

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ	i
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xvi
LISTE DES ÉQUATIONS	xvii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xviii
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1

PARTIE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LES FIBRES VÉGÉTALES.....	4
I. Généralité sur les fibres lignocellulosiques.....	4
I.1. Origine, structure et composition chimique des fibres végétales.....	4
I.1.1. Origine	4
I.1.2. Structure et composition chimique	5
I.2. Caractéristiques et propriétés des fibres cellulosiques.....	9
II. Etat de l'art sur les fibres de l'étude.....	13
II.1. Fibre de lin.....	13
II.1.1. Culture et extraction des fibres du lin.....	13
II.1.2. Caractéristiques de la fibre de lin	15
II.2. Pâtes à papier	16
II.2.1. Essences de bois	17
II.2.2. Propriétés des fibres du bois.....	17
II.2.3. Fabrication de la pâte à papier.....	18
II.2.4. Caractéristiques des fibres de pâte à papier.....	22
II.2.5. Propriétés du réseau fibreux	23
III. Modification chimique des fibres lignocellulosiques : acylation.....	23
III.1. Généralités.....	23
III.1.1. Réactivité et accessibilité de la cellulose	24
III.1.2. Réactions interfibrillaires	27
III.1.3. Modifications chimiques les plus courantes des substrats cellulosiques	27
III.2. Réactions d'acylation des substrats cellulosiques	28
III.2.1. Généralités.....	28
III.2.2. Acétylation des substrats cellulosiques.....	31
III.2.3. Acylation des fibres cellulosiques par les dérivés des acides gras.....	35
III.2.4. Acylation par d'autres dérivés d'acides	39

III.3. Enjeux et défis des réactions d'acylation des substrats cellulosiques.....	39
III.4. Propriétés et applications des esters de cellulose.....	40
CHAPITRE II. ÉTAT DE L'ART SUR LES MATÉRIAUX COMPOSITES RENFORCÉS PAR DES FIBRES VÉGÉTALES	41
I. Structure et mise en œuvre des composites.....	41
I.1. Structure des composites	41
I.1.1. Renforts fibreux	42
I.1.2 Matrices	45
I.1.3. Cohésion des composites et adhésion interfaciale.....	48
I.2. Processus de sélection des matériaux de base des composites	49
I.3. Technologie et procédés de fabrication des composites à base de fibres naturelles.....	50
I.3.1. Technologie et procédés de mise en œuvre des composites à fibres courtes	50
I.3.2. Choix du procédé de mise en œuvre.....	51
II. Propriétés des matériaux composites renforcés par des fibres végétales : Effet du traitement chimique des fibres.....	52
II.1. Propriétés mécaniques des composites.....	52
II.1.1. Rupture des composites sous une charge en traction	52
II.1.2. Effet des traitements chimiques des fibres sur la résistance mécanique des composites	53
II.2. Propriétés thermiques	58
Conclusion.....	60
BIBLIOGRAPHIE	62

PARTIE II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

MÉTHODOLOGIE DE L'ÉTUDE	76
I. Matériaux	78
I.1. Fibres végétales.....	78
I.2. Produits chimiques.....	78
I.3. Matrices polymériques.....	79
II. Synthèse et caractérisation des fibres lignocellulosiques modifiées	79
II.1. Modification chimique des fibres.....	79
II.1.1. Acétylation en masse.....	79
II.1.2. Greffage de chaînes grasses.....	79
II.2. Techniques et méthodes de caractérisation physico-chimique et structurale des fibres lignocellulosiques acylées	80
II.2.1. Rendement des réactions d'acylation.....	80

II.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	81
II.2.3. Résonance magnétique nucléaire du carbone 13 couplée CP/MAS.....	81
II.2.4. Diffraction des rayons X	82
II.2.5. Analyse thermogravimétrique	83
II.2.6. Analyse morphologique.....	84
II.2.7. Mouillabilité des fibres.....	85
III. Elaboration et caractérisation des renforts à base de fibres acylées.....	88
III.1. Fabrication des renforts.....	88
III.1.1. Renforts des fibres de lin et renforts hybrides lin/Kraft.....	88
III.1.2. Renforts papier à base de fibres de bois	91
III.2. Caractérisation des réseaux fibreux	93
III.2.1. Grammage et épaisseur	93
III.2.2. Morphologie	93
III.2.3. Porosité et rugosité	93
III.2.4. Résistance à la traction.....	94
III.2.5. Perméabilité.....	94
III.2.6. Energie de surface	97
IV. Mise en œuvre et caractérisation des matériaux composites renforcés par des fibres végétales	98
IV.1. Fabrication des composites.....	98
IV.1.1. Composites fibres végétales-époxy.....	100
IV.1.2. Composites fibres végétales/ PEBD	103
IV.2. Caractérisation des composites	105
IV.2.1. Résistance à la traction.....	105
VI.2.2. Morphologie des composites	108
VI.2.3. Stabilité thermique	108
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	109

PARTIE III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

<i>CHAPITRE I. EFFET DE L'ACYLATION SUR LES PROPRIÉTÉS STRUCTURELLES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES FIBRES VÉGÉTALES.....</i>	114
I. Effet des conditions expérimentales de l'acétylation sur la structure et les propriétés des fibres lignocellulosiques	115
I.1. Structure chimique et ordre supramoléculaire des fibres acétylées	118
I.2. Stabilité thermique des fibres acétylées.....	125
I.3. Influence de l'acétylation sur la morphologie des fibres.....	126

I.4. Mouillabilité des fibres acétylées	134
II. Effet du greffage des chaînes grasses sur la morphologie et la stabilité thermique des fibres de pâte Kraft	140
II.1. Analyse morphologique des fibres	142
II.2. Stabilité thermique des fibres acylées	144
Récapitulatif	145
 <i>CHAPITRE II. EFFET DE L'ACYLATION SUR LES PROPRIÉTÉS DES RENFORTS FIBREUX</i>	
I. Influence de l'acétylation sur les propriétés des renforts fibreux lin/Kraft.....	148
I.1. Aspect visuel des renforts	150
I.2. Effet de l'acétylation sur la morphologie des renforts	151
I.3. Effet de l'acétylation sur la résistance mécanique des renforts.....	154
I.4. Effet de l'acétylation sur la perméabilité des renforts.....	156
II. Propriétés des renforts papier à base de fibres de bois acylées	159
II.1. Effet des fibres de bois acétylées sur les propriétés des renforts papier	160
II.1.1. Etude morphologique du papier acétylé	160
II.1.2. Résistance mécanique du papier acétylé	164
II.2. Effet du greffage de chaînes grasses sur les propriétés des renforts papier	166
II.2.1. Morphologie du papier à base d'octanoates de fibres de pâte Kraft	167
II.2.2. Résistance mécanique du papier à base d'octanoates de fibres de pâte Kraft	168
II.2.3. Mouillabilité du papier à base d'octanoates de fibres de pâte Kraft	169
Récapitulatif	171
 <i>CHAPITRE III. EFFET DE L'ACÉTYLATION SUR LE COMPORTEMENT MÉCANIQUE ET THERMIQUE DES COMPOSITES À MATRICE POLYMÉRIQUE</i>	
I. Effet de l'acétylation sur les propriétés des composites lin/époxy et des composites hybrides lin/Kraft/époxy	174
I.1. Formation du composite et interaction fibre-matrice	174
I.2. Comportement mécanique des composites fibres végétales/époxy	176
I.3. Stabilité thermique des composites.....	184
II. Effet de l'acétylation des fibres sur la morphologie et le comportement mécanique des composites fibres végétales/PEBD	188
Récapitulatif	196
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	197
<i>CONCLUSION GÉNÉRALE</i>	204
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	207

LISTE DES FIGURES

Partie I : Synthèse bibliographique

Figure I.1	Images de fibres lignocellulosiques : lin (a), chanvre (b), sisal (c), jute (d), kenaf (e), coton (f).	5
Figure I.2	Structure chimique de la cellulose.	6
Figure I.3	Liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires dans la cellulose.....	6
Figure I.4	Structure chimique d'une classe des hémicelluloses.	6
Figure I.5	Structure chimique des lignines. Les différents types de liaisons retrouvés dans les lignines sont représentés par les couples (1,2) et (9,3) : a-,b-O-4 benzyl-aryl- et alkyl-aryl-éthers; (3,4): b-5 phénylcoumarane; (5,6): 5-5' biphényle; (7,8): b-1 diarylpropane. Les motifs du type (1,2) et (9,3) sont prédominants (environ 40 à 50% du total des liaisons).	7
Figure I.6	Structure de la paroi cellulaire de la fibre végétale.....	9
Figure I.7	Etapes de la culture et de l'extraction des fibres de lin ainsi que le rendement de chaque fraction végétale obtenue.....	15
Figure I.8	Coupe transversale d'une tige de lin et localisation des faisceaux de fibres	16
Figure I.9	Images des résineux et des feuillus.....	17
Figure I.10	Schéma général des principaux types de procédés pour la fabrication de pâtes à papier.....	19
Figure I.11	Unités anhydroglucose.....	25
Figure I.12	Réaction d'estérification des fibres cellulosiques en milieu acide et en milieu basique.	29
Figure I.13	Schémas du processus de solubilisation des fibres cellulosiques au cours de l'acylation.	30
Figure I.14	Arrangements des fibres dans les renforts à architecture bidimensionnelle	45
Figure I.15	Réticulation d'une résine époxy/amine	48
Figure I.16	Mécanisme de rupture d'un composite renforcé par des fibres unidirectionnelles.....	53

Partie II : Matériels et méthodes

Figure II.1	Images des fibres végétales utilisées.....	78
Figure II.2	Représentation schématique de la rectitude des fibres	85

Figure II.3	Pastilles des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin.....	86
Figure II.4	Tracé du profil de rugosité sans modification (a) et avec des valeurs absolues de Z (b).....	87
Figure II.5	Formette dynamique.	89
Figure II.6	Procédé de fabrication des mats de lin et lin/Kraf.	90
Figure II.7	Formette standard (anglaise) et accessoires de confection.	91
Figure II.8	Étapes de confection d'une feuille papier.....	92
Figure II.9	Montage expérimental utilisé pour la mesure de la perméabilité des renforts..	95
Figure II.10	Représentation schématique du moule utilisé pour la mesure de la perméabilité des renforts. 1: plaque supérieure du moule (en acier), 2: plaque de verre, 3: câles métalliques utilisées pour ajuster la fraction volumique des fibres, 4: système d'étanchéité, 5: pile de mats et 6: plaque inférieure du moule (acier).	96
Figure II.11	Section rectangulaire d'une photo capturée de l'ellipse formée au cours de l'injection de la résine. Image utilisée pour le calcul de R_x et R_y	96
Figure II.12	Montage RTM (a) et représentation schématique du montage utilisé pour mouler des plaques composites (b). 1: plaque supérieure du moule (en acier), 2: plaque en acier en contact avec les mats, 3: cales métalliques utilisées pour ajuster l'épaisseur de la plaque composite (2,6 mm)), 4: système d'étanchéité, 5: renfort fibreux, 6: plaque inférieure du moule (en acier).....	101
Figure II.13	Renforts de lin et composites résultants: a) lin natif, b) lin lavé, c) lin acétylé-4h, d) lin acétylé-24h.	102
Figure II.14	Renforts lin/Kraft et composites résultants: a) Lin lavé/Kraft native, b) Lin lavé/Kraft acétylé-2h.....	102
Figure II.15	Étapes de fabrication des composites lin/PEBD.....	104
Figure II.16	Éprouvettes composites de fibres végétales/PEBD: a) lin non lavé/PEBD, b) lin lavé/PEBD, c) lin acétylé-24h/PEBD, d) Kraft native/PEBD, e) Kraft acétylée-2h/PEBD, f) PTM native/PEBD, g) PTM acétylée-2h/PEBD.....	105
Figure II.17	Courbe schématique contrainte-déformation du composite.	106
Figure II.18	Images de tests valides (rupture loin de la zone des mors) de traction des éprouvettes composites à matrice époxy renforcée par des fibres de lin (a) et de fibre lin/Kraft acétylée (b).	106
Figure II.19	Montage utilisé pour la réalisation du test de traction des composites stratifiés.....	107

Figure II.20 Dimensions des éprouvettes fibres/ PEBD. 107
Figure II.21 Image de test valide de traction d'une éprouvette composite lin/ PEBD. 107

Partie III : Résultats et discussion

Figure III.1 Mécanisme réactionnel de l'acétylation d'une fibre végétale sous l'action catalytique de l'acide sulfurique. 116
Figure III.2 Évolution du gain massique des fibres de lin, de pâte Kraft et de PTM en fonction de la durée d'acétylation. 117
Figure III.3 Évolution du degré de substitution des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin en fonction de la durée d'acétylation. 118
Figure III.4 Structure de base d'une fibre végétale native (a) et un exemple d'une fibre partiellement acétylée (b). 118
Figure III.5 Évolution de la réaction d'acétylation des fibres par spectroscopie FTIR : a) Kraft, b) PTM, c) lin. 120
Figure III.6 Évolution de l'intensité du pic du carbonyle en fonction de la durée de la réaction. 121
Figure III.7 Spectres ¹³C-NMR du solide des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin natives et acétylées pendant 11h et 24h. 123
Figure III.8 Diffractogrammes de rayons X des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin non traitées et acétylées pendant 11h et 24h. 124
Figure III.9 Courbes thermogravimétriques des fibres avant et après acétylation : a) Kraft et PTM, b) lin. 126
Figure III.10 Clichés MEB des fibres : de pâte Kraft [natives (a), acétylées-2h (b), acétylées-24h (c)] et de PTM [natives (d), acétylées-2h (e), acétylées-24h (f)] ; grossissement x1000. 127
Figure III.11 Clichés MEB des fibres de lin natives (a, d), acétylées-2h (b, e), acétylées-24h (c, f) ; grossissement x250 et x1000. 128
Figure III.12 Images au microscope optique des fibres : de pâte Kraft [natives (a) et acétylées-24h (b)], de PTM [natives (c) et acétylées-24h (d)] et de lin [natives (e) et acétylées-24h (f)]. 129
Figure III.13 Évolution de la longueur des fibres en fonction de la durée d'acétylation : a) Kraft et PTM, b) Lin. 131

Figure III.14	Histogrammes de la distribution des longueurs des fibres : de pâte Kraft [native (a), acétylées-2h (b) et acétylées-24h (c)] et de PTM [native (d), acétylées-2h (e) et acétylées-24h (f)].	132
Figure III.15	Évolution de l'indice d'entortillement des fibres de pâte Kraft et de PTM en fonction de la durée d'acétylation.	133
Figure III.16	Évolution de l'indice de courbure des fibres de pâte Kraft et de PTM en fonction de la durée d'acétylation.	133
Figure III.17	Évolution de l'angle de contact à l'équilibre eau-fibre en fonction de la durée de la réaction.	135
Figure III.18	Porosité des pastilles de fibres.	136
Figure III.19	Évolution de l'angle de contact fibre-eau en fonction du temps : a) Kraft, b) PTM, c) Lin, d) comparaison Kraft-PTM.	138
Figure III.20	Évolution de l'angle de contact à l'équilibre époxy-fibre en fonction de la durée de la réaction.	139
Figure III.21	Image de l'évolution de l'angle de contact de l'époxy en fonction du temps des trois fibres dans leur état natif (a) et modifié-24h (b).	139
Figure III.22	Spectre infrarouge de la cire extraite des fibres de lin.	140
Figure III.23	Mécanisme réactionnel d'acylation de la cellulose activée par le DMAP.	141
Figure III.24	Spectres FTIR des fibres de pâte Kraft natives et des fibres acylées par le chlorure d'octanoyle.	142
Figure III.25	Photographies et images au microscope optique des fibres pâte Kraft natives (a, c) et acylées (b, d).	143
Figure III.26	Distribution de la longueur des fibres natives (a) et modifiées (b).	144
Figure III.27	Courbes TGA des fibres de pâte Kraft traitées et non traitées.	145
Figure III.28	Images des mats de lin natif (a), lavé (b), acétylé-4h (c), acétylé-24h (d).	151
Figure III.29	Images des fibres de lin natives (a), lavées (b), acétylées-24 h (c).	151
Figure III.30	Images des mats de lin/Kraft non traitée (a), lin/Kraft acétylée (b), Kraft acétylée (c).	151
Figure III.31	Micrographies MEB des mats de fibres de lin natives (a), lavées (b), acétylées-4h (c), acétylées-24h (d) ; lin lavé/Kraft native (e), lin lavé/Kraft acétylée-2h (f) ; grossissement X50.	152
Figure III.32	Effet du traitement chimique des fibres sur la rugosité des mats.	153

Figure III.33	Images au microscope optique des mats de fibres de lin natives (a), lavées (b) acétylées-4h (c) acétylées-24h (d) ; lin lavé/Kraft native (e), lin lavé/Kraft acétylée-2h (f).	154
Figure III.34	Résistance à la traction des mats.....	155
Figure III.35	Agglomérats de fibres de pâte Kraft acétylées dans le mat lin/Kraft acétylée.	156
Figure III.36	Évolution de la position du front d'écoulement sur l'axe x et y en fonction du temps.....	158
Figure III.37	Renfort papier/lin unidirectionnel.....	159
Figure III.38	Variation de la porosité des renforts papier en fonction du pourcentage des fibres acétylées.....	161
Figure III.39	Images de papier Kraft et PTM acétylés.....	162
Figure III.40	Variation de la rugosité des renforts papier en fonction du pourcentage des fibres acétylées.....	162
Figure III.41	Images des renforts papier à base de fibres acétylées.....	163
Figure III.42	Effet des fibres acétylées sur le module de Young et la résistance à la traction des feuilles papier.	165
Figure III.43	Évolution du volume spécifique du papier en fonction du pourcentage des fibres acétylées.....	166
Figure III.44	Images MEB et par microscope optique d'une feuille de papier à base de fibres de pâte Kraft natives (a, c) et K-C8 (b, d).....	167
Figure III.45	Images d'une feuille de papier à base de fibres de pâte Kraft acylées (a) et acétylées (70% en masse) (b).....	168
Figure III.46	Image de l'évolution de l'angle de contact eau-papier K-C8 en fonction du temps.....	170
Figure III.47	Spectres FTIR de la résine époxy, du durcisseur et de la matrice époxy.....	175
Figure III.48	Représentation schématique d'un exemple d'interaction fibre-époxy.....	176
Figure III.49	Courbes contrainte-déformation des composites lin/époxy et lin/Kraft/époxy.....	177
Figure III.50	Résistance à la traction des composites lin/époxy et lin/Kraft/époxy.....	178
Figure III.51	Cliché MEB du composite lin acétylé(24h)/époxy.....	179
Figure III.52	Clichés MEB des composites : LN/époxy (a), LL/époxy (b), LA(4h)/époxy (c), LA(24h)/époxy (d), LL/KN/époxy (e), LL/KA/époxy (f).	181

Figure III.53	Faciès de rupture des composites : LN/époxy (a), LL/époxy (b), LA(4h)/époxy (c), LA(24h)/époxy (d), LL/KN/époxy (e), LL/KA/époxy (f).....	182
Figure III.54	Allongement à la rupture des composites lin/époxy et lin/Kraft/époxy.....	183
Figure III.55	Courbes thermogravimétriques des composites lin/époxy.	185
Figure III.56	Courbes DTG des composites lin/époxy.....	186
Figure III.57	Courbes TGA des fibres de lin natives et lavées.	186
Figure III.58	Courbes TGA des composites hybrides lin/Kraft/époxy.	187
Figure III.59	Courbes DTG des composites hybrides lin/Kraft/époxy.	187
Figure III.60	Courbes contrainte-déformation des composites fibres végétales/PEBD.....	189
Figure III.61	Résistance à la traction des composites lin/PEBD et fibres de bois/PEBD....	190
Figure III.62	Représentation schématique de l'interaction entre les fibres acétylées et la matrice PEBD.	190
Figure III.63	Clichés MEB des composites: (a) LN/ PEBD, (b) LL/ PEBD, (c) image agrandie de (b), (d) LA/ PEBD, (e) image agrandie de (d), (f) image agrandie de (e).	192
Figure III.64	Allongement à la rupture des composites fibres végétales/PEBD.....	193
Figure III.65	Clichés MEB des composites: (a) KN/PEBD, (b) KA/PEBD, (c) image agrandie de (b), (d) PTMN/ PEBD, (e) PTMM/ PEBD, (f) image agrandie de (e).....	195

LISTE DES TABLEAUX

Partie I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1	Composition chimique des fibres végétales	8
Tableau I.2	Propriétés physiques et mécaniques de fibres naturelles et synthétiques.....	11
Tableau I.3	Comparaison entre les caractéristiques des fibres issues des résineux et des feuillus.....	18
Tableau I.4	Effet des traitements chimiques des fibres sur les propriétés mécaniques de divers composites.....	57

Partie II : Matériels et méthodes

Tableau II.1	Principaux paramètres de rugosité	87
Tableau II.2	Type de mats fabriqués.	889
Tableau II.3	Énergie de la surface et les composantes dispersive et polaire des cinq liquides	98

Partie III : Résultats et discussion

Tableau III.1	Pourcentage de cristallinité des fibres de bois natives et acétylées	125
Tableau III.2	Données thermogravimétriques des fibres végétales.....	125
Tableau III.3	Composition chimique des fibres de lin avant et après lavage.....	149
Tableau III.4	Épaisseur et densité surfacique des mats.....	150
Tableau III.5	Perméabilité des renforts fibreux.....	158
Tableau III.6	Épaisseur et densité surfacique des feuilles papier.....	160
Tableau III.7	Épaisseur et densité surfacique des feuilles papier.....	167
Tableau III.8	Porosité et rugosité du papier à base d'octanoates de Kraft.....	168
Tableau III.9	Propriétés mécaniques du papier Kraft estérifié.....	169
Tableau III.10	Angle de contact à l'équilibre liquides-papier Kraft.....	169
Tableau III.11	Énergie de surface du papier Kraft natif et du papier K-C8.....	170
Tableau III.12	Énergie de surface de différents substrats modifiés.	171
Tableau III.13	Énergie de surface des résines époxy.	171
Tableau III.14	Propriétés mécaniques de composites à matrice époxy renforcés par des fibres végétales et des fibres de verre.....	188

LISTE DES ÉQUATIONS

$G (\%) = \frac{\text{Masse finale} - \text{Masse initiale}}{\text{Masse initiale}} \times 100$	Équation II.1	80
$DS_G = \frac{G \times M_c}{M_R - M_{SP}}$	Équation II.2	80
$n\lambda = 2dhk\lambda \sin\theta$	Équation II.3	82
$Cr = \frac{I_{(002)}}{I_{(002)} + I_{(am)}} \times 100$	Équation II.4	83
$\text{Porosité } (\%) = \frac{V_t - V_f}{V_t} \times 100$	Équation II.5	86
$F = \left(\frac{R_{x,e}}{R_{x0,e}}\right)^2 \cdot \left[2 \ln\left(\frac{R_{x,e}}{R_{x0,e}}\right) - 1\right] = \frac{4k_e \cdot \Delta p \cdot t}{\varphi \mu R_{x0,e}^2}$	Équation II.6	97
$\left(\frac{(1+\cos\theta)\gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}}\right) = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \left(\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d}\right)$	Équation II.7	98

LISTE DES ABRÉVIATIONS

DP	Degré de polymérisation
UV	Ultra-violet
PTM	Pâte thermomécanique
DS	Degré de substitution
RMN	Résonance magnétique nucléaire
UAG	Unité anhydroglucose
DMAP	Diméthylaminopyridine
DMF	N,N-diméthylformamide
CO₂-SC	CO ₂ supercritique
DP	Degré de polymérisation
TGMDA	Tétraglycidyl-méthylènedianiline
DGEBA	Diglycidyl éther du bisphénol A
ASTM	Société américaine pour les essais des matériaux
ISO	Organisation internationale de normalisation
SACMA	Association des matériaux composites avancés
PEHD	Polyéthylène haute densité
DTA	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
DTG	Dérivée de la variation de masse thermogravimétrique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
PEBD	Polyéthylène basse densité
G(%)	Gain massique
DS_G	Degré de substitution calculé à partir du gain massique
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier
CP/MAS	Polarisation croisée avec rotation à l'angle magique

¹³C-RMN	Résonance magnétique nucléaire du carbone 13
RX	Rayons X
Cr(%)	Pourcentage de cristallinité
MEB	Microscopie électronique à balayage
ATPPC	Association technique des pâtes et papiers du Canada
FQA	Fiber quality analyser
DFO	Dynamic former orientation
LMEM	Laboratoire de mécanique et éco-matériaux
RTM	Moulage par transfert de résine
PEMD	Polyéthylène moyenne densité
DRX	Diffraction des rayons X

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La vaste prise de conscience des impératifs écologiques, sociaux et économiques, la recherche de technologies vertes durables, le problème croissant des déchets, les normes législatives environnementales ainsi que l'épuisement des ressources fossiles sont à l'origine de l'orientation de la recherche scientifique vers le développement des matériaux verts. A cet égard, depuis plus d'une décennie de nombreux laboratoires et centres techniques à travers le monde réalisent des travaux dans le but de combiner les matériaux d'origine naturelle avec les matières plastiques d'origine fossile. En outre, les progrès récents dans le génie génétique, la science des composites et le développement des renforts naturels offrent d'importantes possibilités de développer de nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. Des matériaux aux appellations diverses (bio-composite, biodégradable, biocompatible, etc.) ont ainsi vu le jour [1, 2]. De ce fait, des fonds colossaux sont débloqués dans ce sens pour satisfaire la forte demande des marchés.

La biomasse riche en cellulose acquiert une énorme importance comme matière première de l'industrie chimique, car elle se compose de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, qui contiennent de nombreux groupements fonctionnels appropriés pour un traitement chimique. Dans ce cadre, les fibres cellulosiques attirent une attention grandissante pour le renforcement des matériaux composites et ce en raison notamment de leur faible coût, leur densité peu élevée, leur biodégradabilité, leur disponibilité, leur module spécifique intéressant et leur capacité à être recyclé. De ce fait, de nombreuses technologies modernes ont fait appel à des matériaux composites dotés de propriétés qui ne peuvent pas être obtenues par les matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères). Ces technologies trouvent des applications dans des domaines où des structures légères, robustes, rigides et capables de résister aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion sont exigées. Parmi ces secteurs on cite l'industrie aérospatiale, la construction automobile, l'industrie électronique, l'industrie pétrolière et l'industrie médicale.

La plupart des propriétés des composites dépendent fortement du type d'interaction entre les groupements ou les molécules qui assure leur cohésion ; plusieurs études ont mis en évidence cette dépendance en étudiant le comportement de plusieurs matériaux composites à matrice polymérique renforcés par différents types de fibres naturelles. La littérature scientifique a soulevé une faible affinité de ces fibres avec les matrices hydrophobes qui génère une

mauvaise adhésion entre les deux matériaux. Ce problème d'interface peut être surmonté par un traitement chimique ou mécanique de la fibre naturelle. L'objectif principal de ce traitement est de substituer les groupements hydroxyles polaires de la surface des substrats cellulosiques par des groupements capables de renforcer les interactions avec les matrices polymériques généralement hydrophobes, et permettant même la préparation de composites uniquement à base de fibres cellulosiques (composites continus) [3]. Les voies de la modification chimique des fibres cellulosiques sont multiples, à savoir l'acylation, l'éthérification, le greffage par copolymérisation, le traitement alcalin, le traitement au silane, le traitement aux isocyanates, etc [4]. Il est à noter que la modification physique et physico-chimique des fibres cellulosiques, telles que le traitement avec un faisceau d'électrons [5], les rayons gamma [4], le plasma [6, 7], a été également étudiée par plusieurs équipes de recherche. C'est dans ce contexte que notre étude trouve son intérêt. On se propose ainsi d'étudier l'effet de l'acylation des fibres végétales sur le comportement mécanique et thermique des composites à matrice polymérique.

Le rapport de notre étude comprend trois parties :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique qui présente l'état de l'art sur la modification chimique des fibres cellulosiques, en particulier, l'acylation. Nous présentons également l'état de l'art sur les matériaux composites renforcés par des fibres végétales traitées chimiquement.

La deuxième partie présente l'approche expérimentale adoptée dans la présente étude ainsi que les techniques d'analyse associées. Quant à la dernière partie, elle est consacrée aux différents résultats obtenus se rapportant à l'acylation des fibres, l'élaboration des renforts ainsi que l'étude des propriétés mécaniques et thermiques des composites fabriqués.

PARTIE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CELLULOSE

RESSOURCE NATURELLE

INÉPUISABLE ET BIODÉGRADABLE

- Cellulose et fibres cellulosiques
- Modification chimique des fibres lignocellulosiques : acylation
- Renforts bio-sourcés pour les matériaux composites

Dans cette partie bibliographique nous aborderons brièvement la structure et la composition chimique des fibres végétales. En revanche, nous nous pencherons beaucoup plus sur la modification des fibres lignocellulosiques et leur application en tant que renfort dans les matériaux composites. Nous allons tout d'abord présenter les principales voies de la modification chimique des fibres, particulièrement, l'acylation. Nous nous attacherons ensuite à évoquer la problématique de l'adhérence interfaciale entre la fibre cellulosique et les matrices polymériques. Enfin, nous allons mettre l'accent sur l'état de l'art de l'effet de l'acylation des fibres cellulosiques sur les propriétés des composites à matrice organique.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART SUR LES FIBRES VÉGÉTALES

I. Généralité sur les fibres lignocellulosiques

Le monde végétal est une source inépuisable de matériaux naturels, qui peuvent concurrencer les matériaux d'origine fossile. La fibre lignocellulosique est parmi les matériaux naturels les plus étudiés en raison de ses caractéristiques remarquables sur les plans environnemental et économique. Cependant, son utilisation comme alternative aux composés pétroliers nécessite une connaissance approfondie de sa structure, de ses propriétés et de ses interactions avec d'autres matériaux de nature différente.

I.1. Origine, structure et composition chimique des fibres végétales

I.1.1. Origine

Les fibres cellulosiques, utilisées pour renforcer les composites à matrice polymérique, peuvent être classées suivant leurs origines botaniques et leurs localisations dans la plante [8]. On distingue :

- ✿ **Les fibres de bois** ; elles peuvent être issues des résineux (pin, épinette noire, cèdre...) ou des feuillus (chêne, peuplier, bouleau...). Ces deux sources de bois permettent d'obtenir des fibres avec des caractéristiques différentes ayant des conséquences sur les propriétés du produit final (papier, composite...) [9].
- ✿ **Les plantes annuelles** ; elles présentent des structures très variées qui permettent selon le type de plante, d'extraire les fibres cellulosiques à partir de la tige (lin, chanvre, jute...), de la feuille (agave, banane, ananas...), des graines ou des fruits (coton, coco...) par des procédés mécaniques, thermiques, chimiques, enzymatiques, ou des combinaisons de ceux-ci [2, 8]. La diversité et la qualité des fibres issues de

ces plantes font d'elles une alternative écologique des fibres du bois pour certaines applications. La Figure I.1 présente des images de fibres végétales.

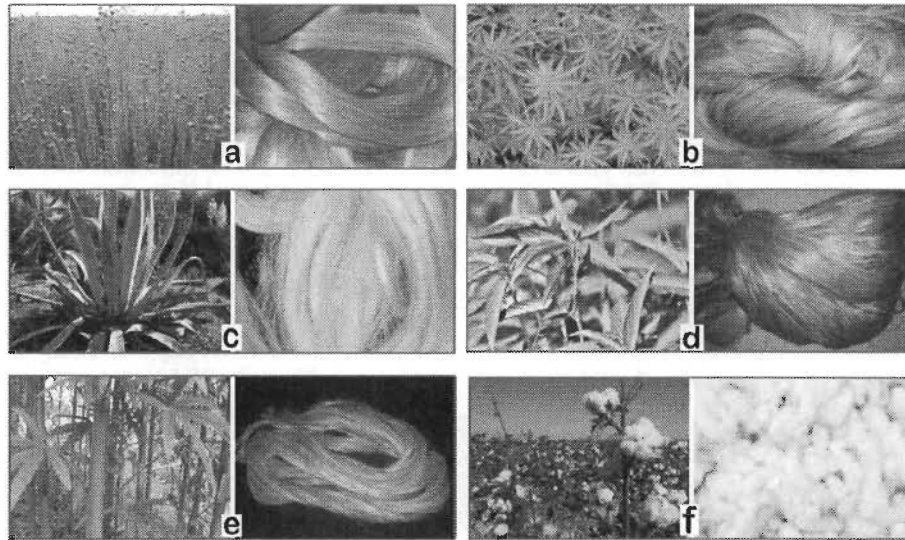


Figure I.1 Images de fibres lignocellulosiques : lin (a), chanvre (b), sisal (c), jute (d), kenaf (e), coton (f) [10-20].

I.1.2. Structure et composition chimique

D'un point de vue structurel, les fibres lignocellulosiques sont composées d'une matrice, constituée principalement d'hémicelluloses et de lignine, renforcée par des fibrilles de cellulose [9].

➤ Cellulose

La cellulose est pondéralement et structurellement l'élément constitutif majeur des fibres végétales. La détermination de sa formule exacte date de 1913. Après de nombreuses études portant sur la structure du glucose et du cellobiose [21, 22] et la dégradation chimique partielle de la cellulose et ses dérivés [23], il a été prouvé que la cellulose a une structure polymérique constituée d'enchaînement de monomères cellobioses liés par des liaisons β -(1,4) (Figure I. 2) [24]. Cet homopolymère est caractérisé par un grand poids moléculaire avec un degré de polymérisation qui peut dépasser 36000 dans le cas de la cellulose extraite du lin. A titre indicatif, un degré de polymérisation (DP) de 14000 est équivalent à une longueur d'environ 7 μm [9, 25].

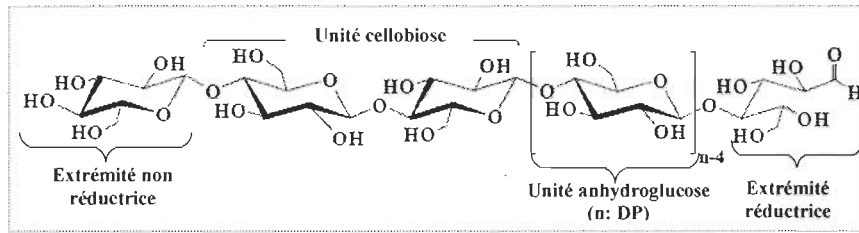


Figure I.2 Structure chimique de la cellulose.

Les chaînes de cellulose sont liées par des ponts hydrogènes intra- et intermoléculaires (Figure I.3) et des liaisons de type Van der Waals. L'association de nombreuses macromolécules de cellulose permet la formation de fibrilles élémentaires ; une fibrille élémentaire est constituée en moyenne de 36 chaînes ; ces fibrilles élémentaires s'assemblent en microfibrilles et favorisent l'établissement d'une structure microcristalline [8, 9]. Cette structure fibrillaire condensée est à l'origine des caractéristiques remarquables de la cellulose.

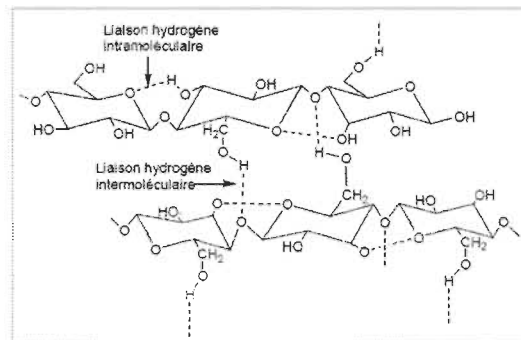


Figure I.3 Liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires dans la cellulose.

➤ Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides complexes de faible poids moléculaire (degré de polymérisation moyen de 150), très hydrophiles et solubles en milieu alcalin. Leur squelette est composé de résidus β -(1,4)-D-pyranose, où l'O-4 est en position équatoriale (Figure I.4). Les pyranoses peuvent être des glucoses, mannoses ou xyloses. Ces unités répétitives présentent de multiples possibilités d'associations et de branchements [2, 26].

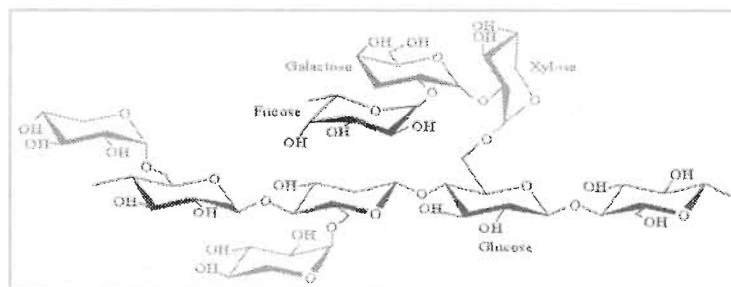


Figure I.4 Structure chimique d'une classe des hémicelluloses [27].

➤ Lignine

La lignine est une macromolécule fortement hétérogène, biosynthétisée à partir de trois alcools phénoliques (syringyle, guaïacyle et p-hydroxyphényle). Ces unités peuvent s'assembler de multiples façons par des liaisons oxygène-carbone ou carbone-carbone formant ainsi une structure tridimensionnelle très ramifiée (Figure I.5) [28, 29]. La lignine est de nature thermoplastique (température de ramollissement ~ 90 °C et écoulement à ~ 170 °C) et présente une faible affinité avec l'eau [8].

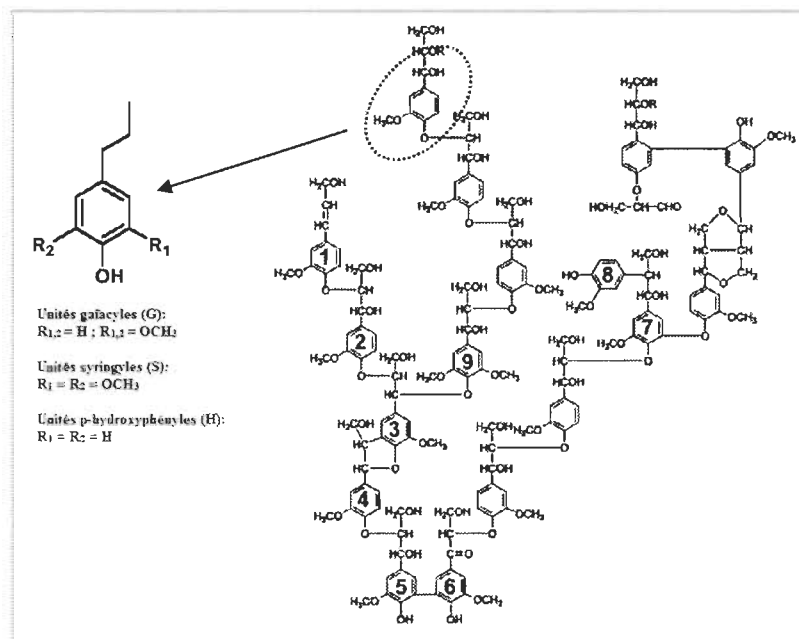


Figure I.5 Structure chimique des lignines. Les différents types de liaisons retrouvés dans les lignines sont représentés par les couples (1,2) et (9,3) : a-,b-O-4 benzyl-aryl- et alkyl-aryl-éthers; (3,4): b-5 phénylcoumarane; (5,6): 5-5' biphényle; (7,8): b-1 diarylpropane. Les motifs du type (1,2) et (9,3) sont prédominants (environ 40 à 50% du total des liaisons) [30].

La composition chimique et la morphologie microstructurale des fibres lignocellulosiques sont extrêmement complexes à cause de l'organisation hiérarchique des différents constituants présents à différents pourcentages. La composition chimique dépend de la nature de la fibre, des conditions de croissance, des conditions climatiques, de l'âge de la fibre... [2]. Le Tableau I.1 présente la composition chimique de différentes fibres cellulosiques (pourcentage par rapport à la masse sèche de la fibre).

Tableau I.1 Composition chimique des fibres végétales [2, 8, 31-33].

Fibre	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Pectines (%)	Cires (%)	Cendres (%)
Lin	64.1-85	3.7-16.7	2-6.2	1.8-2.3	1.7	1-1.4
Cotton	82.7-90	1-5.7	0.7-1.6	<1	0.6	0.8-1
Chanvre	57-78.3	4.15-17	2.9-13	0.9	0.8	0.53-0.82
Bois des résineux	45-50	25-30	25-35	-	-	0.2-0.5
Bois des feuillus	40-50	21-36	18-30	-	-	0.4-0.8
Bambou	42.3-49.1	24.1-27.7	23.8-26.1	-	-	1.3-2
Bagasse	40-46	24.5-29	12.5-20	-	-	1.5-2.4
Jute	61-71.5	12-20.4	11.8-13	0.2	0.5	2
Kenaf	51-59	21.5	15-19	-	-	5

A l'échelle macroscopique, les fibres cellulosiques ont toutes une paroi cellulaire composée de plusieurs couches. Cependant uniquement trois d'entre elles ont été identifiées par microscopie électronique, à savoir, la lamelle moyenne et deux parois concentriques, primaire et secondaire. La paroi secondaire est elle-même constituée de trois couches S1, S2 et S3 (voir Figure I.6). Chaque couche de la paroi cellulaire est constituée d'une variété de polymères de structures différentes. La lamelle moyenne est constituée principalement de la lignine. La paroi primaire est une couche mince d'une épaisseur comprise entre 0,1 et 1 μm , formée par réseau irrégulier de microfibrilles [34]. La couche intermédiaire de la paroi secondaire (S2) constitue la partie principale de la paroi cellulaire et commande ainsi les propriétés mécaniques de la fibre [9, 28]. Une étude détaillée de la microstructure des fibres est relatée dans la référence 35.

En plus de la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, la composition chimique des fibres inclut également de la matière inorganique, présente en faible proportion par rapport à la masse sèche, l'eau, l'air, des protéines, des pectines, des cires, des graisses, des résines et parfois des gommes. A l'exception des protéines et certains extractibles, ces substances sont localisées dans le lumen ou sur la surface de la fibre sous forme d'inclusions ou de dépôts et ne sont donc pas considérées comme des composants moléculaires intrinsèques [9].

De ce qui précède, on déduit que la fibre elle-même peut être décrite comme un composite laminé.

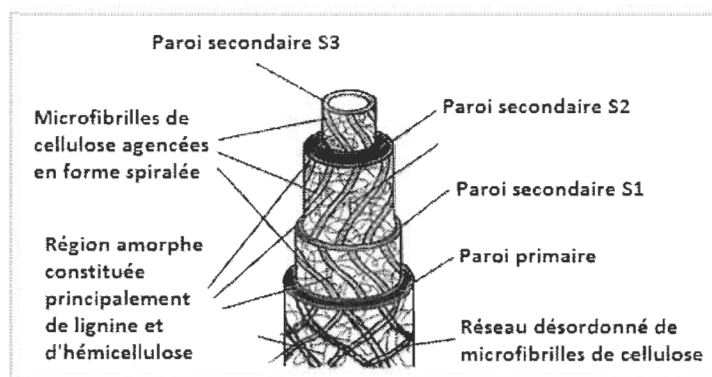


Figure I.6 Structure de la paroi cellulaire de la fibre végétale [2].

I.2. Caractéristiques et propriétés des fibres cellulosiques

➤ Hygroscopie

Les fibres lignocellulosiques sont de nature hygroscopique imposée par la présence des groupements hydroxyles des polymères organiques de la paroi cellulaire. Les hémicelluloses sont les principaux responsables de l'hygroscopie des fibres, en raison de leurs courtes chaînes ramifiées, de leur structure ouverte et de leur emplacement à la surface de microfibrilles, augmentant ainsi la disponibilité des groupements OH. Bien que la cellulose soit riche en OH, la présence de liaisons inter et intra-moléculaires à l'intérieur des microfibrilles empêche l'absorption de l'humidité dans les zones cristallines de la cellulose. Quant à la lignine, elle a un caractère hydrophobe [8].

La présence des groupements hydroxyles libres et des molécules d'eau, en particulier dans les régions amorphes, réduit l'affinité des fibres pour les polymères hydrophobes donnant naissance à une zone interfaciale fragile et sensible aux sollicitations mécaniques. En outre, l'eau peut s'évaporer au cours du procédé de mise en œuvre des composites, créant ainsi une structure poreuse sensible aux climats humides ; milieu favorable pour un vieillissement accéléré des composites [2].

➤ Résistance mécanique des fibres végétales

Les fibres cellulosiques peuvent concurrencer les fibres synthétiques en terme de résistance aux sollicitations mécaniques [36]. Cette propriété varie significativement en fonction de la morphologie des fibres, de leur composition chimique, de leur cristallinité, du degré de polymérisation de la cellulose ainsi que la méthode d'extraction des fibres. Une relation empirique entre la teneur en cellulose, les dimensions des cellules et l'angle des microfibrilles a été proposée par Mukherjee et Satyanaryana [37]. Le

Tableau 1.2 présente les propriétés physiques et mécaniques des fibres naturelles généralement utilisées pour renforcer les composites à matrice polymérique.

Il est à noter que la comparaison des propriétés mécaniques des fibres végétales provenant de sources différentes doit être menée avec certaines précautions, en raison de l'existence de différents tests mécaniques et même de différentes méthodes d'essai de traction applicables aux fibres individuelles. Toutefois, la terminologie incohérente reste le principal problème.

De nombreuses études ont signalé une grande variabilité des propriétés mécaniques des fibres issues de la même espèce. Ce phénomène peut être lié à la variation naturelle et aux facteurs techniques (procédé d'extraction, méthode de mesure...). Cette variation demeure une préoccupation cruciale des industries utilisatrices des fibres végétales [26].

