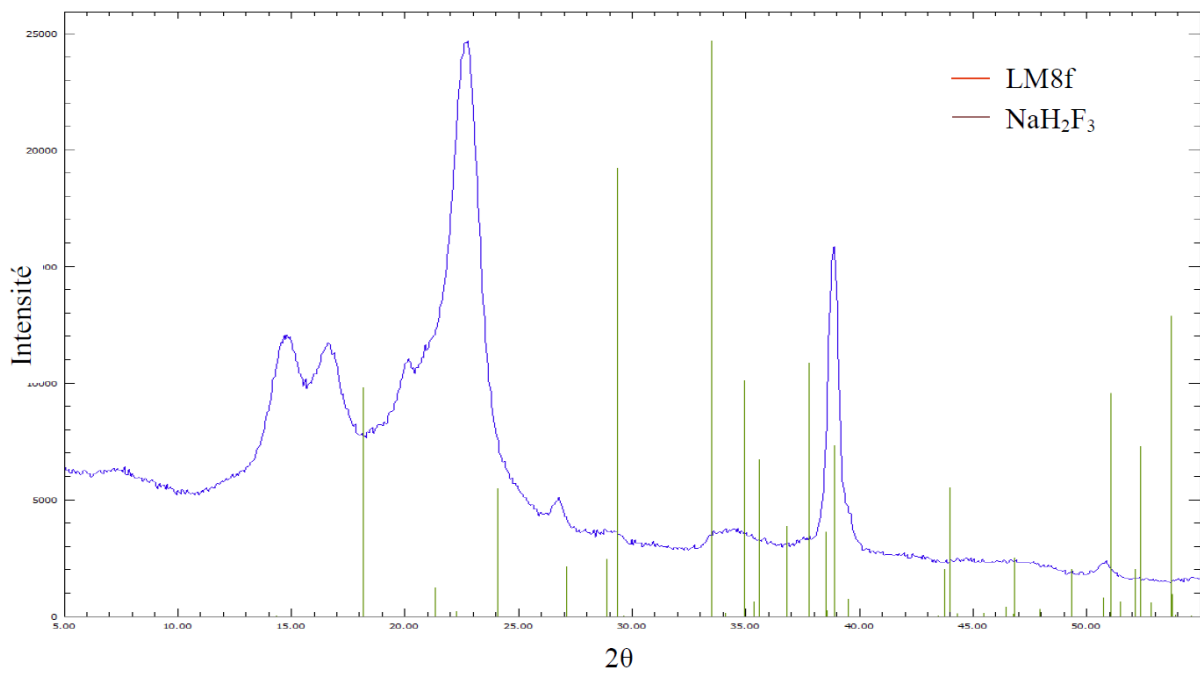


Figure A-42 : Diffractogramme X de LM8 fluorée et traitée comparé à  $\text{NaH}_2\text{F}_3$