Tableau I.2 Propriétés physiques et mécaniques de fibres naturelles et synthétiques [2, 8, 38-42].

Fibre	Densité (g/cm ³)	Longueur (mm)	Diamètre (µm)	Taux d'humidité (%)	Module de Young (GPa)	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)
Coton	1.5-1.6	10-40	10-30	8-25	5.5-12.6	7-8	287-597
Lin	1.4-1.5	9-70	12-177	1.2-8	45-100	2.7-3.2	345-1100
Chanvre	1.5	5-55	5-51	1.2-6.2	70	1.6	690
Jute	1.3-1.46	2-5	40-350	12.5-13.7	27.6	1.5-1.8	393-773
Ramie	1.5	60-250	50	12-17	61.4-128	3.6-3.8	400-938
Kenaf	1.45	2-6	-	6.2-12	53	1.6	930
Sisal	1.33-1.5	1-8	100-300	11	9.4-22	2-2.5	511-635
Bois résineux	1.5	-	-	-	40	4.4	1000
Fibre de verre (E)	2.5-2.55	-	<17	-	70	2.5-3.4	2000-3500
Aramide	1.44	-	11.9	-	63-67	2.5-3.7	3000-3150
Fibre de carbone	1.82	-	8.2	-	-	1.3	2550

➤ Stabilité thermique des fibres cellulosiques

Le traitement thermique des fibres naturelles conduit à de multiples changements physiques et chimiques. En raison de leur structure chimique, chacune des trois composantes (cellulose, hémicelluloses et lignine) réagit différemment au cours du processus de dégradation thermique. La microstructure et la nature tridimensionnelle des fibres naturelles sont variables, influençant leur comportement au cours de la combustion. La fibre naturelle commence à se dégrader à environ 240 °C. La lignine, en particulier la protolignine à faible poids moléculaire, se dégrade en premier avec une cinétique plus lente que les autres constituants. Ce processus a été décrit par Shukry et Girgis [43]. Gassan et Bledzki ont étudié le processus de dégradation thermique des fibres de jute et de lin et ont constaté qu'à des températures inférieures à 170 °C, les propriétés des fibres ont été légèrement modifiées, tandis qu'à des températures supérieures à 170 °C, une baisse importante de la ténacité et un degré élevé de dégradation ont été observés [44].

La dégradation thermique des fibres naturelles est un processus en deux étapes [45] :

- Le processus de dégradation à faible température (80-180 °C), associé à la dégradation de la lignine ;
- Le processus de dégradation à haute température (280-380 °C), dû à la dégradation de la cellulose.

La stabilité thermique limitée des fibres naturelles est l'un des inconvénients majeurs, principalement dans le cas de leur utilisation dans les composites. De nombreuses études ont montré que la modification chimique des fibres cellulosiques peut améliorer leur stabilité thermique. La dégradation thermique des fibres végétales modifiées et non modifiées a été largement étudiée par Tinh et al. [46, 47] et John et Anandjiwala [48].

L'étude et la compréhension du processus de décomposition thermique des fibres naturelles sont d'une importance majeure. En effet, cette connaissance permettra une meilleure conception des processus de fabrication des composites. A titre illustratif, l'analyse de la cinétique de dégradation est indispensable pour la détermination des températures de cuisson dans le cas des élastomères et des thermodurcissables et des températures d'extrusion dans le cas des composites à matrice thermoplastique [8, 45].

➤ Biodégradation et photo-dégradation des fibres naturelles

Les fibres lignocellulosiques sont biodégradables par des enzymes très spécifiques capables d'hydrolyser la cellulose et les hémicelluloses présents dans la paroi cellulaire [49].

En contact avec les rayons UV, les fibres lignocellulosiques subissent une dégradation photochimique. La photo-dégradation se déroule principalement au niveau de la lignine qui est responsable du changement de couleur. Ainsi, la surface devient plus riche en cellulose. La résistance à la photodégradation et à la biodégradation peut être améliorée par modification chimique de la fibre naturelle [45].

II. Etat de l'art sur les fibres de l'étude

II.1. Fibre de lin

II.1.1. Culture et extraction des fibres du lin

Le lin (*linum usitatissimum*) est une plante herbacée qui peut atteindre 1.21 m de hauteur et 3 mm de diamètre. Elle est cultivée dans les régions tempérées et humides exigeant des sols limoneux, profonds et structurés [2, 30]. Le lin est une plante écologique de croissance rapide avec cinq stades du développement : la levée, le début de la croissance, la mi-croissance, la floraison et la maturité [36]. Après la récolte, l'extraction des fibres à partir des tiges de lin est réalisée par différentes méthodes qui comprennent principalement le rouissage suivi du teillage. Les fibres peuvent subir un peignage qui permet d'aligner les fibres longues et de séparer les fibres courtes et toute matière étrangère [2, 50].

La Figure 1.7 montre les étapes de culture et d'extraction des fibres du lin.

➤ Rouissage

Le rouissage est un processus de dégradation contrôlée de la tige de lin permettant de séparer la fibre du noyau ligneux. Ce procédé peut être physique, biologique, mécanique ou chimique. Cependant, le procédé le plus utilisé dépend de l'activité biologique des micro-organismes (bactéries et champignons) qui s'alimentent des pectines responsables de la cohésion des fibres. Ce procédé se déroule au champ principalement dans les régions présentant des plages d'humidité et de température appropriées, qui sont des conditions favorables pour le développement des microorganismes sur les tiges (alternance du soleil et

de la pluie et du vent). Après rouissage, la paille de lin (une à plusieurs tiges entières) est séchée et ensuite mise en balles [2, 36].

➤ **Teillage**

La paille de lin sèche subit ensuite trois opérations mécaniques principales : la décortication, la séparation et l'affinage, permettant ainsi d'obtenir différentes fractions végétales, à savoir les fibres longues (filasse), les fibres courtes (étoupes), les granulats (anas), les grains et les poudres (poussières : paillettes et épiderme des tiges) [36].

Commercialement, les fractions les plus importantes sont respectivement les filasses et les étoupes. **1)** les filasses sont de longues fibres décimétriques alignées et homogènes, elles sont utilisées principalement dans l'habillement (70 % du marché du lin), l'ameublement et le linge de maison. **2)** les étoupes sont des sous-produits de l'extraction des filasses. Ces fibres courtes, de longueur centimétrique, trouvent des applications dans l'industrie textile de moins bonne qualité, l'industrie papetière et les matériaux composites [2].

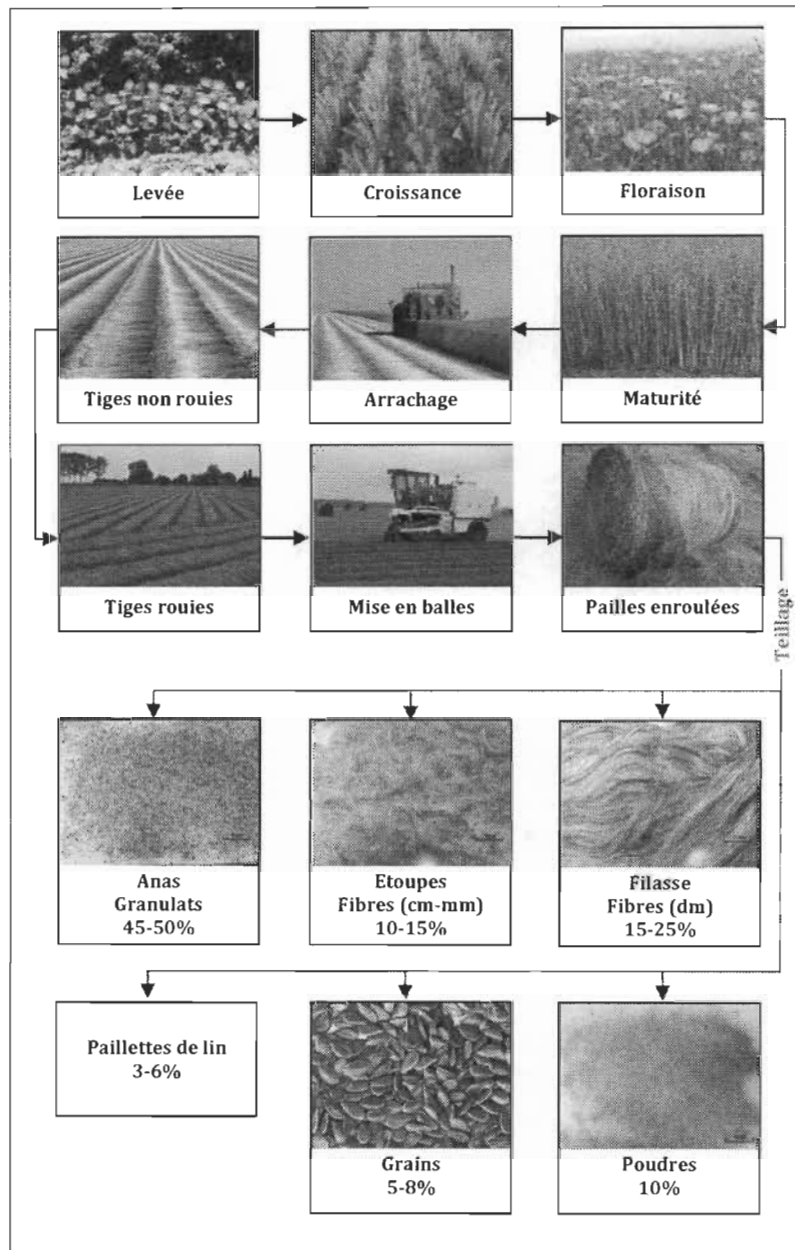


Figure I.7 Étapes de la culture et de l'extraction des fibres de lin ainsi que le rendement de chaque fraction végétale obtenue [36, 51].

II.1.2. Caractéristiques de la fibre de lin

Les fibres du lin sont extraites à partir de la tige du lin sous forme de faisceaux de fibres nommés fibres techniques (voir Figure I.8). Chaque tige regroupe approximativement 700 à 1400 fibres techniques d'une longueur comprise entre 0.5 et 1m. Ces faisceaux sont caractérisés par une section comprise entre 100 et 500 μm . Ils sont liés par des pectines via des ponts de calcium. Les faisceaux de fibres sont constitués de 10 à

40 fibres élémentaires, présentant en moyenne, une longueur de 13 à 70 mm et un diamètre compris entre 10 et 30 μm [2, 40].

A l'échelle micrométrique, les fibres de lin présentent des dislocations perpendiculaires à l'axe de la fibre, souvent appelées "nœuds", visibles à la surface de la fibre par microscopie électronique à balayage. Ces nœuds sont répartis de façon hétérogène (40 à 200 /cm) et semblent se produire naturellement dans les fibres de lin [50, 52].

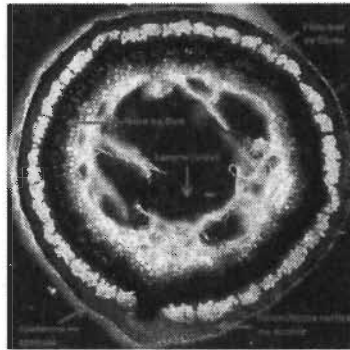


Figure I.8 Coupe transversale d'une tige de lin et localisation des faisceaux de fibres [53].

Sur le plan mécanique, les fibres de lin font partie des fibres lignocellulosiques les plus robustes, avec une résistance à la traction et un module de Young qui peuvent atteindre respectivement 1100 MPa et 100 GPa et un allongement à la rupture de 3.2%. Le lin présente également une résistance plus élevée à la décomposition bactérienne et à la croissance des champignons en comparaison avec d'autres fibres naturelles. L'ensemble de ces propriétés est lié à la morphologie de la fibre, les caractéristiques géométriques, les forces électrostatiques, l'humidité, la rugosité et les composants de la surface de la fibre, y compris les pectines, les hémicelluloses, les cires, les sucres et les métaux [2].

II.2. Pâtes à papier

Jusqu'aux années 1880, les plantes annuelles et les résidus lignocellulosiques étaient les seules sources de fibres destinées à la fabrication de papier. Aujourd'hui, près de 95 % des pâtes à papier produites proviennent du bois. Certes, la pâte de bois a remplacé les fibres non ligneuses dans de nombreuses qualités de papier. Cependant, les fibres non ligneuses restent encore une matière première importante pour la fabrication du papier, principalement dans les régions souffrant d'une pénurie de bois. Il est à noter que les pâtes faites de fibres neuves représentent environ 50 % des pâtes à papier malgré les efforts réalisés pour le recyclage des papiers et des cartons [9, 54].

II.2.1 Essences de bois

Toutes les fibres végétales utilisées pour la fabrication des pâtes à papier appartiennent à la famille des spermatophytes, qui sont subdivisés en deux grandes classes; les gymnospermes et les angiospermes. Les fibres de bois sont issues de deux essences d'arbre de caractéristiques propres ; les conifères, qui sont une classe des gymnospermes et les feuillus qui appartiennent aux angiospermes (Figure I.9). Les conifères (appelés résineux) les plus utilisés pour la fabrication des pâtes à papier sont les sapins, les pruches, les mélèzes, les épicéas (épinette) et les pins ; ils fournissent des bois habituellement tendres. Les feuillus, quant à eux, donnent le plus souvent des bois durs, ou bois francs, les plus couramment utilisés sont les frênes, les peupliers, les érables, les bouleaux et les chênes dans l'hémisphère nord et les eucalyptus et, à l'avenir, l'acacia dans l'hémisphère sud [9, 54].

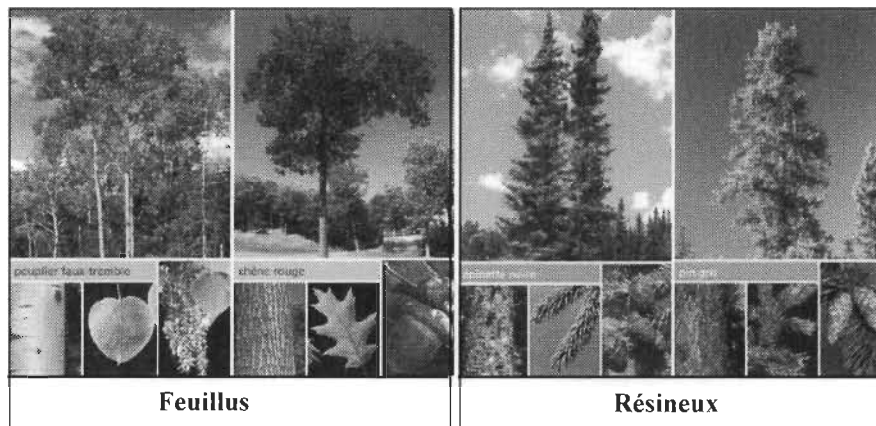


Figure I.9 Images des résineux et des feuillus [55, 56].

II.2.2. Propriétés des fibres du bois

Le bois est composé de fibres (de 70 à 85 % selon l'essence de bois) dont les propriétés morphologiques, chimiques ainsi que celles de la structure fine varient significativement selon l'essence, la localisation dans le tronc de l'arbre, le rapport bois initial/bois final ainsi que la technique de mesure utilisée [9, 54, 57]. Le Tableau I.3 présente une comparaison entre les propriétés des fibres issues des résineux et des feuillus.

Tableau I.3 Comparaison entre les caractéristiques des fibres issues des résineux et des feuillus [9, 31].

Caractéristique	Bois tendre (résineux)	Bois dur (feuillus)
Morphologie	Distribution large de la longueur de fibre	Distribution étroite de la longueur des fibres
	Longueur : 3 - 6 mm Épaisseur de la paroi cellulaire : 4 - 8 μm Largeur : 30 - 60 μm	Longueur : 0,7 - 1,7 mm Épaisseur de la paroi cellulaire : 2,5 - 5 μm Largeur : 15 - 40 μm
	La morphologie des fibres peut être contrôlée génétiquement	
Structure fine	Angle de fibrilles : 5° - 55° (bois final: 10° - 28°, bois initial: 20 - 38°)	-
Composition chimique	Teneur en cellulose : 45 - 50% Lignine : 25 - 33% Hémicellulose : 25 - 30%	Teneur en cellulose : 40 - 50% Lignine : 18 - 30% Hémicellulose : 21 - 36%
	* La composition chimique affecte le rendement en pâte et le taux de délignification * La manipulation génétique de la composition chimique et la structure de la lignine a donné des perspectives prometteuses	

La fibre de bois présente des caractéristiques intéressantes, principalement, un facteur de forme élevé, une haute résistance axiale, un module d'élasticité élevé et une structure favorable pour la formation des réseaux fibreux. L'industrie des produits du bois fournit de nombreux types de fibres de bois (types de pâte) pour différentes applications. De ce fait, il est intéressant d'examiner le potentiel d'utilisation des différents types des fibres pour la synthèse de nouveaux bio-composites renforcés par des fibres de bois [35].

II.2.3. Fabrication de la pâte à papier

La fabrication de la pâte à papier consiste à extraire les fibres du bois pour obtenir une suspension de fibres présentant des caractéristiques intéressantes sur le plan morphologique, optique et mécanique. Le bois est débarrassé de son écorce, puis décheté en copeaux, qui seront réduits davantage, au niveau de l'usine de pâte à papier, par meulage ou par imprégnation dans une solution contenant des réactifs chimiques. La pâte ainsi obtenue sera déshydratée par pressage, puis transférée vers l'usine de papier où elle sera transformée en feuilles [54].

Les pâtes à papier sont classées selon le procédé d'obtention de la fibre brute à partir du bois. Ainsi on distingue, les pâtes mécaniques, thermomécaniques, chimico-thermomécaniques, chimico-mécaniques, chimiques et mi-chimiques (voir Figure I.10). Nous nous limiterons à présenter l'état de l'art des pâtes thermomécaniques (PTM) et chimiques (principalement celles obtenues par procédé Kraft), qui seront utilisées dans la partie expérimentale de la présente thèse.

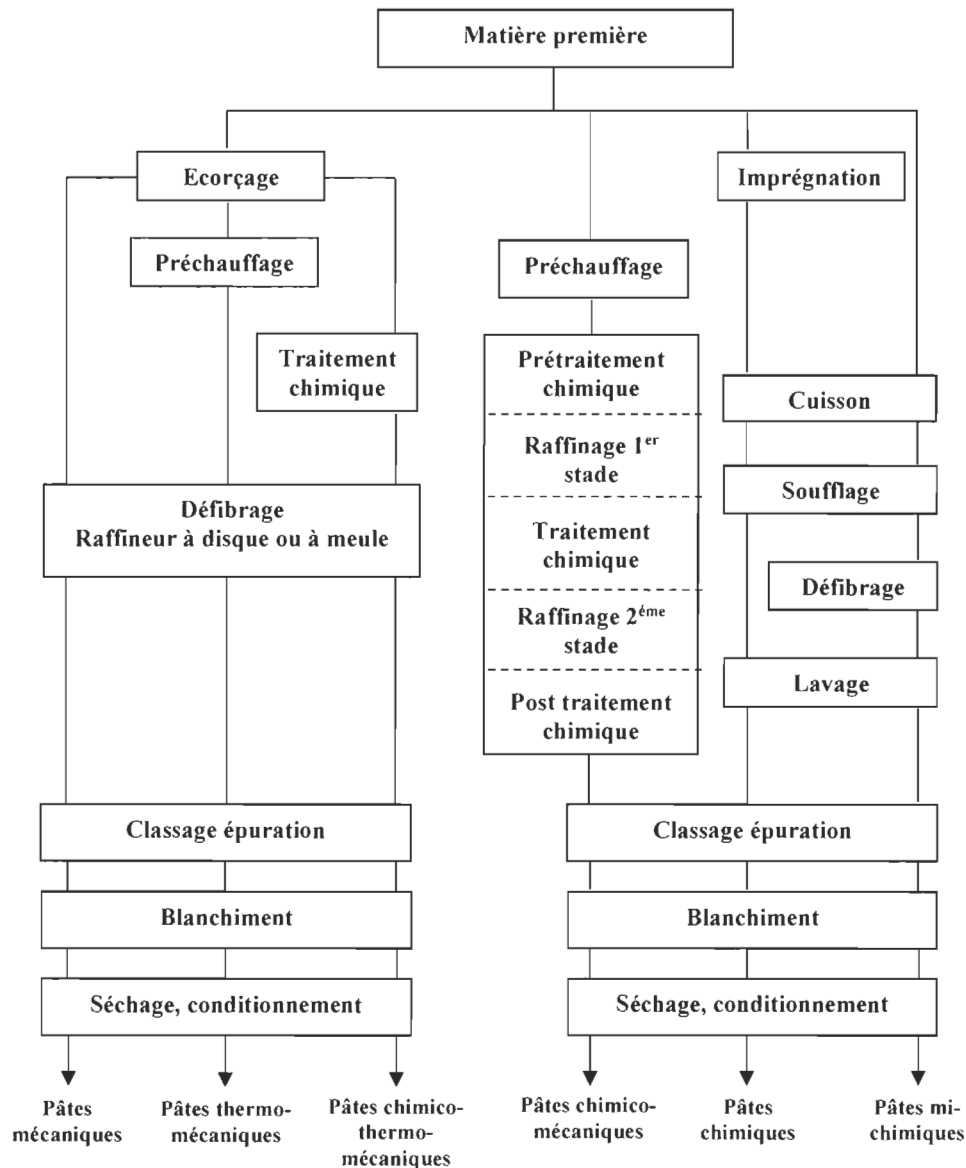


Figure I.10 Schéma général des principaux types de procédés pour la fabrication de pâtes à papier [58].

➤ La pâte thermomécanique

Les pâtes mécaniques sont obtenues en râpant le bois dans d'immenses meules appelés défibreurs. Dans certains cas, la vapeur à pression élevée et/ou des agents chimiques peuvent être utilisés. On distingue ainsi trois types principaux de pâtes mécaniques : les pâtes de meules, les pâtes de raffinage et les pâtes chimico-mécaniques. Les pâtes mécaniques sont caractérisées par un haut rendement (90-98%), un bouffant (épaisseur) élevé et un faible coût de production. Cependant, elles présentent des propriétés mécaniques modestes et une tendance à jaunir, en raison de la présence de la lignine. Les pâtes mécaniques sont moins performantes que les pâtes chimiques sur le plan mécanique, mais elles présentent l'avantage d'être moins chères à produire (environ 50% des coûts de la pâte chimique). Actuellement, les pâtes mécaniques représentent 20 à 25% de la production mondiale des pâtes, ce qui est en augmentation en raison de leur rendement élevé [31, 54, 59, 60].

La PTM est une sous classe des pâtes de raffinage, elle a été développée environ 10 ans après la pâte de raffinage classique et elle est devenue la pâte mécanique la plus produite à l'échelle mondiale. A titre indicatif, moins de 200 000 tonnes de PTM ont été produites en Amérique du Nord en 1975. Mais ce tonnage a excessivement augmenté en 1989, pour atteindre 3 millions de tonnes aux États-Unis et un peu moins de 6 millions de tonnes au Canada. Le procédé PTM est très similaire au procédé classique, à l'exception des raffineurs de la mise en pâte qui sont équipés de système d'émission de vapeur sous pression.

La PTM est habituellement fabriquée en deux étapes de raffinage [31, 60] :

- Première étape : le raffinage s'effectue à température et à pression élevées pour favoriser la libération de fibres ; une température élevée (110-130 °C) assouplit les fibres et favorise l'obtention de fibres peu endommagées. La température du traitement est juste en-dessous de la température de transition vitreuse de la lignine, qui est d'environ 140 °C, provoquant ainsi l'élimination partielle des couches extérieures des fibres et l'amélioration de la fibrillation.
- Deuxième étape : le raffinage s'effectue à la température ambiante.

Le procédé thermomécanique s'adapte principalement aux résineux. Quant aux feuillus, ils donnent naissance à des pâtes de faible résistance. Ceci est expliqué par le comportement des fibres au cours du raffinage. En effet, les fibres de bois dur ne forment pas de fibrilles

mais se séparent en amas courts et rigides. La résistance élevée de la PTM par rapport aux autres pâtes mécaniques est à l'origine de sa prédominance. La PTM est utilisée pour la fabrication du papier journal, du papier pour impression, de certains types de cartons et du papier de soie. Les plus grandes menaces pour l'avenir de la pâte thermomécanique sont sa forte consommation d'énergie spécifique (1900-2900 kWh/tonne) et la chute de la demande en papier journal [31, 60].

➤ La pâte Kraft

Les pâtes chimiques sont obtenues par cuisson de la matière première, en utilisant le procédé au sulfate (Kraft) ou le procédé au sulfite. Les pâtes chimiques peuvent être obtenues à partir des résineux et des feuillus avec un rendement moyen compris entre 45 et 55%. Certes, le procédé chimique est plus coûteux que le procédé mécanique mais il altère moins les fibres [54, 60].

En 1879, Dahl, un chimiste allemand, a utilisé du sulfate de sodium pour régénérer NaOH dans le but de fabriquer une pâte à papier. Mais son expérience a abouti à la formation du Na_2S , de façon inattendue, et a donné une délignification beaucoup plus rapide et des pâtes plus solides, du fait que les temps de cuisson sont plus courts et la dégradation des glucides est moindre. Cela a conduit à la naissance du procédé Kraft. Bien que des travaux connexes sur le procédé aient été faits antérieurement, Dahl a découvert le procédé qui permet de récupérer une grande partie des produits chimiques, qui est peut-être plus important que le procédé de cuisson Kraft lui-même. De ce fait, le procédé Kraft est devenu le mode de fabrication de pâte à papier le plus important au monde. Il représente 91% de la pâte chimique et 75% de l'ensemble des pâtes produites. Le principe du procédé Kraft consiste à cuire les copeaux de bois dans une solution, appelée liqueur, à base d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium, à un pH supérieur à 12 et une température comprise entre 160 et 180 °C sous une pression de vapeur d'environ 800 kPa. La durée de cuisson varie entre 0,5 et 3 heures, selon l'essence du bois, pour dissoudre la majeure partie de la lignine. La pâte ainsi obtenue est ensuite lavée avec de l'eau. La liqueur de cuisson (noire) résiduelle est transférée vers l'unité de recyclage pour la récupération des produits chimiques et de l'énergie.

Il est à noter que la liqueur comprend d'autres produits chimiques, principalement le Na_2CO_3 et Na_2SO_4 , qui sont indispensables dans le processus de récupération [31, 61]. Un schéma simplifié du processus de fabrication de la pâte Kraft et le processus de récupération des produits chimiques et de l'énergie est illustré dans la référence 61. Les réactions chimiques mises en jeu sont exposées dans la référence 31.

Le procédé Kraft permet d'obtenir une pâte de haute résistance (le terme "Kraft" signifie "fort" en allemand et en suédois) avec une bonne efficacité énergétique. En revanche, ce procédé présente certains inconvénients notamment le faible rendement en raison des pertes de glucides, la présence du soufre dans sa forme réduite qui dégage des émissions extrêmement odorantes (elles peuvent être détectées par le sens olfactif à 10 parties par milliard) et le coût élevé de production de la pâte. En effet, pour une usine qui produit 1000 tonnes par jour, le blanchiment et les machines à papier coûtent environ 1 milliard de dollars [31].

Par ailleurs, il est à signaler que la moitié des pâtes Kraft sont utilisées à l'état blanchi pour la production des papiers impression-écriture. Quant aux pâtes non blanchies, elles sont destinées pour la fabrication des produits d'emballage [54, 60].

II.2.4. Caractéristiques des fibres de pâte à papier

Les fibres de pâte à papier sont caractérisées par la grossièreté (poids moyen par unité de longueur), la longueur de la fibre (longueur pondérée), le pourcentage des fines, la résistance intrinsèque des fibres, la conformabilité et le degré de fibrillation externe. Ces propriétés dépendent de celles des matières premières (structurales et chimiques), de la méthode de fabrication de la pâte et des conditions du procédé utilisé. Les propriétés morphologiques des fibres sont responsables de 70 à 90% des variations des propriétés du papier ou d'autres matériaux fibreux. On cite principalement : l'épaisseur de la paroi cellulaire (caractérisée par la grossièreté), le facteur de forme de la fibre et l'angle de microfibrilles, qui déterminent le module de Young et par conséquent, jouent un rôle clé dans la résistance mécanique du produit final (papier, carton...).

La caractérisation de la pâte est très importante pour déterminer les effets de la mise en pâte, le blanchiment, le raffinage etc., sur les propriétés de la pâte et, par conséquent, sur les propriétés du produit final. Il est à noter que la convivialité (qualité, prix, aspects environnementaux) et les propriétés fonctionnelles de chaque produit final fixent les

exigences en termes de propriétés et des proportions des différents composants de fibres dans la fabrication des matériaux fibreux [9, 31].

II.2.5. Propriétés du réseau fibreux

Les propriétés mécaniques, optiques et thermiques de la feuille de papier sont fortement liées à la capacité des fibres de pâte à former des liaisons. Cette capacité est déterminée par la force de liaison et la surface de contact entre les fibres :

- La force de liaison est déterminée sur la base de la force des liaisons élémentaires et leur nombre par unité de surface de contact, du type de liaison, de la topographie de surface et de la force inhérente du matériau à l'intérieur de la région liée.
- La surface de contact est fonction de la conformabilité de la fibre et de la surface totale du réseau fibreux. Il est à noter que la conformabilité de la fibre dépend de la collapsibilité et la flexibilité de la fibre humide. La surface de contact totale dépend du nombre de fibres dans la feuille, de la largeur de la fibre, de la fibrillation externe et du pourcentage des fines.

D'autre part, au cours du procédé de fabrication de la feuille, les parois des cellules de fibres ont tendance à gonfler et à se délaminer jusqu'à un certain niveau faisant apparaître des microfibrilles. Lors de la consolidation sur une machine à papier, les forces de tension superficielles (l'effet Campbell) donnent naissance à trois phénomènes importants : 1) les fibres et les fibrilles se lient intimement, 2) les fibrilles réadhèrent à la surface de la fibre de base, 3) les fibrilles adhèrent aux fibres adjacentes. Les liaisons hydrogènes et d'autres liaisons moléculaires peuvent alors se former entre les fibrilles enchevêtrées et les surfaces de fibres. C'est un réseau tridimensionnel constitué par un enchevêtrement de fibrilles et des agrégats, un contact de surface des parois cellulaires et des liaisons chimiques [9].

III. Modification chimique des fibres lignocellulosiques : acylation

III.1 Généralités

La fonctionnalisation des substrats cellulose a été largement exploitée, avant même la détermination de la nature polymérique de la cellulose, comme le montre la découverte de la nitrocellulose en 1846 [2]. Au fil des années, plusieurs voies de traitement chimique des fibres lignocellulosiques ont été développées. Ceci a permis l'obtention de produits avec des caractéristiques variées selon le type et l'uniformité de la distribution des groupements substituants, ouvrant ainsi un large champ de conception de nouveaux

matériaux [24, 62]. À cet égard, de nombreuses équipes de recherche ont été particulièrement intéressées à l'amélioration de la compatibilité des fibres cellulosiques avec les matrices polymériques par modification chimique. Ce traitement fait appel à des réactifs allant des petites molécules, permettant de diminuer le caractère hydrophile de la fibre cellulosique, jusqu'aux macromolécules visant à créer des liaisons covalentes entre le renfort et la matrice, assurant ainsi un transfert efficace des contraintes. Il est important de signaler que la modification chimique des fibres végétales fait appel, souvent, à des mécanismes complexes imposés par la structure macromoléculaire de ses constituants de base.

Nous aborderons dans la présente étude particulièrement la réactivité et les traitements chimiques de la cellulose en raison de sa prédominance par rapport au reste des constituants. Toutefois l'approche s'applique également aux groupements hydroxyles des hémicelluloses et de la lignine. Avant d'entamer la modification chimique de la cellulose proprement dite, une étude préliminaire de sa réactivité et son accessibilité sera détaillée dans le paragraphe suivant.

III.1.1. Réactivité et accessibilité de la cellulose

➤ Réactivité de la cellulose

La structure chimique de la cellulose est à l'origine de ses caractéristiques remarquables. En effet, elle contient 31.48% en poids de groupements hydroxyles qui peuvent fixer une variété de groupements fonctionnels [2]. Chaque unité anhydroglucose porte trois groupements hydroxyles ; deux alcools secondaires (en position C2 et C3) et un alcool primaire (en position C6) (voir Figure I.11). En raison des effets inductifs des substituants voisins, l'acidité et la tendance à la dissociation augmente dans l'ordre $\text{OH-6} < \text{OH-3} < \text{OH-2}$. Par conséquent, la réactivité de ces groupements diffère selon le type de la réaction et en fonction du milieu réactionnel (acide ou alcalin). Il est à noter que les groupements hydroxyles peuvent subir des réactions de substitution et d'oxydation [62].

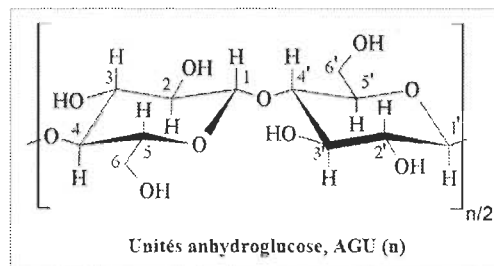


Figure I.11 Unités anhydroglucose [63].

Bien que les groupements hydroxyles soient actifs, ils peuvent ne pas être accessibles pour des réactifs en raison de leur implication dans les liaisons hydrogènes [64]. Ces Liaisons, combinées avec d'autres forces secondaires (i.e. interaction Van der Waals), donnent naissance à des zones structurées (phase cristalline) intercalées par des associations désordonnées de chaînes moléculaires (phase amorphe). Cette topochimie contrôle la réactivité chimique de la cellulose. En effet, les groupements hydroxyles situés dans les régions amorphes réagissent facilement au cours d'une réaction chimique, en raison de la structure ouverte des chaînes moléculaires (groupements hydroxyles non impliqués dans les liaisons hydrogènes). Cependant, dans les régions cristallines (fortes liaisons interchaînes), ces groupements sont difficilement accessibles aux molécules des réactifs et sont dans certains cas totalement inaccessibles [62, 65]. De ce fait, il est évident que la réactivité des hydroxyles dépend de l'ordre cristallin et la plupart des réactions sont limitées aux hydroxyles de la phase amorphe [2]. D'une manière générale, la réaction chimique peut avoir lieu au niveau:

- ✓ Des groupements hydroxyles primaires et secondaires de la région amorphe.
- ✓ Des groupements hydroxyles primaires et secondaires de la surface de la région cristalline.
- ✓ Des groupements hydroxyles primaires et secondaires de manière uniforme à la fois dans la région amorphe et cristalline (cas des réactions menées en phase homogène) [64].

Les groupements hydroxyles sont pratiquement tous impliqués dans les liaisons hydrogènes à des degrés différents ce qui affecte la réactivité relative de ces groupements sur C2, C3 et C6. Les études ont montré que les hydroxyles secondaires sur le C2 sont seulement impliqués dans des interactions intramoléculaires avec les groupements hydroxyles sur C6' des unités glucose adjacentes de la même chaîne moléculaire. De ce fait, une certaine réactivité préférentielle des hydroxyles secondaires sur le C2 pourrait être

observée. Cependant, la réactivité des hydroxyles primaires en C6 et en particulier des groupes hydroxyles secondaires sur le C3 est réduite par leur forte implication dans des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires. Une étude plus approfondie a été menée par plusieurs équipes de recherche sur la distribution des substituants sur C2, C3 et C6. Les chercheurs ont établi une approche théorique selon laquelle environ la moitié des groupements hydroxyles sur les C6 sont disponibles pour une interaction chimique, alors que les hydroxyles sur les C3, impliqués dans les liaisons hydrogènes intramoléculaires avec les oxygènes du cycle pyranose, ne seraient pas disponibles pour ladite interaction. Ce qui conduit à une distribution des substituants de 1: 0: 0.5 respectivement pour les OH (2): OH (3): OH (6). Cependant, l'expérience a révélé une plus grande réactivité des hydroxyles sur le C3 et C6, indiquant que l'agencement des molécules de la cellulose dans les couches extérieures des fibrilles élémentaires et/ou microfibrilles et leur implication dans les liaisons hydrogènes ne sont pas en parfait accord avec la théorie. Dans la couche externe des identités fibrillaires, il y a des molécules de cellulose au niveau desquelles tous les hydroxyles y compris OH (3) sont disponibles pour la réaction chimique. Les chercheurs ont lié ces résultats aux dimensions des unités morphologiques (effet stérique) et l'implication de leurs groupes hydroxyles dans les liaisons hydrogènes. Il est à noter que ce concept a fortement contribué à la compréhension du déroulement des modifications chimiques de la cellulose [2, 66].

De ce qui précède, on peut souligner l'influence majeure des liaisons hydrogènes sur la flexibilité et la mobilité des chaînes qui déterminent par la suite l'accessibilité des groupements hydroxyles au cours de toute réaction chimique. De ce fait, pour réussir un traitement chimique, il est impératif de libérer ces groupements en rompant les liaisons hydrogènes par gonflement ou par dissolution de la cellulose.

➤ Accessibilité de la cellulose

Les approches des prétraitements chimiques se sont révélées d'une importance majeure pour accroître l'accessibilité de la cellulose aux réactifs chimiques. Plusieurs agents de prétraitement ont été rapportés dans la littérature scientifique, notamment les solvants et les agents gonflants de la cellulose [67]. D'une manière générale, l'interaction de la cellulose avec les liquides dépend fortement de la composition chimique et la structure supramoléculaire du substrat cellulosique ainsi que des forces intermoléculaires du liquide [68-70].

III.1.2. Réactions interfibrillaires

En raison de la forte liaison hydrogène, la cellulose n'est pas soluble dans les solvants organiques courants. Ainsi, la plupart des réactions de cellulose sont de nature hétérogène. Comme tout polymère semi-cristallin, la cellulose subira une réaction au niveau de ses deux phases cristalline et amorphe. Quatre schémas réactionnels sont possibles : (1) réaction au niveau de la surface (2) réaction macrohétérogène (3) réaction microhétérogène et (4) réaction permutoïde. Dans tous les cas de réactions chimiques sur des substrats celluloses qui font intervenir les groupements hydroxyles, l'interaction se produit dans les phases initiales au niveau des segments de molécules de cellulose situés à la surface. Dans le cas des réactions macrohétérogène, l'interaction démarre à la surface et se poursuit à travers la fibre d'une couche à une autre au fur et à mesure que la cellulose réagit, se dissout ou gonfle dans le solvant environnant. La réaction microhétérogène se produit lorsque la cellulose est gonflée par le milieu de réaction, sans libération des sites réactifs des régions cristallines. Les réactions permutoïdes, appelées aussi réactions intrafibrillaires ou intracristallines, s'étendent aux régions hautement ordonnées et conduisent généralement à la transformation du réseau. Il est à noter que les forces intermoléculaires du solvant déterminent le type de mécanisme mis en jeu (réaction microhétérogène ou permutoïde) [62, 66].

D'une manière générale, les facteurs déterminant l'étendue de l'interaction entre les fibres celluloses et les réactifs chimiques sont :

- ✓ La surface accessible disponible dans les conditions réactionnelles utilisées,
- ✓ La disponibilité des hydroxyles fonctionnels des molécules à la surface de la fibre accessible au réactif,
- ✓ La nature et la taille moléculaire du réactif qui détermine le degré de sa pénétration dans les capillaires et les interstices du substrat [65].

III.1.3. Modifications chimiques les plus courantes des substrats celluloses

Les réactions de modification de la structure chimique des composants majoritaires des substrats celluloses (holocellulose et lignine) sont de deux types : les réactions faisant intervenir les groupements hydroxyles et les traitements qui engendrent une dégradation des chaînes moléculaires [71]. Certes les deux types de traitement ont été étudiés par les équipes de recherche, mais nous nous limitons dans la présente étude aux réactions faisant intervenir les groupements hydroxyles. Ces traitements regroupent

principalement l'éthérisation, l'acylation, l'oxydation et le greffage par voie radicalaire. On peut citer également le traitement aux silanes, aux isocyanates et le traitement alcalin. D'un point de vue technique, les réactions les plus exploitées sont l'acylation et l'éthérisation avec un large champ d'applications [72, 73].

Après avoir relaté brièvement les principales réactions chimiques appliquées aux substrats celluloses, l'axe suivant sera consacré aux aspects théoriques et aux résultats des travaux antérieurs portant sur les processus chimiques liés à l'acylation.

III.2. Réactions d'acylation des substrats celluloses

III.2.1. Généralités

La préparation d'un ester de cellulose a été mentionnée pour la première fois en 1865. Parmi plus de 100 esters de cellulose développés, seuls les nitrates, les acétates et les esters mixtes à base d'acétates ont des applications industrielles et ce en raison de la facilité de leur synthèse et du rendement important. Au cours de ces dernières années, l'acétate de cellulose et les esters des acides gras se sont avérés d'une grande importance dans l'élaboration des matériaux composites [2, 65].

Les esters de cellulose sont obtenus par réaction des acides ou leurs dérivés avec la cellulose, qui peut être considérée comme un polyol trivalent. Ces groupements peuvent facilement être substitués par des groupes nucléophiles. En général, ce type de réaction chimique s'effectue en présence d'un acide fort en quantité catalytique [64, 65]. Dans le cas des réactifs organiques, la réaction débute par la protonation de l'oxygène du groupement carbonyle. Le carbone de ce dernier devient plus électropositif et par conséquent plus accessible pour la molécule d'alcool nucléophile (Figure I.12). Il est à noter que la réaction d'estérification peut se passer également dans le sens inverse ; il s'agit d'un équilibre réactionnel. Cependant, le processus inverse, dit hydrolyse, peut être limité en perturbant l'équilibre de telle sorte que la formation de l'ester sera favorisée. Il est important de signaler que dans le cas de l'utilisation d'un chlorure d'acide, l'ajout d'une base est recommandé pour préserver la cellulose d'une hydrolyse causée par l'acide chlorhydrique produit au cours de la réaction d'acylation. Ce type de réaction peut être catalysé également par des bases notamment la pyridine, la 4-N,N-diméthylaminopyridine, la triéthylamine et la N,N-diméthylaniline [74, 76].

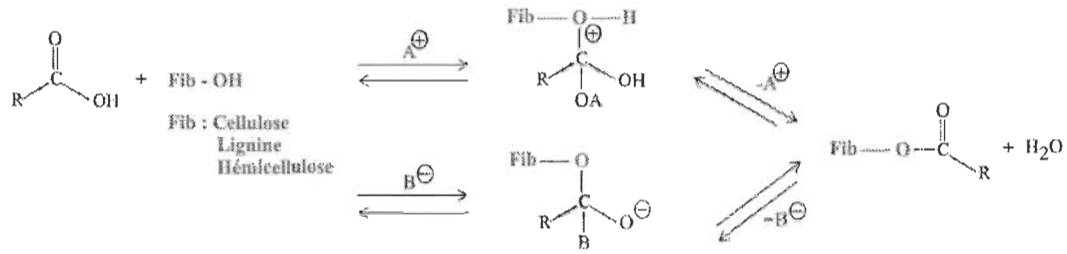


Figure I.12 Réaction d'estérification des fibres cellulosiques en milieu acide et en milieu basique.

Au cours de la réaction d'acylation la structure des fibres végétales évolue en fonction du temps selon le schéma de la Figure I.13. La réaction débute au niveau de la surface des fibres, qui une fois en quasi-totalité estérifiée (Figure I.13b) le réactif pénètre et diffuse vers les parties intérieures des fibres, qui seront attaquées par le réactif jusqu'à solubilisation et détachement du reste de la fibre (Figure I.13c). Ce comportement est lié à l'incompatibilité avec le groupement substituant de caractère moins hydrophile. De nouveaux sites réactionnels de la fibre deviennent alors accessibles au réactif et subissent à leur tour l'acylation des fonctions hydroxyles. Le processus de solubilisation se poursuit et on assiste à un pelage de la cellulose (Figure I.13d). Il est à noter que la réaction de la cellulose avec les acides ou leurs dérivés est plus rapide que la pénétration et la diffusion. Par conséquent, la cinétique de la réaction est gouvernée par la diffusion. En fonction des conditions réactionnelles (la nature du substrat cellulosique, le rapport molaire des réactifs, le type du solvant de la réaction et la température) on peut assister à une diffusion du réactif dans toute la structure de la fibre. Dans ce cas toutes les molécules de cellulose réagissent à peu près en même temps et la vitesse de réaction est déterminée par la réaction d'acylation [64, 65].

Dans le cadre de la présentation des procédés de formation des esters de cellulose relatés dans la littérature scientifique, nous nous limitons à présenter l'état de l'art de l'acétylation et du greffage des chaînes grasses, dans différents systèmes (solvants et catalyseurs) ; Ces deux réactions constituent le noyau dur de notre étude expérimentale.

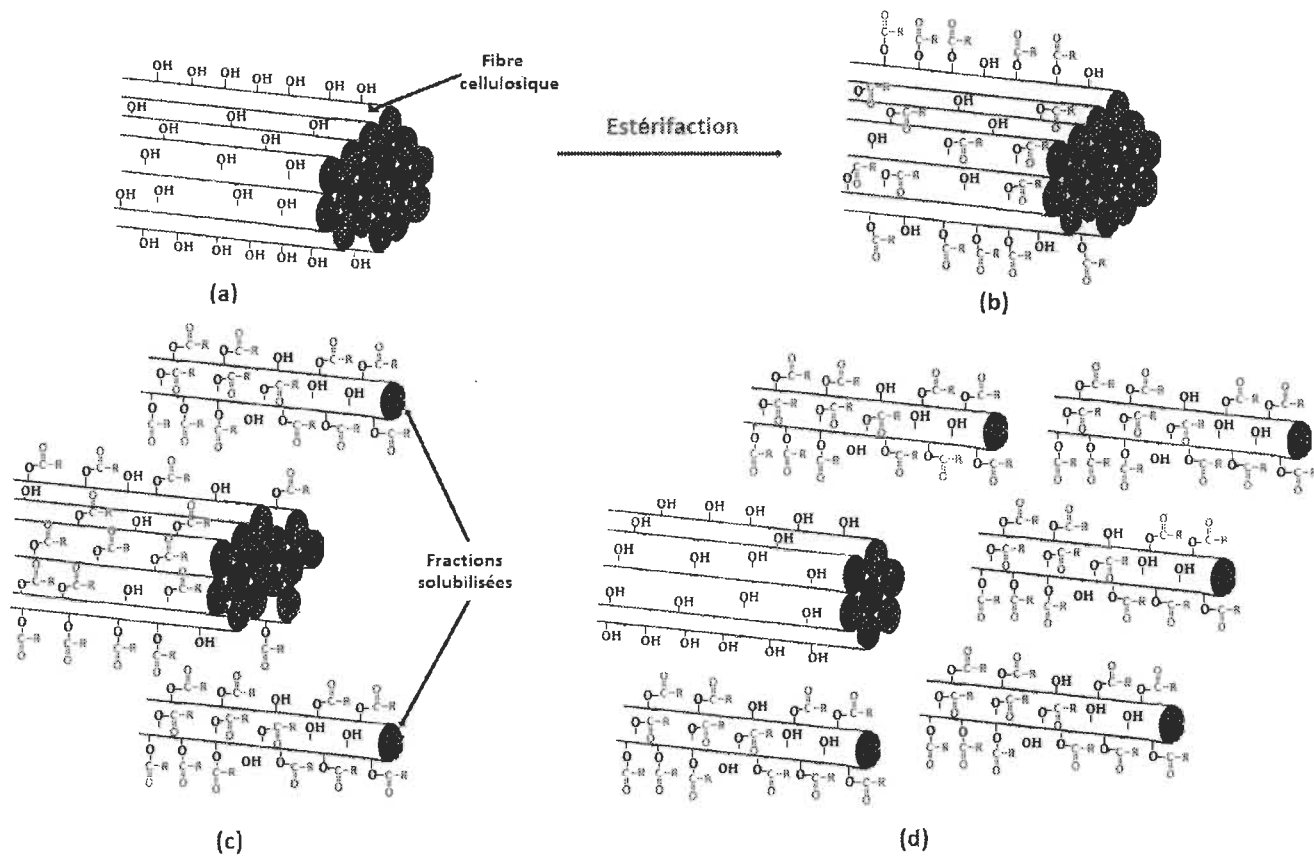


Figure I.13 Schémas du processus de solubilisation des fibres cellulosiques au cours de l'acylation.

III.2.2. Acétylation des substrats cellulose

L'acétate de cellulose a été synthétisé pour la première fois en 1865 par Schützenberger, cependant ce n'est qu'à partir du début des années 1920 que l'acétate de cellulose est devenu l'ester le plus largement produit dans le monde [4, 75]. Sa facilité d'obtention est en grande partie responsable de sa forte industrialisation. Les esters de cellulose sont actuellement produits en quantité de plusieurs tonnes avec des degrés de substitution (DS) allant du monoacétate jusqu'au triacétate [62]. Ces esters sont utilisés dans une vaste gamme d'applications sous forme de fibres, films, revêtements et additifs [76]. De ce fait, l'étude de l'effet de l'acétylation sur l'ensemble des propriétés des fibres cellulose a présenté un intérêt croissant pour les équipes de recherche à travers le monde.

L'acétate de cellulose est obtenu par réaction entre la cellulose et l'acide acétique ou ses dérivés. Les réactifs de l'acétylation des fibres cellulose sont respectivement, dans l'ordre croissant de la réactivité, l'acide acétique, l'anhydride acétique et le chlorure d'acétyle. Bien que l'acylation soit également possible avec le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique est en général le réactif le plus utilisé [77]. Dans certains cas un catalyseur s'ajoute au milieu réactionnel pour augmenter davantage la réactivité de l'anhydride acétique. L'acide sulfurique est le catalyseur d'acylation le plus étudié par les équipes de recherche, compte tenu de son activité catalytique élevée. La réaction est formellement une substitution des protons des hydroxyles des unités répétitives des holocelluloses et de la lignine par des groupements acyles selon le mécanisme présenté sur la Figure 1.12 ($R=CH_3$).

Il est important de signaler que le mécanisme est compliqué. En effet, en plus de la transacylation qui se produit également, plusieurs intermédiaires réactionnels peuvent exister dans le milieu. Cependant, uniquement certains de ces intermédiaires ont pu être identifiés par les chercheurs sur la base des analyses spectroscopiques par la résonance magnétique nucléaire (spectroscopie RMN) [73]. En plus de son effet catalytique, l'acide sulfurique permet de réduire la masse moléculaire des polysaccharides augmentant ainsi le nombre de sites réactifs accessibles [24].

Il est important de signaler que la présence de l'acide acétique (produit de la réaction) dans le milieu réactionnel gonfle la cellulose et permet une formation plus rapide et uniforme de l'ester. En effet, il a été constaté que la vitesse d'acétylation de la cellulose pré-gonflée est

d'environ trois fois supérieure à celle de la cellulose non-gonflée. Ce comportement est lié à la rupture des liaisons hydrogènes intramoléculaires facilitant ainsi l'accès de l'anhydride acétique (réactif d'acétylation) aux régions ordonnées [73].

La réaction d'acétylation des fibres lignocellulosiques peut être effectuée aussi bien en phase hétérogène qu'en phase homogène. Une variété de solvants de polysaccharides spécifiques a été rapportée dans la littérature. Néanmoins, leur utilisation dans les procédés de modification est limitée à l'échelle du laboratoire. En effet, jusqu'à présent, la production industrielle des dérivés de la cellulose est effectuée exclusivement dans des milieux hétérogènes [76].

Commercialement, la plus grande quantité d'acétate de cellulose est produite en phase hétérogène par le procédé à l'acide acétique. Dans ce procédé, la cellulose est tout d'abord gonflée dans l'acide acétique, puis acétylée par l'anhydride acétique en présence de l'acide sulfurique ou de l'acide perchlorique en quantité catalytique. Malgré les avantages de faible coût et un rendement élevé d'acétylation, une sérieuse dégradation de la cellulose et l'hydrolyse de l'acétate de cellulose se produisent, inévitablement, en raison de la présence de l'eau et du catalyseur acide résiduel [1, 65, 76]. Dans la littérature scientifique, l'acétylation en phase hétérogène des substrats cellulosiques a fait l'objet de nombreuses études en masse et en présence de solvant. Bien que le solvant (agent gonflant) augmente la réactivité du substrat cellulosique, son utilisation exige des procédures de séparation compliquées pour récupérer les produits chimiques après la réaction, ce qui rend le processus indésirable en augmentant le coût de production. En outre, les solvants organiques sont souvent nocifs pour les opérateurs et l'environnement. Par conséquent, la modification chimique en masse est recommandée.

Plusieurs catalyseurs d'acétylation des substrats cellulosiques ont été étudiés, principalement le diiode, l'acide sulfurique, l'acide perchlorique et la pyridine et ses dérivés. La catalyse par le diiode en synthèse organique a été étudiée par plusieurs chercheurs en raison de son efficacité et sa rentabilité [1]. Le mécanisme réactionnel, proposé par Biswas et al. [78], montre que le diiode agit comme un acide de Lewis qui éloigne les électrons du carbone du groupement carbonyle favorisant ainsi la formation de l'acétate de cellulose. Cette équipe de recherche a opté pour une réaction rapide (10 min) activée par chauffage à 100°C. Un rapport molaire anhydride acétique/fonctionnalité

hydroxyle de 1.7:1 a été utilisé, permettant ainsi d'obtenir des acétates de cellulose avec un DS de 2.8. (en moyenne 2.8 mole de groupements acétyles par mole d'UAG). En raison de la complexité de la détermination de la composition chimique exacte de l'ensemble des polymères des parois végétales, le rapport molaire des réactifs est toujours calculé en considérant que le substrat cellulosique est constitué uniquement de cellulose.

Ce catalyseur a été utilisé également par Li et al. [1] qui ont pu obtenir, en fonction des conditions réactionnelles (température, durée de la réaction et puissance des radiations microondes utilisées pour chauffer la réaction), des degrés de substitution (DS) compris entre 0.78 et 2.8. Un rapport molaire (anhydride acétique/fonctionnalité hydroxyle) de 14:1 a été utilisé. Sous l'action catalytique du diiode, les fibres de sisal et la cellulose microcristalline ont été acétylées en masse à 100°C avec l'anhydride acétique par Peres de Paula et al. [79] (rapport molaire (anhydride acétique/fonctionnalité hydroxyle) = 9:1). Les DS maximaux obtenus sont 2.8 et 3 respectivement pour les fibres de sisal et la cellulose microcristalline.

L'acétylation des substrats cellulosiques en milieu acide a fait l'objet de plusieurs études approfondies portant sur l'effet du rapport molaire des réactifs, de la quantité du catalyseur et des conditions réactionnelles sur le rendement de la réaction. En 1985, Gopal et al. [80] ont acétylé des fibres de jute sous l'action catalytique de l'acide sulfurique. Le procédé consistait à imprégner les fibres dans l'acide acétique glacial pendant 1h à une température de 25°C, puis les fibres ont été filtrées puis imprégnées dans l'anhydride acétique pendant 10min à 25°C (rapport molaire (anhydride acétique/fonctionnalité hydroxyle) = 14.3:1). Un gain massique de 30% a été obtenu. Au fil des années plusieurs articles portant sur l'acétylation des substrats cellulosiques en présence de l'acide sulfurique ont été publiés. Plus récemment, Oralu et al. [81] ont pu obtenir une pâte Kraft acétylée, avec un taux d'estérification satisfaisant, sous l'action catalytique de l'acide sulfurique et dans des conditions respectueuses de l'environnement.

L'acide perchlorique a également montré une activité catalytique intéressante vis-à-vis de l'acétylation des fibres végétales. En effet, Hussain et al. [82] ont acétylé les déchets de fibres de lin avec un mélange acide acétique/anhydride acétique (30%/70%). Après activation par l'acide acétique et en présence de l'acide perchlorique, les fibres de lin ont été acétylées à 20 °C en utilisant un mélange acide acétique/anhydride acétique pendant 45min. Le pourcentage des groupements acétyles obtenu était de 25%.

La catalyse basique a gagné également un intérêt croissant par les équipes de recherche, principalement la pyridine. Le mécanisme réactionnel fait appel à une catalyse nucléophile avec la formation d'un ion acylpyridium. Ce catalyseur a été utilisé par Rana et al. [83], qui ont montré que la présence de la pyridine augmente le rendement de l'acétylation des fibres de jute en comparaison avec l'acétylation non catalysée même si la quantité de l'anhydride acétique a été doublée. Bien que la pyridine soit un catalyseur d'acylation efficace, elle est toxique avec une odeur désagréable limitant ainsi son utilisation dans des réactions à grande échelle [84]. Depuis les années 1978 il a été constaté que le 4-diméthylaminopyridine (DMAP) est un catalyseur de choix de l'acylation par l'anhydride acétique. Cette amine tertiaire a une activité catalytique spécifique 10^4 fois supérieure à celle de la pyridine [85]. Ce résultat a été confirmé par Sun et al. [86]. Cette équipe de recherche a étudié l'acétylation en masse de la paille de blé avec l'anhydride acétique sous l'action catalytique de quatre amines tertiaires (pyridine, 4-diméthylamino pyridine, N-méthyl pyrrolidine et N-méthyl pyrrolidinone). La réaction a été menée à 100 et 120 °C pendant 40 à 360 min. Les résultats ont montré qu'un gain massique maximal de 19.6% a été obtenu en présence du DMAP avec un rapport molaire (anhydride acétique/fonctionnalité hydroxyle) de 14.4:1 ($T=120^{\circ}\text{C}$; $t_r=40$ min). L'effet catalytique des quatre amines tertiaires précitées sur l'acétylation du bois avec l'anhydride acétique a été également étudié par Hill et al. [84]. Un autre dérivé de la pyridine, à savoir le polyvinylpyridine réticulé, a été étudié par Luo et al. [87] pour augmenter davantage la réactivité du chlorure d'acyle vis-à-vis de la cellulose microcristalline en phase solvant. En utilisant un rapport molaire (chlorure d'acétyle/fonctionnalité hydroxyle) de 5:1, le chauffage du milieu réactionnel à 80°C pendant 6h a permis d'obtenir un DS maximal de 2.5. Dans ce type de réaction, le choix du solvant est d'une importance majeure. En effet, il a été constaté que l'acétate de cellulose ne peut être synthétisé que dans des solvants aprotiques et très polaires (diméthylformamide, diméthylacétamide et N-méthyl-2-pyrrolidone). Ce résultat pourrait être lié à deux facteurs : 1) la capacité du solvant à rompre partiellement les liaisons hydrogènes inter et intramoléculaire de la cellulose et 2) la densité électronique élevée de la phase transitoire de l'attaque nucléophile du carbonyle du chlorure d'acétyle. En conclusion les trois solvants aprotiques pourraient être utilisés avec succès dans la réaction d'acétylation. Cependant, pour des raisons de toxicité et de sécurité, le N-méthyl-2-pyrrolidone a été choisi comme meilleur solvant dans l'étude précitée.

Il est à noter que les réactions hétérogènes sont difficiles à contrôler en raison de la différence d'accessibilité des groupements OH dans les régions amorphes et cristallines. Il a été constaté qu'il est impossible d'obtenir un acétate de cellulose uniformément substitué avec un DS de 1 à 2.5 directement par réaction en phase hétérogène. Certes, on peut déterminer un DS moyen, mais les produits obtenus seront anisotropes [64].

Bien que l'acétate de cellulose reste l'ester organique le plus largement utilisé, sa sensibilité à l'humidité, sa compatibilité limitée avec certaines résines synthétiques et les températures relativement élevées de traitement limitent son utilisation comme renfort dans les matériaux composites. Certes, l'ajout d'un plastifiant permet d'abaisser la température de la transition vitreuse de l'acétate de cellulose, mais le plastifiant présente l'inconvénient de migrer au cours du temps ce qui, altère les propriétés du matériau final [88]. Pour remédier à ces problèmes, plusieurs chercheurs ont proposé de greffer de longues chaînes aliphatiques qui permettent d'améliorer l'affinité avec les matrices hydrophobes et d'augmenter le volume libre diminuant ainsi les interactions entre chaînes. Les voies de synthèse des esters à chaînes grasses feront l'objet du paragraphe suivant.

III.2.3. Acylation des fibres cellulosiques par les dérivés des acides gras

La synthèse des esters gras de cellulose a été largement étudiée principalement en raison de leur thermoplasticité et leur compatibilité avec les matrices polymériques. Cependant, leur synthèse nécessite l'utilisation des composants hautement réactifs qui mettent en jeu des procédures complexes ou nécessitant une mise en solution des substrats cellulosiques [89]. Plusieurs travaux de recherche portant sur la modification des substrats cellulosiques avec des dérivés d'acides gras ont été publiés. Cependant, les études ont été limitées à un nombre restreint de dérivés d'acides gras (chaînes carbonées ayant moins de 22 atomes de carbone) en raison de la difficulté de synthèse imposée par leur faible réactivité vis-à-vis des substrats cellulosiques et du coût élevé de production [90].

La synthèse des esters gras de cellulose en phase hétérogène a fait l'objet de plusieurs études au cours des dernières années. Les équipes de recherche ont étudié plusieurs conditions opératoires pour fixer des chaînes grasses sur le squelette des polysaccharides en faisant appel ou non à des systèmes catalytiques. Les réactifs les plus utilisés sont les acides et les chlorures d'acides gras. Certes, l'utilisation des acides gras

comme réactifs d'estérification ne donne pas naissance à des sous-produits nocifs, mais en absence de catalyseur, leur réactivité vis-à-vis des groupements hydroxyles est extrêmement faible. Pour remédier à ce problème deux solutions sont envisageables ; l'utilisation d'un co-réactif ou l'activation du substrat cellulosique.

Dans la littérature scientifique, plusieurs co-réactifs et agents activant ont été utilisés pour transformer les acides carboxyliques à des entités plus réactives, tels que : l'anhydride acétique, l'anhydride trifluoroacétique, le chlorure de tosyle, le chlorure de mésyle, le dicyclohexylcarbodiimide et la pyrrolidinopyridine. Dans le cas de l'utilisation de l'anhydride acétique comme co-réactif on assiste à une acylation mixte qui permet la synthèse de l'anhydride acétique/alkyl gras jouant le rôle du vrai réactif. Il y a lieu de signaler que l'acétylation est prédominante en raison du grand déficit électronique et la petite taille du cation acétyle ($\text{CH}_3\text{C}^+\text{O}$) en comparaison avec l'ion alkyle (RC^+O). En présence de l'anhydride acétique Vaca-Garcia et Borredon [91] ont fait réagir la cellulose avec l'acide octanoïque sous l'action catalytique de l'acide sulfurique. L'objectif de leur étude était de maximiser le DS par optimisation des conditions expérimentales. Un degré de substitution total de 2.18 a été obtenu (DS de chaîne $\text{C}_8=0.76$).

Par ailleurs, Jandura et al. [92] ont réussi à greffer des chaînes grasses (11 et 18 carbones) sur les fibres issues d'une pâte sulfite blanchie avec un DS de 1.11 en faisant appel à un mélange activant composé de la pyridine et du chlorure de tosyle. Cette acylation partielle de la pâte sulfite a permis de conserver la structure fibreuse.

L'activation du substrat cellulosique est également une option de choix pour améliorer le rendement de greffage des chaînes grasses, principalement l'activation par plasma. Cette technique a été utilisée par Popescu et al. [93] qui ont pu obtenir des esters gras de cellulose par réaction entre une pâte Kraft blanchie et non blanchie et deux acides gras ; butyrique et oléique. Les fibres ont été activées par plasma froid, contenant de nombreux ions hautement réactifs, des radicaux et des espèces moléculaires, notamment l'ozone, l'oxygène et les radicaux d'hydroxyde. Les degrés de greffage de l'acide butyrique et oléique sur la pâte Kraft blanchie sont respectivement, 3% et 9%. Pour la pâte non blanchie un taux de greffage de 15% par l'acide butyrique et 56% par l'acide oléique ont été obtenus. La différence au niveau des degrés de greffage entre la pâte Kraft blanchie et non blanchie peut être attribuée à la présence de la lignine. En effet, les groupements phénoliques de la lignine génèrent des radicaux plus réactifs, ce qui améliore l'efficacité du greffage des

chaines grasses sur les fibres de pâte non blanchie. Il est à noter que le traitement de la surface des matériaux lignocellulosiques par le plasma froid peut aboutir à une oxydation de surface et la production de radicaux libres qui peuvent réagir aisément avec les acides gras [66].

Pour augmenter le taux de greffage de longues chaines carbonées, les chlorures des acides gras ont été utilisés à partir de l'année 1992 [94]. En 1994, Wang et Tao [95] ont réussi à greffer des chaines grasses (C_{16} et C_{18}) sur α -cellulose en présence de la pyridine et du N,N-diméthylformamide (DMF). Un DS de 2.7 a pu être obtenu. L'effet de la longueur de la chaîne carbonée sur le taux de greffage a été étudié par Thiebaud [96] qui a fait réagir la sciure de bois avec une série de chlorures d'acides gras ($C_8/C_{10}/C_{12}/C_{14}/C_{16}/C_{18}$) en masse et sans catalyse. La réaction s'est effectuée à 130°C sous agitation pendant 4h. Pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester et limiter les coupures de chaines, l'acide chlorhydrique a été entraîné au fur et à mesure de sa formation par un courant d'azote balayant le milieu réactionnel. Les résultats ont montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée entraîne une diminution du gain massique et du taux d'ester. Ce comportement est lié à trois facteurs : 1) l'encombrement stérique du chlorure d'acide qui minimise sa diffusion dans la structure lignocellulosique, 2) l'augmentation de plus en plus marquée du caractère hydrophobe du réactif ce qui réduit davantage sa compatibilité avec le substrat et 3) la diminution de la réactivité du carbone de la fonction carbonyle vis-à-vis des fonctions hydroxyles en raison de l'effet inductif donneur de plus en plus marqué de la chaîne carbonée du chlorure d'acide. Une étude similaire a été effectuée avec l' α -cellulose dans le but de confirmer l'influence de la longueur de la chaîne carbonée du chlorure d'acide sur le taux d'ester [59]. Ce résultat a été également obtenu par Vaca-Garcia et Borredon [91]. L'effet de la longueur de la chaîne carbonée sur le DS a été également étudié dans des milieux réactionnels gonflants. En effet, Freire et al. [97] ont fait réagir des fibres de la pâte Kraft avec des chlorures d'acide gras ($C_6/C_{12}/C_{18}/C_{22}$) dans le toluène et le DMF en utilisant la pyridine comme agent activant. La réaction a été menée à 115°C sous agitation pendant 30 min, 1, 2, 4 et 6h. Cette méthode permet d'obtenir des esters partiellement substitués (DS maximal de 1.4). Cette équipe de recherche a également confirmé que la valeur de DS diminue significativement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide gras.

Le greffage des chaînes grasses a été effectué aussi dans des milieux non-conventionnels, particulièrement en milieu CO_2 supercritique et par chimie chromatogénique. En effet, en 2007, Berlioz [98] a proposé un procédé de greffage du chlorure de palmitoyle ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COCl}$) sur différents substrats cellulose (papier Whatman, Whiskers de coton, microfibrilles de pâte de bois et cellulose bactérienne) par chimie chromatogénique. La procédure consiste à faire réagir le substrat cellulose avec le chlorure d'acide en phase gazeuse. A cet état, le réactif diffuse facilement dans le substrat poreux permettant une substitution efficace de groupements hydroxyles. Cette méthode a permis d'obtenir des esters gras de cellulose présentant des DS compris entre 0.01 et 2.7 sans dégradation notable de la cellulose. En 2009, Mazza [74] a proposé un protocole expérimental qui a permis l'estérification de la cellulose par l'acide octanoïque en milieu CO_2 supercritique ($\text{CO}_2\text{-SC}$), sans solvant et sous l'action catalytique du laurate de potassium. Certes, le $\text{CO}_2\text{-SC}$ augmente la surface accessible du substrat cellulose et facilite la diffusion du réactif dans la structure lignocellulosique, cependant sa forte interaction avec les acides carboxyliques réduit leur réactivité vis-à-vis des groupements hydroxyles. Ceci explique la valeur extrêmement faible du degré de substitution obtenu. Il y a lieu de signaler que le CO_2 supercritique est le dioxyde de carbone placé dans des conditions de température et de pression au-delà de son point critique ($T=31\text{ °C}$ et $P=73\text{ atm}$). Ce prétraitement présente de nombreux avantages, tels que la non-toxicité, le faible coût de solvant, les basses températures de prétraitement, la récupération facile de CO_2 et les concentrations élevées en matière solide dans le milieu réactionnel [67].

Le greffage de chaînes grasses sous l'action catalytique d'un sel d'acide gras a été également étudié par Peydecastaing et al. [89]. Cette fois-ci l'estérification s'est effectuée sur une poudre de cellulose avec des acides carboxyliques de longues chaînes carbonées ($\text{C}_8/\text{C}_{10}/\text{C}_{12}/\text{C}_{14}/\text{C}_{16}/\text{C}_{18}$) par échange de solvant et en émulsion. Il a été constaté que le sel d'acide carboxylique joue le rôle d'initiateur de la réaction et génère rapidement un autre sel d'acide gras, qui assure le rôle du vrai catalyseur. L'avantage d'utiliser le sel est la possibilité de préparer une émulsion avant la réaction, ce qui peut favoriser l'imprégnation des fibres de cellulose et éviter des prétraitements par échange de solvant. Cependant ces techniques permettent d'obtenir des esters gras de cellulose faiblement substitués ($\text{DS}<0.3$).

III.2.4. Acylation par d'autres dérivés d'acides

La modification des substrats celluloseux a été également réalisée par d'autres agents d'acylation notamment, le mono-ester phosphate [99], l'anhydride succinique [100], l'anhydride propionique [4, 101], l'anhydride maléique [4], l'anhydride maléique polystyrène [102], l'anhydride maléique polycaprolactone [103] et le chlorure de benzoyle [104, 105].

III.3. Enjeux et défis des réactions d'acylation des substrats celluloseux

Il existe désormais une abondante littérature sur l'acylation des substrats celluloseux. Certes une variété d'esters celluloseux a été développée, mais, ce type de réaction chimique soulève encore deux défis de taille en termes du respect de l'environnement et de possibilité d'industrialisation des procédés développés à l'échelle du laboratoire :

- Aspect environnemental : utilisation de produits nocifs tels que les chlorures d'acides [87], les catalyseurs aminés [84-87] et les solvants (DMF, toluène...) [87].
- Aspect économique : recours aux prétraitements (ex. gonflement du substrat [82]), adoption de conditions expérimentales coûteuses (ex. chauffage classique [86, 87] ou par microonde [1], agitation [86]) et utilisation de quantités importantes de réactifs (ex. rapports molaires (agent d'acétylation/hydroxyle) de 9:1 [1], 14:1 [79, 80]).

Notre étude contribue au développement de nouveaux procédés qui permettent de relever les défis précités. En effet, on a proposé un procédé d'acétylation qui fait appel à l'anhydride acétique en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur. Ces produits restent moins nocifs à l'environnement comparés aux chlorures d'acides et aux composés aminés. En outre, les substrats celluloseux ont été acétylés sans prétraitement et en utilisant un rapport molaire réduit (2.86:1). De plus la réaction a été menée, sans agitation, à la température ambiante ce qui réduira significativement le coût de production des substrats acétylés.

III.4. Propriétés et applications des esters de cellulose

Les propriétés des esters de cellulose dépendent principalement du nombre de groupements acyles par unité d'anhydroglucose (DS), la longueur de la chaîne acyle et le poids moléculaire (DP). Les résultats ont montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne acide entraîne une diminution de la résistance mécanique et la densité du substrat cellulosique, alors que la résistance à l'humidité se trouve améliorée. D'autre part, l'augmentation de la teneur en groupements acyles par unité d'anhydroglucose améliore la résistance du substrat cellulosique à l'humidité [90]. Les résultats obtenus s'expliquent par la modification structurelle à l'échelle micro et macromoléculaire des substrats cellulosiques. En effet, les fortes liaisons entre les groupements OH, dans la structure supramoléculaire de la cellulose sont totalement ou partiellement clivées au cours de l'acylation. En outre, la présence des fonctions ester génère des forces électrostatiques répulsives qui éloignent les fragments de chaînes de cellulose non acylées. De ce fait la structure du substrat cellulosique se trouve fortement modifiée ou même détruite dans le cas des taux d'acylation élevés [73]. Ces observations ont été confirmées par diffractométrie des rayons X qui a montré que l'acylation réduit le degré de cristallinité en raison de la substitution des hydroxyles par des groupements acyles volumineux, ce qui rend difficile l'association des chaînes moléculaires [79, 97]. En général, la diminution de la cristallinité fragilise les substrats cellulosiques et entraîne par la suite une baisse de leur stabilité thermique [97, 106]. Dans certains cas, une légère amélioration de la stabilité thermique des esters de cellulose peut être observée à des taux d'estérification élevés ; ceci pourrait être expliqué par la formation de nouvelles régions ordonnées associées à la cristallisation des chaînes acyles et à la baisse de la mobilité en raison de l'encombrement stérique des greffons [83, 86, 97]. En outre, le greffage de chaînes alkyles plus au moins longues présente un intérêt non seulement du point de vue de leur hydrophobicité mais également pour leurs thermoplasticité élevées, leur stabilité dimensionnelle et leur résistance microbienne [2, 79, 80]. Cependant, une augmentation du degré de substitution entraîne une diminution de la résistance en traction [95].

Compte tenu de leurs caractéristiques précitées, les substrats cellulosiques acylés trouvent de nombreuses applications dans le domaine du textile, les systèmes de filtration, les matières plastiques, les revêtements et les matériaux composites [65, 88, 90].

Après avoir relaté brièvement les principales applications des esters de cellulose, le chapitre suivant sera consacré à l'utilisation des substrats cellulosiques estérifiés comme renforts dans les composites.

CHAPITRE II. ÉTAT DE L'ART SUR LES MATÉRIAUX COMPOSITES RENFORCÉS PAR DES FIBRES VÉGÉTALES

I. Structure et mise en œuvre des composites

Depuis le milieu du XXe siècle, les renforts d'origine lignocellulosique sont utilisés pour élaborer des matériaux composites performants sur le plan technique et économique tout en respectant l'environnement [107]. Ces matériaux trouvent de nombreuses applications dans les domaines où les structures légères et fortes sont demandées.

Une utilisation efficace et efficiente des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles exige une connaissance approfondie des propriétés des matériaux. Sur la base des propriétés et des configurations des constituants on peut prédire les propriétés du composite résultant. L'axe suivant est consacré à la description des matériaux composites ; les types de matrices utilisées et leur compatibilité avec les fibres végétales tout en détaillant l'effet de l'incorporation des fibres modifiées sur les propriétés des matériaux composites.

I.1. Structure des composites

Un composite est un matériau hétérogène obtenu par une combinaison de deux ou plusieurs matériaux de structures chimiques différentes. Ces matériaux de base conservent leurs caractéristiques intrinsèques, mais leur combinaison donne naissance à des propriétés différentes. Un composite est constitué principalement d'une phase continue appelée matrice et d'un renfort qui est utilisé afin d'améliorer ou modifier les propriétés de la matrice [108, 109]. Comme mentionné dans le chapitre I, les renforts fibreux possèdent une résistance et une rigidité élevées, mais en l'absence d'une matrice, le potentiel structurel des faisceaux de fibre ne peut être exploité dans des applications de partage de charges [2]. La combinaison des faisceaux de fibres avec une matrice permet d'obtenir un matériau dont les fibres sont les principaux éléments porteurs de charge tandis que la

matrice environnante les maintient dans la position et l'orientation souhaitées. En outre, la matrice agit comme un milieu de transfert de charge, protège les fibres contre les dommages causés par le milieu environnant (température, humidité...) et donne au composite sa forme et son aspect de surface [45, 109-111].

La formulation des composites peut contenir d'autres constituants tels que les agents de couplage, les revêtements et les charges. Les agents de couplage et les revêtements sont utilisés pour améliorer le mouillage du renfort par la matrice et favoriser ainsi la liaison renfort-matrice. Les charges sont utilisées avec certaines matrices principalement pour réduire le coût et améliorer leur stabilité dimensionnelle [45, 112]. Cependant on se limite dans ce qui suit à présenter les matrices polymériques renforcées par les fibres végétales.

1.1.1 Renforts fibreux

Issus d'origines diverses, les renforts sont commercialisés sous forme de fibres, de particules, de flocons, de trichites etc. Cependant la plupart des renforts sont des fibres parce que les matériaux sont plus forts et plus rigides dans la forme fibreuse que dans toute autre forme [113]. Les renforts fibreux peuvent être classés en trois catégories : les fibres polymériques, les fibres de carbone et les fibres minérales [108].

Les fibres polymériques peuvent être synthétiques ou naturelles. Certes les fibres synthétiques offrent d'excellentes propriétés au composite résultant. Cependant, l'impact négatif sur l'environnement et l'utilisation excessive de la matière non-renouvelable représentent les principaux inconvénients de l'utilisation de ces renforts. Pour surmonter ces problèmes, plusieurs scientifiques ont mené des études pour développer des composites renforcés par des fibres naturelles. Ces renforts naturels présentent de nombreux avantages exposés dans le chapitre 1 notamment leur faible densité, leur robustesse et leur nature biodégradable. Il est à noter que les fibres naturelles peuvent être utilisées à leur état natif ou après transformation à une autre forme avec une plus grande valeur ajoutée, telle que les mèches continues de la rayonne, qui sont fabriquées à partir de pâte de bois [113]. Les fibres cellulosiques filées à partir des solutions cristallines liquides préparées par dissolution de cellulose dans l'acide phosphorique ont été également utilisées. La résistance de ces fibres de cellulose est d'environ 1 700 MPa ; qui est de loin la valeur la plus élevée de la résistance des fibres à base de cellulose [2]. Les fibres naturelles peuvent être également combinées avec des fibres synthétiques ou minérales pour renforcer des

matrices polymériques afin d'élaborer des composites avec des propriétés particulières. Plusieurs combinaisons ont été étudiées dans la littérature scientifique telles que le lin/verre [114], le lin/polypropylène [115] et le lin/polyester [116].

Un des principaux objectifs de toute conception d'un matériau composite renforcé par des fibres est de placer celles-ci dans les positions et les orientations permettant au matériau de résister à la charge dans toutes les directions, comme dans le cas des matériaux isotropes tels que les métaux et les polymères non renforcés. D'une manière générale, l'efficacité d'un renfort fibreux dépend du type, de la longueur, de la fraction volumique et de l'orientation des fibres dans la matrice. Le choix approprié de ces paramètres est très important, car il influence une ou plusieurs des caractéristiques suivantes d'un composite à savoir : la densité, la résistance à la traction et le module, la résistance à la compression, la fracture et la performance en fatigue, la réponse aux chocs, les propriétés électriques et thermiques ainsi que le coût [108, 112, 118].

➤ *Types et facteur de forme de fibres*

Une grande variété de fibres naturelles est disponible dans le commerce avec une large gamme de propriétés et de coût. En raison de leur flexibilité particulière, les fibres naturelles telles que le sisal, le lin et le chanvre ont été utilisées sous forme de fibres longues continues ou de fibres courtes discontinues pour produire différents types de renforts à savoir les fils, cordes, mèches, tissus, mats etc. [108, 112]. Il est à noter que dans un renfort fibreux continu, le transfert de charge à partir de la matrice sur les fibres sera facile et très efficace, tandis que dans le cas d'un renfort à base de fibres courtes, ces dernières doivent avoir une longueur suffisante pour transférer la charge d'une manière efficace [45]. Généralement, le facteur de forme des fibres doit être compris entre 100-200 [48].

➤ *Fraction volumique des fibres*

La fraction volumique des fibres est un paramètre important qui permet de contrôler les propriétés d'un composite renforcé par des fibres. Cette fraction peut être calculée à partir de la fraction pondérale des fibres [108, 111]. La variation de la résistance axiale des composites en fonction de la fraction volumique des fibres est bien décrite par la loi des

mélanges. Cette loi fait ressortir la notion de la fraction volumique critique à partir de laquelle les fibres peuvent être considérées comme renforts des composites [107].

➤ *Dispersion et orientation des fibres*

La dispersion des fibres dans la matrice influence la répartition des contraintes au sein du composite. Dans le cas des fibres de lin, leur structure permet d'avoir un mélange de fibres élémentaires et des faisceaux dans le composite résultant. La fraction de chaque type dans ce mélange varie en fonction de la qualité du procédé d'extraction (rouissage, peignage). Les études antérieures ont montré que les fibres élémentaires et les faisceaux présentent des propriétés mécaniques différentes, en conséquence leur pouvoir renforçant diffère. En effet, les faisceaux sont moins résistants que les fibres élémentaires en raison de la faible adhérence entre les fibres. En outre, l'utilisation des faisceaux de fibres de lin comme renfort des composites conduit à un matériau de faible résistance vu que ces faisceaux agissent comme des obstacles au transfert de contrainte. De ce fait, l'utilisation des fibres bien séparées est recommandée pour avoir un composite performant [47, 118].

L'angle d'orientation des fibres (θ) est également un paramètre important qui influence les propriétés des composites. Il définit l'orientation des fibres par rapport aux directions de la charge appliquée. A titre d'exemple, sous une charge en traction uniaxiale, les fibres sont plus efficaces lorsqu'elles sont orientées parallèlement à la direction de charge ($\theta=0^\circ$). Cependant, sous une charge de cisaillement pur, les fibres sont plus efficaces quand elles sont orientées à $+45^\circ$ et -45° par rapport à l'axe de charge [108].

➤ *Architecture du renfort fibreux*

L'architecture du renfort fibreux décrit l'arrangement des fibres, qui peut être linéaire, bidimensionnel ou tridimensionnel. Dans les renforts linéaires, les fibres peuvent être continues ou discontinues. Les fibres continues sont utilisées dans des structures composites déposées par enroulement, pultrudées, ou stratifiées dans lesquelles l'orientation des fibres peut être contrôlée avec précision. Les fibres discontinues sont directement mélangées avec la matrice, par exemple dans des structures moulées par injection, ou en combinaison avec un liant pour former un mat plan. Dans ce cas, l'orientation des fibres est peu contrôlée. Les architectures bi et tridimensionnelles sont produites moyennant des procédés textiles qui permettent un bon contrôle de l'orientation

des fibres. De ce fait, les fibres peuvent être utilisées pour produire une variété de préformes de formes complexes dans un temps relativement court. L'architecture bidimensionnelle est la plus utilisée principalement dans les structures stratifiées. Dans de tels arrangements, la disposition des fibres naturelles peut être unidirectionnelle, bidirectionnelle, multidirectionnelle ou aléatoire (Figure I.14). Cependant, les tissus discontinus aléatoires sont les plus développés [108, 112, 119].

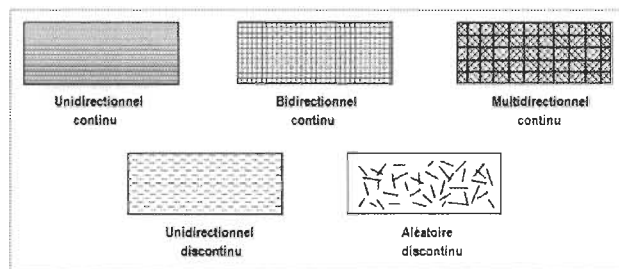


Figure I.14 Arrangements des fibres dans les renforts à architecture bidimensionnelle [108].

I.1.2 Matrices

La matrice peut être polymérique, métallique ou céramique. Différentes compositions chimiques et arrangements microstructuraux sont possibles dans chaque catégorie [108, 112]. Généralement la matrice peut prendre la forme de presque tous les matériaux. Cependant, les matrices polymériques sont les plus utilisées puisqu'elles représentent plus de 99% des matériaux composites [120]. Ces matrices sont divisées principalement en deux grandes classes : les thermoplastiques et les thermodurcissables. La nature de la matrice dicte les domaines d'applications des composites à matrices polymériques. En effet, les thermoplastiques sont utilisés principalement dans des applications non structurelles alors que les matrices thermodurcissables trouvent leur application dans la fabrication des matériaux de structure [40, 110].

➤ *Thermoplastiques*

Dans un polymère thermoplastique, les molécules sont de structure linéaire ou ramifiée et maintenues par de faibles liaisons secondaires (forces intermoléculaires), telles que les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogènes. Sous l'effet de la chaleur et de la pression, ces liaisons intermoléculaires peuvent être rompues temporairement, ce qui entraîne un déplacement des molécules qui auront tendance à occuper de nouvelles

positions. Après refroidissement, les molécules gèlent dans leurs nouvelles positions, rétablissant ainsi des liens secondaires entre elles ce qui donne naissance à une nouvelle forme solide. La résistance et la rigidité des thermoplastiques sont liées aux propriétés intrinsèques des unités monomères et à leur poids moléculaire très élevé [106, 111].

➤ *Thermodurcissables*

Contrairement aux thermoplastiques, les molécules d'un polymère thermodurcissable sont chimiquement liées par des liaisons transversales (réticulation), formant un réseau tridimensionnel étroitement consolidé. Cette évolution de la structure du polymère se produit au cours de la formation du composite. Une fois ces liaisons transversales formées, le polymère thermodurcissable ne peut être ni fondu ni remodelé sous l'effet de la chaleur et de la pression [106, 111]. Comparés aux polymères thermoplastiques, les thermodurcissables sont plus stables thermiquement et présentent une résistance chimique élevée. En outre, ces polymères résistent beaucoup plus au fluage et à la relaxation [121]. Il y a lieu de signaler que les propriétés thermiques et mécaniques des thermodurcissables dépendent des unités moléculaires qui forment le réseau, de la longueur et la densité des réticulations [117, 122, 123].

Les résines les plus couramment utilisés sont l'époxy, le polyester insaturé et l'ester de vinyle. Celles-ci couvrent une très large classe de produits chimiques et un large éventail de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenu [122, 123].

Résines époxy

Les résines époxy dominent le marché des composites aérospatiaux. En effet, la famille de résines époxy utilisées donne naissance à des composites très performants avec des propriétés mécaniques qui ne peuvent être obtenues par toute autre résine. L'utilisation relativement limitée de ces résines dans d'autres secteurs du marché des plastiques renforcés peut être attribuée à leur coût élevé et à la nécessité de la chaleur au cours du durcissement, bien que les développements les plus récents aient abouti à des résines époxy durcissant à froid [108, 110].

Pendant le durcissement, les résines époxy peuvent subir trois réactions de base :

- 1) Réarrangement des groupements époxy et formation de liens directs entre eux ;

- 2) Réaction des groupements hydroxyles aromatiques et aliphatiques avec les groupements époxy ;
- 3) Réticulation avec un durcisseur par l'intermédiaire de divers groupements radicalaires [110].

Le grand nombre d'agents de durcissement contribue également à l'utilisation généralisée des époxy, car une grande variété de caractéristiques peut être conférée aux matériaux au cours et après durcissement [108]. La connaissance des molécules époxy et des durcisseurs utilisés dans le domaine des composites ainsi que les réactions de réticulation mises en jeu sont d'une importance majeure pour mieux comprendre la réponse du matériau composite aux différents types de sollicitations.

✿ Molécules époxy

En dépit de la diversité et la complexité des époxy disponibles, la majorité des résines sont basées sur trois molécules époxyde : le TGMDA (tétraglycidyl-méthylènedianiline), le DGEBA (diglycidyl éther du bisphénol A) et le phénol-formaldéhyde novolac époxy. La différence majeure entre ces molécules réside au niveau de la densité de réticulation qui influence fortement le module de Young, la déformation à la rupture et la température de transition vitreuse. Il est à noter que le DGEBA reste la résine la plus largement utilisée [108, 121].

✿ Agents de durcissement

Les agents de durcissement sont disponibles avec un large éventail de caractéristiques de durcissement ; allant d'un durcissement rapide à température ambiante à un durcissement lent à environ 177 °C. Ces agents peuvent être des amines ou des anhydrides : (i) amines aliphatiques (adduits aminés, amidoamines...), cycloaliphatiques (isophorone diamine, le diaminocyclohexane...) ou aromatiques (diaminodiphénylsulfone, diéthyl- toluènediamine...). (ii) anhydride d'acide méthylnadique, anhydride méthyltétrahydrophthalique et l'anhydride hexahydrophthalique.

La réaction de réticulation, dans le cas des polyamines comme durcisseurs, s'effectue par transfert de l'hydrogène du groupe amine à l'oxygène de l'époxyde I.15 [121]. Ces hydrogènes sont appelés « hydrogènes actifs ».

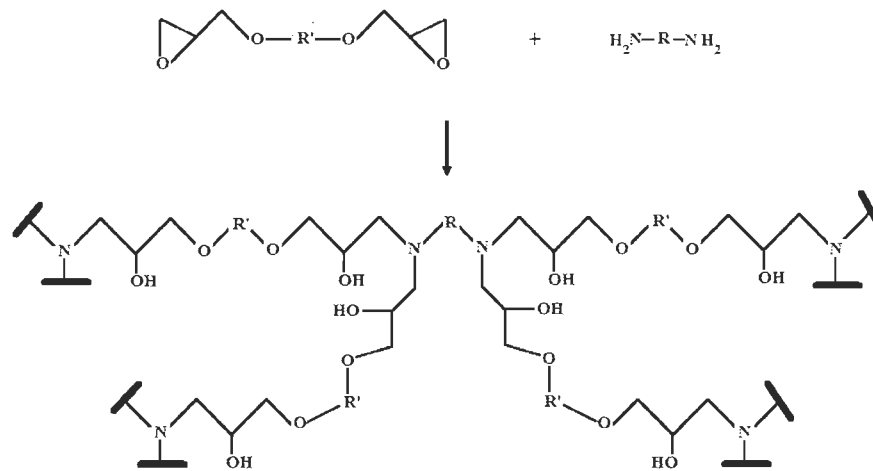


Figure I.15 Réticulation d'une résine époxy/amine.

❁ Propriétés et caractéristiques

Les propriétés d'une résine époxy durcie dépendent principalement de la densité de réticulation. En général, le module de traction, la température de transition vitreuse, la stabilité thermique ainsi que la résistance chimique sont améliorés avec l'augmentation de la densité de réticulation. Il y a lieu de signaler que l'époxy détermine en grande partie les propriétés de la résine finale alors que l'agent de durcissement détermine la température de durcissement [108, 121].