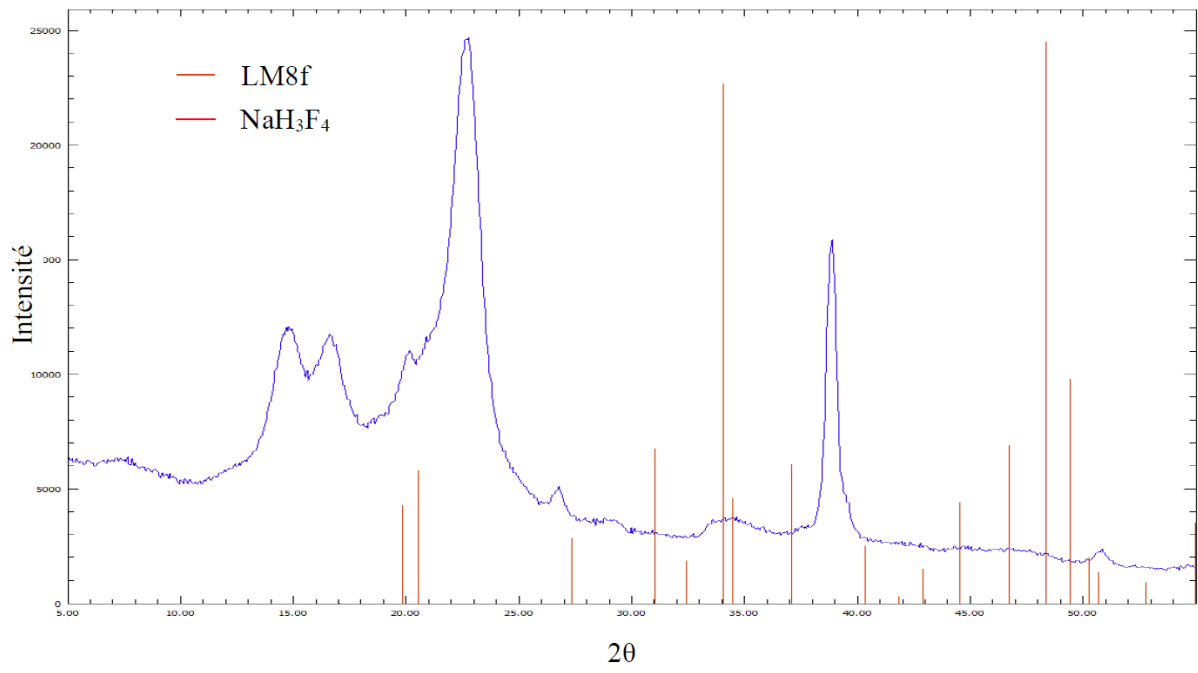


Figure A-43 : Diffractogramme X de LM8 fluorée et traitée comparé à NaH<sub>3</sub>F<sub>4</sub>

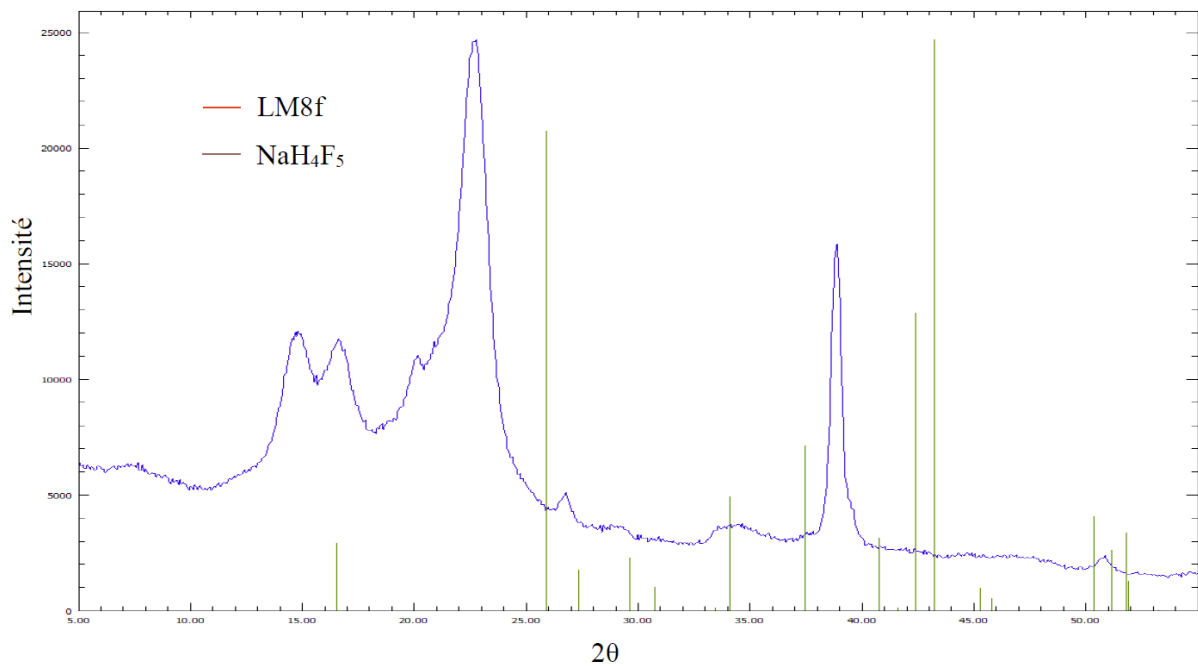


Figure A-44 : Diffractogramme X de LM8 fluorée et traitée comparé à NaH<sub>4</sub>F<sub>5</sub>