I.1.3. Cohésion des composites et adhésion interfaciale

La combinaison entre deux matériaux différents (matrice et renfort) donne naissance à une interface, qui est une zone essentiellement à deux dimensions. Au niveau de cette zone les paramètres importants tels que la structure cristalline, le module d'élasticité, la densité, le coefficient de dilatation thermique différent d'une face à l'autre [45]. L'interface joue un rôle essentiel dans la détermination des propriétés mécaniques des composites vu que le transfert de contrainte se produit à l'interface matrice-fibre. De ce fait, de nombreuses recherches ont été menées afin de comprendre la liaison interfaciale et d'évaluer son effet sur le comportement mécanique des composites. A cet égard, différentes méthodes sont utilisées pour évaluer l'interface dans le but d'obtenir une bonne adhésion fibre-matrice.

D'une manière générale, la liaison entre un polymère et une surface solide (fibre) peut être assurée par trois types de liaisons interfaciales : mécanique, physique et chimique. Ces interactions peuvent être évaluées par des techniques d'analyse telles que la nano-indentation, les tests nano-rayures et la microscopie à force atomique [45, 111, 124].

➤ *Liaison mécanique*

La liaison mécanique est assurée par un accrochage du polymère au niveau des pores et des irrégularités de la surface des fibres après durcissement du polymère. L'accrochage mécanique est ainsi amélioré en augmentant la porosité et/ou la rugosité de la surface. Il est à noter que la rugosité n'est un facteur positif que si la fibre est parfaitement mouillée par le polymère liquide. En effet, si le liquide ne peut pas pénétrer dans les aspérités de la fibre, le durcissement de la résine sera accompagné par la formation de cavités interfaciales qui sont susceptibles d'initier la défaillance de la liaison interfaciale [124, 125].

➤ *Liaison physique (attraction électronique)*

La cohésion entre deux matériaux est assurée par des forces de liaison qui sont divisées en deux grandes catégories : liaison chimique (force à courte portée) et liaison physique ou intermoléculaire (force à longue portée). L'énergie de ces liaisons est en grande partie fonction de la distance séparant les deux matériaux [126, 127].

Il existe plusieurs interactions intermoléculaires, appelées communément forces de Van der Waals et liaisons hydrogènes [128].

➤ *Liaison chimique*

La fibre et la matrice peuvent être liées également par des liaisons covalentes hautement énergétiques. Les groupements chimiques qui donnent lieu à de telles liaisons sont rarement présents à la surface du matériau à l'état natif, mais ils doivent être créés par un traitement chimique [125].

I.2. Processus de sélection des matériaux de base des composites

Le choix des matériaux de base des composites est l'une des étapes les plus importantes dans le processus de toute conception structurelle ou mécanique. La sélection

de ces matériaux nécessite la connaissance des exigences en terme de performance de la pièce composite fabriquée. Elle requiert également la connaissance de :

- Type de chargement (axiale, flexion, torsion...);
- Mode de chargement (statique, fatigue, impact, les chocs...);
- Durée de vie ;
- Environnement du fonctionnement (température, conditions d'humidité, présence de produits chimiques...);
- Procédés de fabrication ;
- Coût de la matière première et de sa transformation en produit final [112].

En plus du choix de la matrice et du renfort, une attention particulière a été accordée aux possibilités de leur association, dans le but de répondre aux exigences de différents secteurs d'application. Certes la sélection des matériaux de base est très importante, mais l'adoption de méthodes de mise en œuvre adéquates reste une étape clé pour l'obtention d'un composite avec les propriétés escomptées.

I.3. Technologie et procédés de fabrication des composites à base de fibres naturelles

I.3.1. Technologie et procédés de mise en œuvre des composites à fibres courtes

La technologie et le coût des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles dépendent en grande partie de la mise en œuvre qui est liée à la capacité des composants à s'associer de façon à former un matériau cohésif [129]. Plusieurs technologies peuvent être utilisées pour élaborer des composites de haute performance ou même des matériaux moins performants, mais avec des coûts de production considérablement réduits. Les technologies de fabrication des composites varient selon la forme, la taille et les propriétés requises de la pièce fabriquée. On distingue ainsi les technologies à moule fermé ou ouvert, continues ou discontinues, manuelles ou automatisées. Les études antérieures ont montré que le moulage par injection, l'extrusion, la pultrusion, l'infusion de résine sous vide, le moulage à la main (hand lay-up), l'enroulement filamentaire, le moulage par transfert de résine et le moulage par compression sont les procédés de fabrication les plus adaptés aux composites renforcés par des fibres naturelles [109, 130].

Les composites à fibres courtes sont généralement fabriqués par mélange des fibres avec une résine liquide formant une suspension, qui sera par la suite moulée pour fabriquer un composite. Dans le cas d'une résine thermodurcissable, la résine liquide est une matrice non polymérisée ou partiellement polymérisée. Quant aux thermoplastiques, ils sont utilisés à leur état fondu ou dissous dans un solvant. Les procédés de fabrication des composites à fibres courtes sont identiques à ceux utilisés pour obtenir les matériaux à base de polymères non renforcés. Les thermoplastiques peuvent être mis en œuvre soit par moulage par injection, extrusion, calandrage ou thermoformage [122, 129]. Quant aux composites à matrices thermodurcissables, ils sont fabriqués par moulage à la main, moulage modifié à la presse, pultrusion, infusion sous vide ou moulage par transfert de résine [131].

I.3.2. Choix du procédé de mise en œuvre

Le choix du procédé de mise en œuvre approprié a une influence majeure sur la performance mécanique de la pièce composite obtenue qui est étroitement liée au type et à l'orientation des fibres. Toutefois, chaque procédé possède ses propres limites pour contrôler et maintenir l'orientation des renforts.

Le choix du procédé de mise en œuvre est généralement dicté par :

- le volume de production ;
- les coûts d'investissement et de production par pièce ;
- le temps nécessaire de production d'une pièce finie ;
- l'état de surface final ;
- la facilité de réparation ;
- la qualité du matériau et ses performances ;
- l'impact sur l'environnement ;
- le recyclage des pièces.

D'autres aspects directement liés aux matériaux sont également pris en compte tels que la qualité et la rapidité d'imprégnation du renfort, les paramètres de polymérisation et de solidification, la stabilité dimensionnelle, la toxicité et la durabilité [122].

II. Propriétés des matériaux composites renforcés par des fibres végétales : Effet du traitement chimique des fibres

II.1. Propriétés mécaniques des composites

Les propriétés mécaniques constituent les principales propriétés étudiées des composites renforcés par des fibres naturelles. Ces propriétés comprennent la résistance, la rigidité, la ténacité, le cisaillement, la compression, la fatigue et le fluage [130].

La résistance mécanique des matériaux composites est évaluée par un certain nombre de méthodes d'essai qui sont mécaniquement simples du point de vue concept mais elles sont extrêmement sensibles à la préparation de l'échantillon et la procédure d'exécution du test. Les tests mécaniques incluent principalement les essais de traction, de compression, de cisaillement, de flexion et de fatigue. Ces méthodes d'essai sont régies par les normes élaborées par la société américaine pour les essais des matériaux (ASTM), l'organisation internationale de normalisation (ISO) et l'association des matériaux composites avancés (SACMA). Dans la présente étude nous nous limitons à l'étude des propriétés de traction des composites. Les tests de traction sont réalisés dans le but de déterminer la résistance à la traction uniaxiale, le module de Young et l'allongement à la rupture du matériau [132].

II.1.1. Rupture des composites sous une charge en traction

A une échelle macroscopique, un composite sous une charge en traction peut présenter une rupture ductile ou fragile. Ces deux termes décrivent le degré de déformation plastique macroscopique précédant la rupture.

- La rupture ductile se produit par la coalescence des microvides qui entraînent une fissure interne par rupture normale. Ce mode de rupture est accompagné par une déformation plastique brutale qui conduit à un aspect fibreux de la surface fracturée.
- La rupture fragile est caractérisée par une propagation rapide des fissures sans déformation plastique brutale ; le comportement d'un matériau fragile est presque exclusivement élastique jusqu'à la rupture. Dans ce type de matériau, la surface de rupture est caractérisée par la présence de stries radiales à la surface de rupture qui sont parallèles à la direction de propagation de la fissure. Il est à noter qu'une strie est produite lorsque deux fissures, qui ne sont pas coplanaires, deviennent

connectées par déchirement du matériau intermédiaire. La rupture fragile en traction présente un aspect granuleux avec peu ou pas de striction [132, 133].

A l'échelle microscopique, deux mécanismes de rupture peuvent avoir lieu selon les propriétés de l'interface, à savoir un décollement à l'interface fibre/matrice ou un déchaussement des fibres de la matrice (Figure I.16). Si l'interface se décolle facilement, la propagation de la fissure est interrompue par le processus de décollement et au lieu que la fissure passe à travers la fibre, elle se propage le long de la surface de la fibre, ce qui permet à la fibre de supporter des charges plus élevées. Le déchaussement des fibres se produit du fait que les fibres se rompent à des emplacements aléatoires loin du plan de la fissure. L'une des extrémités de fibres brisées se déchausse de la matrice quand la fissure s'ouvre avec l'augmentation de la charge appliquée [108].

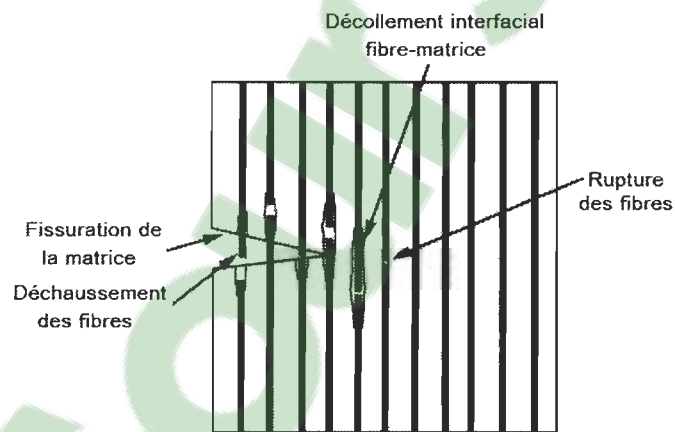


Figure I.16 Mécanisme de rupture d'un composite renforcé par des fibres unidirectionnelles [108].

De ce qui précède, on peut souligner l'influence majeure de la qualité de l'interface sur le mode de rupture des composites.

II.1.2. Effet des traitements chimiques des fibres sur la résistance mécanique des composites

La performance mécanique à long et à court terme des composites renforcés par des fibres courtes dépend principalement de trois facteurs : la résistance et le module de la fibre, la résistance et la stabilité chimique de la résine ainsi que l'efficacité de la liaison interfaciale qui assure le transfert de la charge de la matrice à la fibre. Cependant, la qualité

de l'interface fibre-matrice reste le facteur clé à optimiser pour avoir un composite performant.

En raison de la forte dépendance entre la polarité des fibres et l'adhésion interfaciale, les équipes de recherche se sont intéressées à la modification chimique des fibres par plusieurs traitements tels que l'acylation, l'éthérification, le greffage par copolymérisation, le traitement alcalin, le traitement aux silanes et le traitement aux isocyanates dans le but d'améliorer la performance des composites. Ces traitements ont réussi à atteindre divers niveaux de succès dans l'amélioration de l'adhésion fibre-matrice des composites à base de fibres lignocellulosiques.

L'acétylation est le traitement le plus étudié pour améliorer la qualité de l'interface fibre végétale/matrice polymérique [134-136]. Comme mentionné dans le chapitre I, l'acétylation est basée sur la substitution des groupements hydroxyles des polymères de la paroi cellulaire des fibres par des groupements acétyles moins polaires présentant une meilleure affinité avec les matrices apolaires [137, 48]. Les études antérieures ont montré que l'acétylation affecte non seulement la structure chimique des fibres, mais également leur morphologie de surface [32, 138]. En effet, des études menées par Kabir et al. [139] et Li et al. [39] ont révélé que l'acétylation augmente la rugosité de la surface des fibres conduisant ainsi à un meilleur accrochage mécanique avec la matrice. Ismail et al. [140] ont observé une amélioration du module de Young, de la contrainte et l'allongement à la rupture du composite kenaf/poudre de soja/PEHD respectivement de 9%, 19% et 34%. Une amélioration de la résistance au cisaillement interfaciale des composites coton/polystyrène et fibres de bois/polystyrène a été observée grâce à l'amélioration de la mouillabilité des fibres acétylées au polystyrène fondu [141]. Une amélioration de 18% de la résistance à la traction du composite lin/polypropylène a été observée par Bledzki et al. [142]. Cette augmentation a été attribuée à l'élimination de la lignine et des extractibles ainsi qu'une légère augmentation de la teneur en cellulose et hémicelluloses acétylés. De même une augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture du composite lin/biopolyester respectivement de 31% et 45%, et une réduction de 21% de l'allongement à la rupture ont été relevées grâce à une amélioration de l'adhésion interfaciale [143]. Il est à noter que les équipes de recherche ont été principalement intéressées par l'étude de l'effet de l'acétylation sur les propriétés des composites à matrice thermoplastique. Par contre, peu d'études ont porté sur le pouvoir renforçant des fibres acétylées dans les composites à

matrice thermodurcissable [142] ; probablement en raison de la faible interaction entre les fibres acétylées et ce type de matrice. En effet, Khalil et al. [144] ont étudié la variation du pouvoir renforçant des fibres du palmier et du coco acétylées en fonction de la nature de la matrice polymérique. Les résultats ont montré que les composites à matrice polystyrène présentent le plus haut degré d'amélioration de la résistance au cisaillement interfaciale, suivi de l'époxy et du polyester. Ce comportement a été lié à l'amélioration de la mouillabilité des fibres acétylées à la matrice polystyrène.

Pour améliorer davantage les propriétés mécaniques des composites, des équipes de recherche ont procédé à un traitement alcalin des fibres lignocellulosiques avant de les faire réagir avec les dérivés de l'acide acétique. En effet, les études antérieures ont montré que cette combinaison améliore l'adhérence entre le sisal et le polystyrène [145], le sisal et l'époxy [146] ainsi que le lin et le polyester insaturé [147] et ce en raison de la forte modification de la topologie des fibres qui favorise l'accrochage mécanique ainsi que l'adhésion par interdiffusion entre les fibres et la matrice.

Il convient de noter que la résistance mécanique des matériaux augmente avec le taux d'acétylation [32, 148]. Cependant, à partir d'un degré de substitution spécifique, la résistance du composite diminue en raison de la dégradation des fibres et la création de fissures internes dans la fibre [142]. En effet, l'acétylation modifie non seulement l'interface entre les fibres et les matrices polymériques mais également les propriétés physiques et mécaniques des fibres naturelles. Ces propriétés sont influencées par la composition chimique et les paramètres structurales des fibres, principalement l'orientation des chaînes (de cellulose nanocristalline et de fibrilles cristallines), la structure supramoléculaire (degré de cristallinité), le degré de polymérisation et la structure du cristal (teneur en pores, interface spécifique et la taille des pores). Ces paramètres se trouvent modifiés après traitement chimique de la fibre. La plupart des traitements chimiques réduisent la résistance mécanique de la fibre à cause de la rupture des liaisons et l'extraction des composants amorphes, qui jouent le rôle de ciment dans la structure des fibres. Quant à l'allongement à la rupture, il se trouve augmenté après traitement chimique. En effet, à leur état natif les fibres présentent une structure tridimensionnelle réticulée qui diminue leur allongement à la rupture. Le traitement chimique brise cette structure de réseau donnant à la fibre un allongement supérieur et des propriétés de résistance

inférieures [149]. Une étude menée par Gassan et al. [150] a montré la forte dépendance entre les propriétés mécaniques des composites lin/époxy et la structure de la fibre de lin.

En raison de l'endommagement des fibres après acétylation, la résistance mécanique des composites renforcés par ces fibres se trouve réduite. En effet Mwaikambo et al. [151] ont montré que l'acétylation réduit la cristallinité des fibres de coton et de kapok entraînant ainsi une détérioration des propriétés de traction des composites à matrice polypropylène. L'effet négatif de l'acétylation des fibres sur la résistance mécanique de certains composites peut être lié également à une faible interface fibre-matrice. En effet, Taib et al. [152] ont rapporté dans leur étude que les groupements acétyles présents à la surface des fibres d'Acacia Mangium sont probablement trop courts pour diffuser et former des enchevêtrements avec la matrice PEHD. Ceci conduit à une faible adhésion fibre-matrice et par la suite une résistance en traction inférieure du composite résultant. Par ailleurs, la substitution des groupements hydroxyles par des groupements acétyles peut réduire la résistance des composites à matrice thermodurcissable telle que les phénoliques et ce en raison de la diminution des interactions chimiques au niveau des sites hydrophiles de la résine phénol/formol [153]. En outre, Luz et al. [138] ont attribué la diminution de la résistance en traction des composites bagasse/polypropylène à la réduction de la taille des fibres après acétylation.

Par ailleurs, l'acylation des fibres par des réactifs autres que les dérivés de l'acide acétique apporte également de nouvelles propriétés aux fibres végétales, induisant ainsi une amélioration des propriétés mécaniques des composites renforcés par ces fibres. En outre, le traitement aux silanes et aux isocyanates des fibres a montré un effet positif sur la résistance en traction de diverses combinaisons fibre/matrice. Le Tableau 1.4 présente des exemples de matériaux composites dont la résistance mécanique a été améliorée par des traitements autres que l'acétylation. Par ailleurs, les études antérieures ont montré que globalement le traitement alcalin des fibres améliore également la résistance mécanique des composites en raison de l'élimination de la lignine intra et intercrystalline et autres substances cireuses. Ceci produit une surface rugueuse qui augmente considérablement la possibilité d'enchevêtrement mécanique entre les fibres et les matrices polymériques [41, 154, 155]. L'effet positif du traitement alcalin sur les propriétés mécaniques des composites à différents types de matrices a été mentionné par Bisanda (sisal/époxy) [155],

Moyeenuddin et al. (chanvre/poly lactide) [156], Shinoj et al. (fibres de palmier/caoutchouc naturel) [4] et plusieurs équipes de recherche (lin/époxy) [154, 157, 158]. Il est à noter que le traitement alcalin a été combiné avec d'autres traitements chimiques pour améliorer davantage la qualité d'adhésion fibre/matrice. Parmi ces traitements on cite l'acylation [159, 160], le traitement aux silanes [62], le traitement aux isocyanates [41] et le traitement au peroxyde [161].

En outre, divers traitements spécifiques ont été étudiés afin d'améliorer l'adhérence entre les fibres de lin et la matrice époxy tels que l'imprégnation de la fibre avec la résine polymérique, la modification au latex et le caoutchouc naturel époxydé [157]. La pré-imprégnation de fibres a été également rapportée par d'autres équipes de recherche [162, 163]. Récemment, une attention particulière a été accordée à la formation de liaisons covalentes continues entre les fibres et les matrices polymériques en utilisant des agents de couplage tels que les silanes, les maléates, les titanates et les zirconates [39, 162, 164].

Tableau I.4 Effet des traitements chimiques des fibres sur les propriétés mécaniques de divers composites.

Type de traitement	Combinaison fibre/matrice	Observations	Références
Acylation			
Anhydride propionique	Fibres de palmier/résine phénolique	Formation d'une région interfaciale continue qui assure un transfert efficace de contraintes	[4]
Dérivés de l'anhydride maléique	Sisal/polystyrène	Amélioration significative de la résistance à la traction des composites	[106]
	Fibre de palmier/polypropylène		[4]
	lin/poly(ϵ -caprolactone)		[107]
Chlorure de benzoyl	Fibre de palmier/polychlorure de vinyle	Augmentation de la rugosité de la surface et la porosité des fibres, enchevêtrements mécaniques fibre-matrice, amélioration des propriétés mécaniques des composites	[108]
	Sisal/polyester		[109]
	Sisal/polystyrène		[106]

Tableau I.4 Effet des traitements chimiques des fibres sur les propriétés mécaniques de divers composites (suite).

Type de traitement	Combinaison fibre/matrice	Observations	Références
Traitement aux silanes			
3-aminopropyl triéthoxysilane	Lin/époxy	Amélioration significative des propriétés mécaniques	[157]
Vinyltris 2-méthoxy-éthoxysilane	Lin/polypropylène		[165]
Méthyl-triéthoxy silane et triéthoxy-octyle silane	Sisal/polystyrène		[106]
Vinyl tri(2-éthoxy méthoxy) silane	Sisal/polyester		[109]
Vinyltris (2-méthoxy éthoxy) silane	Agave/PEHD		[163]
-	Bambou/époxy		[166]
Traitement aux isocyanates			
Phényle isocyanate	Lin/époxy	Améliorer la résistance à la traction des composites	[157]
Toluène diisocyanate et hexaméthylène diisocyanate	Fibres de palmier/polyuréthane		[167]
Toluène diisocyanate	Sisal/polystyrène		[106]

II.2. Propriétés thermiques

L'interaction de l'énergie thermique avec les atomes d'un matériau détermine certaines de ses propriétés physiques les plus importantes. Les propriétés décrivant cette interaction sont appelées propriétés thermo-physiques qui comprennent la capacité calorifique, la diffusivité thermique et la conductivité thermique [2]. Dans le cas des composites renforcés par des fibres lignocellulosiques, la stabilité thermique est la propriété la plus étudiée par les équipes de recherche. Parmi les principales méthodes utilisées pour l'analyse thermique des composites on cite la différence de température entre un échantillon et une référence (DTA), la perte de poids mesurée par thermogravimétrie (ATG), son dérivé (DTG) et la détermination du flux de chaleur par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cependant, l'analyse ATG/DTG reste la technique la plus

utilisée pour caractériser la stabilité thermique des composites renforcés par des fibres végétales [168, 169].

La dégradation des fibres lignocellulosiques sous l'effet de la température est le paramètre principal qui gouverne la stabilité thermique des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles. Le comportement thermique des fibres dépend des températures de dégradation des polymères de la paroi cellulaire (cellulose, hémicelluloses et lignine). La décomposition thermique de la cellulose débute par la déshydratation à une température comprise entre 210 et 260 °C suivie par une dépolymérisation entre 310 et environ 450 °C. Quant aux hémicelluloses, elles se décomposent à 290 °C, tandis que la lignine se décompose entre 280 et 520 °C [168, 170]. La qualité de l'interface fibre-matrice influence également le comportement thermique des composites. En effet, une bonne adhésion fibre-matrice permet d'avoir des composites stables thermiquement. Comme mentionné précédemment, les traitements chimiques des fibres peuvent améliorer l'adhésion interfaciale et donc augmenter à la fois la résistance mécanique et thermique des composites résultants. A cet égard les équipes de recherche ont testé plusieurs traitements chimiques tels que l'acétylation, le traitement aux silanes et aux isocyanates.

Nair et al. ont montré que l'acétylation améliore la stabilité thermique des composites sisal/polystyrène non seulement en raison de la stabilité thermique élevée des fibres acétylées mais également à l'amélioration de l'adhésion interfaciale [145]. En outre, l'acétylation améliore la stabilité thermique des composites sisal/polypropylène et sisal/polypropylène/polyéthylène haute densité toujours en raison de la meilleure qualité de l'interface fibre-matrice [171]. Un comportement similaire a été observé pour le composite kapok/coton/polypropylène [151].

En raison de la dépendance entre la qualité de l'interface et la stabilité thermique des composites, on doit s'attendre à une amélioration de cette stabilité par tout traitement capable de renforcer les interactions fibre-matrice. En effet, les études antérieures ont montré que le traitement aux silanes augmente la température de dégradation des composites fibres d'ananas/polyéthylène, sisal/époxy et lin/époxy. Un comportement identique a été obtenu par un traitement aux isocyanates des fibres de lin renforçant la matrice époxy et par la benzylation des fibres de sisal combinées avec une matrice polystyrène. Le greffage du polyéthylène traité à l'anhydride maléique et le méthacrylate glycidique a également eu un effet positif sur la stabilité thermique des composites

chanvre/polypropylène et jute/polyéthylène haute densité. Par ailleurs, le traitement alcalin peut avoir un effet aussi bien positif que négatif en fonction de la concentration du milieu alcalin utilisé [151, 157, 168]. Il est à noter que tout traitement chimique des fibres peut augmenter ou diminuer la stabilité thermique des composites en fonction de l'effet du traitement sur l'ordre cristallin des fibres [149].

Par ailleurs, plusieurs travaux de recherche portant sur la stabilité thermique des composites à matrice polymérique renforcés par des fibres lignocellulosiques ont montré que ces matériaux se dégradent à des températures comprises entre 240 °C et 355 °C qui est attribuée à la décomposition des fibres lignocellulosiques [170]. Selon les études antérieures et indépendamment de l'état des fibres utilisées (natives ou traitées) les composites se dégradent généralement à des températures inférieures à celles de la dégradation des matrices polymériques et ce en raison de la faible température de dégradation des fibres. Un tel comportement a été observé pour les composites kenaf/époxy, lin/époxy, coton/matrice phénolique, sisal/matrice phénolique et chanvre/polypropylène [168]. Les courbes DTG des composites montrent également des pics à des températures comprises entre 422°C et 463°C, qui correspondent à la dégradation de la matrice polymérique. Cependant, pour la détermination de la stabilité thermique des composites, cette plage de température présente moins d'importance comparée à la température du début de dégradation [170].

Conclusion

Dans cette thématique de recherche, le matériau renouvelable et biodégradable prend toute son originalité. Un intérêt particulier a été porté sur la fibre cellulosique qui est une source fondamentale de la biomasse. Sa structure, sa réactivité ainsi que les modifications susceptibles de lui apporter de nouvelles propriétés (hydrophobie, compatibilité, etc.) ont été étudiées. Notre étude ne s'est pas seulement focalisée sur les fibres lignocellulosiques, mais également sur les matériaux composites et l'utilisation de ces fibres en tant que renfort léger, biodégradable, renouvelable, recyclable et à coût relativement modéré. Il existe une grande variété de renforts cellulosiques possibles à

l'échelle mondiale dont certains ont des propriétés mécaniques qui peuvent atteindre celles des fibres de verre tout en conservant une densité plus faible.

Dans un premier temps, le point a été fait sur la matière renouvelable utilisée dans les matériaux composites qui s'est étendu aux biocomposites, tout en essayant de présenter l'état de l'art dans le domaine. Nous avons tenté de montrer tout l'intérêt du travail mené, en soulignant les principaux atouts des composés naturels, notamment : le caractère biodégradable, renouvelable, abondant et recyclable. Les méthodes visant à combler certains inconvénients liés notamment à la difficulté de disperser les fibres dans les matrices polymériques, généralement hydrophobes, ont été développées.

La compatibilité entre la fibre et la matrice est d'une importance majeure dans la synthèse des matériaux composites performants. Comme les fibres naturelles sont rarement compatibles avec les résines polymériques (particulièrement les thermoplastiques), des modifications de l'un des composants s'avèrent nécessaires pour améliorer la qualité de l'interface. En effet, une bonne adhérence est exigée pour avoir des composites performants. Généralement, les modifications portent plus sur les fibres que sur la matrice. Ces différents traitements, particulièrement ceux d'origine chimique, apportent le plus souvent des propriétés assez avantageuses aux fibres naturelles. La littérature met régulièrement en avant de nouvelles réactions chimiques portant sur l'amélioration de la compatibilité entre les fibres lignocellulosiques et les matrices polymériques. Les études antérieures ont montré que l'acétylation permet d'établir des interactions assez intenses entre les fibres cellulosiques et les matrices. Cependant, l'évaluation du rapport coût-efficacité des traitements chimiques est nécessaire pour maintenir le coût compétitif de la fibre naturelle.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Li, J., Zhang, L.P., Peng, F., Bian, J., Yuan, T.Q., Xu, F., Sun, R.C. (2009). Microwave-assisted solvent-free acetylation of cellulose with acetic anhydride in the presence of iodine as a catalyst. *Molecules*, 14(9), 3551-3566.
- 2- Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, I. (2011). *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology*. (p. 8-87). Springer Heidelberg. London.
- 3- Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A. (2009). New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate. *Langmuir*, 26(1), 402-411.
- 4- Shinoj, S., Visvanathan, R., Panigrahi, S., Kochubabu, M. (2010). Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 7-22.
- 5- Han, S.O., Choi, H.Y. (2010). Morphology and surface properties of natural fiber treated with electron beam. *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, 3, 1880-1887.
- 6- Totolin, M.I., Cazacu, G., Vasile, C. *Cellulosic materials modification by physical and chemical methods*. Fine Structure of Papermaking Fibres, The Final Report of COST Action E54, Belgium, P: 27-38.
- 7- Lorraine, C., Wielen, V., Ragauskas, A.J. (2003). Grafting of acrylamide onto cellulosic fibers via dielectric-barrier discharge. *European Polymer Journal*, 40(3), 477-482.
- 8- Stokke, D.D., Wu, Q., Han, G. (2013). *Introduction to Wood and Natural Fiber Composites*, (p. 5-13). John Wiley & Son. United Kingdom.
- 9- Mark, R.E., Charles, C., Habeger, Jr., Borch, J., Bruce Lyne, M. (2001). *Handbook of Physical Testing of Paper*, Volume 1 (second edition), (p. 335-875). Marcel Dekker Inc. United States of America.
- 10- <http://givernews.com/?2006/07/01/78-fleur-des-champs> (consulté le 22/9/2015).
- 11- <http://www.ilesttemps.com/2011/07/06/decouverte-dune-filiere-de-lin-en-normandie/> (consulté le 22/9/2015).
- 12- <http://www.chanvre-bio.com/proprietes-ecologiques-cultureentretien> (consulté le 22/9/2015).
- 13- <http://www.alibaba.com/showroom/hemp-decorticator.html> (consulté le 22/9/2015).

- 14- <http://www.arbresetbambous.com/cactees.html> (consulté le 22/9/2015).
- 15- <http://viclitrading.com> (consulté le 22/9/2015).
- 16- <http://jutekott.ee/eng/what-is-jute> (consulté le 22/9/2015).
- 17- <http://www.Incorporationbd.com/export.php?cid=2http://www.naturalfibres2009.org/fr/fibres/jute.html> (consulté le 22/9/2015).
- 18- <http://www.manufacturer.com/kenaf-fiber-factory-sourcing-r10123903> (consulté le 22/9/2015).
- 19- http://www.kiagi.org/kiagi_le_mag/fiche/le-guide-du-textile-ethique/91 (consulté le 22/9/2015).
- 20- <http://agriculture.economie-afrique.com/agriculture/le-coton-blanc-africain> (consulté le 22/9/2015).
- 21- Charlton, W., Haworth, W.N., Peat, S. (1926). A revision of the structural formula of glucose. *Journal of the Chemical Society*, 129, 89-101.
- 22- Haworth, W.N., Learner, A. (1928). Polysaccharides. Part I. The structure of inulin. *Journal of the Chemical Society*, 619-625.
- 23- Irvine, J.C., Hirst, E.L. (1922). The constitution of polysaccharides, Part V. The yield of glucose from cotton cellulose. *Journal of the Chemical Society*, 121, 1585-1591.
- 24- Dey, P.M., Harborne, J.B. (1990). *Methods in plant biochemistry, volume 2: Carbohydrates*, (p. 292-314). Academic Press. United Kingdom.
- 25- Kamide, K. (2005). *Cellulose and Cellulose Derivatives*, (p. 279). Elsevier edition. Netherlands.
- 26- Müssig, J. (2010). *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*, (p. 15-76). John Wiley & Son. United Kingdom.
- 27- Sedan, D. (2007). *Étude des interactions physico chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite*. Thèse de doctorat de l'université de Limoges.
- 28- Navi, P., Heger, F. (2005). *Comportement thermo-hydrromécanique du bois : Applications technologiques et dans les structures*. Première édition, (p. 19-31). Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne.
- 29- Heitner, C., Dimmel, D. (2010). *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*, (p. 2, 3). CRC Press. United States of America.
- 30- Bouloc, P. (2006). *Le chanvre industriel : production et utilisations*, (p. 59-272). Edition France Agricole. Paris.

- 31- Biermann, C.J. (1996). *Handbook of Pulping and Papermaking*, (p. 34-154). Elsevier Edition. United Kingdom.
- 32- Furqan, A., Choi, H.S., Myung, K.P. (2015). A review: natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. *Macromolecular Materials Engineering*, 300(1), 10–24.
- 33- Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials Engineering*, 276-277(1), 1–24.
- 34- Brett, C., Waldron, K., Nicholson, P. (1990). *Physiology and Biochemistry of Plant Cell walls*, (p. 4-15). Press Ltd. London.
- 35- Rowell, R.M. (2010). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites (Second Edition)*, (p. 18-402). CRC Press. United State of America.
- 36- Meirhaeghe, C. (2011). *Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France*. ADEME, FDR
- 37- Mukherjee, P.S., Satyanarayana, K.G. (1986). An empirical evaluation of structure property relationships in natural fibres and their fracture behavior. *Journal of Materials Science*, 21(12), 4162-4168.
- 38- John, M.J., Thomas, S. (2012). *Natural Polymers, Volume 2 : Nanocomposites*, (p.21). Royal Society of Chemistry Cambridge. United Kingdom.
- 39- Li, X., Tabil, L.G., Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymer and Environment*, 15(1), 25–33.
- 40- Wallenberger, F.T., Weston, N.E. (2004). *Natural Fibers, Plastics and Composites*, (p. 153). Springer Science & Business Media. New York.
- 41- Kuruvilla, J., Sabu, T., Pavithran, C. (1996). Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer*, 37(23), 5139–5149.
- 42- Bledzki, A.K., Sperber, V.E., Faruk, O. (2002). *Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers*, (p. 13). Rapra technology. United Kingdom.
- 43- Shukry, N., Girgis, B.S. (1992). Acetosolv lignins from bagasse: Characterization by TG and DTA. *Polymer-Plastics technology and Engineering*, 31, 541-551.
- 44- Gassan, J., Bledzki, A.K. (2001). Thermal degradation of flax and jute fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(6), 1417-1422.

- 45- Thakur, V.K. (2014). *Green Composites from Natural Resources*, (p. 207-241). CRC Press. United States of America.
- 46- Tinh, N., Eugene, Z., Edward, M.S. (1981a). Thermal analysis of lignocellulosic materials. Part I. Unmodified materials. *Journal of Macromolecular Science, Part C*. 20(1), 1-65.
- 47- Tinh, N., Eugene, Z., Edward, M.B. (1981b). Thermal analysis of lignocellulosic materials. Part II. Modified materials. *Journal of Macromolecular Science, Part C*. 21(1), 1-60.
- 48- John, M.J., Anandjiwala, R.D. (2008). Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 29(2), 187-207.
- 49- Hatakeyama, H., Nakayachi, A., Hatakeyama, T. (2005). Thermal and mechanical properties of polyurethane-based geocomposites derived from lignin and molasses. *Composite Part A : Applied Science and Manufacturing*, 36(5), 698-704.
- 50- Jauneau, P.A., Bert, F., Rihouey, C., Morvan, C. (1997). Les traitements biologiques du lin. *Biofutur*, 167, 34-37.
- 51- https://fr.wikipedia.org/wiki/Lin_cultiv%C3%A9 (consulté le 25/08/2015).
- 52- Thuault, A. (2011). *Approche multi-échelle de la structure et du comportement mécanique de la fibre de lin*. Thèse de doctorat de l'université de Caen.
- 53- Le Duc, A. (2013). *Comportement et rupture de fibres cellulose lors de leur compoundage avec une matrice polymère*. Thèse de doctorat de l'École nationale supérieure des mines de Paris.
- 54- Cailliau, J. (2005). *Les plantes : comprendre la diversité du monde végétal*, (p. 116-119). Edition Québec Amérique.
- 55- <http://pleinderessources.gouv.qc.ca/media/feuillus.pdf> (consulté le 06/08/2015).
- 56- <http://pleinderessources.gouv.qc.ca/media/coniferes.pdf> (consulté le 06/08/2015).
- 57- L'analyse morphologique des fibres. Informations – Forêt, N°1-2005 Fiche n° 704.
- 58- Thiebaud, S. (1995). *Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux*. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse.
- 59- Stellman, J.M. (2000). *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*. Volume 3, 3ème édition. Bureau international du travail.

- 60- Bajpai, P. (2010). *Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper*, (p. 8-40). John Wiley & Son. United Kingdom.
- 61- Holik, H. (2013). *Handbook of Paper and Board*, (p.4-9). Wiley VCH Edition. Germany.
- 62- David, N., Hon, S. (1996). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*, (p. 98-107). Marcel Dekker, USA.
- 63- Van de Ven, T., Godbout, L. (2013). *Cellulose-Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*, (Chapitre 8, DOI: 10.5772/56637). InTech.
- 64- Mishra, S.P. (2000). *A Text Book of Fibre Science and Technology*, (p. 59-61). New Age International Publishers. India.
- 65- Hakeem, K.R., Jawaid, M., Rashid, U. (2014). *Biomass and Bioenergy: Applications*, (p. 178-207). Springer International Publishing. Switzerland.
- 66- Krassig, H.A. (1993). *Cellulose: structure, Accessibility and Reactivity*, (p. 206-213). Gordon and Breach Science Publishers. Netherlands.
- 67- Pandey, A. (2008). *Handbook of Plant-Based Biofuels*, (p. 127). CRC Press. USA.
- 68- Burehard, W. (2003). Solubility and solution structure of cellulose derivatives. *Cellulose*, 10(3), 213-225.
- 69- Wertz, J.L., Bédué, O., Mercier, J.P. (2010). *Cellulose Science and Technology*, (p. 148-174). EPFL Press. United States of America.
- 70- Sjoström, E. (2013). *Wood chemistry: fundamentals and applications*, (p. 206, 207). Academic press, Inc. United Kingdom.
- 71- Kennedy, J.F., Phillips, G.O., Williams, P.A., Piculell, J.L. (1995). *Cellulose and Cellulose Derivatives: Physico-chemical aspects and industrial applications*, (p. 131, 132). Woodhead Publishing. Sweden.
- 72- Heinze, T. (2005). *Polysaccharides I: Structure, Characterisation and Use*, (p. 105-113). Springer. Germany.
- 73- Fengel, D., Wegener, G., Gruyter, D.E. (1983). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, (p. 5-517). Walter de Gruyter. New York.
- 74- Mazza, M. (2009). *Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO₂ supercritique*. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse.
- 75- Do Thi, V.V. (2011). *Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non*. Thèse de doctorat de l'université de Grenoble et de l'université des sciences de Hochiminh ville.

- 76- Fang, Z., Smith, R.L.Jr., Qi, X. (2014). *Production of Biofuels and Chemicals with Ionic Liquids*, (p. 111). Springer. United Kingdom.
- 77- Heinze, T., Liebert, T., Koschella, A. (2006). *Esterification of Polysaccharides*, (p. 41-182). Springer. Germany.
- 78- Biswas, A., Shogren, R.L., Willett, J.L. (2005). Solvent-free process to esterify polysaccharides. *Biomacromolecules*, 6(4), 1843-1845.
- 79- Peres de Paula, M., Lacerda, T.M., Frollini, E. (2008). Sisal cellulose acetates obtained from heterogeneous Reactions. *Express Polymer Letters*, 2(6), 423-428.
- 80- Gopal, M., Bhaduri, S.K., Banerjee, S.K., Sao, R.P. (1985). Acetylation of jute and its infra-red spectra of acetylated jute studies. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 10, 68-70.
- 81- Olaru, N., Olaru, L., Vasile, C., Ander, P. (2011). Surface modified cellulose obtained by acetylation without solvents of bleached and unbleached Kraft pulps. *Polimery*, 56(11-12), 834-840.
- 82- Hussain, A.I., Abdel-Kader, A.H., Ibrahim, A.A. (2010). Effect of modified linen fiber waste on physico-mechanical properties of polar and non-polar rubber. *Nature and Science*, 8(8), 82-93.
- 83- Rana, A.K., Basak, R.K., Mitra, B.C., Lawther, M., Banerjee, A.N. (1994). Studies of acetylation of jute using simplified procedure and its characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(8), 1517-1523.
- 84- Hill, C.A.S., Cetin, N.S., Ozmen, Z. (2000). Potential catalysts for the acetylation of wood. *Holzforschung*, 54(3), 269- 272.
- 85- Höfle, G., Steglich, W., Vorbrüggen, H. (1978). 4-Dialkylaminopyridines as highly active acylation catalysts. *Angewandte Chemie*, 17(8), 569-583.
- 86- Sun, R.C., Sun, X.F., Sun, J.X., Zhu, Q.K. (2004). Effect of tertiary amine catalysts on the acetylation of wheat straw for the production of oil sorption-active materials. *Comptes Rendus Chimie*, 7(2), 125-134.
- 87- Luo, J., Sun, Y. (2005). Acetylation of cellulose using recyclable polymeric catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(4), 3288-3296.
- 88- Rudnik, E. (2008). *Compostable Polymer Materials*, (p.48). Elsevier. Netherlands.
- 89- Peydecastaing, J., Girardeau, S., Vaca-Garcia, C., Borredon, M.E. (2005). Long chain cellulose esters with very low DS obtained with non-acidic catalysts. *Cellulose*, 13(1), 95 -103.

- 90- Salamone, J.C. (1998). *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*, (p. 215-217). CRC press. United States of America.
- 91- Vaca-Garcia, C., Borredon, M.E. (1999). Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: reactions with fatty acids. *Bioresource Technology*, 70(2), 135-142.
- 92- Jandura, P., Kokta, B.V., Riedl, B. (2000). Fibrous long-chain organic acid cellulose esters and their characterisation by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, solid-state CP/MAS C-13-NMR and Xray diffraction. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(7), 1354-1365.
- 93- Popescua, M.C., Totolina, M., Tibirmab, C.M., Sdrobisa, A., Stevanovich, T., Vasilea, C. (2011). Grafting of softwood kraft pulps fibers with fatty acids under cold plasma Conditions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(2), 326–335.
- 94- Kwatra, H.S., Caruthers, J.M., Tao, B.Y. (1992). Synthesis of long chain fatty acids esterified onto cellulose via the vacuum-acid chloride process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(12), 2647-51.
- 95- Wang, P., Tao, B.Y. (1994). Synthesis and characterization of long-chain fatty acid cellulose ester (FACE). *Journal of Applied Polymer Science*, 52(6), 755-761.
- 96- Thiebaud, S., Borredon, M.E. (1995). Solvent-free wood esterification with fatty acid chlorides. *Bioresource Technology*, 52(2), 169-173.
- 97- Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Pascoal Neto, C., Belgacem, M.N., Gandini, A. (2005). Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2), 1093–1102.
- 98- Sophie Berlioz. (2007). *Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites*. Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier. France.
- 99- Belosinschi, D., Chabot, B., Brouillette, F. (2012). Release paper: can phosphate esters be an alternative to silicone? *Bioresources*, 7(1), 902-912.
- 100- Gellerstedt, F., Gatenholm, P. (1999). Surface properties of lignocellulosic fibers bearing carboxylic groups. *Cellulose*, 6(2), 103–121.

- 101- Papadopoulos, A.N. (2006). Chemical modification of pine wood with propionic anhydride: effect on decay resistance and sorption of water vapour. *Bioresources*, 1(1), 67-74.
- 102- Manikandan Nair, K.C., Sabu, T. (2003). Effect of interface modification on the mechanical properties of polystyrene-sisal fiber composites. *Polymer composites*, 24(3), 332–343.
- 103- Arbelaz, A., Fernandez, B., Valea, A., Mondragon, I. (2005). Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(3-caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content. *Carbohydrate Polymers*, 64(2), 224–232.
- 104- Bakar, A.A., Baharulrazi, N. (2008). Mechanical properties of benzoylated oil palm empty fruit bunch short fiber reinforced poly(vinyl chloride) composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47(10), 1072–1079.
- 105- Sreekumar, P.A., Kuruvilla, J., Unnikrishnan, G., Sabu, T. (2011). Surface-modified sisal fiber-reinforced eco-friendly composites: mechanical, thermal, and diffusion studies. *Polymer Composites*, 32(1), 131-138.
- 106- Jandura, P., Riedl, B., Kokta, B.V. (2000). Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. *Polymer Degradation and Stability*, 70 (3), 387-394.
- 107- Ichhaporla, P.K. (2008). *Composites from Natural Fibers*, thèse de doctorat de l'université du nord Carolina.
- 108- Mallick, P.K., M. Dekker (1997). *Composites Engineering Handbook*, (p. 1-129). Marcel Dekker Inc. United States of America.
- 109- Brigante, D. (2014). *New Composite Materials Selection, Design, and Application*, (p. 2-20). Springer. United Kingdom.
- 110- Hollaway, K.L. (1994). *Handbook of Polymer Composites for Engineers*, (p. 4-18). Woodhead Publishing Limited. United Kingdom.
- 111- Pickering, P. (2008). *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*, (p. 67-128). CRC Press. United Kingdom.
- 112- Mallick, P.K. (2007). *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*, Third Edition, (p. 1-33). CRC Press. United States of America.
- 113- Krishan, K.C. (2013). *Composite Materials: Science and Engineering*, (p. 4-183). Springer. United Kingdom.

- 114- John, M.J., Sabu, T. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71(3), 343–364.
- 115- Kohler, E., Bergner, A., Odenwald, S. (2000). Influence of production method on the properties of flax/polypropylene nonwovens. *Technische Textilien*, 43(1), 25.
- 116- Sbhankar, M., Debi, P.G., Palash, P. (2014). A Review of flax nonwovens: manufacturing, properties, and applications. *Journal of Natural Fibers*, 11(4), 365–390.
- 117- Eckold, G. (1994). *Design and Manufacture of Composite Structures*, (p. 21-27). Woodhead Publishing Limited. United Kingdom.
- 118- Coroller, G., Lefeuvre, A., Le Duigou, A., Bourmaud, A., Ausias, G., Gaudry, T., Baley, C. (2013). Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 51, 62–70.
- 119- Goutianos, S., Peijs, T., Nystrom, B., Skrifvars, M. (2006). Development of flax fibre based textile reinforcements for composite applications. *Applied Composite Materials*, 13(4), 199–215.
- 120- Berreur, L., De Maillard, B., Nösperger, S. (2001). *L'industrie française des matériaux composites, étude stratégique*. DiGITIP/SIM.
- 121- Mallick, P.K. (2007). *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*, Second Edition, (p. 43-53). CRC Press. United States of America.
- 122- Bourban, P.-E. (2004). *Traité des matériaux-Matériaux composites à matrice organique : constituants, procédés, propriétés*, (p. 180-214). Presses polytechniques et universitaires Romandes. Lausanne.
- 123- Hull, D., Clyne, T.W. (1996). *An Introduction to Composite Materials*, Second Edition, (p. 30-32). Cambridge university press. United Kingdom.
- 124- Lee, S.M. (1993). *Handbook of Composite Reinforcements*, (p. 90). Wiley-VCH. United States of America.
- 125- Ehrburgeret, P., Donnet, J.B. (1980). Interface in composite materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 294(1411), 495-505.
- 126- Park, S.J., Seo, M.-K. (2011). *Interface Science and Composites*, (p. 2-9). Elsevier.
- 127- Hsu., J.-P. (1999). *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, (p. 387). Marcel Dekker Inc. Netherlands.

- 128- Desiraju, G.R., Steiner, T. (2001). *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*, (p. 1). Oxford university press. United Kingdom.
- 129- Chung, D.D. L. (2013). *Composite Materials: Science and Applications*, (p. 8-30). Springer. United Kingdom.
- 130- Salit, M.S. (2014). *Tropical Natural Fibre Composites: Properties, Manufacture and Applications*, (p. 53-103). Springer. Singapore.
- 131- Chand, N., Fahim, M. (2008). *In Tribology of Natural Fiber Polymer Composites*, (p. 44). CRC Press. United Kingdom.
- 132- Davis, J.R. (2004). *Tensile Testing*, 2nd Edition, (p. 4-183). ASM international.
- 133- Bazergui, A. (2002). *Résistance des matériaux*, troisième édition. (p. 258). Presses Internationales Polytechnique.
- 134- Zafeiropoulos, N.E., Vickers, P.E., Baillie, C.A., Watts, J.F. (2003). An experimental investigation of modified and unmodified flax fibres with XPS, ToF-SIMS and ATR-FTIR. *Journal of Materials Science*, 38(19), 3903 – 3914.
- 135- Abdul Khalil, H.P.S., Issam, A.M., Ahmad Shakri, M.T., Suriani, R., Awang, A.Y. (2007). Conventional agro-composites from chemically modified fibres. *Industrial Crops and Products*, 26(3), 315–323.
- 136- Zafeiropoulos, N.E., Williams, D.R., Baillie, C.A., Matthews, F.L. (2002). Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene compositematerials. Part I. Development and investigation of surface treatments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(8), 1083–1093.
- 137- Callum, A.S., Hill, H.P.S., Abdul Khalil, M.D.H. (1998). A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres. *Industrial Crops and Products*, 8(1), 53–63.
- 138- Luz, S.M., Del Tio, J., Rocha, G.J.M., Goncalves, A.R., Del'Arco Jr., A.P. (2008). Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(9), 1362–1369.
- 139- Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T., Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883–2892.
- 140- Ismail, H., Hamid Abdullah, A., Abu Bakar, A. (2011). Influence of Acetylation on the Tensile Properties, Water Absorption, and Thermal Stability of (High-Density

- Polyethylene)/(Soya Powder)/(Kenaf Core) Composites. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 17(2), 132-137.
- 141- Liu, F.P., Wolcott, M.P., Gardner, D.J., Rials, T.G. (1995). Characterization of the interface between cellulosic fibers and a thermoplastic matrix. *Composites Interfaces*, 2(6), 419-432.
- 142- Bledzki, A.K., Mamun, A.A., Lucka-Gabor, M., Gutowski, V.S. (2008). The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Express Polymer Letters*, 2(6), 413-422.
- 143- Baiardo, M., Zini, E., Scandola, T.G. (2004). Flax fibre-polyester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(6), 703-710.
- 144- Khalil, H.P.S.A., Ismail, H., Rozman, H.D., Ahmed, M.N. (2001). The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices. *European Polymer Journal*, 37(5), 1037-1045.
- 145- Manikandan Nair, K.C., Thomas, S., Groeninckx, G. (2001). Thermal and dynamic mechanical analysis of short sisal fibre reinforced polystyrene composites. *Composite Science and Technology*, 61(16), 2519-2529.
- 146- Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Liu, Y., Yang, G.C., Zeng, H.M. (2001). The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 61(10), 1437-1447.
- 147- Baley, C., Busnel, F., Grohens, Y., Sire, O. (2006). Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre-polyester resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(10), 1626-1637.
- 148- Zhu, J., Zhu, H., Njuguna, J., Abhyankar, H. (2013). Recent development of flax fibres and their reinforced composites based on different polymeric matrices. *Materials*, 6(11), 5171-5198.
- 149- Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, I. (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review. *Polymer Engineering And Science*, 49(7), 1253-1272.
- 150- Gassan, J., Mildner, I., Bledzki, A.K. (1999). Influence of fiber structure modification on the mechanical properties of flax fiber-epoxy composites. *Mechanics of Composite Materials*, 35(5), 435-440.
- 151- Mwaikambo, L.Y., Martuscelli, E., Avella, M. (2000). Kapok/cotton fabric-polypropylene composites. *Polymer Testing*, 19(8), 905-918.

- 152- Mat Taib, R., Ramarad, S., Mohd Ishak, Z.A., Rozman, H.D. (2010). Effect of acetylation and MAPE on the properties of steam-exploded Acacia mangium fiber-HDPE composites. *Journal of Reinforced Plastics And Composites*, 29(3), 431-444.
- 153- Sreekala, M.S., Kumaran, M.G., Seena, J., Jacob, M., Thomas, S. (2000). Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance. *Applied Composite Materials*, 7(5), 295-329.
- 154- Van de Weyenberg, I., Ivens, J., De Coster, A., Kino, B., Baetens, E., Verpoest, I. (2003). Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites. *Composite Science and Technology*, 63(9), 1241-1246.
- 155- Bisanda, E.T.N. (2000). The effect of alkali treatment on the adhesion, characteristics of sisal fibres. *Applied Composite Materials*, 7(5), 331-339.
- 156- Moyeenuddin, A., Sawpan, Pickering, K.L., Fernyhough, A. (2011). Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(3), 310-319.
- 157- George, J., Ivens, J., Verpoest, I. (1999). Mechanical properties of flax fibre reinforced epoxy composites. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 272(1), 41-45.
- 158- Van de Weyenberg, I., Chi Truong, T., Vangrimde, B., Verpoest, I. (2006). Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9), 1368-1376.
- 159- Faulstich de Paiva, J.M., Frollini, E. (2006). Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(4), 405-417.
- 160- Botaro, V.R., Siqueira, G., Megiatto Jr., J.D., Frollini, E. (2010). Sisal fibers treated with NaOH and benzophenonetetracarboxylic dianhydride as reinforcement of phenolic matrix. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(1), 269-276.
- 161- Wang, B., Panigrahi, S., Tabil, L., Crerar, W. (2007). Pre-treatment of flax fibers for use in rotationally molded biocomposites. *Journal of Reinforced Plastics And Composites*, 26(5), 447-463.

- 162- Herrera-Franco, P.J., Valadez-Gonzalez, A. (2005). A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, 36(8), 597–608.
- 163- Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J.M., Olayo, R., Herrera-Franco, P.J. (1999). Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, 30(3), 309–320.
- 164- Belgacem, M.N., Gandini, A. (2005). The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. *Composite Interfaces*, 12(1-2), 41–75.
- 165- Biagiotti, J., Puglia, D., Torre, L., Kenny, J.M. (2004). A systematic investigation on the influence of the chemical treatment of natural fibers on the properties of their polymer matrix composites. *Polymer Composites*, 25(5), 470- 479.
- 166- Lu, T., Jiang, M., Jiang, Z., Hui, D., Wang, Z., Zhou, Z. (2013). Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites. *Composites: Part B*, 51, 28–34.
- 167- Rozman, H.D., Hilme, K.R.A., Abubakar, A., (2007). Polyurethane composites based on oil palm empty fruit bunches: effect of isocyanate/hydroxyl ratio and chemical modification of empty fruit bunches with toluene diisocyanate and hexamethylene diisocyanate on mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(4), 2290–2297.
- 168- Monteiro, S.N., Calado, V., Rodriguez, R.J.S., Margem, F.M. (2012). Thermogravimetric behaviour of natural fibres reinforced polymer composites—an overview. *Materials Science and Engineering A*, 557, 17–28.
- 169- Nwabunma, D., Kyu, T. (2008). *Polyolefin Composites*, (p. 238). Wiley Edition. Canada.
- 170- Monteiro, S.N., Calado, V., Rodriguez, R.J.S., Margem, F.M. (2012). Thermogravimetric stability of polymer composites reinforced with less common lignocellulosic fibers – an overview. *Journal of Material Research and Technolgy*, 1(2), 117-126.
- 171- Albano, C., Gonzalez, J., Ichazo, M., Kaiser, D. (1999). Thermal stability of blends of polyolefins and sisal fiber. *Polymer Degradation and Stability*, 66(2), 179–190.

PARTIE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

MÉTHODOLOGIE DE L'ÉTUDE

D'après l'étude bibliographique présentée dans le chapitre précédent, nous avons constaté que les fibres lignocellulosiques acylées sont des composés présentant un grand intérêt dans le domaine des composites notamment grâce à leur caractère hydrophile réduit. Ces fibres permettent d'apporter une grande valeur ajoutée à la matière végétale (en particulier la cellulose) et peuvent concurrencer les fibres synthétiques d'origine pétrochimique. L'acétylation est parmi les traitements chimiques des fibres les plus étudiés par les équipes de recherche. Cependant, peu d'études se sont intéressées au rapport coût-efficacité des procédés et la possibilité d'industrialisation. A cet égard nous avons développé dans la présente étude un procédé d'acétylation respectueux de l'environnement et économiquement viable en termes d'énergie et d'équipement utilisé tout en laissant présager une amélioration de la compatibilité des fibres avec les matrices polymériques. Nous avons développé ainsi le protocole et l'analyse associée permettant, à partir des mesures macroscopiques, d'affiner notre compréhension de ce traitement chimique à une échelle microscopique.

Dans la première partie, les fibres de lin et les fibres issues de la pâte Kraft et la pâte thermomécanique ont été acétylées en masse, ensuite leurs caractéristiques microstructurales et physicochimiques ont été étudiées par l'intermédiaire d'une série de techniques d'analyse. En effet, la complexité des substrats celluloses nécessite l'utilisation d'une combinaison de techniques d'analyse telles que la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire, la diffraction des rayons X ainsi que la microscopie électronique. Ces techniques permettent une description détaillée de la structure des fibres au niveau moléculaire et supramoléculaire. L'effet du greffage de chaînes grasses sur la morphologie des fibres de pâte Kraft a été également étudié. Notre choix de fibres a porté sur le lin en raison de sa grande résistance intrinsèque et sur les fibres du bois dans le but d'étudier la possibilité d'utiliser ces fibres comme renfort des composites, qui reste une application à plus grande valeur ajoutée comparée au domaine papetier.

Les fibres ainsi modifiées ont été utilisées pour fabriquer des renforts de différentes formules par des procédés papetiers. Deux types de renforts ont été élaborés ; le premier à base du lin natif et acétylé fabriqué dans le but d'évaluer l'effet du traitement chimique sur

les propriétés des renforts, principalement la résistance mécanique et la perméabilité. Le deuxième type de renfort est de nature hybride (lin/Kraft) élaboré pour évaluer l'effet de l'incorporation des fibres de bois acétylées sur la morphologie, la résistance mécanique et la perméabilité du réseau fibreux du lin. Par ailleurs, des feuilles papier à base de fibres de bois acylées ont été également fabriquées dans le but d'augmenter l'affinité du papier obtenu avec les matrices polymériques. Les feuilles ainsi obtenues ont été caractérisées sur le plan morphologique et mécanique. Il est à noter que les échantillons papier précités peuvent être combinés avec des fibres libériennes unidirectionnelles pour fabriquer des renforts permettant d'avoir des composites avec des propriétés reproductibles.

Finalement, les renforts ainsi confectionnés ont été combinés avec une matrice époxy et une matrice polyéthylène basse densité dans le but d'évaluer l'effet de l'acétylation, menée dans des conditions écologiques et économique, sur les propriétés des composites résultants. A cette fin des tests de traction ont été réalisés et les faciès de rupture ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage qui permet de vérifier l'amélioration des interactions fibre-matrice induite par traitement chimique. L'effet de l'acétylation des fibres sur la stabilité thermique des composites a été également étudié grâce à l'analyse thermogravimétrique.

I. Matériaux

I.1. Fibres végétales

- ✓ Pâte Kraft blanchie de résineux, fournie par Kruger Wayagamack, Trois-Rivières, Canada.
- ✓ Pâte thermomécanique (PTM) issue d'un mélange de bois provenant de Kruger Trois-Rivières, Canada.
- ✓ Lin de Safilin, Sczytno, Pologne.

Avant toute utilisation ultérieure, les fibres de lin ont été découpées à une longueur moyenne de 5 mm à partir d'une bobine de lin alors que les fibres des pâtes de bois ont été utilisées telles que reçues, sans traitement préliminaire (Figure II.1).

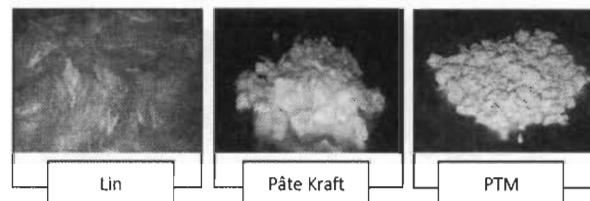


Figure II.1 Images des fibres végétales utilisées.

I.2. Produits chimiques

- ✓ Réactifs : l'anhydride acétique et le chlorure d'octanoyle de qualité réactif livrés par Sigma Aldrich avec une pureté $\geq 99\%$.
- ✓ Catalyseurs : l'acide sulfurique concentré et le diméthylaminopyridine (DMAP) fournis respectivement par Fisher Chemical et Sigma-Aldrich.
- ✓ Solvant de réaction : le toluène (qualité technique).
- ✓ Solvants de lavage : l'acétone et l'éthanol (qualité technique).
- ✓ Agent desséchant : le Na_2SO_4 anhydre livré par Sigma Aldrich.

À l'exception du toluène qui a été séché par Na_2SO_4 anhydre, tous les produits chimiques ont été utilisés tels que reçus sans traitement préliminaire.

I.3. Matrices polymériques

- ✓ Matrice thermodurcissable : la résine époxy et son durcisseur correspondant fournis par Adtech Plastic Systems (Oklaoma City OK), commercialisés respectivement sous le nom de Marine 820 epoxy laminating resin et Marine 824 hardener.
- ✓ Matrice thermoplastique : le polyéthylène basse densité (PEBD) fourni par NOVA Chemicals (Canada) et caractérisé par un indice de fluidité de 1.0 g/10 min et une densité de 0.92 g/cm³.

II. Synthèse et caractérisation des fibres lignocellulosiques modifiées

II.1. Modification chimique des fibres

II.1.1. Acétylation en masse

L'acétylation des trois types de fibres par l'anhydride acétique a été menée en phase hétérogène, en masse et sous l'action catalytique de l'acide sulfurique. Le rapport réactif/catalyseur utilisé dans la présente étude a été proposé par Olaru et al. [1]. L'anhydride acétique (5 ml) a été mélangé manuellement avec l'acide sulfurique (10 μ l) dans un bécher à large diamètre. Après avoir ajouté 1 g de fibre au milieu réactionnel, le bécher a été couvert par un film en aluminium pour minimiser l'hydrolyse de l'anhydride acétique sous l'effet de l'humidité environnante. L'acétylation a été menée à température ambiante (22 °C), sans agitation, pendant 30 min, 1, 2, 3, 4, 11 et 24 h. A la fin de la réaction, les fibres ont subi une série de lavages et de filtrations avec un mélange acétone/éthanol (équivalent), ensuite avec de l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre. Après lavage, les fibres modifiées ont été séchées sous vide à température ambiante. Il est à noter que les fibres n'ont pas été séchées à l'étuve pour conserver leur résistance mécanique [2, 3].

II.1.2. Greffage de chaînes grasses

La réaction d'acylation par le chlorure d'octanoyle a été menée dans des conditions hétérogènes en présence du toluène en tant que solvant de la réaction. La forte réactivité du chlorure d'acide vis-à-vis de la cellulose a été améliorée davantage par le diméthylaminopyridine. Le protocole de la réaction d'estérification a été établi grâce à une étude qui a couvert un large champ d'investigation en termes de rapport fibre/chlorure

d'octanoyle/DMAP et temps de réaction. Il y a lieu de signaler que le greffage de chaînes grasses a été limité aux fibres de pâte Kraft.

Un gramme de fibres issues de la pâte Kraft sèche a été mélangé avec du DMAP (0,1 g) dans un ballon contenant 50 mL de toluène. Le mélange est porté à reflux à 115 ± 5 °C, sous agitation constante. Ensuite 12 ml du chlorure d'octanoyle ont été ajoutés, goutte à goutte, au mélange réactionnel sous agitation constante pendant 2 heures à 115 ± 5 °C. Après filtration sous vide, les fibres ont été lavées avec un mélange acétone/éthanol, puis abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Avant toute caractérisation, les fibres modifiées ont été séchées au four à 105 °C.

II.2. Techniques et méthodes de caractérisation physico-chimique et structurale des fibres lignocellulosiques acylées

Après modification chimique, les fibres végétales ont fait l'objet d'une étude approfondie de leurs propriétés structurales et physico-chimiques, principalement les fibres acétylées, à l'aide d'une série de techniques d'analyse détaillées dans les paragraphes ci-dessous.

II.2.1. Rendement des réactions d'acylation

Le rendement d'acétylation a été évalué sur la base du gain massique calculé selon l'équation suivante :

$$G (\%) = \frac{\text{Masse finale} - \text{Masse initiale}}{\text{Masse initiale}} \times 100 \quad \text{Éq II.1}$$

Le gain massique ainsi obtenu permet d'obtenir une estimation du degré de substitution selon l'équation ci-après :

$$DS_G = \frac{G \times M_c}{M_R - M_{SP}} \quad \text{Éq II.2}$$

Où

M_c : la masse molaire du motif élémentaire de la cellulose soit 162 g/mol.

M_R : la masse molaire de l'anhydride acétique soit 102.09 g/mol.

M_{SP} : la masse molaire de l'acide acétique, sous-produit de la réaction d'acétylation soit 60.05 g/mol [4].

Dans le cas des fibres estérifiées par le chlorure d'octanoyle, le gain massique ne permet pas d'évaluer le rendement de la réaction en raison de la perte d'une fraction de fibres au cours du lavage.

II.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La FTIR est une technique d'analyse simple et rapide, largement utilisée en chimie organique. Elle permet d'identifier les liaisons moléculaires spécifiques et les groupements fonctionnels présents dans la structure chimique des macromolécules [5]. C'est une technique parfaitement adéquate à l'étude du changement de la structure chimique des fibres lignocellulosiques après acylation.

Dans la présente étude, les spectres d'absorption dans l'infrarouge moyen des fibres acylées ont été obtenus par un spectrophotomètre de type Thermo Scientific Smart iTR. Les échantillons ont été analysés en mode réflexion diffuse entre 500 et 4000 cm^{-1} . Un total de 16 acquisitions a été enregistré pour chaque échantillon avec une résolution de 1 cm^{-1} .

II.2.3. Résonance magnétique nucléaire du carbone 13 couplée CP/MAS

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide est parmi les techniques d'analyse les plus puissantes qui permettent d'élucider la structure tridimensionnelle des macromolécules au sein des polymères solides. La RMN s'applique à plusieurs atomes, principalement l'hydrogène, le carbone, le phosphore et le fluore. L'analyse d'un spectre ^{13}C -RMN à haute résolution donne des indications spécifiques sur le squelette carboné d'une molécule. Grâce à cette technique les chercheurs ont pu étudier en détail les structures des substrats celluloses. La spectroscopie RMN du carbone se base sur la présence du ^{13}C dont la sensibilité du déplacement chimique permet de caractériser en détail les différents fragments présents dans les polymères organiques. Pour avoir des spectres nets deux techniques sont généralement utilisées à savoir la polarisation croisée proton-carbone (CP) et la rotation à l'angle magique (MAS). La combinaison de ces deux techniques permet d'avoir des spectres ^{13}C -RMN dont le nombre de pics et leurs déplacements chimiques apportent des informations sur les différents types d'atomes de carbone présents dans le matériau analysé [6-9]. De ce fait, l'utilisation de la RMN dans la présente étude permet la détection de la présence du carbone du groupement acétyle greffé sur le squelette des fibres lignocellulosiques. Les spectres ^{13}C -RMN (CP/MAS) des fibres

natives et acétylées ont été obtenus en utilisant un spectromètre Varian 300 INOVA opérant à 100 MHz.

II.2.4. Diffraction des rayons X

La connaissance de la structure des matériaux est indispensable pour la compréhension de la réponse de ces matériaux aux sollicitations externes [10]. L'analyse de la diffraction des rayons X est la méthode la plus utilisée pour déterminer avec précision à la fois la nature et la concentration des composés présents dans un système cristallin ou semi-cristallin. Elle permet la détermination des positions des atomes, des longueurs et des angles de liaison ainsi que la proximité spatiale des atomes non liés dans les matériaux capables de former des solides cristallins. Bragg et collaborateurs considèrent que les cristaux sont organisés sous forme de plans d'atomes qui se comportent comme des plans réfléchissants. Ces plans sont capables de produire un faisceau diffracté lorsque les rayons X de longueur d'onde donnée entrent en collision avec ces plans à un angle θ et ils se reflètent à un angle identique. L'identification d'un matériau à partir de son spectre de diffraction est basée sur la position des pics (valeur de 2θ) et leurs intensités relatives. La valeur de 2θ est déterminée à partir de l'équidistance d_{hkl} entre deux familles de plans du cristal. Cette distance est calculée à l'aide de l'équation de Bragg, moyennant la connaissance de la longueur d'onde (λ) de la source et de l'angle mesuré [10-12].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Éq II.3}$$

Les intensités des pics dépendent du nombre et de la nature des centres atomiques de réflexion dans chaque ensemble de plans [12].

Dans la présente étude la diffraction des rayons X a été utilisée pour évaluer l'effet de l'acylation sur l'ordre cristallin des fibres lignocellulosiques. Les spectres RX ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Siemens GADDS Hi-Star avec des radiations Cu K(Alpha) entre 2 et 40 degré.

L'évolution de la cristallinité des fibres peut être étudiée en se basant principalement sur l'intensité des pics de diffraction des plans 002 et 10-1 qui décrivent respectivement les zones cristallines et amorphes des fibres [13, 14]. Sur la base de ces deux pics le pourcentage de cristallinité (%Cr) des fibres acylées a été déterminé selon l'équation suivante :

$$Cr(\%) = \frac{I_{(002)}}{I_{(002)} + I_{(am)}} \times 100 \quad \text{Éq II.4}$$

Avec

$I_{(002)}$: l'intensité du pic caractéristique de la phase cristalline des fibres situé à un angle 2θ près de 22° .

$I_{(am)}$: l'intensité de pic caractéristique de la phase amorphe situé à un angle 2θ près de 18° .

II.2.5. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie (TGA) est l'une des techniques expérimentales couramment utilisées pour étudier la stabilité thermique des polymères des parois cellulaires des fibres végétales. La TGA permet de quantifier la variation de la masse de la fibre associée à des transitions ou des processus de dégradation. Le principe de mesure consiste à chauffer l'échantillon soit à une vitesse de chauffe constante (mesure dynamique), soit à une température constante (mesure isotherme), ou peut également être soumis à des programmes de température spécifiques. En outre, l'environnement où se déroule l'expérience, qui peut être réactif (oxydant) ou inerte, joue un rôle important dans le processus thermique. Les résultats d'une mesure TGA sont généralement affichés sous forme de courbe dans laquelle la masse ou le pourcentage massique varie en fonction de la température ou du temps. Les résultats peuvent être également présentés sous forme de variation de la dérivée première de la courbe TGA en fonction de la température ou du temps. Cette dérivée nous renseigne sur la vitesse à laquelle le changement de masse se produit et elle est connue sous le nom de la thermogravimétrie différentielle ou la courbe DTG. Le changement de masse se produit lorsque l'échantillon perd de la matière ou réagit avec l'atmosphère environnante [15-17]. Différents phénomènes peuvent causer une perte ou même un gain de poids d'un échantillon, citant à titre d'exemple :

- ✓ L'évaporation des constituants volatils : séchage, désorption et adsorption de gaz...
- ✓ La décomposition par oxydation des substances organiques dans l'air ou l'oxygène.
- ✓ La décomposition thermique dans une atmosphère inerte, avec formation de produits gazeux.

Les données thermogravimétriques des fibres végétales acétylées et non traitées ont été obtenues en mode dynamique par un analyseur Diamond Pyris de Perkin-Elmer dans une plage de température entre 80 °C et 650 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Quant aux fibres de pâte Kraft acylées avec le chlorure d'octanoyle, elles ont été caractérisées par un analyseur Setaram de Eva entre 35 °C et 536 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

II.2.6. Analyse morphologique

L'analyse morphologique des fibres est d'une utilité majeure puisque les caractéristiques morphologiques des fibres affectent fortement les propriétés finales des matériaux fibreux. Pour cette raison, une étude approfondie de ces caractéristiques a été menée à l'échelle macro et microscopique.

Analyse à l'échelle microscopique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse largement utilisée pour étudier les caractéristiques microstructurales des matériaux à une échelle nano à micrométrique. La large utilisation de la MEB découle de la possibilité d'obtenir des images topographiques en trois dimensions analogues à des surfaces de matériaux dans une plage de grossissement entre 10 à 10,000X avec une résolution de l'ordre de 1 à 5 nm. L'aspect tridimensionnel des images est dû à la grande profondeur du champ du microscope électronique à balayage, ainsi que l'effet du relief de l'ombre du contraste des électrons secondaires et rétrodiffusés [18, 19].

Dans la présente étude, la microscopie électronique à balayage a été utilisée pour évaluer l'effet de l'acylation sur la morphologie des fibres lignocellulosiques. Les clichés MEB ont été obtenus grâce à un microscope JEOL JSM 5500 opérant en mode d'électrons secondaires avec un courant de faisceau de 100 mA et une tension d'accélération de 15 kV. La microscopie optique a été également utilisée pour confirmer et enrichir les observations obtenues par MEB. Les images ont été prises à l'aide d'un microscope optique type Zeiss.

Analyse à l'échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, la morphologie des fibres est caractérisée par des grandeurs dont les principales sont la longueur de la fibre et leurs indices de courbure (curl) et d'entortillement (kink). La Figure II.2 montre la forme des fibres présentant des courbures et des entortillements. La mesure de ces grandeurs a été réalisée selon la norme B.4P de

l'association technique des pâtes et papiers du Canada (ATPPC) en utilisant un analyseur électronique séquentiel de fibres (FAQ, Équipement Optest). Le principe de mesure consiste à pomper une suspension (fibre + eau) homogène de consistance extrêmement faible de fibres dans l'appareil, qui est équipé d'une caméra. Sur la base des images prises, l'analyseur dénombre les fibres et mesure par la suite leur longueur ainsi que les indices curl et kink. Cette méthode d'analyse a été appliquée pour étudier l'effet de l'acylation sur les grandeurs morphologiques des fibres issues de pâtes de bois. Quant aux fibres de lin, leur morphologie a été étudiée à l'aide d'un microscope optique Zeiss. Chaque valeur de longueur des fibres de lin est la moyenne de 60 mesures. Il y a lieu de signaler que la méthode FAQ n'a pas été appliquée au lin et ce pour des limitations techniques.

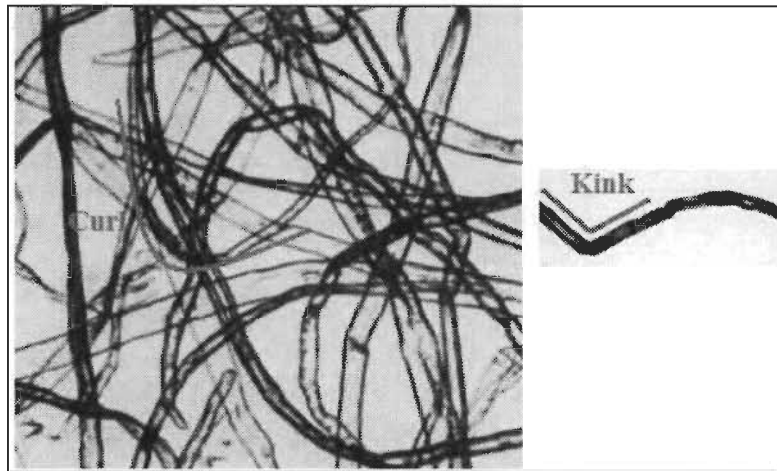


Figure II.2 Représentation schématique de la rectitude des fibres [20].

II.2.7. Mouillabilité des fibres

La mouillabilité des fibres lignocellulosiques par les matrices liquides joue un rôle important dans la fabrication des matériaux composites renforcés par ces fibres. En effet, cette propriété permet de prédire le potentiel d'adhérence fibre-matrice [21]. La mesure de l'angle de contact est une méthode simple qui permet d'évaluer l'affinité des fibres pour les liquides de différentes polarités. Une affinité élevée (meilleure mouillabilité) entre le liquide et la surface est obtenue lorsque les angles de contact entre la gouttelette et la surface sont faibles. Les valeurs de l'angle de contact à l'équilibre formé entre la surface des fibres et la tangente à la goutte d'eau ont été obtenues en utilisant un appareil Microdrop FTA 4000 (First Ten Angströms). Le dispositif est équipé d'une caméra qui permet à la fois la détermination de l'angle de contact à l'équilibre et la cinétique de son

évolution. Deux liquides ont été utilisés ; l'eau pour évaluer le caractère hydrophile des fibres après acétylation et une résine époxy afin d'évaluer l'efficacité du traitement chimique des fibres à améliorer leur affinité avec les matrices polymériques au sein des matériaux composites. Chaque valeur indiquée est la moyenne de trois mesures. Il est à noter que la mesure directe de l'angle de contact sur des fibres individualisées est expérimentalement quasi-impossible en raison de la forte variation de la courbure à l'interface [22]. De ce fait, pour obtenir une surface plane et lisse, des pastilles de fibres ont été fabriquées en utilisant une presse hydraulique à une pression de 15 MPa. Le diamètre des pastilles est d'environ 13 mm (Figure II.3).

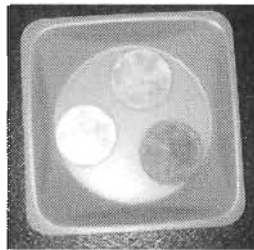


Figure II.3 Pastilles des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin.

En plus de l'affinité chimique, le comportement d'une goutte de liquide en fonction du temps dépend également de la porosité et la rugosité de la pastille. De ce fait, il s'est avéré important de mesurer ces variables pour une étude plus précise de l'effet de l'acylation sur la mouillabilité des fibres.

Porosité des pastilles

La porosité des pastilles a été calculée suivant la formule ci-après :

$$\text{Porosité (\%)} = \frac{V_t - V_f}{V_t} \times 100 \quad \text{Éq II.5}$$

Où V_t est le volume total de la pastille et V_f représente le volume occupé par les fibres qui est le rapport entre la masse de la pastille et la densité des fibres ($\sim 1,5 \text{ g/cm}^3$ [23]).

Rugosité des pastilles

La rugosité a été mesurée à l'aide d'un profilomètre optique de modèle NT1100 (Veeco) muni du logiciel Vision™. Cet instrument fournit une image de la surface en 2D ou 3D qui permet de quantifier les irrégularités micro et macro-géométriques de la surface de chaque pastille et de visualiser la topographie. Ces irrégularités sont définies par comparaison avec

une ligne "moyenne" et peuvent être des pics ou des creux. L'ensemble de ces défauts de surface constitue la rugosité. L'analyse d'un profil de surface consiste en la connaissance des amplitudes illustrées par les paramètres représentés dans à la Figure II.4. La signification de chaque paramètre est indiquée dans le Tableau II.1. Dans la présente étude la rugosité des pastilles a été caractérisée par la moyenne arithmétique (R_a) des distances entre les pics et les creux successifs. Ce paramètre "moyen" permet de donner une indication générale résumant les autres paramètres de la rugosité [24, 25]. Il y a lieu de signaler que la surface analysée était de 1 mm^2 , représentant environ 4 fois la surface qui peut être couverte par une goutte d'eau [26].

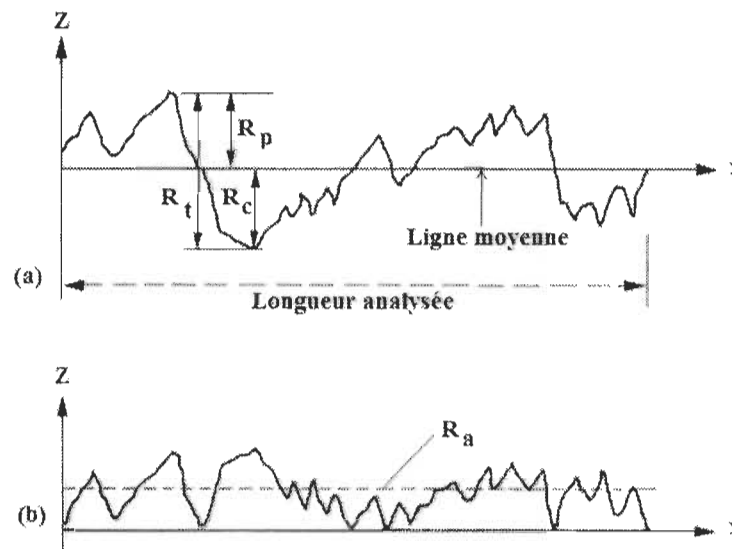


Figure II.4 Tracé du profil de rugosité sans modification (a) et avec des valeurs absolues de Z (b).

Tableau II.1 Principaux paramètres de rugosité [25].

Paramètre	Signification
R_p	Pic maximal observé sur la longueur analysée
R_c	Creux maximal observé sur la longueur analysée
R_t	Rugosité totale ; somme du pic maximal et du creux maximal observé sur la longueur analysée
R_a	Écart moyen, ou moyenne arithmétique des distances entre pics et creux successifs. "Ra" correspond à la différence entre cette distance moyenne et la "ligne centrale"

III. Elaboration et caractérisation des renforts à base de fibres acylées

III.1. Fabrication des renforts

Les renforts utilisés dans la présente étude ont été élaborés par des procédés papetiers. La préparation des mats et des feuilles de papier s'effectue en deux étapes principales, à savoir, la défibrillation et la confection.

La défibrillation consiste à désintégrer les fibres cellulosiques (modifiées et non modifiées) dans l'eau et ce dans le but d'avoir une surface de contact importante ;

La confection s'est effectuée dans une formette dynamique ou anglaise dont le principe de fonctionnement permet d'avoir une dispersion homogène des fibres dans le réseau fibreux.

III.1.1. Renforts des fibres de lin et renforts hybrides lin/Kraft

Les mats à base de fibres traitées et non traitées ont été fabriqués en utilisant une formette dynamique typiquement utilisée pour fabriquer du papier à l'échelle du laboratoire (Figure II.5). Les étapes de fabrication des mats sont indiquées dans la Figure II.6. Après pressage et séchage, la feuille est découpée en deux parties afin d'obtenir deux mats rectangulaires de dimensions 300 mm x 150 mm, dont les fibres sont légèrement orientées au cours du processus. Cette orientation, appelée *dynamic former orientation (DFO)*, se produit lorsque les fibres projetées entrent en contact avec le tambour rotatif [27]. Deux types de mat ont été élaborés, tel que décrit dans le Tableau II.2; Le premier est constitué de fibres courtes de lin avec des longueurs de fibres comprises entre 4 et 7 mm, afin d'évaluer l'effet du traitement chimique sur le renfort et par la suite sur les propriétés des composites résultants. Le second type de mat est composé d'un mélange équimassique de lin et des fibres pâte Kraft pour évaluer l'effet de l'ajout des fibres de bois non traitées et acétylées sur le réseau du lin.

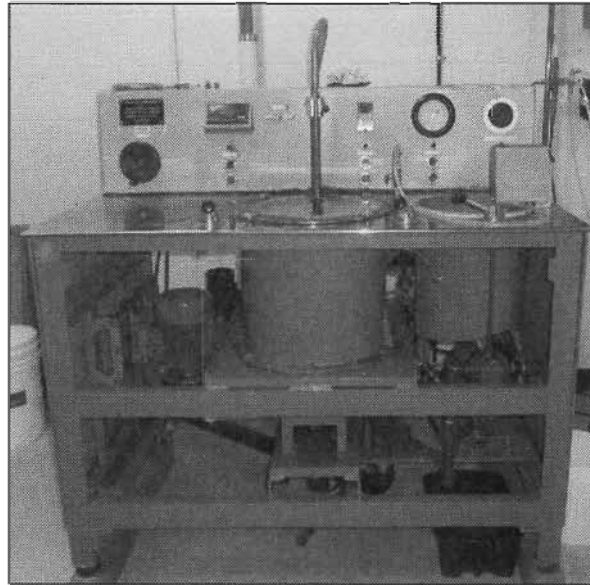


Figure II.5 Formette dynamique.

Tableau II.2 Type de mats fabriqués.

Type de mat	Echantillon (mats)	Abréviation de l'échantillon
Fibres de lin (4-7 mm)	Lin non lavé	LNL
	Lin lavé	LL
	Lin acétylé pendant 4h	LA-4h
	Lin acétylé pendant 24h	LA-24h
Fibres de lin / Fibres de Kraft (1:1)	Lin lavé/Kraft native	LL-KN
	Lin lavé/Kraft acétylée pendant 2h	LL-KA

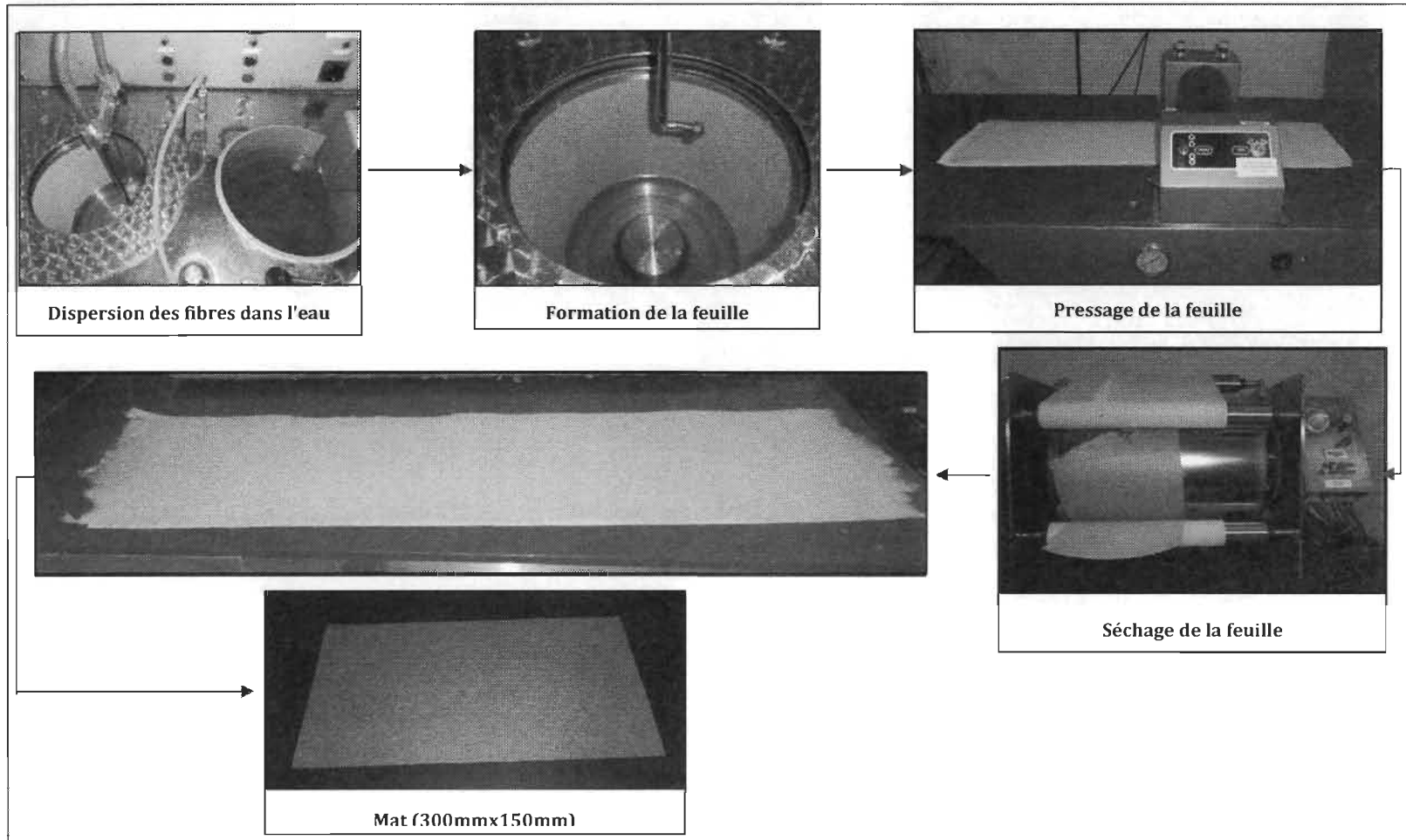


Figure II.6 Procédé de fabrication des mats de lin et lin/Kraf.

III.1.2. Renforts papier à base de fibres de bois

Les fibres de pâtes de bois acylées ont été également utilisées pour la fabrication des feuilles papier à l'aide d'une formette standard (British Handsheet Machine) selon la norme ATPPC-C.5. La Figure II.7 montre la formette anglaise ainsi que des accessoires utilisés pour la confection des feuilles. Deux types de formettes ont été élaborés en suivant les étapes indiquées dans la Figure II.8.

- Feuilles obtenues par incorporation des fibres de pâte Kraft et de PTM acétylés dans une matrice fibreuse native à des pourcentages bien définis (0%, 20%, 50%, 70% et 100%),
- Feuilles à base de fibres de pâte Kraft acylées-C8 : rapport Fibre Kraft/Fibre modifiées de 1/4.

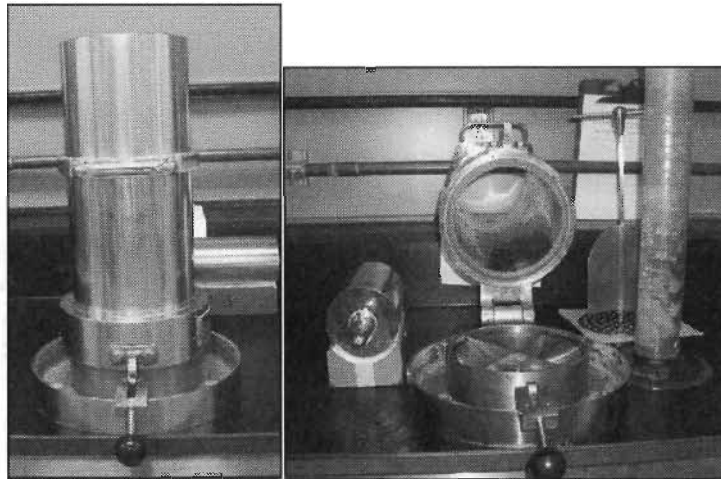


Figure II.7 Formette standard (anglaise) et accessoires de confection.