## Références annexes

- [1] Platzer, N.; Dallery, L. Résonance magnétique nucléaire - Aspects théoriques. *Edition T.I.*, **2006**, base documentaire : TIP100WEB.
- [2] Roussel, J.-C. Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire. *Edition T.I.*, **1996**.
- [3] Hahn, E.L. Spin Echoes. *Phys. Rev.*, **1950**, *80*, 580–594.
- [4] Proctor, W.G.; Yu, F.C. The Dependence of a Nuclear Magnetic Resonance Frequency upon Chemical Compound. *Phys. Rev.*, **1950**, *77*, 717–717.
- [5] Dickinson, W.C. Dependence of the F19 Nuclear Resonance Position on Chemical Compound. *Phys. Rev.*, **1950**, *77*, 736–737.
- [6] Harris, R.K.; Becker, E.D.; Cabral de Menezes, S.M.; Goodfellow, R.; Granger, P. NMR Nomenclature: Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **2002**, *22*, 458–483.
- [7] Nardelli, F.; Borsacchi, S.; Calucci, L.; Carignani, E.; Martini, F.; Geppi, M. Anisotropy and NMR Spectroscopy. *Rend. Fis. Acc. Lincei*, **2020**, *31*, 999–1010.
- [8] Andrew, E.R.; Bradbury, A.; Eades, R.G. Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation. *Nature*, **1959**, *183*, 1802–1803.
- [9] Pouzet, M. Modification de l'énergie de surface du bois par fluoration. Thèse en chimie des matériaux, Université Clermont Auvergne, **2017**.
- [10] Mojet, B.L.; Ebbesen, S.D.; Lefferts, L. Light at the Interface: The Potential of Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy for Understanding Heterogeneous Catalysis in Water. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 4643.
- [11] Romanov, V. Advanced Experimental Techniques in Geochemistry. In *Greenhouse Gases and Clay Minerals*; Romanov, V., Ed.; Green Energy and Technology; Springer International Publishing: Cham, **2018**; pp. 77–94.
- [12] Flaig, D. Surface Engineering of Chitosan and Polyethylene Bags Using Atmospheric Pressure Plasma as Novel Materials for Food Packaging, Reutlingen University: Stuttgart, **2016**.
- [13] Scofield, J.H. Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1976**, *8*, 129–137.
- [14] Ruste, J. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. *Edition T.I.*, **2013**, base documentaire : TIP100WEB.
- [15] Hakmeh, N. Élaboration et Caractérisation de Luminophores et Céramiques Optiques IR à Base d'(Oxy)Sulfures, Université de Rennes 1, **2014**.
- [16] Kostiantyn, T. Étude de la structure et des propriétés de l'acier à béton après déformation à froid, ÉCOLE CENTRALE DE LYON, **2010**.







Pour finalement conclure ce manuscrit de thèse, je rajouterais une touche plus personnelle, car je ne pouvais finir cette dernière autrement !

Aussi, mes derniers mots seront les suivants :

*"La thèse est un long voyage, loin d'être tranquille mais heureusement car cela rehausse la saveur de cette dernière une fois terminée ! Toutefois, il ne faut jamais oublier qu'elle ne reste qu'une courte étape menant à la suite... Et qu'il ne faut jamais cesser de regarder vers les étoiles..."*





## Résumé

Les fibres végétales sont de plus en plus utilisées comme bio renfort de matériaux composites, car elles permettent non seulement de valoriser des ressources naturelles, locales et renouvelables, mais aussi de diminuer le poids global de ces matériaux ainsi que leur coût, pour des propriétés mécaniques spécifiques équivalentes aux fibres de verre. En outre, l'utilisation de ces matériaux étant plus respectueuse de l'environnement que l'usage de fibres synthétiques, elle s'inscrit parfaitement dans la problématique environnementale du XXI<sup>ème</sup>, avec l'idée de fabriquer des « éco-composites », présentant une faible empreinte écologique.