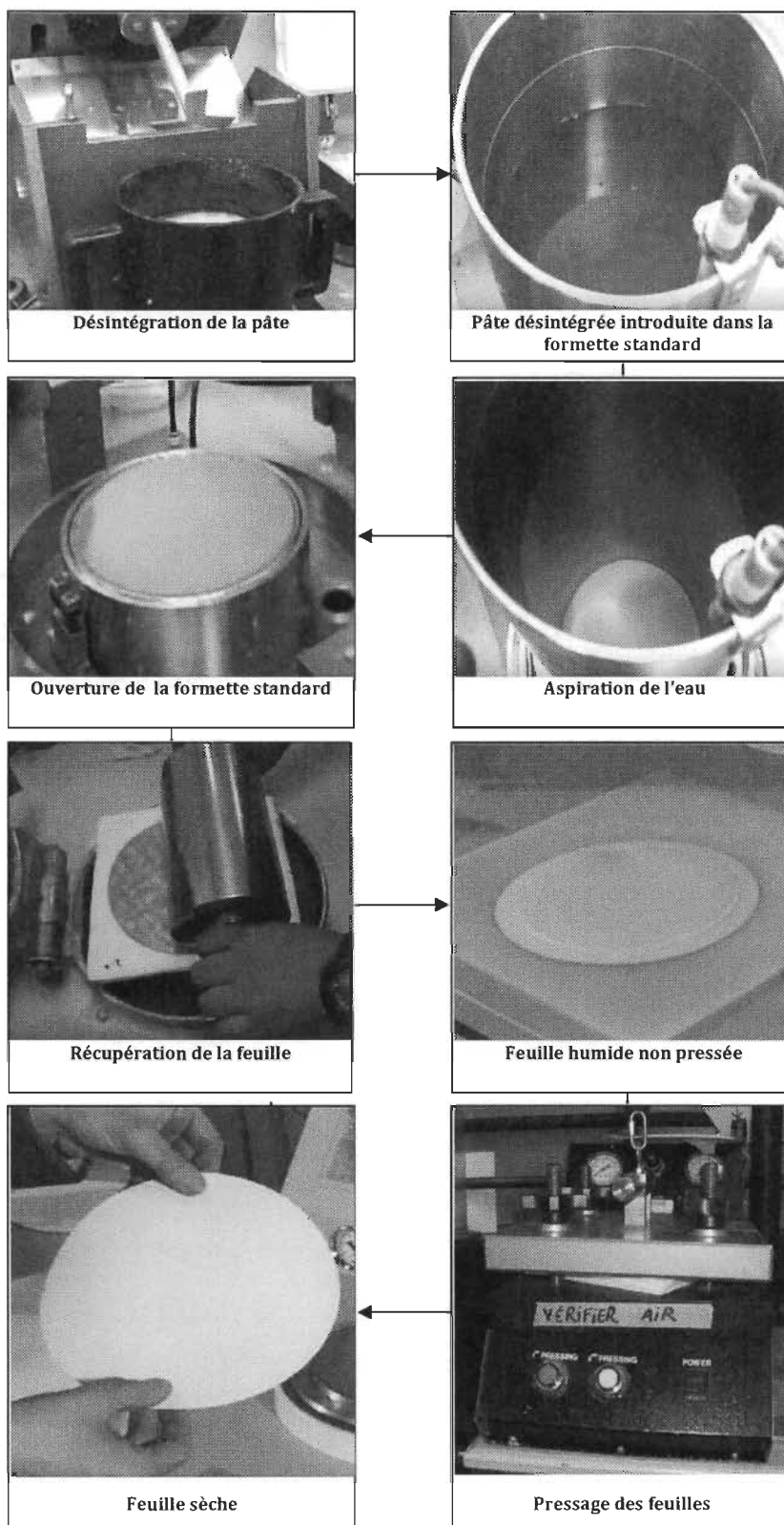


Figure II.8 Étapes de confection d'une feuille papier [28-30].

III.2. Caractérisation des réseaux fibreux

Le comportement des mats et des feuilles papier vis-à-vis des liquides et des sollicitations externes nous renseigne sur la structure du réseau fibreux et particulièrement la force des interactions entre les fibres et leur état d'enchevêtrement. A cette fin des tests destructifs et non destructifs ont été effectués. L'analyse non destructive consiste à mesurer la rugosité et la porosité ainsi que la perméabilité à l'époxy des mats. La morphologie des réseaux fibreux a été analysée par microscopie électronique à balayage et par microscopie optique. Quant à l'analyse destructive, elle a porté sur la résistance à la traction.

Il est à noter que les feuilles ont été conditionnées dans une pièce à température et humidité contrôlées (23°C ; 50%) avant toute caractérisation.

III.2.1. Grammage et épaisseur

Les propriétés des réseaux fibreux sont fortement influencées par le grammage (densité surfacique) de la feuille ainsi que son épaisseur [31]. La comparaison des propriétés de deux réseaux fibreux ne peut être faite qu'à épaisseur et grammage voisins. De ce fait, avant toute caractérisation, le grammage a été déterminé selon la norme ATPPC-D3 alors que l'épaisseur des mats a été mesurée selon la norme ATPPC-D4. Quant aux feuilles papier (Kraft et PTM), leur épaisseur a été déterminée par un permascope à sonde externe de type Phynix Surfex Pro S. Une moyenne de 11 mesures a été calculée.

III.2.2. Morphologie

La morphologie des renforts fibreux a été étudiée par un microscope électronique à balayage modèle JSM 5500 (JEOL) et par un microscope optique type Olympus équipé d'une caméra haute définition DP71.

III.2.3. Porosité et rugosité

Le comportement des renforts au cours de l'imprégnation par la résine est étroitement lié à la topographie de la surface (rugosité) et la porosité du réseau fibreux. Par conséquent, il est important de déterminer ces paramètres pour mieux évaluer l'effet du traitement chimique sur la perméabilité des renforts résultants. La mesure de la rugosité et la porosité des échantillons a été effectuée par un appareil Parker Print Surf (PPS) sous une pression d'air et une surface bien définie selon la norme ATPPC-D31. Chaque valeur est la

moyenne de dix-huit mesures.

Il y a lieu de signaler que la rugosité et la porosité obtenues par PPS traduisent respectivement les irrégularités de surface (exprimée en μm) et le flux d'air capable de passer à travers la structure poreuse de la feuille (exprimée en ml/min).

III.2.4. Résistance à la traction

La résistance à la rupture des mats et des feuilles est liée la résistance intrinsèque des fibres ainsi que l'état du réseau fibreux, en particulier les interactions fibre-fibre. Une étude détaillée de l'ensemble des facteurs influençant la résistance des réseaux fibreux a été présentée par Seth [32]. Dans le but d'évaluer l'effet de l'estérification sur les liaisons fibre-fibre, la résistance à la traction des différents réseaux fibreux a été déterminée. A cette fin, six bandes de 170 mm de long sur 25.5 mm de large de chaque mat ont été testées selon la norme ATPPC-D34 à l'exception de la largeur de l'échantillon qui a été réglée à 25.5 mm. Quant aux feuilles à base de fibres de pâtes de bois, elles sont testées conformément à la désignation D34 préconisée par la norme ATPPC. Les tests ont été effectués à 23 °C et 50% d'humidité relative conformément à la norme ATPPC-D.12.

III.2.5. Perméabilité

La perméabilité des renforts reflète leur comportement au cours de l'imprégnation par la résine durant la mise en œuvre du composite. Cette caractéristique est étroitement liée à l'affinité entre le renfort et la matrice testée. La présente étude met en évidence cette dépendance. Le dispositif expérimental utilisé dans notre étude est présenté dans la Figure II.9. Il est à noter que ce montage a été conçu par l'équipe de recherche du laboratoire de mécanique et éco-matériaux (LMEM) conformément aux exigences des références internationales de la perméabilité (international permeability benchmark) en terme de la hauteur de la cavité qui a été maintenue constante et uniforme durant le test [33]. Quatre mats (150 x 150 mm) de chaque renfort (lin et lin/Kraft) ont été empilés et tous orientés selon l'axe x imposé par l'orientation DFO. Avant de placer les mats dans le moule, ils ont été percés au centre pour produire une entrée d'injection de rayon $R_0 = 6,35$ mm, utilisé comme rayon d'entrée dans le calcul décrit ci-dessous. La pile de mats a été ensuite placée entre la plaque inférieure du moule et une plaque de verre comme le montre la Figure II.10. La résine époxy a été ensuite injectée sous vide à une pression constante de 100 kPa. Une fois la résine pénètre dans le moule plusieurs photos ont été prises dans un intervalle de

temps réguliers à l'aide d'un appareil photo Canon 10 mégapixels A640 monté perpendiculairement au plan du moule. Chaque photo est horodatée nous permettant ainsi de suivre l'évolution du front d'écoulement de la résine en fonction du temps.

Le montage est équipé d'une caméra vidéo qui permet de calculer le temps absolu d'injection de chaque photo prise. A l'aide de deux règles perpendiculaires placées sur le moule, une section rectangulaire de chaque photo prise de dimensions bien connues a pu être obtenue (Figure II.11). Les photos ont été ensuite traitées avec Matlab pour déterminer la longueur des rayons majeurs et mineurs (R_x et R_y). Une méthode de mesure identique a été utilisée par Lebrun et al. [27] et Ameri et al. [33].

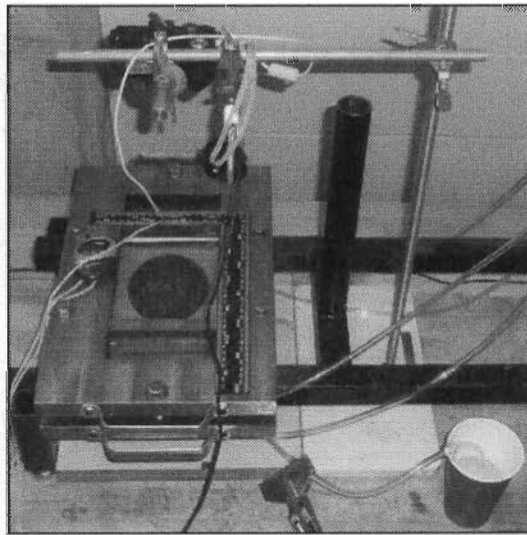


Figure II.9 Montage expérimental utilisé pour la mesure de la perméabilité des renforts.

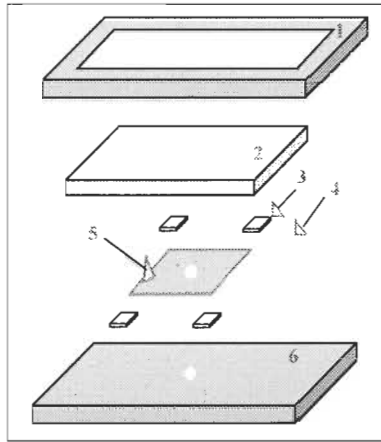


Figure II.10 Représentation schématique du moule utilisé pour la mesure de la perméabilité des renforts. 1 : plaque supérieure du moule (en acier), 2 : plaque de verre, 3 : câbles métalliques utilisés pour ajuster la fraction volumique des fibres, 4 : système d'étanchéité, 5 : pile de mats et 6 : plaque inférieure du moule (acier).

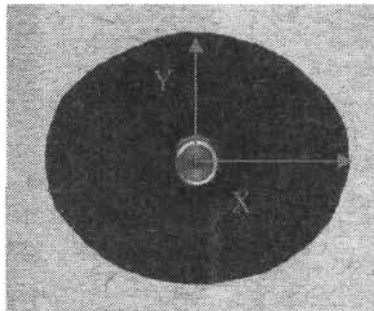


Figure II.11 Section rectangulaire d'une photo capturée de l'ellipse formée au cours de l'injection de la résine. Image utilisée pour le calcul de R_x et R_y .

Mesure de la perméabilité

La perméabilité insaturée des renforts a été déterminée par la méthode d'injection radiale à deux dimensions avec une pression d'entrée constante. Le principe de mesure consiste à déterminer l'évolution des rayons majeurs et mineurs du front d'écoulement elliptique (R_x et R_y) en fonction du temps d'injection. Les données ainsi obtenues ont été traitées en utilisant la méthode détaillée par Griffin et al. [34], qui permet de déterminer la perméabilité dans les directions x et y (K_x et K_y) à partir de la perméabilité équivalente (k_e). Celle-ci a été déterminée à partir de la pente de la droite de régression de la dérivée de la fonction F en fonction du temps. Cette fonction est définie comme suit :

$$F = \left(\frac{R_{x,e}}{R_{x0,e}}\right)^2 \cdot \left[2 \ln\left(\frac{R_{x,e}}{R_{x0,e}}\right) - 1\right] = \frac{4k_e \cdot \Delta p \cdot t}{\varphi \mu R_{x0,e}^2} \quad \text{Éq 11.6}$$

Où:

$R_{x,e}$: rayon équivalent de l'ellipse dans la direction x.

$R_{x0,e}$: rayon équivalent de l'entrée.

ΔP : gradient de pression (100 kPa).

t: temps d'injection.

φ : porosité du renfort (1- V_f).

μ : viscosité de la résine (480 cP).

Les essais de perméabilité ont été réalisés à un pourcentage volumique de fibre de 25% (V_f) en utilisant une résine époxy destinée à la fabrication des stratifiés (fournie par Adtech Plastic Systems). Il est à noter que la résine époxy utilisée n'a pas été mélangée avec un durcisseur.

III.2.6. Energie de surface

L'étude des interactions entre un matériau et des liquides donnés permet de caractériser la surface du solide. La mesure de l'angle de contact constitue une méthode simple et rapide pour accéder à l'énergie de surface des feuilles papier ainsi qu'à ses deux composantes polaires et dispersives. A cette fin, quatre liquides de polarité différente ont été utilisés à savoir l'éthylène glycol, le propylène glycol, l'octanol et l'eau déminéralisée. Les angles de contact liquide-surface du papier ont été mesurés par un goniomètre Kruss DSA1, équipé d'une caméra, ce qui permet à la fois la détermination de l'angle de contact à l'équilibre et la cinétique de son évolution. Chaque valeur de l'angle de contact à l'équilibre est la moyenne de trois mesures. Ces valeurs ont été utilisées pour calculer la partie polaire et dispersive de l'énergie de surface en appliquant la méthode proposée par Owens et Wendt [35].

Méthode d'Owens et Wendt

Owens et Wendt ont établi une équation mathématique qui relie les composantes polaires et dispersives du solide (γ_s^p et γ_s^d) à celles des liquides (γ_l^p et γ_l^d) en tenant compte de l'angle de contact (θ) que forme une goutte du liquide avec la surface du solide :

$$\frac{(1+\cos\theta)\gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad \text{Éq II.7}$$

L'équation II.7 est sous la forme $y = a \cdot x + b$

Où :

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} \quad \text{et} \quad y = \frac{\gamma_l(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_l^d}}$$

La représentation de y en fonction de x , nous permet de déterminer les composantes polaire (γ_s^p) et dispersive (γ_s^d) de notre échantillon par l'intermédiaire de l'ordonnée à l'origine ($b^2 = \gamma_s^d$) et la pente de la droite ($a^2 = \gamma_s^p$).

Ainsi en mesurant l'angle de contact formé entre différents liquides dont les composantes de surface sont connues (γ_l^d et γ_l^p) et la surface on peut remonter à l'énergie de surface du papier qui n'est autre que la somme de sa composante polaire et dispersive. L'énergie de surface et ses composantes dispersive et polaire des quatre liquides utilisés sont énumérées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 Energie de la surface et les composantes dispersive et polaire des quatre liquides [36, 37].

Liquide	Energie de Surface (mN/m)	Composante dispersive (mN/m)	Composante polaire (mN/m)
<i>Eau</i>	72.8	24.7	48.1
<i>Ethylène glycol</i>	48.3	30.9	17.4
<i>Propylène glycol</i>	35.4	26.4	9
<i>Octanol</i>	20.3	17	3.3

IV. Mise en œuvre et caractérisation des matériaux composites renforcés par des fibres végétales

IV.1 Fabrication des composites

Les fibres lignocellulosiques non traitées et acétylées ont été incorporés dans deux matrices polymériques. Ainsi deux types de composites ont été fabriqués; les composites stratifiés lin/époxy et lin/Kraft/époxy mis en œuvre en utilisant le procédé de moulage par transfert de résine et les composites lin/PEBD, Kraft/PEBD et PTM/PEBD fabriqués par moulage par compression. Le principe de chacune de ces techniques est décrit ci-dessous.

Le moulage par transfert de résine (RTM) décrit une famille de procédés utilisés pour fabriquer des pièces composites à matrice thermodurcissable. Ce sont des procédés très attractifs en raison de la possibilité de fabrication de pièces de haute qualité et de géométrie complexe. Le principe du RTM consiste à injecter le système résine/durcisseur dans un moule adapté qui contient le renfort fibreux sous la forme de tissu ou de préforme. L'imprégnation du renfort durant l'injection est facilitée par une différence de pression entre l'alimentation en résine et la cavité de moule. La résine est ensuite durcie (réticulée) pendant des durées qui sont déterminées sur la base de la structure chimique des réactifs (résine et durcisseur) et des conditions de durcissement (présence ou non de la chaleur). Ce procédé est limité à des résines de faible viscosité, telles que l'époxy [37-39].

Le procédé RTM présente de nombreux avantages à savoir :

- La possibilité d'automatisation du processus, ce qui permet d'avoir des taux de production plus élevés avec moins de déchets.
- La possibilité de mouler des pièces de géométrie complexe.
- La possibilité de produire des stratifiés de 0.5-90 mm d'épaisseur.
- L'utilisation de basses pressions d'injection.
- La fabrication des pièces composites avec une grande précision dimensionnelle.
- L'obtention d'une bonne uniformité de l'épaisseur de la pièce finale avec un bon contrôle du taux de fibres, ce qui entraîne un retrait uniforme.
- L'obtention d'une bonne finition de surface des deux côtés des pièces moulées [39].

Le moulage par compression est un procédé de mise en œuvre adapté aux composites à matrice thermodurcissable et thermoplastique. Dans le cas des thermoplastiques, le principe de fabrication consiste à presser le polymère mélangé avec les fibres dans un moule chauffé et sa transformation en composite s'effectue sous l'effet de la température élevée du moule. Dans le cas du polyéthylène (PEBD, PEMD ou PEHD) la température de mise en œuvre varie entre 140 et 200 °C et la pression dans le moule est généralement comprise entre 3 et 7 MPa. Le moulage par compression permet de fabriquer des pièces composites dont l'épaisseur de la paroi est supérieure à 15 mm ; valeur qui ne peut être obtenue ni par extrusion ni par moulage par injection. En outre, la pression mise en jeu ainsi que la durée du cycle de fabrication restent inférieures à celles adoptées dans le cas du moulage par injection [40-42].

IV.1.1. Composites fibres végétales-époxy

Les composites à matrice époxy élaborés dans la présente étude sont deux types de stratifiés ; le premier est composé de 9 plis de mats de lin et le second, de 9 plis de mats hybrides lin/Kraft. Le nombre de plis a été calculé pour un pourcentage volumique en fibre de 25%. La mise en œuvre de ces matériaux a été réalisée par RTM. De ce fait, les renforts ainsi obtenus ont été imprégnés par un mélange constitué d'une résine époxy associée au durcisseur correspondant (18% en poids) à température ambiante dans un moule fermé. Le montage utilisé pour mouler les plaques ainsi que les éléments du moule RTM sont illustrés sur la Figure II.12. Tout d'abord, le renfort est placé dans le moule, puis entouré par un joint d'étanchéité en caoutchouc, tel que représenté sur la Figure II.12b. Après fermeture du moule, le mélange de résine (dégazé pendant 5 minutes sous vide avant injection) a été injecté sous pression. Le renfort a été complètement imprégné après environ 25 minutes, mais l'injection a été prolongée pendant environ 5 à 10 minutes pour limiter la présence d'air emprisonné dans la plaque finale. En effet, à son passage la résine entraîne avec elle les bulles d'air présentes au sein du renfort fibreux. Ce prolongement de la durée d'injection a été possible étant donné que le mélange résine/durcisseur ne gélifie qu'après environ 1 heure après mélange tel que indiqué dans la fiche technique du fournisseur. Après injection, le moule, contenant la plaque, a été chauffé dans un four à 80 °C pendant 4 heures pour achever la réticulation de la résine. Les plaques ont été démoulées après refroidissement du moule. Ce protocole expérimental a été établi sur la base des travaux de Ameri et al. [43]. Les Figures II.13 et II.14 montrent les types de stratifiés obtenus ainsi que les renforts correspondants. Ces composites ont fait par la suite l'objet d'une étude de leur résistance mécanique et leur stabilité thermique pour évaluer l'effet de l'acétylation sur ces deux propriétés basiques des matériaux composites.

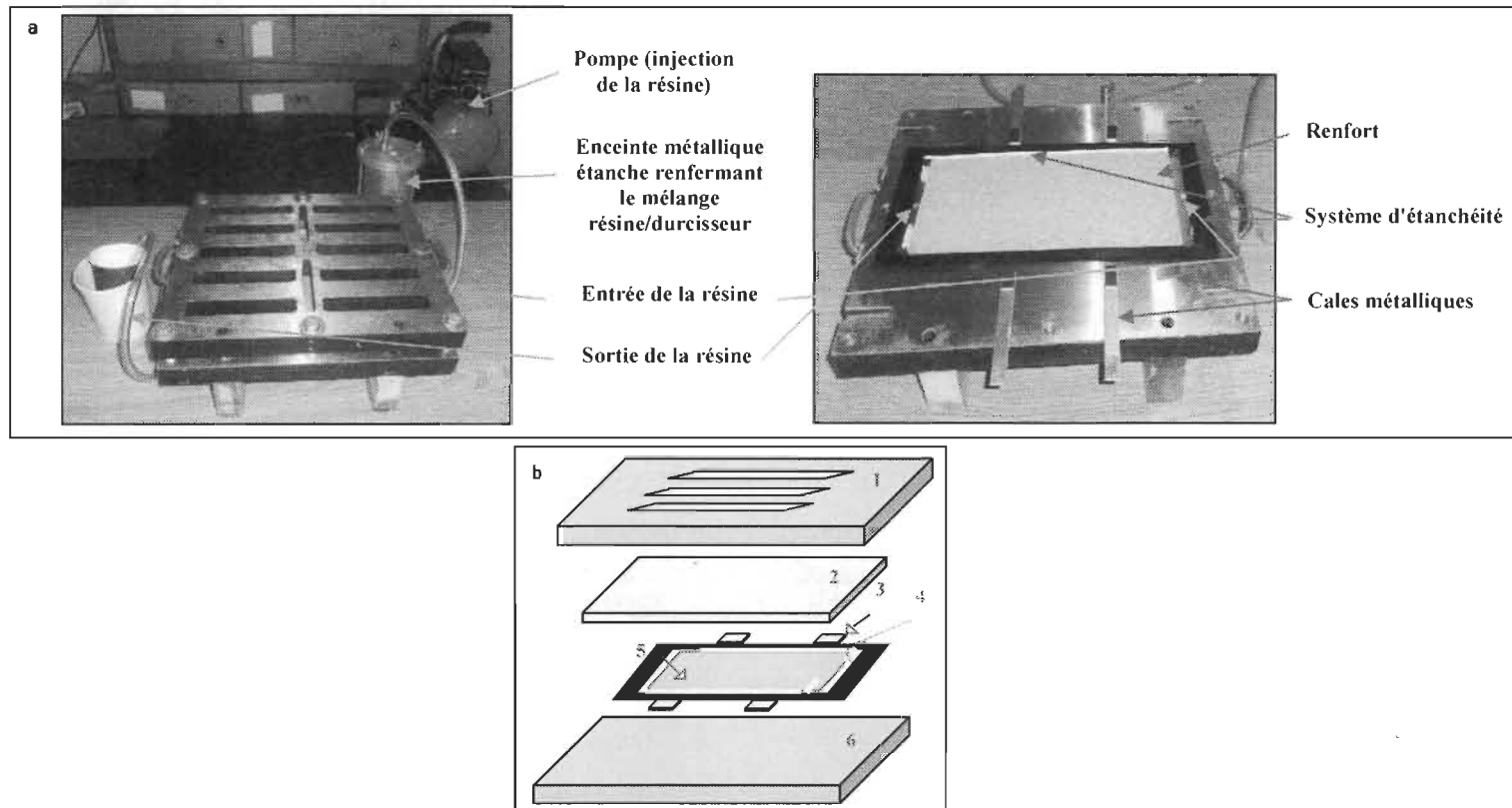


Figure II.12 Montage RTM (a) et représentation schématique du montage utilisé pour mouler des plaques composites (b). 1 : plaque supérieure du moule (en acier), 2 : plaque en acier en contact avec les mats, 3 : cales métalliques utilisées pour ajuster l'épaisseur de la plaque composite (2,6 mm), 4 : système d'étanchéité, 5 : renfort fibreux, 6 : plaque inférieure du moule (en acier).

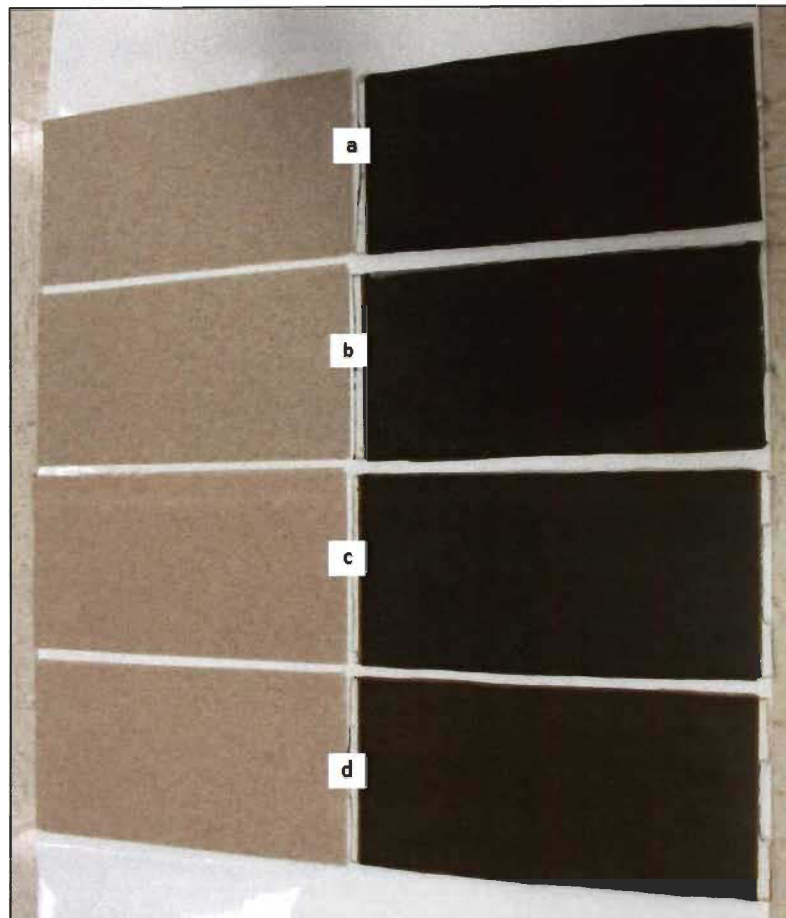


Figure II.13 Renforts de lin et composites résultants : a) lin natif, b) lin lavé, c) lin acétylé-4h et d) lin acétylé-24h.



Figure II.14 Renforts lin/Kraft et composites résultants : a) Lin lavé/Kraft native, b) Lin lavé/Kraft acétylé-2h.

IV.1.2. Composites fibres végétales/ PEBD

Les composites à matrice polyéthylène renforcés par des fibres de lin et des fibres de pâtes de bois natives et traitées ont été fabriqués en deux étapes principales ; à savoir le mélange des fibres végétales avec le PEBD à l'état fondu suivi de la mise en forme du composite tel que indiqué dans la Figure II.15. Dans *la première étape* les granulés du PEBD ont été introduits entre deux rouleaux Thermotron-C.W Brabender (modèle T-303, South Hackensack, New Jersey, États-Unis) chauffés à 170 ± 3 °C. Après fusion du polymère, 10% (en masse) de fibres ont été mélangés graduellement avec le PEBD fondu à une vitesse de 60 tr/min pendant 22 minutes jusqu'à obtention d'une dispersion homogène des fibres dans la matrice polyéthylène. Le mélange ainsi obtenu a été ensuite retiré des rouleaux et découpé en morceaux avec un couteau en fonction de la taille du moule qui a une forme d'haltère. Dans *la deuxième étape*, les morceaux découpés ont été moulés par compression pendant 15 min à une température de 170 ± 3 °C et sous une pression de 5 MPa à l'aide d'une presse Dake. Le moule a été ensuite refroidi à 60°C par circulation d'eau froide dans les serpentins du plateau. L'ensemble des paramètres utilisés pour fabriquer ces composites ont été déterminés sur la base des travaux de Diop et al. [44]. Les éprouvettes ainsi obtenues (Figure II.16) présentent des dimensions conformes à la norme ASTM D638 type VASTM.

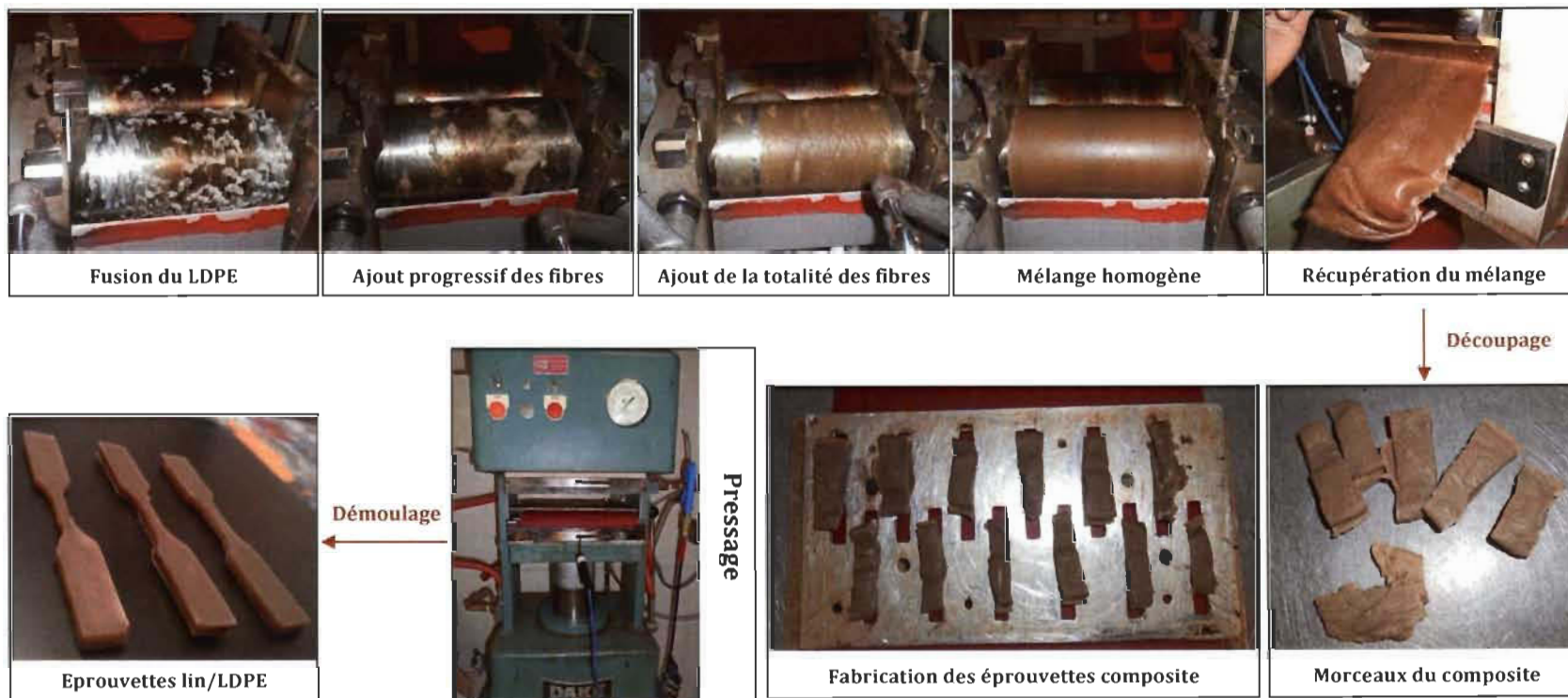


Figure II.15 Étapes de fabrication des composites lin/PEBD.

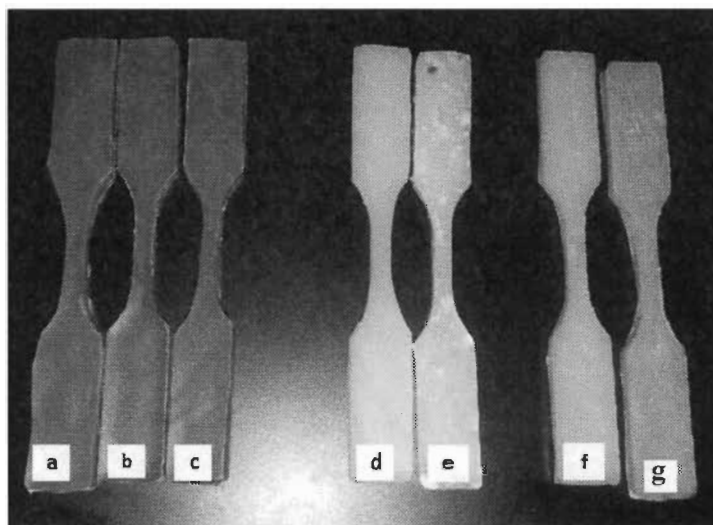


Figure II.16 Éprouvettes composites de fibres végétales/PEBD : a) lin non lavé/PEBD, b) lin lavé/PEBD, c) lin acétylé-24h/PEBD, d) Kraft native/PEBD, e) Kraft acétylée-2h/PEBD, f) PTM native/PEBD, g) PTM acétylée-2h/PEBD.

IV.2. Caractérisation des composites

L'effet de l'acétylation sur les interactions fibre-matrice au sein des composites fibre/époxy et fibre/PEBD a été étudié sur la base des résultats obtenus par des tests de traction et de l'analyse des faciès de rupture des matériaux. L'effet de ce traitement sur la stabilité thermique des composites à matrice époxy a été également étudié.

IV.2.1. Résistance à la traction

L'essai de traction est l'un des tests les plus utilisés pour évaluer les interactions fibre-matrice au sein des matériaux composites. Le principe de ce test consiste à fixer les deux extrémités d'une éprouvette composite dans les mors de la machine de traction. Une force de traction est ensuite appliquée par la machine entraînant ainsi l'allongement graduel de l'éprouvette jusqu'à rupture. Au cours d'un essai de traction, la force appliquée à l'éprouvette et l'allongement de la pièce d'essai sont mesurés simultanément. La force appliquée est mesurée par la machine d'essai et l'allongement a été mesuré à l'aide d'un extensomètre. Les données enregistrées permettent d'établir une courbe contrainte-déformation présentée sur la Figure II.17. Initialement, on assiste à une déformation élastique du composite caractérisée par une relation linéaire entre la contrainte et la déformation. Dans cette zone, le comportement mécanique du composite est caractérisé par un module d'élasticité qui représente la pente de la courbe contrainte-déformation. Au-delà de la zone linéaire la déformation du matériau est irréversible, le matériau franchi la

barrière de l'élasticité et on assiste à une déformation plastique qui se poursuit jusqu'à rupture de l'éprouvette [45].

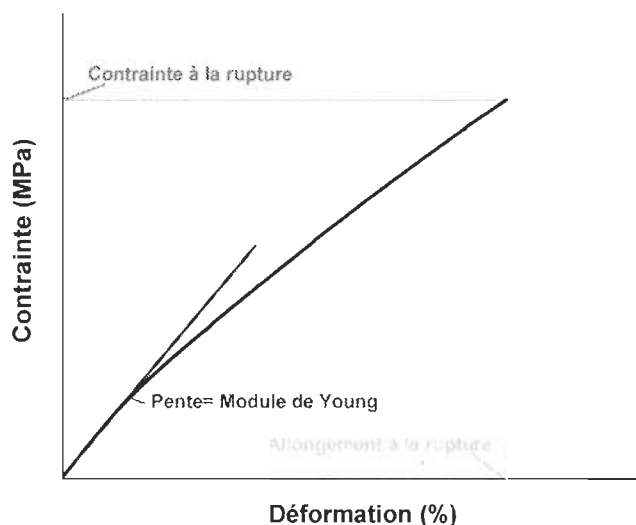


Figure II.17 Courbe schématique contrainte-déformation du composite.

La résistance à la traction des composites lin/époxy et lin/Kraft/époxy a été testée par une machine d'essai électromécanique de type Instron LM-U150 (cellule de charge 150 kN) conformément à la désignation D3039 préconisée par la norme ASTM. Des éprouvettes de dimensions approximatives de 256 X 25,6 X 2,6 mm³ ont été découpées à partir d'une plaque composite. Les éprouvettes ainsi obtenues ont été séchées à 80 °C pendant 12 h. Cinq tests valides (Figure II.18) ont été pris pour chaque échantillon composite et les valeurs moyennes du module d'Young, de la contrainte et de l'allongement à la rupture ont été déterminés. Il y a lieu de signaler que pour réussir à rompre des éprouvettes loin des mors, des tabs ont été utilisées pour réduire la tension au niveau des mors (Figure II.19).

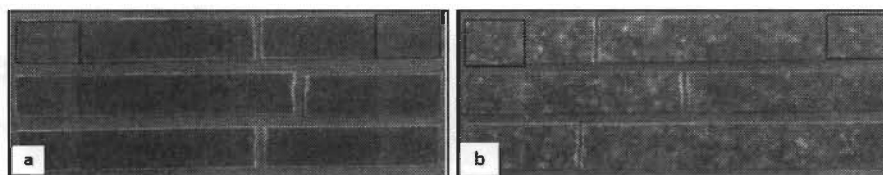


Figure II.18 Images de tests valides (rupture loin de la zone des mors) de traction des éprouvettes composites à matrice époxy renforcée par des fibres de lin (a) et de fibre lin/Kraft acétylée (b).

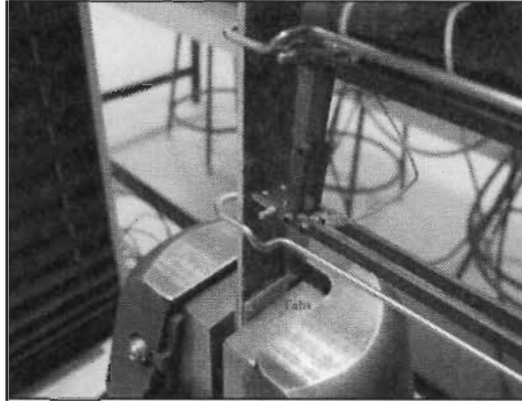


Figure II.19 Montage utilisé pour la réalisation du test de traction des composites stratifiés.

La résistance à la traction des composites fibre de lin/PEBD, Kraft/PEBD et PTM/PEBD a été analysée selon la norme ASTM D638 à l'aide d'un appareil Instron (modèle 4201 ; Norwood, Massachusetts, États-Unis). 8 éprouvettes de chaque échantillon du lin/PEBD et 7 pour les fibres de pâte de bois/PEBD ont été testées. Il est à noter que les éprouvettes présentent les dimensions indiquées dans la Figure II.20. Un essai est considéré valide si la rupture s'effectue près du milieu de l'haltère (Figure II.21).

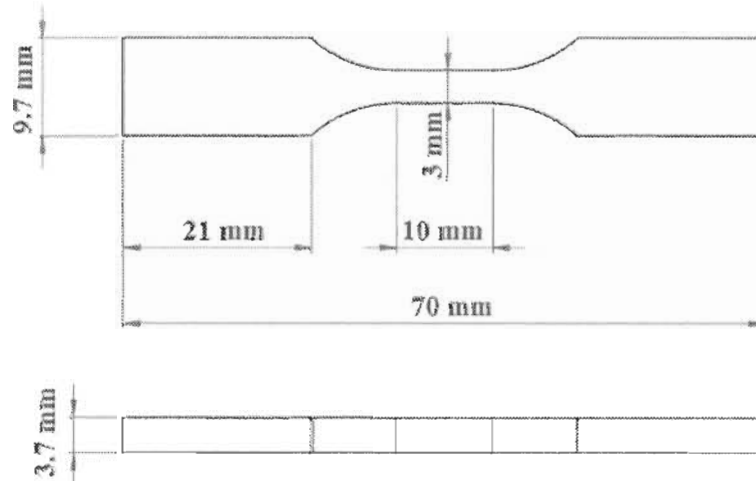


Figure II.20 Dimensions des éprouvettes fibres/PEBD.

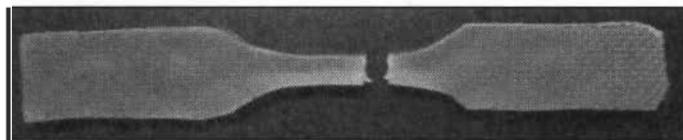


Figure II.21 Image de test valide de traction d'une éprouvette composite lin/PEBD.

VI.2.2. Morphologie des composites

La morphologie de la surface fracturée a été étudiée par microscopie électronique à balayage dans le but d'évaluer l'effet du traitement chimique sur l'interface entre les fibres et les matrices polymériques (époxy et PEBD). Les microphotographies des faciès de rupture des éprouvettes ont été obtenues par un microscope électronique à balayage JEOL JSM 5500.

VI.2.3. Stabilité thermique

La stabilité thermique des composites à matrice époxy a été étudiée par thermogravimétrie dans une plage de température de 80 °C à 650 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min à l'aide d'un analyseur Diamond Pyris de Perkin-Elme. Le principe de fonctionnement a été décrit dans le paragraphe II.2.5.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Olaru, N., Olaru, L., Vasile, C., Ander, P. (2011). Surface modified cellulose obtained by acetylation without solvents of bleached and unbleached Kraft pulps. *Polimery*, 56(11-12), 834-840.
- 2- Kabir, M.M., Wang, H., Aravinthan, T., Cardona, F., Lau, K.T. (2011). Effect of natural fibre surface on composite properties: a review. *1st International Postgraduate Conference on Engineering, Designing and Developing the Built Environment for Sustainable Wellbeing (eddBE2011)*, (p.94-99). 27-29 Apr 2011, Brisbane, Australia.
- 3- Baley, C., Le Duigou, A., Bourmaud, A., Davies, P. (2012). Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Composites: Part A*, 43(8), 1226–1233.
- 4- Berlioz, S. (2007). *Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites*. Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier. France.
- 5- Kües, U. (2007). *Wood Production, Wood Technology, and Biotechnological Impacts* (p. 180-183). Universitätsverlag Göttingen. Germany.
- 6- Asakura, T., Ando, I. (1998). *Solid State NMR of Polymers*, (p. 23). Elsevier. Netherlands.
- 7- MacKenzie, K.J.D., Smith., M.E. (2002). *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*, (p. 563). Pergamon. United Kingdom.
- 8- Johnson, A.W. (2002). *Invitation à la chimie organique*, (p. 389, 391). De Boeck diffusion.
- 9- Mander, L., Liu, H.W, (2010). *Comprehensive Natural Products II: Chemistry and Biology: Volume 1*, (p. 498, 499). Elsevier. Italy.
- 10- Hammond, C. (2015). *The Basics of Crystallography and Diffraction*, fourth edition (p. 198). Oxford science publications. United Kingdom.
- 11- Moore, Z. (2008). *Application of X-ray Diffraction Methods and Molecular Mechanics Simulations to structure determination and cotton fiber analysis*. Thèse de doctorat de l'université de La Nouvelle-Orléans, États-Unis.
- 12- Douglas, A., Holler, F.J., Timothy A. Nieman. (2003). *Principes d'analyse instrumentale*, (p. 295). De boeck Edition. France.

- 13- Mwaikambo, L.Y., Ansell, M.P. (2002). Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(12), 2222–2234.
- 14- Kalia, S., Vashistha, S. (2012). Surface modification of sisal fibers (*Agave sisalana*) using bacterial cellulase and methyl methacrylate. *Journal of Polymer and Environment*, 20(1), 142–151.
- 15- Gabbott, P. (2008). *Principles and Applications of Thermal Analysis*, (p. 88). Blackwell Publishing. Singapore.
- 16- Stuart, B.H. (2002). *Polymer Analysis*, (p. 201). Wiley, United Kingdom.
- 17- Lampman, S. (2003). *Characterization and Failure Analysis of Plastics*, (p. 122). ASM International. United States of America.
- 18- Reimer, L. (1998). *In During Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, (p. 10). Springer. United States of America.
- 19- Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R. (2013). *In Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, (p. 1-2). Third Edition. Springer science et Business Media. New York.
- 20- Page, D.H., Seth, R.S., Jordon, B.D., Barbe, M.C. (1985). *Crimps, Kinks and Microcompressions in Pulp Fibres - their Origin, Measurement and Significance*, (p. 183–227). In Transactions of the 8th Fundamental Research Symposium, Oxford UK, Mechanical Engineering Publications Limited. London,
- 21- Baley, C., Busnel, F., Grohens, Y., Sire, O. (2006). Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin. *Composites: Part A*, 37(10), 1626–1637.
- 22- Rebouillat, S., Letellier, B., Steffenino, B. (1999). Wettability of single fibres-beyond the contact angle approach. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 19(3), 303–314.
- 23- Furqan, A., Heung Soap, C., MyungKyun, P. (2015). A review: natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. *Macromolecular Materials Engineering*, 300(1), 10–24.
- 24- Hans Jörg, M., Bergmann, E., Gras, R. (2003). *Traité des matériaux tome 4: Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie*, (p. 7, 8). Presses Polytechniques et universitaire romandes. France.

- 25- <http://www.mesurez.com/mesure-rugosite-principe-application-solution.html> (consulté le 05/04/2016).
- 26- Rabouin-Milot, F., Lebrun, G., Brouillette, F. (2013). *Wettability evaluation of acetylated flax and Kraft fibers using the Drop Shape Method*. In 19th International Conference on Composite Materials ICCM; S.V. Hoa and P. Hubert, Eds., Electronic Publishing BytePress.com: Montreal QC.
- 27- Lebrun, G., Couture, A., Laperrière L. (2013). Tensile and impregnation behavior of unidirectional hemp/paper/epoxy and flax/paper/epoxy composites. *Composite Structure*, 103, 151–160.
- 28- <https://www.youtube.com/watch?v=RJCgXBX22rA>
- 29- <https://www.youtube.com/watch?v=gDnIrZs7UPY>
- 30- <https://www.youtube.com/watch?v=Ooo8hCK6p7k>
- 31- Seth, R.S., Jantunen, J.T., Moss, C.S. (1989). The effect of grammage on sheet properties. *Appita Journal*, 42(1), 42-48.
- 32- Seth, R.S. (2005). Understanding sheet extensibility. *Pulp & Paper Canada*, 106(2), 33-40.
- 33- Ameri, E., Lebrun, G., Laperrière, L. (2016). In-plane permeability characterization of a unidirectional flax/paper reinforcement for liquid composite molding processes. *Composite Part A*, 85, 52–64.
- 34- Griffin, P.R., Grove, S.M., Russell, P., Short, D., Summerscales, J. (1995). The effect of reinforcement architecture on the long-range flow in fibrous reinforcements. *Composite Manufacture*, 6(3-4), 221–35.
- 35- Owens, D.K., Wendt, R.C. (1969). Estimation of surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8), 1741.
- 36- Moutinho, I., Figueiredo, M., Ferreira, P. (2007). Evaluating the surface energy of laboratory-made paper sheets by contact angle measurements. *Tappi Journal*, 6(6), 26-32.
- 37- Hansen, C.M. (2007). *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*, (p. 285). CRC Press, United States of America.
- 38- Deborah, D. L. Chung. (2013). *Composite Materials: Science and Applications*, (p. 12). Springer. United Kingdom.
- 39- Pickering, K. (2008). *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*, (p. 239, 240). CRC Press. United Kingdom.