Toutefois, l'une des principales difficultés rencontrées lors de l'utilisation de ces composés naturels comme renfort de matrice polymère est leurs incompatibilités avec une grande partie ces dernières. En effet le caractère hydrophile des fibres végétales les rend difficiles à mouiller par les résines hydrophobes (qui représentent la majorité des matrices polymères utilisées) induisant une porosité micrométrique qui fragilise le matériau. Ainsi, pour obtenir les performances mécaniques optimales de ces composites, une compatibilisation de ces fibres avec la matrice est nécessaire. À l'heure actuelle, plusieurs méthodes chimiques et/ou physiques sont employées (acétylation, traitement alcalin, peroxydes, etc.). Cependant, elles s'avèrent généralement nocives pour l'environnement de par l'emploi de produits et solvants toxiques, ce qui va à l'encontre de l'idée même de réaliser des éco-composites, censés être plus respectueux de l'environnement.

C'est dans ce contexte que le traitement de fluoration intervient. En effet, un traitement sous fluor moléculaire F<sub>2</sub> de matériaux ligno-cellulosiques naturels tels que les fibres de lin a permis de greffer de manière covalente des atomes de fluor en substitution de groupements hydroxyles, responsables de l'hydrophilie, de manière rapide et contrôlée. Ce greffage, prouvé, entre autres, par spectroscopie infra-rouge, RMN du <sup>19</sup>F et XPS, permet de réduire significativement l'hydrophilie des fibres, sans pour autant dégrader leurs performances mécaniques, car étant uniquement localisé en surface.

Ce traitement permet ainsi de réduire l'écart entre les énergies de surface des fibres et des matrices ; en d'autres termes, le mouillage de la fibre par le polymère est amélioré, diminuant significativement la porosité du composites formés à partir de ces renforts fluorés et *in fine*, augmentant ses performances mécaniques, sans agent de couplage chimique nocif pour les Hommes et l'environnement.

**Mots clés :** *Fibre de lin, fluoration, Compatibilisation, Éco-composite, Traitement de surface, Mouillabilité, Traitement plasma, Hydrophobicité, Insecticide, Mise à l'échelle, Interface/interphase, Infusion, Tensiométrie.*

## Abstract

Vegetable fibers are increasingly used to substitute glass fibers for polymer strengthening to make eco-composites. Indeed, in addition to the fact that vegetal fibers and glass fibers present equivalent specific properties, the use of the former allows to valorize bio-based and local resources while lightening the overall weight and reducing the cost of composites. Therefore, all these advantages provide them to be more and more used in the transport industry (aeronautics, automotive, etc.), and this is expected to increase in light of current environmental issues and the emerging context of the bio-economy aimed at continuing economic growth while preserving the environment and earth resources.

However, one of the main difficulties arising when using these natural compounds as polymer matrix reinforcement is their incompatibility with a large part of the latter. Indeed, the hydrophilic nature of vegetal fibers makes them sensitive to moisture absorption and difficult to wet by hydrophobic resins (which represent the majority of polymer matrices used). Thus, to obtain the optimal mechanical performance of these composites, it is necessary to compatibilize these fibers with the polymer matrix to avoid the formation of cavities during the manufacturing process, which would greatly weaken the composite. Nowadays, several chemical and/or physical methods were developed with the aim to achieve this compatibilization (acetylation, alkaline treatment, treatment using peroxides, etc.). However, these techniques are generally harmful to the environment through the use of toxic products and solvents, and can even degrade the initial material (and consequently the mechanical properties).

It is in this context that fluorination treatment takes place. Indeed, a treatment under molecular fluorine (F<sub>2</sub>) of wood or vegetal fibers allows to covalently graft fluorine atoms on the outmost surface of lignocellulosic material surface in substitution of hydroxyl groups responsible for hydrophilicity, and this in a fast and controlled reaction. This grafting, (proved, inter alia, by FT-IR spectroscopy and <sup>19</sup>F NMR) allowed to significantly increase the hydrophobicity of fibers without modification of their bulk's mechanical performance as it is only located on the material's surface.

This treatment thus reduces the gap between the surface energies of the fibers and the matrices; in other words, the wetting of the fiber by the polymer is improved. Thereby, porosity of the composite thus formed is significantly reduce, increasing its mechanical performance, without any chemical coupling agent harmful to humans and the environment

**Keywords:** *Flax fiber, Fluorination, Compatibilisation, Eco-composite, Surface treatment, Wettability, Plasma treatment, Hydrophobicity, Insecticide, Upscaling, Interface/interphase, Infusion, Tensiometric analysis.*