- 40- Bledzki, A.K., Sperber, V.E., Faruk, O. (2002). *In Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers*, (p 21-22). Rapra technology. United Kingdom.
- 41- Vasile, C., Pascu, M. (2005). *Practical Guide to Polyethylene*, (p. 128). Rapra technology. United Kingdom.
- 42- Combette, P., Ernout, I. (2005). *Physique des polymères, Tome I - Structure, fabrication, emploi*, (p. 209). Hermann éditeurs et Presses internationales Polytechnique. France.
- 43- Ameri, E., Lebrun, G., Laperrière, L. (2015). *A study of permeability and mechanical properties of unidirectional flax fiber reinforced composites*, (p.1-8). In Canadian International Conference on Composite Materials, Edmonton, Canada.
- 44- Diop, A., Mijiyawa, F., Koffi, D., Kokta, B.V. et Montplaisir, D. (2015). Study of lignin dispersion in low-density polyethylene. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(12), 1662-1674.
- 45- Davis, J.R. (2004). *Tensile Testing*, 2nd Edition, (p. 33-38). ASM international. United States of America.

PARTIE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

INFLUENCE DE LA MODIFICATION DES FIBRES
CELLULOSIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS DES
MATÉRIAUX COMPOSITES À MATRICE
POLYMÉRIQUE

CHAPITRE I

EFFET DE L'ACYLATION SUR LES

PROPRIÉTÉS STRUCTURELLES ET PHISICO-

CHIMIQUES DES FIBRES VÉGÉTALES

La structure chimique et l'arrangement des chaînes macromoléculaires des fibres végétales sont à l'origine de leurs caractéristiques intéressantes. Cependant, leur faible affinité avec les matrices hydrophobes constitue la principale limite pour leur utilisation à l'état naturel comme renfort dans les polymères. Pour surmonter ce problème, les chercheurs ont proposé plusieurs traitements chimiques permettant d'optimiser l'interface fibre-matrice en diminuant l'hydrophilie des fibres végétales et d'avoir par la suite un composite performant sur le plan mécanique. D'après l'étude bibliographique, l'acylation est parmi les traitements chimiques les plus utilisés à cette fin.

L'acétylation et le greffage de chaînes grasses sont les deux réactions d'acylation les plus étudiées. Cependant les procédés adoptés par une grande partie des équipes de recherche sont complexes et/ou coûteux. Nous présentons dans ce chapitre, un procédé d'acétylation simple, économique et écologique ainsi qu'un procédé de greffage de chaînes grasses qui permet d'ajuster la morphologie des fibres selon certaines caractéristiques recherchées. Dans la première partie de ce chapitre, nous étudierons l'effet de l'acétylation en masse et à température ambiante sur la structure et la stabilité thermique des fibres de bois et de lin. La mouillabilité de ces fibres a été également étudiée afin d'évaluer leur affinité avec les résines époxy fréquemment utilisées dans les matériaux composites. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des résultats de l'effet du greffage de chaînes grasses sur la morphologie et la stabilité thermique des fibres de bois.

I. Effet des conditions expérimentales de l'acétylation sur la structure et les propriétés des fibres lignocellulosiques

Dans la présente étude, des fibres de lin, de pâte Kraft et de PTM ont été acétylées par l'anhydride acétique sous l'action catalytique de l'acide sulfurique en phase hétérogène. La réaction s'est effectuée en masse et à température ambiante pendant 30min, 1h, 2, 3, 4, 11 et 24h. La réaction débute par la protonation de l'oxygène du groupement carbonyle de l'anhydride acétique. L'intermédiaire réactionnel ainsi obtenu présente un caractère électrophile marqué ce qui favorise son attaque par le groupement hydroxyle de la fibre. Le mécanisme de la réaction d'acétylation fait appel à plusieurs intermédiaires réactionnels dont les principaux sont illustrés dans la Figure III.1. Il est à noter que le mécanisme proposé est également valide pour l'hémicellulose et la lignine.

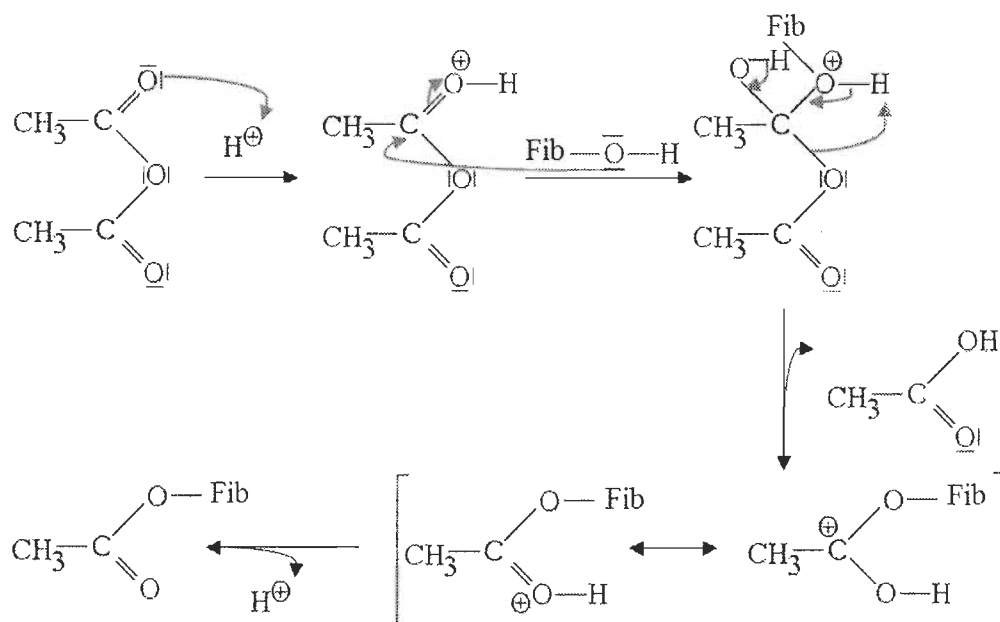


Figure III.1 Mécanisme réactionnel de l'acétylation d'une fibre végétale sous l'action catalytique de l'acide sulfurique.

Le rendement de la réaction a été quantifié par le pourcentage du gain massique. Les résultats ont montré que le gain massique augmente avec la durée de l'acétylation pour les trois fibres (Figure III.2). Les études antérieures ont montré que le rendement de la réaction d'acétylation des fibres est fortement influencé par leur teneur en cellulose, hémicellulose et lignine [1]. En effet, les résultats indiquent que les fibres de pâte Kraft présentent des degrés d'acétylation beaucoup plus élevés avec une cinétique rapide comparée à la PTM et au lin. Ceci est dû à la présence, dans les deux derniers types de fibres, des hémicelluloses et de la lignine à la surface des fibres ce qui réduit l'accessibilité des groupements hydroxyles à l'anhydride acétique. La grande différence de la vitesse de réaction entre les trois fibres peut également être liée au type de groupements hydroxyles présents dans la structure de chaque fibre. En effet, ces groupements peuvent être phénoliques ou benzyliques pour la lignine, ou alcooliques dans le cas des holocelluloses. En conséquence, chacun de ces groupements présente une réactivité différente vis-à-vis de l'anhydride acétique. En outre, l'acide acétique libéré lors de l'acétylation augmente la vitesse de réaction ce qui explique le gain massique important obtenu dans le cas des fibres de pâte Kraft. Un résultat similaire a été observé par Hill et al. [2]. Quant aux fibres de lin, le gain massique reste relativement faible même après 24h de traitement. Ce résultat indique que l'acétylation a été limitée à la surface ou au niveau des couches extérieures de la paroi cellulaire des fibres. En outre, l'élimination des extractibles au cours de la réaction

chimique peut également expliquer les faibles gains massiques obtenus. Cette observation a été également soulevée par Khalil et al. [3]. En outre, la surface de la fibre de lin peut être contaminée par des agents chimiques (par exemple des lubrifiants utilisés pour faciliter le bobinage des fibres de lin) qui réduisent davantage l'accessibilité de l'anhydride acétique aux groupements hydroxyles de la fibre.

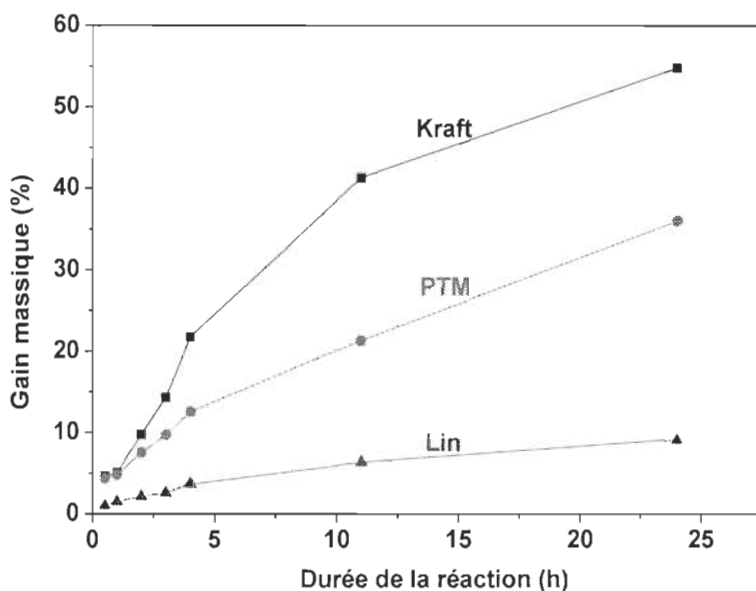


Figure III.2 Évolution du gain massique des fibres de lin, de pâte Kraft et de PTM en fonction de la durée d'acétylation.

L'effet de la durée d'acétylation sur le degré de substitution des trois types de fibres a pu être déterminé sur la base du gain massique (DS_G). La Figure III.3 montre que le degré de substitution des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin augmente avec la durée du traitement. On constate également que les fibres de pâte Kraft présentent des DS élevés (environ 2) pour des raisons liées à la composition chimique et l'accessibilité des sites réactionnels. Cependant, le degré d'acétylation de fibres de lin reste relativement faible même après 24h de traitement à cause de leur structure complexe et la diversité de ses constituants.

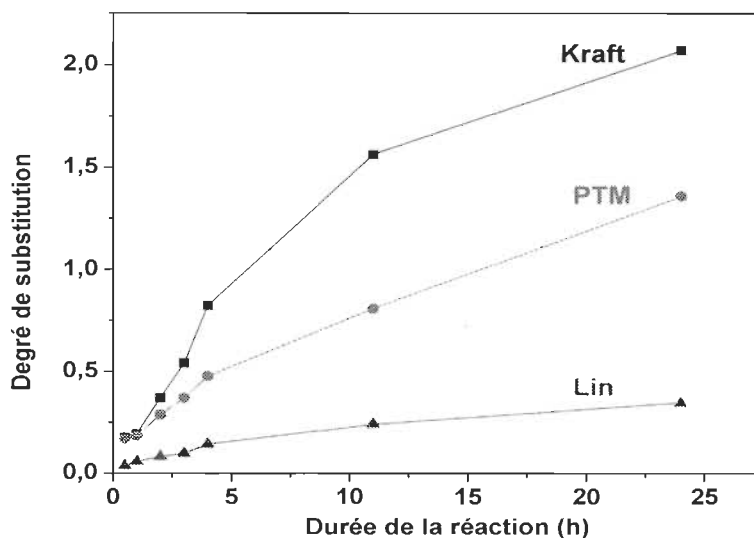


Figure III.3 Évolution du degré de substitution des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin en fonction de la durée d'acétylation.

I.1. Structure chimique et ordre supramoléculaire des fibres acétylées

L'acétylation entraîne un changement structurel des trois types de fibres causé par la substitution des groupements hydroxyles par des groupements acétyles (Figure III.4). La présence de ces nouveaux groupements et leur effet sur l'ordre supramoléculaire des fibres ont été évalués par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (^{13}C -RMN) et la diffraction des rayons X (DRX).

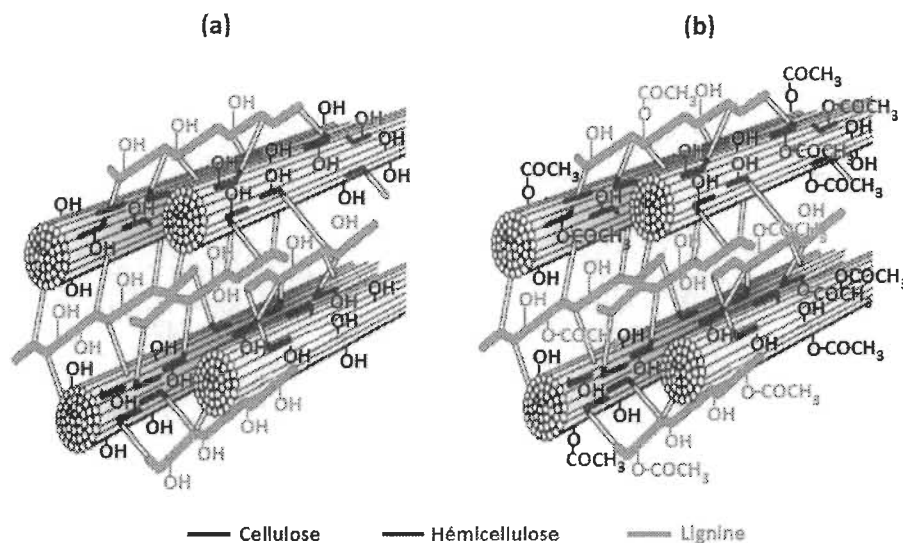


Figure III.4 Structure de base d'une fibre végétale native (a) et un exemple d'une fibre partiellement acétylée (b).

Analyse spectroscopique des fibres :**a) Infrarouge à transformée de Fourier**

Les spectres FTIR des fibres de lin, de pâte Kraft et de PTM (Figure III.5) révèlent la présence de bandes d'absorption caractéristiques de l'élongation de la bande C-H des groupements méthylènes aliphatiques et de la vibration O-H de la cellulose respectivement à 2890 cm^{-1} et 3474 cm^{-1} . On identifie également plusieurs bandes nettes et distinctes dans la région entre 1750 et 1000 cm^{-1} , principalement la bande intense située à environ 1033 cm^{-1} , liée à l'élongation de C-O dans l'holocellulose et la lignine. Les spectres des fibres de la PTM et de lin montrent de faibles absorptions entre 1500 et 1600 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations du noyau aromatique de la lignine.

Le changement de la structure des fibres après traitement est confirmé par l'apparition de trois nouvelles bandes caractéristiques du groupement acétyle. En effet, les spectres montrent une absorption intense vers 1740 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O et deux autres bandes situées à 1366 cm^{-1} et $1215\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ résultant de la déformation de la liaison C-H dans l'entité -O(C=O)-CH_3 et l'élongation du C-O de l'acétyle. On a également observé que l'intensité des trois bandes augmente avec la durée de la réaction pour les trois fibres, particulièrement la bande de carbonyle, comme illustré sur la Figure III.6. La substitution des groupements hydroxyles de la cellulose avec les groupements acétyles est également confirmée par la diminution de l'intensité de la bande large attribuée à la vibration OH.

La comparaison entre les spectres des trois fibres montre que les fibres de pâte Kraft sont plus acétylées que les fibres de la PTM et du lin. Ce résultat a été confirmé par le rendement massique de la réaction d'acétylation.

Par ailleurs, l'absence de la bande de l'élongation symétrique et asymétrique de la fonction carbonyle de l'anhydride acétique ($1818\text{-}1751\text{ cm}^{-1}$) indique qu'aucune trace de ce réactif non réagi n'est restée piégée entre les fibres acétylées. Les spectres montrent également que les échantillons sont exempts d'acide acétique (sous-produit de la réaction) en raison de l'absence d'absorption à 1711 cm^{-1} caractéristique de l'élongation du C=O des acides carboxyliques.

L'identification des groupements chimiques et la position de leurs bandes caractéristiques ont été réalisées sur la base des études antérieures [4-11].

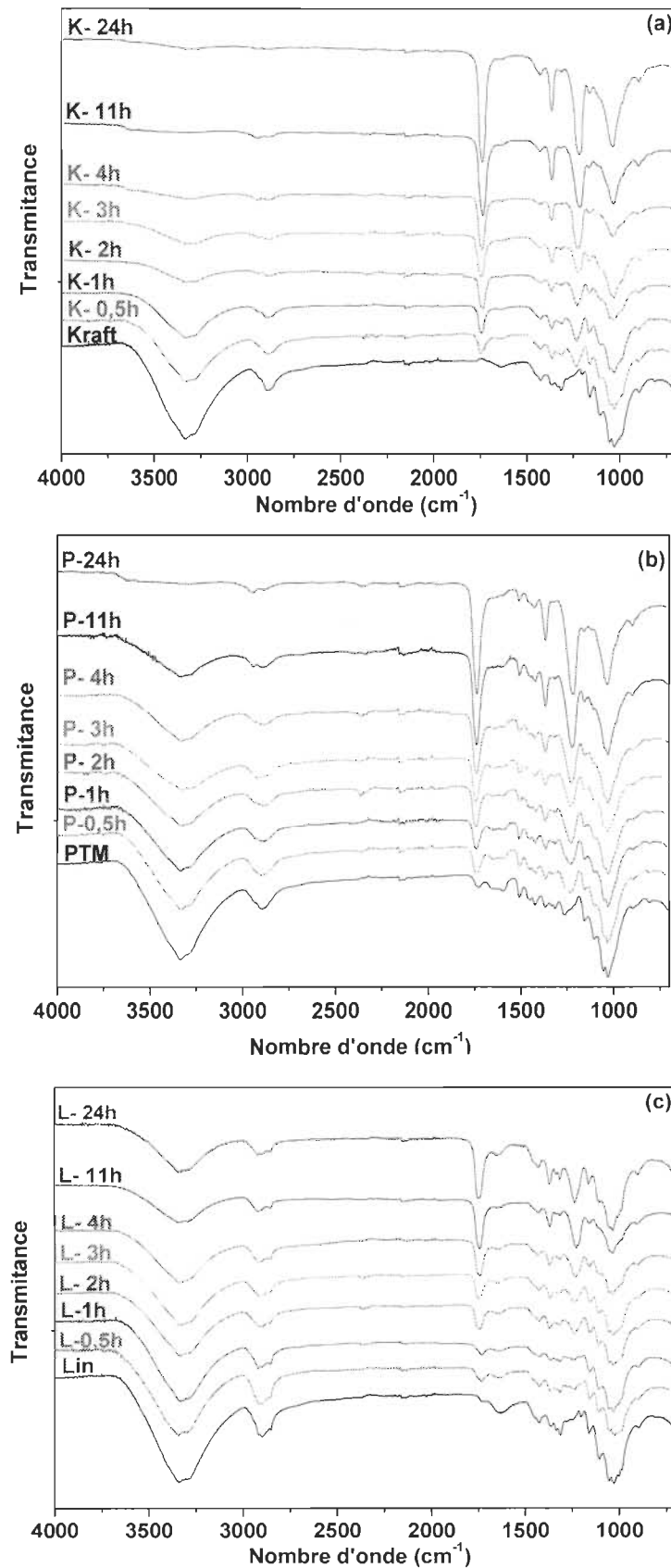


Figure III.5 Évolution de la réaction d'acétylation des fibres par spectroscopie FTIR : a) Kraft, b) PTM, c) lin.

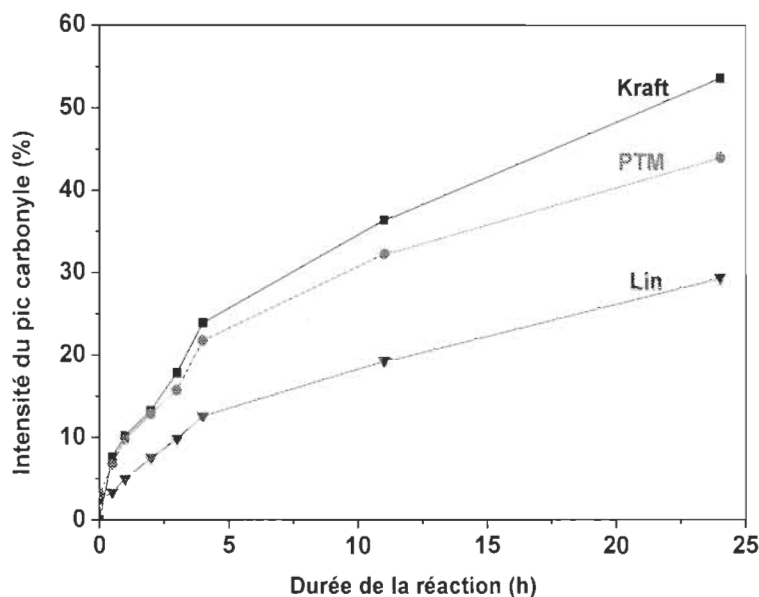


Figure III.6 Évolution de l'intensité du pic du carbonyle en fonction de la durée de la réaction.

b) Résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie RMN du carbone a été utilisée pour évaluer le changement structural à une échelle atomique des trois fibres végétales après acétylation. Les spectres ainsi obtenus sont illustrés dans la Figure III.7. Ces spectres montrent les signaux typiques des différents carbones de la cellulose dans la zone située entre 60 et 110 ppm : ~105 ppm (C-1), ~89 ppm (C-4 de la cellulose cristalline), ~84 ppm (C-4 de la cellulose amorphe), ~75 ppm (C-5), ~72 ppm (C-2, C-3), ~65 ppm (C-6). On remarque également que les spectres de la PTM révèlent la présence des deux signaux caractéristiques du carbone du groupement méthoxy (OCH₃) du guaiacyle et du syringyle à ~56 ppm et ~148 ppm (C-3 et C-4 de l'unité guaiacyle et C-3 et C-5 de l'unité syringyle). La substitution des groupements hydroxyles par des groupements acétyles est confirmée par l'apparition de nouveaux pics à ~ 171 et 21 ppm, caractéristiques des carbones aliphatiques et carboxyliques du groupement acétyle. L'intensité de ces pics augmente significativement avec la durée de la réaction pour les trois fibres précitées. Il y a lieu de signaler que les spectres des fibres étudiées sont similaires à ceux obtenus par d'autres équipes de recherche pour les fibres natives et les fibres acétylées [6, 12-15].

Par ailleurs, l'intensité des pics RMN renseigne sur la position des groupements hydroxyles qui ont réagi au cours de l'acétylation. En effet, la diminution de l'intensité des pics C-6 et C-2 avec la durée de la réaction révèle que l'acétylation a eu lieu principalement au niveau

des groupements hydroxyles en position 6 et 2 des trois fibres. Il y a lieu de signaler que les groupements hydroxyles en position 3 des fibres de pâte Kraft ont également réagi à des durées de réaction élevées. Cependant, la diminution de l'intensité du pic C-1 indique une dégradation de la cellulose.

La spectroscopie RMN du carbone 13 renseigne également sur l'ordre supramoléculaire des fibres par évaluation des signaux caractéristiques de C-4 et C-6 de la cellulose cristalline, situés à 89 et 65 ppm [16, 17]. La diminution de l'intensité des deux pics indique que l'acétylation réduit l'ordre supramoléculaire des fibres de pâte Kraft et de PTM. Ce résultat est expliqué par la substitution des groupements hydroxyles par des groupements acétyles plus volumineux et moins polaires ce qui conduit à la diminution du nombre de liaisons hydrogènes inter et intra-moléculaires responsables de la cristallinité de la cellulose. En conséquence on assiste à la formation de nouvelles zones amorphes. Contrairement aux fibres de bois, les fibres de lin sont plus ordonnées après acétylation. Ce phénomène peut être lié à l'élimination d'une partie des composants amorphes, telles que les substances extractibles naturelles ou synthétiques, au cours de la réaction. Les observations précitées ont été confirmées par la diffraction des rayons X.

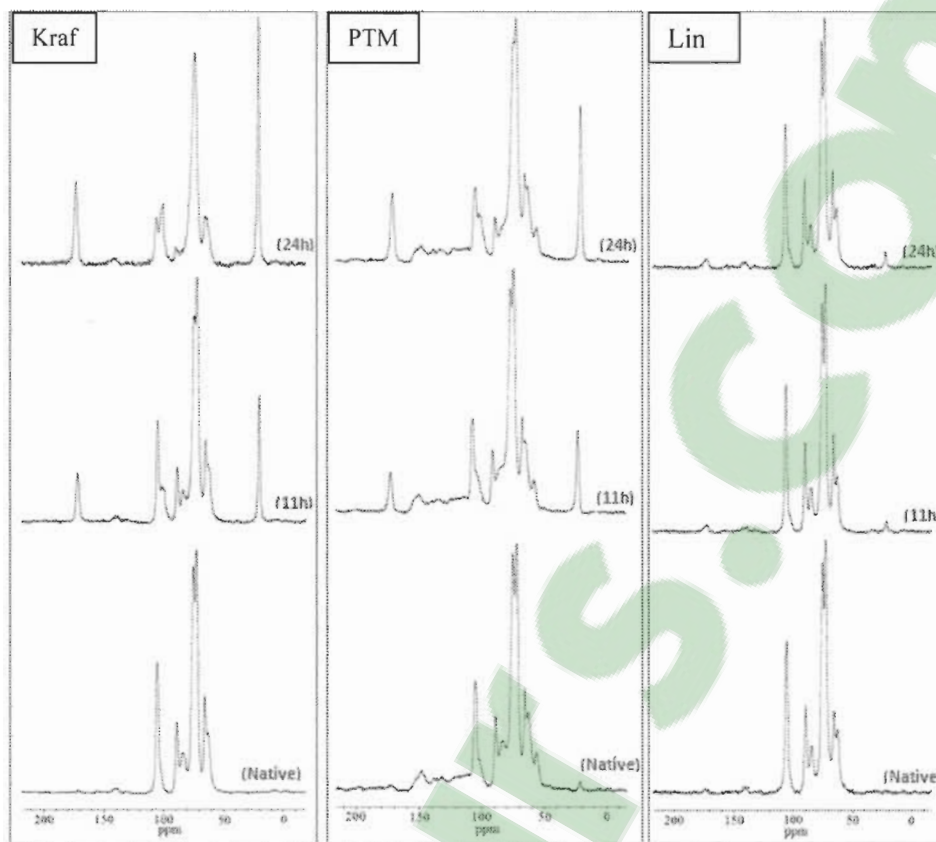


Figure III.7 Spectres ^{13}C -NMR du solide des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin natives et acétylées pendant 11h et 24h.

c) Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin à leur état natif et acétylé (11h et 24h) sont présentés dans la Figure III.8. Les résultats montrent un changement significatif de la structure supramoléculaire des fibres après acétylation. A leur état natif, les fibres de pâte Kraft et de PTM présentent des pics caractéristiques de la cellulose I à des angles de diffraction situés à ~ 15.1 , 16.7 , 22.7 et 34.6 , attribués respectivement à la diffraction des plans 101, 10-1, 002 et 040. Sur la base de l'intensité des pics de diffraction des plans 002 et 10-1, qui décrivent respectivement les zones cristallines et amorphes de la structure des fibres, on a pu déterminer le pourcentage de cristallinité de nos fibres ainsi que son évolution en fonction de la durée de la réaction (Tableau III.1).

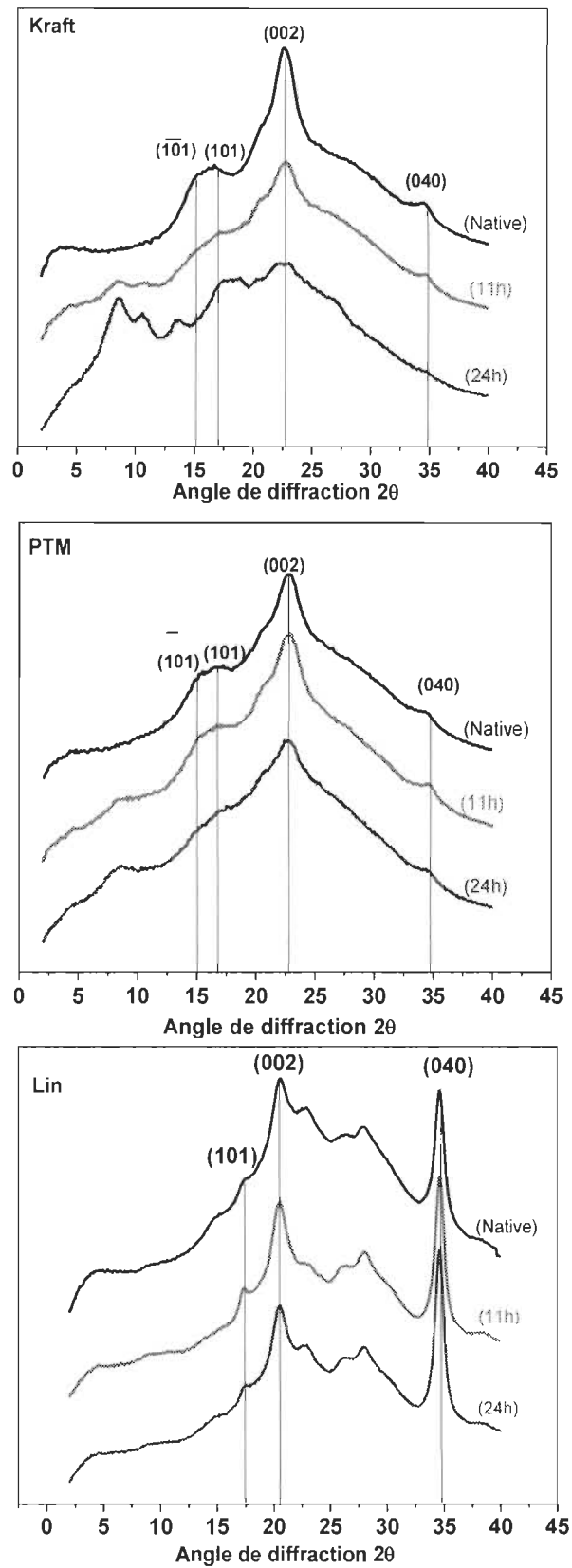


Figure III.8 Diffractogrammes de rayons X des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin non traitées et acétylées pendant 11h et 24h.

Tableau III.1 Pourcentage de cristallinité des fibres lignocellulosiques natives et acétylées.

Type de fibre	Native	Acétylée-11h	Acétylée-24h
Kraft	65.1	60.6	52.35
PTM	62.2	60.4	58.3
Lin	61.7	62.5	63.1

D'une manière générale, les résultats ont montré que l'acétylation entraîne une décristallisation des fibres qui est traduite par la diminution progressive de l'intensité des pics correspondant aux plans cristallographiques 101, 002 et 040, avec la durée d'acétylation. En outre, on constate que le plan 040 disparaît complètement après 24h d'acétylation, principalement dans le cas des fibres de pâte Kraft en raison du taux d'acétylation élevé. Cependant, de nouvelles zones cristallines ont été formées donnant naissance à des pics situés entre 5° et 10°. La formation de cette région ordonnée a été mentionnée par d'autres équipes de recherche [18]. Il y a lieu de signaler que la formule utilisée pour calculer le pourcentage de cristallinité ne permet pas de quantifier l'augmentation de la cristallinité liée à l'apparition de ces nouvelles zones.

Les résultats des analyses DRX ont montré que l'acétylation augmente l'ordre cristallin des fibres de lin. Ce comportement est lié à l'élimination des extractibles de nature amorphe au cours de la réaction chimique.

1.2. Stabilité thermique des fibres acétylées

L'analyse thermogravimétrique montre que l'acétylation des fibres influence leur stabilité thermique. Les courbes TGA des fibres de Kraft, de PTM et de lin sont présentées dans la Figure III.9. Les résultats indiquent que les fibres de pâte Kraft présentent une stabilité thermique plus élevée comparée aux fibres de PTM et de lin en raison de leur composition chimique riche en cellulose et leur structure ordonnée [19, 20].

Les données thermogravimétriques des trois fibres végétales indiquent que l'acétylation réduit leur stabilité thermique, ce qui se traduit par la diminution de la température du début de dégradation et le déplacement des pertes de masse à des températures inférieures. Ce comportement peut être expliqué par la perturbation de la structure cristalline des fibres confirmée par diffractométrie de rayons X et par résonance magnétique nucléaire. Cependant, on remarque que le processus de dégradation des fibres de bois acétylées est plus long comparé à leur état natif. Un comportement similaire a été observé par Li et al. [18]. Cette analyse montre également qu'au-delà de quatre heures d'acétylation la stabilité

thermique des fibres de lin n'est que légèrement influencée par la durée du traitement. Ce comportement est lié à l'évolution de la structure supramoléculaire des fibres au cours de la réaction qui a été confirmée par la diffraction des rayons X.

Il y a lieu de signaler que l'étude de la stabilité thermique des fibres lignocellulosiques est d'une importance primordiale, principalement dans le cas de leur utilisation en tant que renfort pour les matériaux composites. En effet, la température de dégradation des fibres détermine le choix de la matrice et par conséquent la température de mise en œuvre du composite.

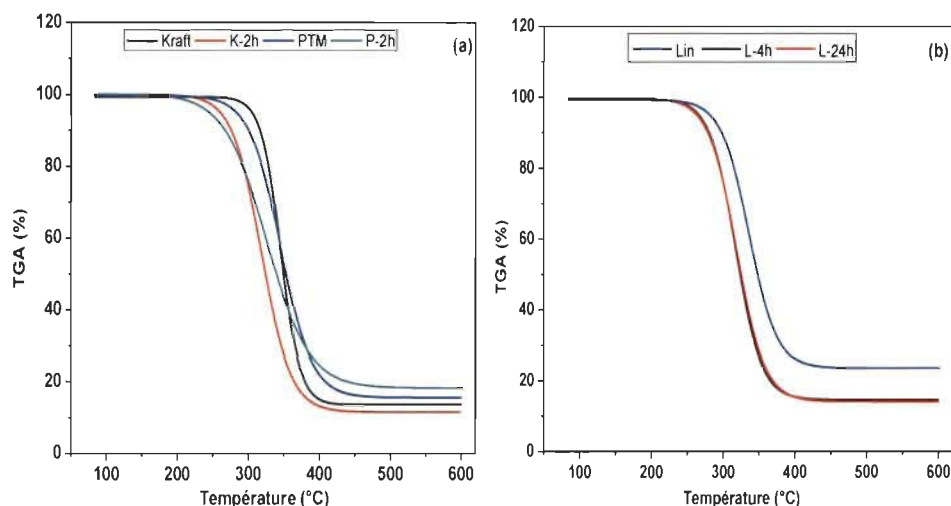


Figure III.9 Courbes thermogravimétriques des fibres avant et après acétylation : a) Kraft et PTM, b) lin.

I.3. Influence de l'acétylation sur la morphologie des fibres

Plusieurs études antérieures ont montré que l'acétylation entraîne un changement de la morphologie des fibres lignocellulosiques à l'échelle macro- et microscopique. Cet effet est fortement contrôlé par le milieu réactionnel et la durée du traitement [4, 21]. L'effet de l'acétylation sur la morphologie des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin a été évalué par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie optique et par analyse de la qualité des fibres (FAQ). Les images MEB, présentées dans les Figures III.10 et III.11 montrent qu'à des durées de traitement courtes, l'acétylation provoque une légère dégradation de la surface des fibres. Cependant, cet effet devient plus prononcé à un taux d'acétylation élevé. Un résultat similaire a été observé par Khan et al. [22] et Frisoni et al. [23]. L'analyse des images MEB montre également que l'acétylation entraîne une défibrillation partielle du lin donnant naissance à une surface spécifique plus importante.

Ce résultat aurait un effet positif sur l'adhérence interfaciale entre les fibres et la matrice dans les matériaux composites [21, 24]. Ce phénomène est apparent lorsqu'on compare l'image MEB des fibres non traitées avec celles des fibres de lin acétylées (Figure III.11). Cette observation a été également confirmée par microscopie optique (Figure III.12 e-f).

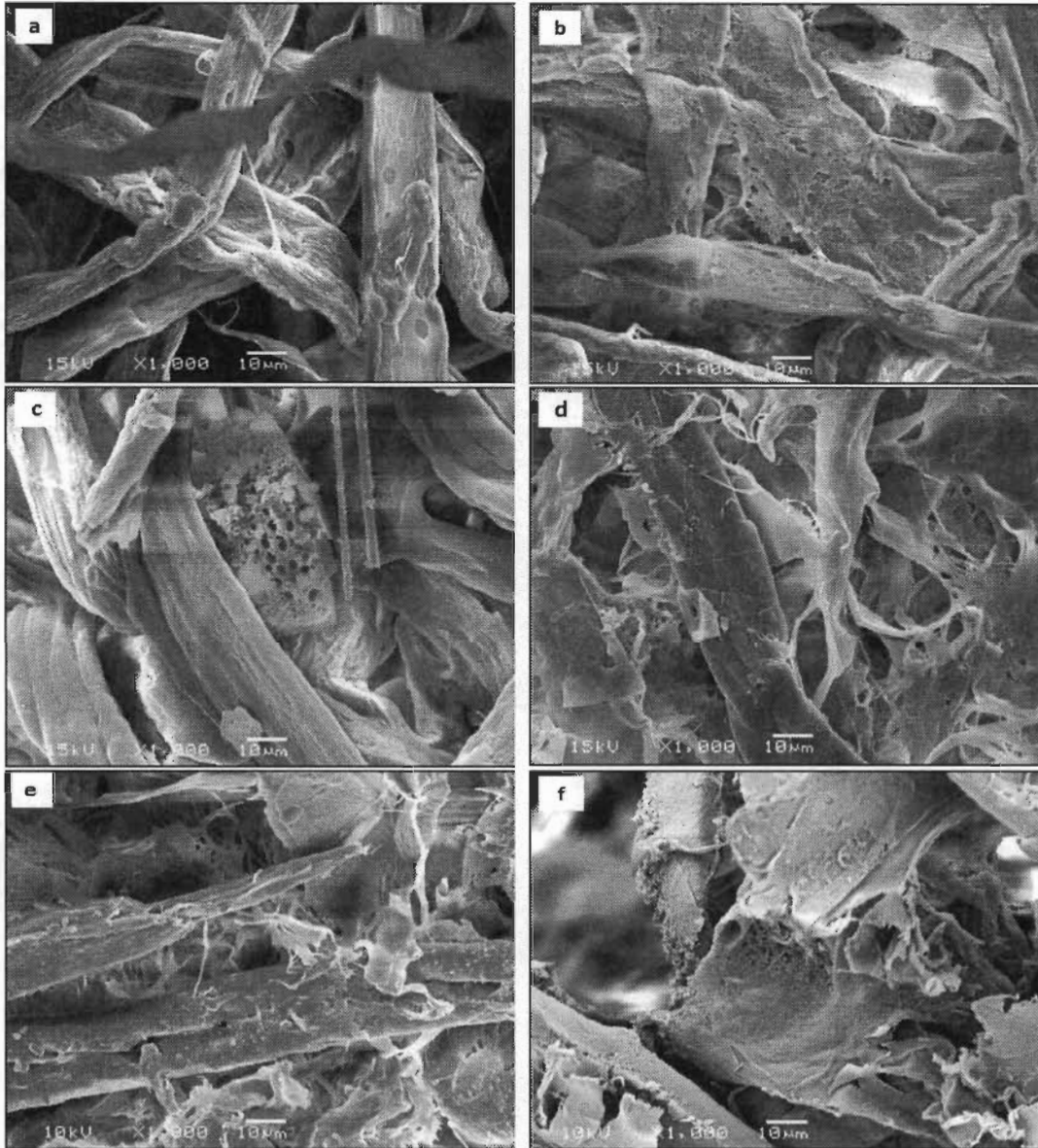


Figure III.10 Clichés MEB des fibres de : Kraft [natives (a), acétylées-2h (b), acétylées-24h (c)] et PTM [natives (d), acétylées-2h (e), acétylées-24h (f)] ; grossissement x1000.

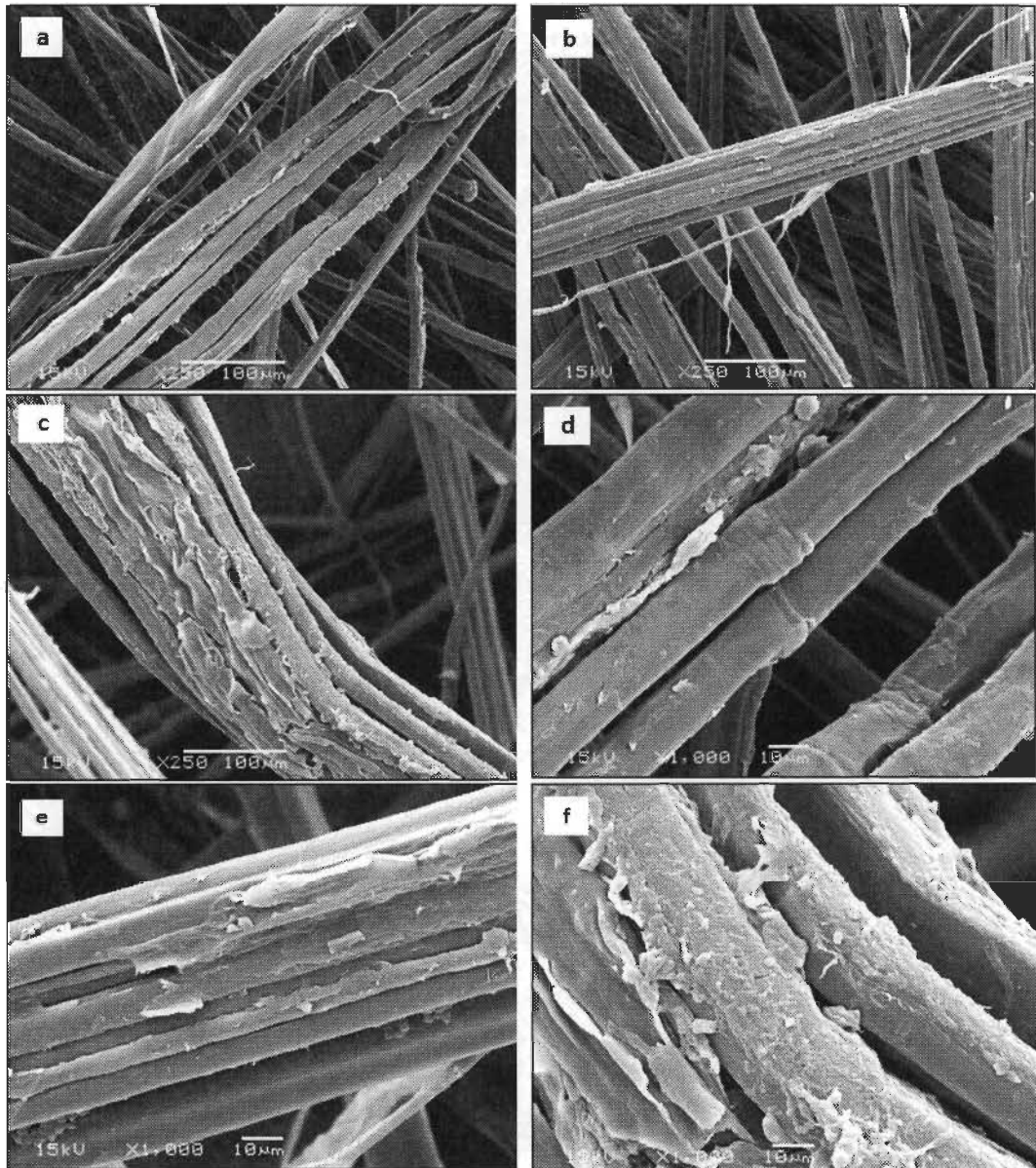


Figure III.11 Clichés MEB des fibres de lin natives (a, d), acétylées-2h (b, e), acétylées-24h (c, f) ; grossissement x250 et x1000.

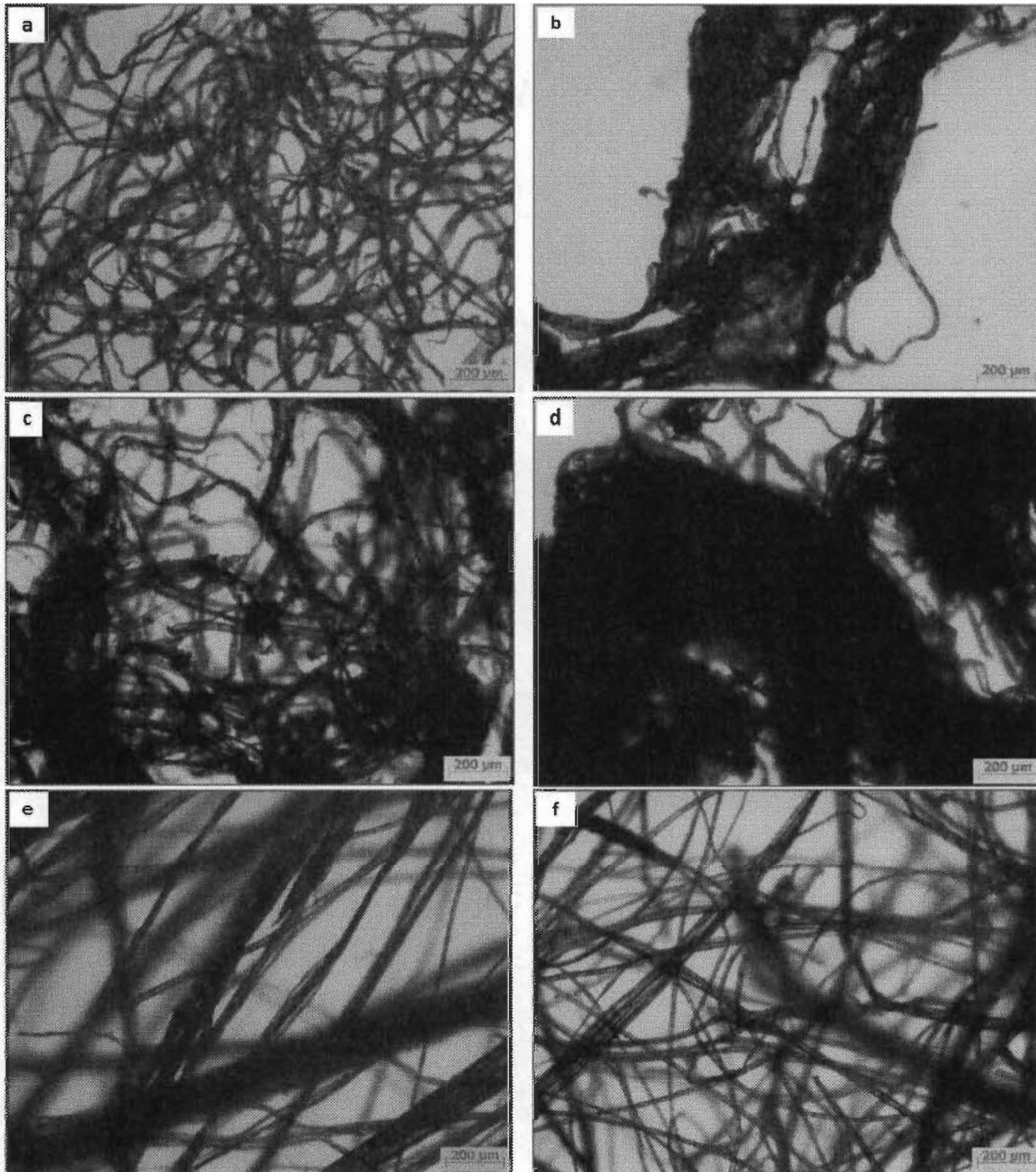


Figure III.12 Images au microscope optique des fibres : de Kraft [natives (a) et acétylées-24h (b)], de PTM [natives (c) et acétylées-24h (d)] et de lin [natives (e) et acétylées-24h (f)].

Les résultats de l'analyse de la qualité des fibres de pâte Kraft et de PTM sont en bon accord avec les observations précitées. En effet, la Figure III.13a qui présente l'évolution de la longueur des fibres en fonction de la durée du traitement, montre que la longueur des fibres diminue avec la durée d'acétylation, indiquant ainsi une dégradation des fibres. Cependant, au-delà d'un taux d'acétylation spécifique, la valeur moyenne de la longueur des fibres augmente. Ce comportement est lié à la présence d'agglomérats de fibres non dispersibles dans l'eau. En effet, la substitution des groupements hydroxyles par des

groupements acétyles diminue la polarité de la surface ce qui explique la faible affinité des fibres acétylées pour l'eau. Dans ce cas, l'appareil FQA mesure la longueur des agglomérats de fibres et non celle des fibres individuelles, ce qui explique l'augmentation de la longueur au-delà d'un certain taux d'acétylation. Ces agglomérats, formés après acétylation, sont visualisés par microscopie optique (Figure III.12b, d). Il y a lieu de signaler que les fibres de pâte Kraft et de PTM natives ne forment pas d'agglomérats (Figure III.12a, c). La longueur de chaque échantillon présentée sur la Figure III.13 est une moyenne de deux mesures. La valeur obtenue par chacune des mesures est une moyenne d'environ 1241 fibres de PTM et 1680 fibres de Kraft. Les histogrammes de la Figure III.14 présentent le pourcentage de chaque longueur dans ces deux populations. On remarque que la majorité des fibres de PTM ont une longueur inférieure à 2 mm avec une dispersion étroite comparée aux fibres de pâte Kraft. Celles-ci peuvent atteindre des longueurs de 3.8 mm avec une large dispersion. Cette variation est liée à l'essence du bois qui peut différer et aux actions mécaniques et/ou chimiques que subissent les fibres au cours de la transformation du bois en pâte [25]. Les histogrammes montrent également que l'acétylation diminue le nombre et la fréquence des fibres longues. Cependant une dispersion plus étroite de longueur a été obtenue après traitement des deux types de fibres.

Quant aux fibres de lin, l'effet de l'acétylation sur leur longueur n'a pas pu être déterminé et ce en raison de la large dispersion des valeurs obtenues (Figure III.13b). Les micrographies optiques des fibres de lin montrent que l'acétylation affecte la rectitude des fibres. En effet, on remarque que les fibres acétylées présentent plus de courbures et d'entortillements (Figure III.12f).

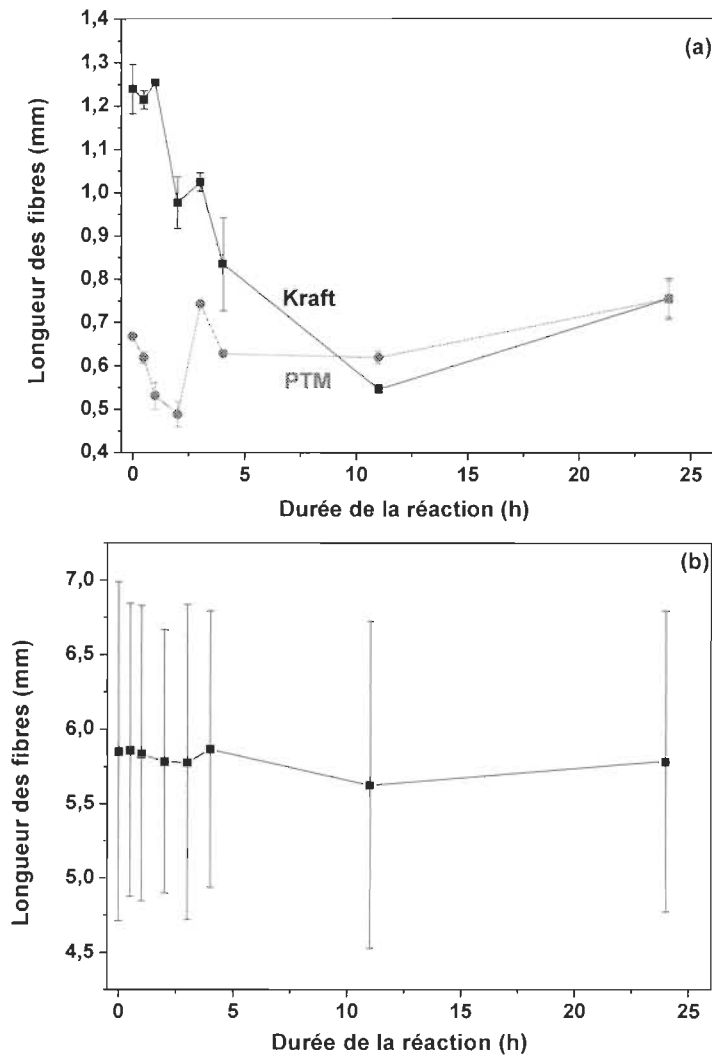


Figure III.13 Évolution de la longueur des fibres en fonction de la durée d'acétylation : a) Kraft et PTM, b) Lin.

L'analyse FQA montre que l'acétylation affecte également la rectitude des fibres de pâte Kraft et de PTM (Figure III.15 et III.16). En effet, les résultats ont montré que les indices de courbure (curl) et d'entortillement (kink) augmentent avec la durée d'acétylation. Ce comportement peut être expliqué par la présence des groupements acétyles qui créent une tension entre les régions acétylées et les zones non acétylées à la surface des fibres. En conséquence, les fibres auront tendance à se courber.

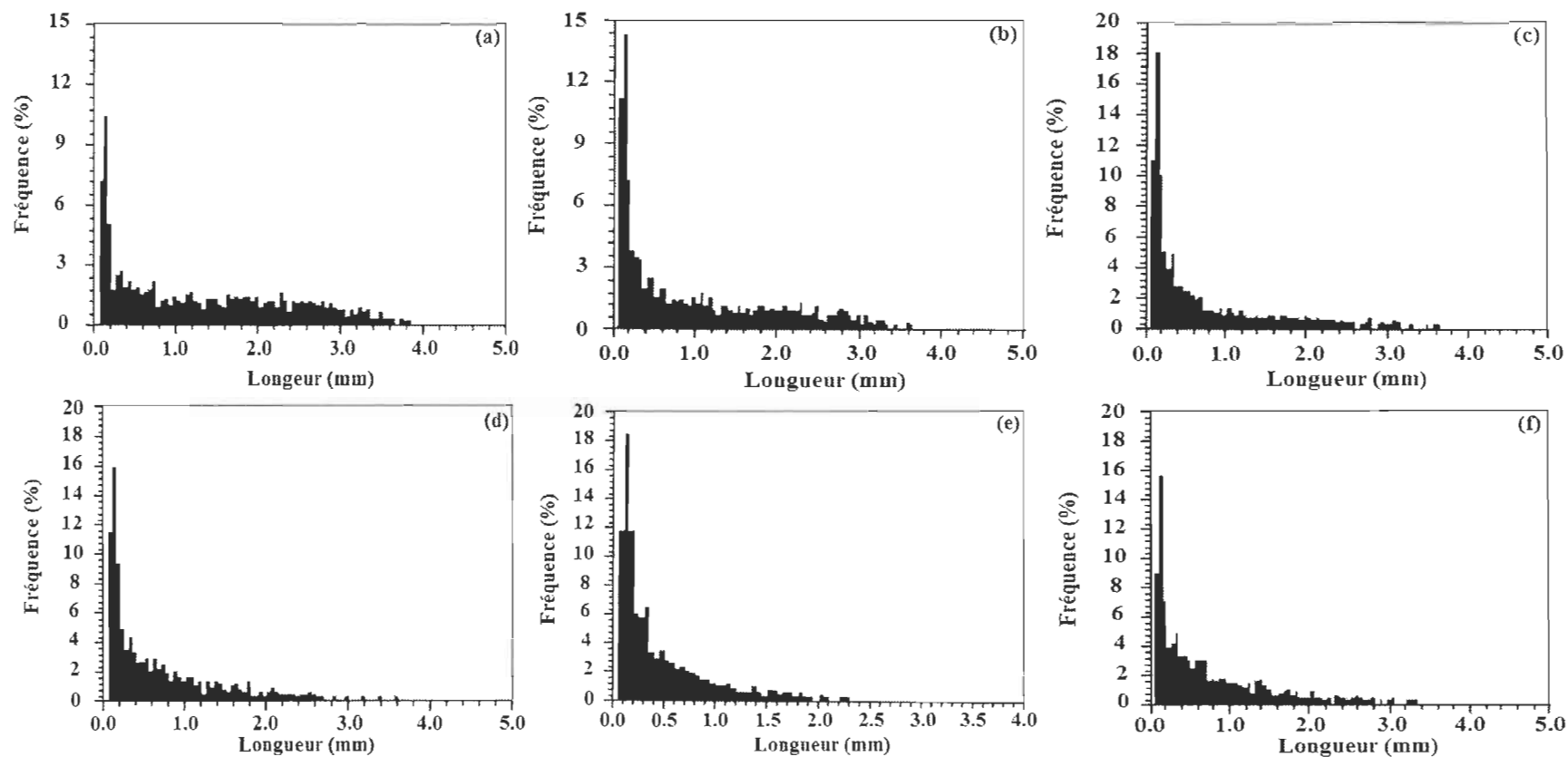


Figure III.14 Histogrammes de la distribution des longueurs des fibres : de Kraft [native (a), acétylées-2h (b) et acétylées-24h (c)] et de PTM [native (d), acétylées-2h (e) et acétylées-24h (f)].

Cependant, en dessous d'une certaine longueur, le nombre de courbure et d'entortillement par fibre diminue, étant donné qu'une fibre ne peut avoir des courbures qu'à partir d'une longueur donnée. Toutefois l'apparition des agglomérats à des taux d'acétylation élevés explique la deuxième augmentation des deux indices précités.

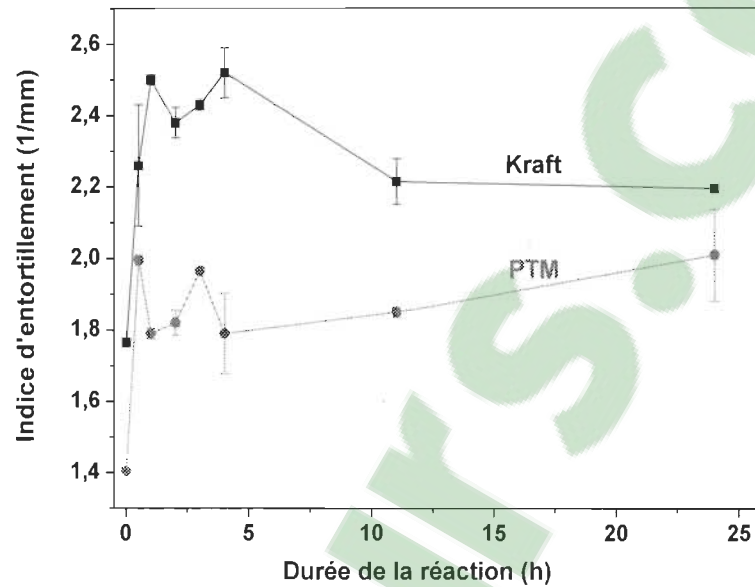


Figure III.15 Évolution de l'indice d'entortillement des fibres de pâte Kraft et de PTM en fonction de la durée d'acétylation.

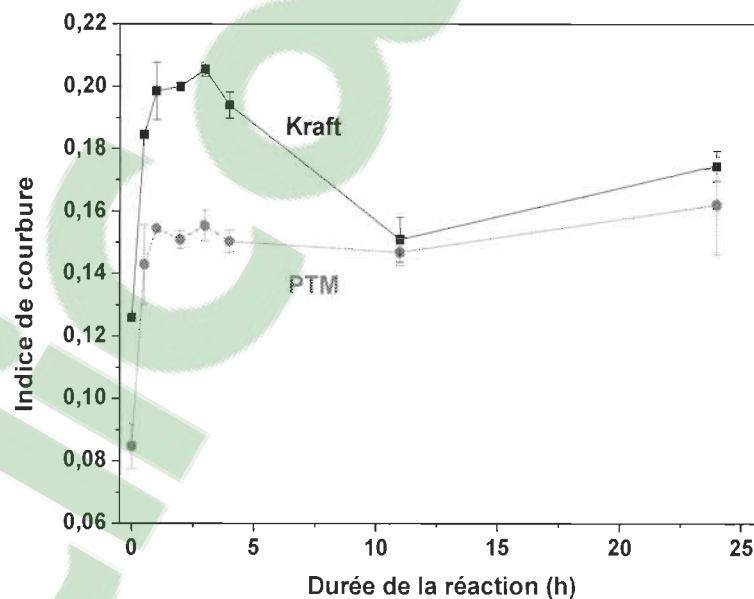


Figure III.16 Évolution de l'indice de courbure des fibres de pâte Kraft et de PTM en fonction de la durée d'acétylation.

Bien qu'au-delà d'un certain taux d'acétylation, la technique FAQ ne permet pas d'étudier l'effet réel de ce traitement chimique sur la morphologie des fibres, les mesures réalisées ont montré que lorsque la durée d'acétylation dépasse 2 heures les fibres de pâte Kraft et de PTM présentent un comportement différent (présence d'agglomérats). Ceci aura un effet sur leur dispersion dans l'eau et par la suite sur la possibilité d'utiliser ces fibres acétylées dans les procédés papetiers. Ces procédés permettent de produire des couches de papier qui peuvent être utilisées comme liant et support des renforts de fibres de lin unidirectionnelles (UD) ou même fabriquer des renforts fibreux d'architecture aléatoire discontinue.

I.4. Mouillabilité des fibres acétylées

L'étude du comportement des fibres acétylées vis-à-vis des liquides de différentes polarités nous permet de prévoir le comportement des fibres dans les matériaux composites à matrices polymériques. A cet égard, nous avons étudié l'effet de la durée d'acétylation sur le caractère hydrophile des fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin en utilisant la méthode de la goutte. L'évolution de l'angle de contact à l'équilibre que forme une goutte avec la surface des pastilles des fibres, en fonction de la durée de traitement, est présentée dans la Figure III.17. Les résultats obtenus montrent que les fibres non traitées présentent une forte affinité pour l'eau, qui se traduit par de faibles valeurs de l'angle de contact ($\theta_{\text{lin}} = 57^\circ$, $\theta_{\text{Kraft}} = 54^\circ$, $\theta_{\text{PTM}} = 48^\circ$). Après acétylation, ces valeurs augmentent progressivement en fonction de la durée de la réaction indiquant une diminution du caractère hydrophile des fibres et ce par substitution des hydroxyles avec des groupements acétyles moins polaires. Des valeurs de l'angle de contact relativement élevées ont été obtenues ($\theta_{\text{lin}} = 84^\circ$, $\theta_{\text{Kraft}} = 73^\circ$, $\theta_{\text{PTM}} = 64^\circ$). Un comportement similaire a été observé par Rabouin-Milot et al. [26]. Les résultats montrent également que pour une même durée d'acétylation, les fibres de pâte Kraft présentent une plus faible affinité pour l'eau comparée à la PTM et ce en raison de leur grande réactivité qui a conduit à une surface avec une densité plus élevée de groupements acétyles. La Figure III.17 montre aussi que la réduction du caractère hydrophile des fibres de Kraft et de PTM devient plus faible à partir d'environ 11 heures de réaction. Ce comportement peut être expliqué par une saturation de la surface en groupements acétyles. Il y a lieu de signaler qu'une faible affinité des fibres acétylées pour l'eau réduirait considérablement leur absorption d'humidité. En conséquence, la production de renforts à base de ces fibres améliore la durabilité du composite résultant.

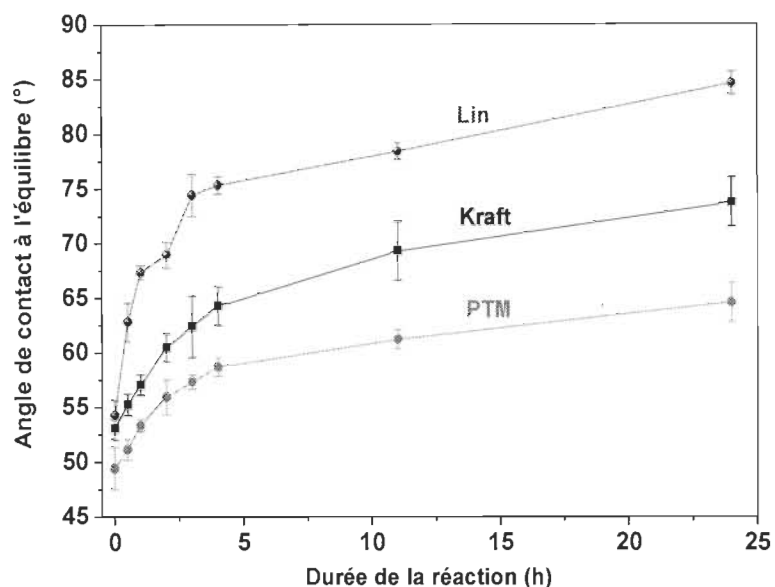


Figure III.17 Évolution de l'angle de contact à l'équilibre eau-fibre en fonction de la durée de la réaction.

En plus de l'affinité chimique entre les fibres et un liquide donné, la mouillabilité des fibres est également influencée par la porosité et la rugosité des pastilles. De ce fait, pour une étude plus précise de l'effet de l'acétylation sur le caractère hydrophile des fibres on a jugé utile de déterminer ces deux paramètres. Les mesures ont montré que l'acétylation permet d'obtenir des pastilles plus compactes (Figure III.18). Dans le cas des fibres de pâte Kraft et de PTM, ce résultat peut être lié à la présence d'agglomérats solides formés au cours de l'acétylation et qui sont comprimés sous pression. Cependant leur présence conduit à des surfaces plus rugueuses (Tableau III.2). Dans le cas du lin, l'élimination de certaines substances présentes à la surface des fibres augmente leur flexibilité, rendant ainsi les fibres plus comprimables avec une surface lisse. Sur la base de ces résultats on déduit qu'une porosité réduite et une rugosité élevée contribuent également à l'augmentation de l'angle de contact eau-fibre due à la présence de l'air piégé entre la goutte et la surface rugueuse.

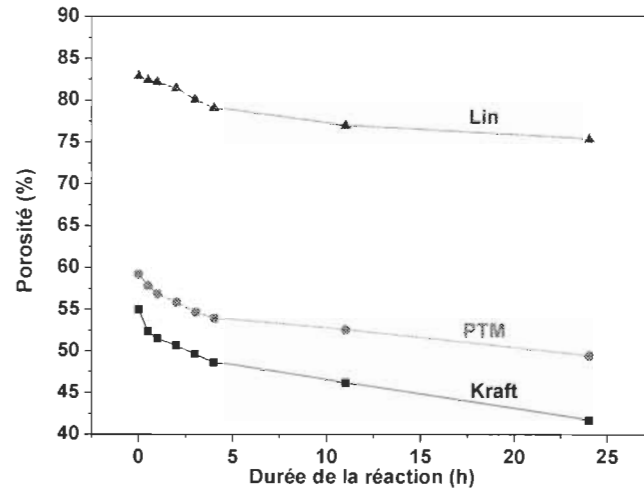
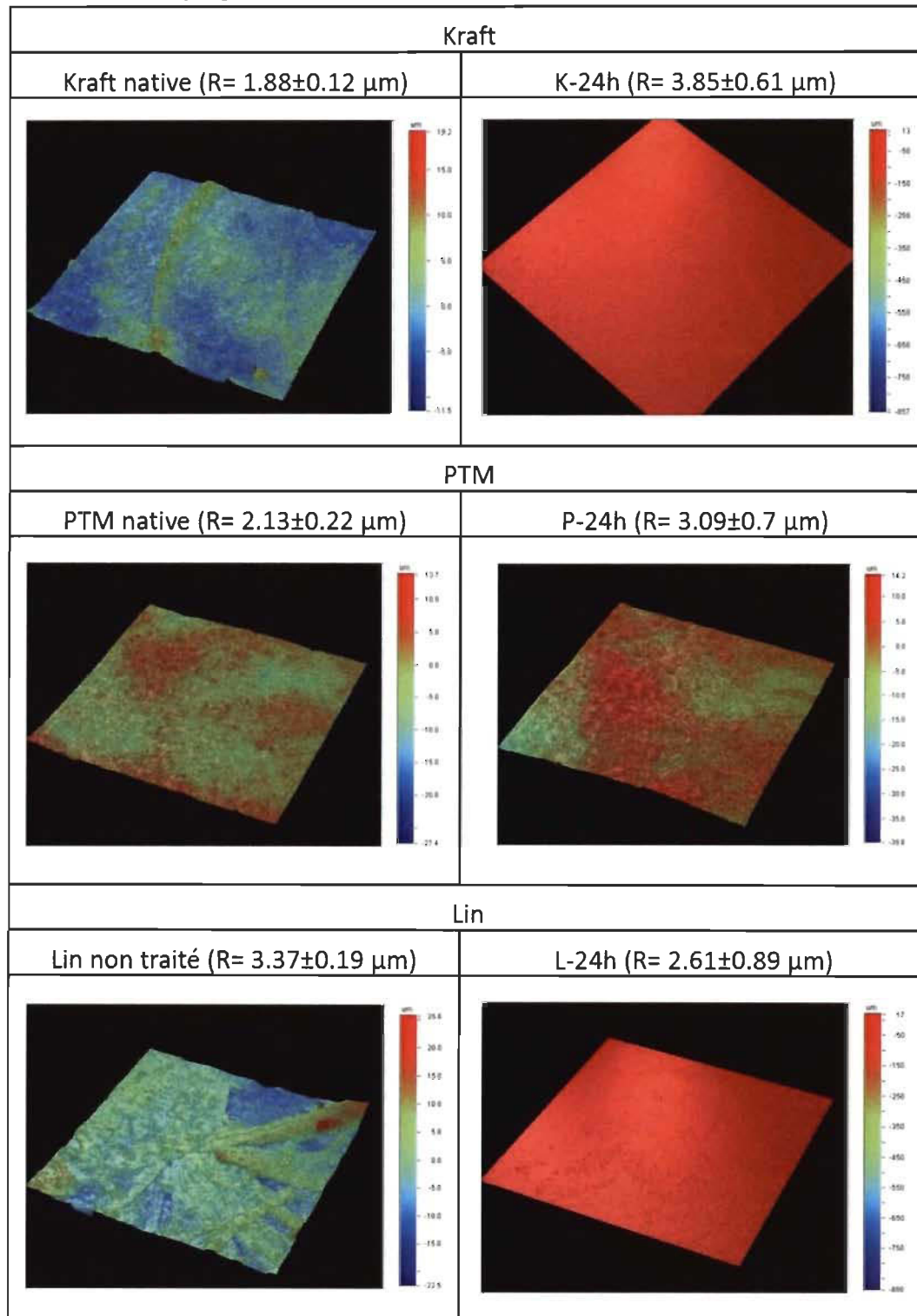


Figure III.18 Porosité des pastilles de fibres.

Les résultats ont montré également que l'acétylation affecte la cinétique d'absorption des liquides. En effet, la Figure III.19 montre que la goutte d'eau s'absorbe lentement après acétylation en raison de la diminution du caractère hydrophile des fibres. Ceci ralentit la pénétration des molécules d'eau à travers la pastille de fibres par la création de forces électrostatiques répulsives. Ce comportement a été observé pour les trois types de fibres. La Figure III.19 (d) montre que la vitesse d'absorption de l'eau par les pastilles de pâte Kraft est plus lente comparée à la PTM en raison du taux d'acétylation élevé ainsi que la faible porosité des pastilles.

Tableau III.2 Rugosité des pastilles de fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin à leur état natif et acétylé pendant 24h.



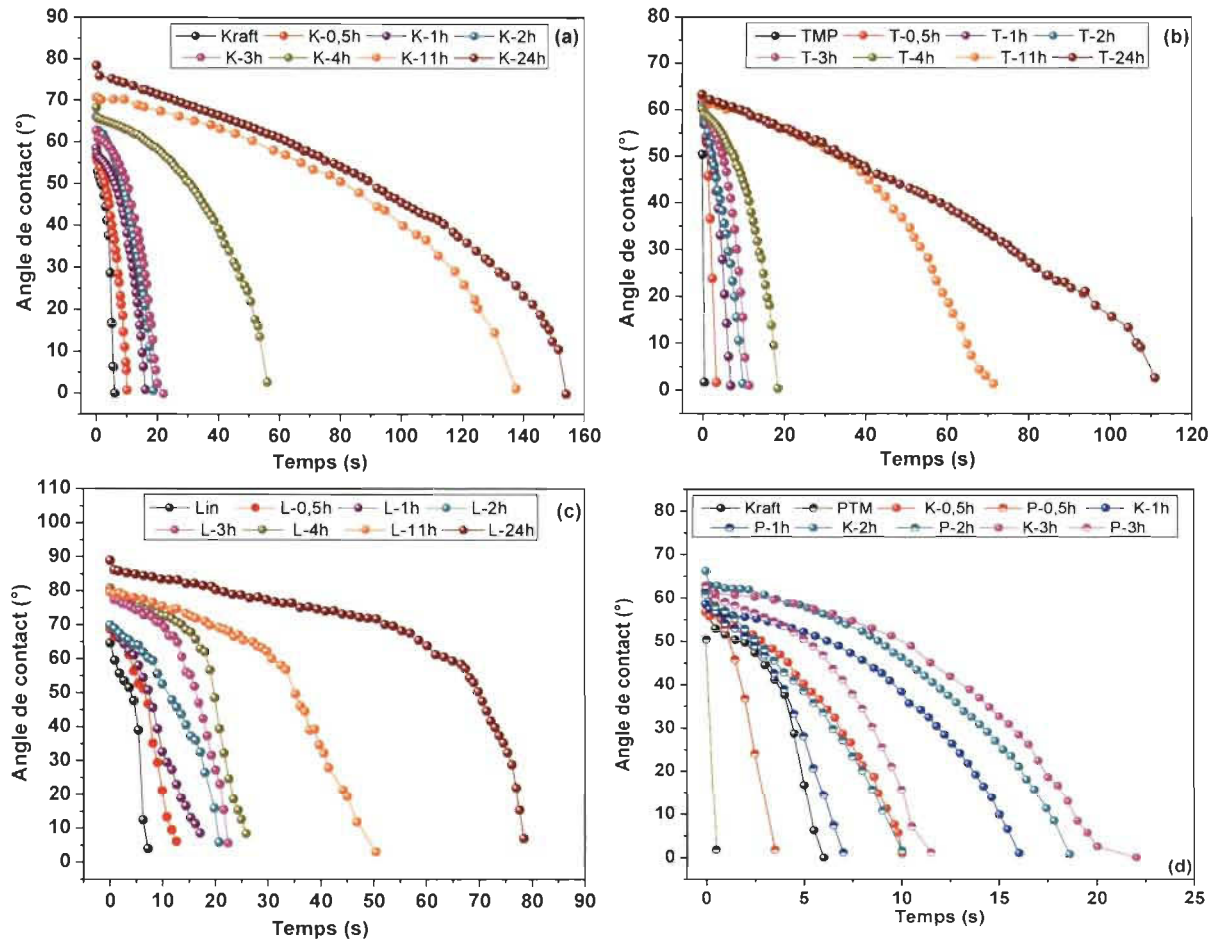


Figure III.19 Évolution de l'angle de contact fibre-eau en fonction du temps : a) Kraft, b) PTM, c) Lin, d) comparaison Kraft-PTM.

Ces résultats suggèrent que les fibres acétylées seront plus compatibles avec les matrices polymériques non polaires utilisées pour la fabrication des composites en raison de la présence des groupements acétyles qui peuvent interagir avec ces matrices. En effet, l'évolution de l'angle de contact époxy-fibre en fonction de la durée de la réaction montre que plus le nombre des groupements acétyles est important plus l'affinité des fibres avec la matrice époxy est élevée (Figure III.20). Après 24 heures de réaction, la valeur de l'angle de contact a diminué de 15° pour la pâte Kraft et la PTM et de 23° pour le lin. Les images de l'évolution de l'angle de contact époxy-fibre en fonction du temps montrent clairement la grande affinité des fibres acétylées pour l'époxy (Figure III.21).

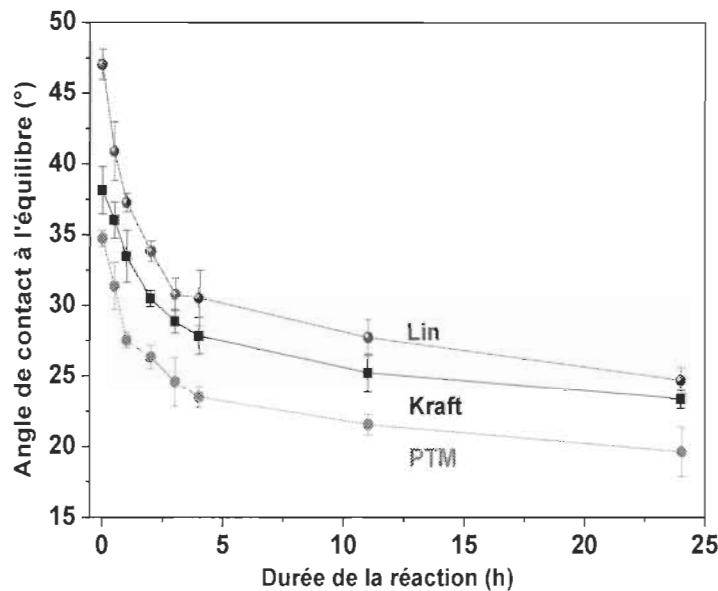


Figure III.20 Évolution de l'angle de contact à l'équilibre époxy-fibre en fonction de la durée de la réaction.

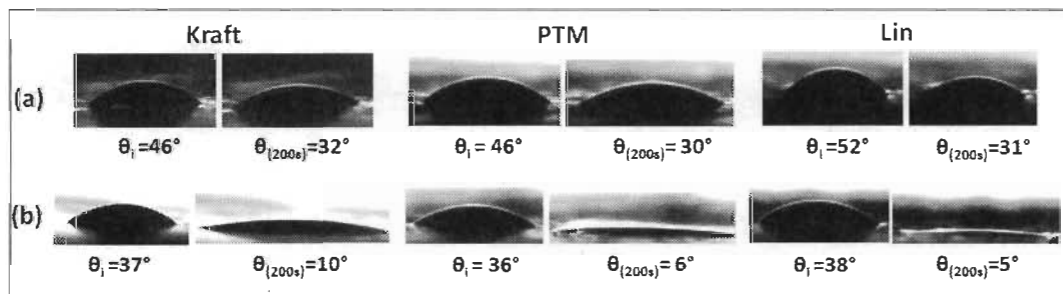


Figure III.21 Image de l'évolution de l'angle de contact de l'époxy en fonction du temps des trois fibres dans leur état natif (a) et modifié-24h (b).

La fibre de lin présente un comportement particulier. En effet, son hydrophobicité augmente rapidement avec la durée du traitement. En outre, ces fibres ont une faible

affinité pour les liquides de caractères opposés (eau et époxy). Ce comportement peut être lié à la contamination de la surface par des lubrifiants. Pour vérifier cette hypothèse, les fibres ont fait l'objet d'une extraction au soxhlet avec le chlorure de méthylène. La matière extraite a un aspect cireux à la température ambiante et elle représente environ 9% du poids total des fibres. L'analyse de cette matière par spectroscopie infrarouge révèle la présence d'une cire de silicone confirmée par l'apparition des pics caractéristiques de cette cire à $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ (déformation symétrique de CH_3 du groupement Si-CH_3), 1010 cm^{-1} (Si-O stretching) et 790 cm^{-1} (Si-C stretching) (Figure III.22). L'attribution des pics aux groupements chimiques correspondants a été faite sur la base des travaux de Kim et al. [27] et Zhai et al. [28]. L'extraction progressive de la cire de silicone par le milieu réactionnel conduit à un contact direct entre l'anhydride acétique et les groupements non polaires (chaîne alkyle et aromatique) des extractibles du lin ce qui augmente davantage le caractère hydrophobe des fibres. L'étude des molécules présentes dans les extractibles de lin a été faite par les équipes de Marques [29] et Gutieärrez [30].

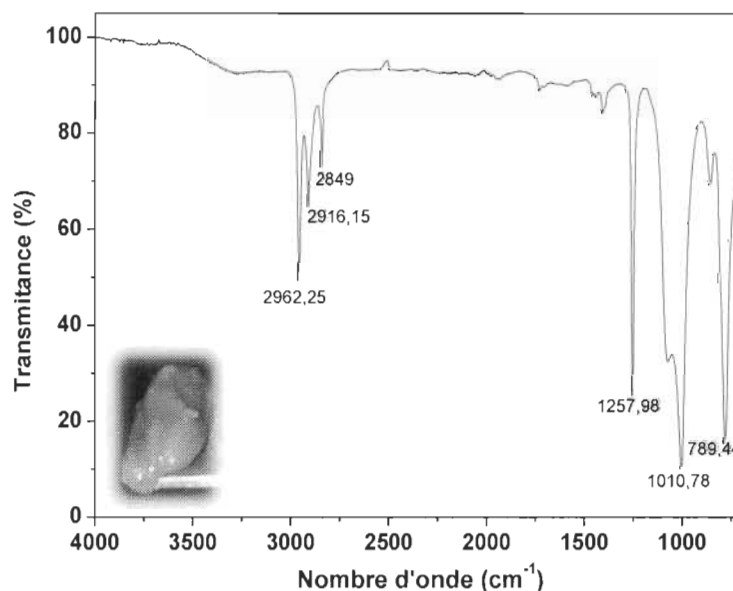


Figure III.22 Spectre infrarouge de la cire extraite des fibres de lin.

II. Effet du greffage des chaînes grasses sur la morphologie et la stabilité thermique des fibres de pâte Kraft

Les esters gras des fibres de pâte Kraft ont été synthétisés par réaction entre les fibres et le chlorure d'octanoyle en présence du diméthylaminopyridine. Le mécanisme réactionnel débute par une attaque du groupement carbonyle du chlorure d'octanoyle par le

doublet libre de l'azote du DMAP, formant ainsi un ion acylpyridinium. Cet ion instable réagit fortement avec le groupement hydroxyle de la fibre pour former l'ester (Figure III.23). Les fibres acylées ainsi obtenues ont été caractérisées par FTIR pour confirmer le greffage des chaînes grasses.

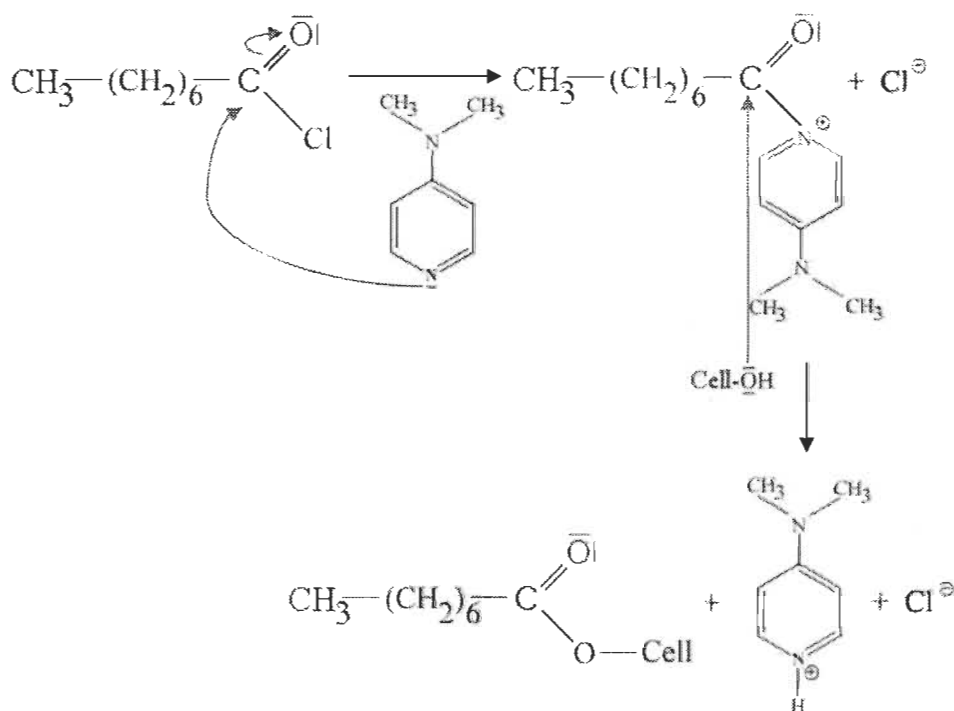


Figure III.23 Mécanisme réactionnel d'acylation de la cellulose activée par le DMAP.

Analyse infrarouge des fibres acylées

Les spectres FTIR des fibres de pâte Kraft natives et traitées (K-C8), présentés dans la Figure III.24, montrent des bandes à $1310 - 1432\text{cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ et CH_3 -bending), une bande correspondant à l'élongation de C-H des groupements méthylène aliphatiques à 2890cm^{-1} et une bande caractéristique de $-\text{OH}$ qui apparaît à 3329cm^{-1} . La comparaison des deux spectres confirme l'acylation des fibres de pâte Kraft et ce, par l'apparition d'une nouvelle bande intense caractéristique du carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) à 1744cm^{-1} ainsi que l'augmentation de l'intensité de la bande CH ($2855-2925\text{cm}^{-1}$) provenant des groupements méthylènes aliphatiques.

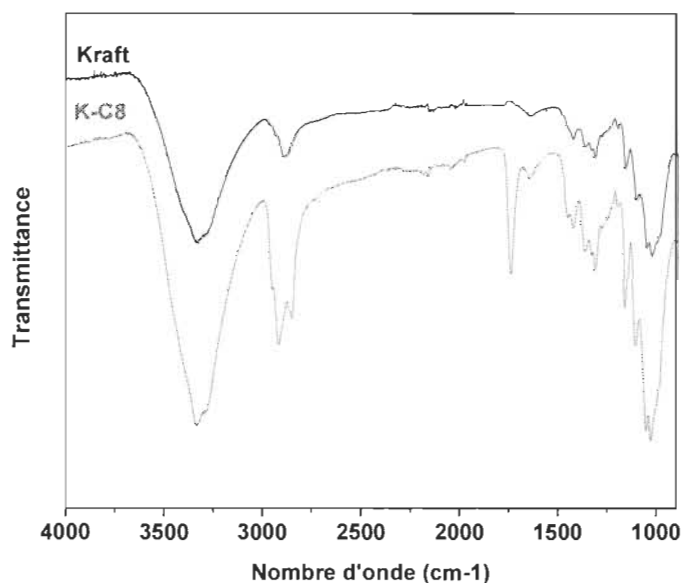


Figure III.24 Spectres FTIR des fibres de pâte Kraft natives et des fibres acylées par le chlorure d'octanoyle.

II.1. Analyse morphologique des fibres

Le greffage des chaînes grasses sur le squelette de la fibre de pâte Kraft a été mené dans des conditions particulières. En effet, la quantité du DMAP utilisée ne dépasse pas 2% de la quantité équimolaire. Cette amine est à la fois un activateur de la réaction et un neutralisant de l'acide chlorhydrique libéré au cours de la réaction comme indiqué dans le mécanisme réactionnel (Figure III.23). En conséquence, la fraction significative du HCl présente dans le milieu réactionnel entraîne une rupture des liaisons glycosidiques et permet par la suite d'obtenir de fibres très fines. Cet aspect, facilite leur dispersion dans une matrice cellulosique non traitée au cours de l'élaboration des renforts. Pour confirmer cette hypothèse, les fibres acylées ont fait l'objet d'une étude de leur morphologie à l'échelle macro- et microscopique. Les images de la Figure III.25 montrent que les fibres acylées sont plus fines comparées aux fibres de pâte Kraft natives.

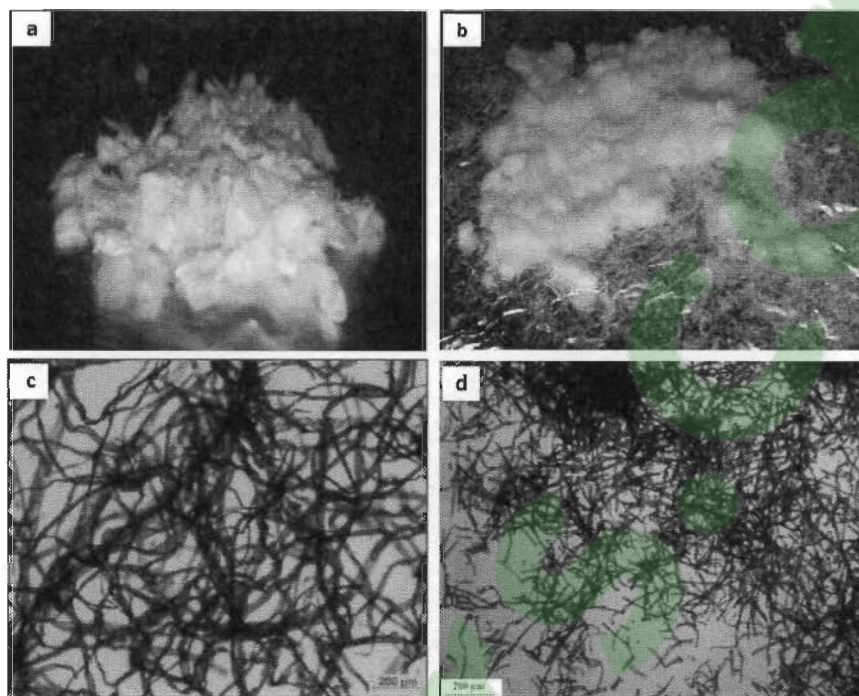


Figure III.25 Photographies et images au microscope optique des fibres de pâte Kraft natives (a, c) et acylées (b, d).

Ce changement morphologique a été quantifié par analyse FQA qui a montré que la longueur de la majorité de la population des fibres non traitées est comprise entre 0.03 mm et 4 mm. Cependant les fibres modifiées sont plus courtes (de 0.05 mm à 1.4 mm) et la longueur moyenne est quatre fois plus faible que celle des fibres natives (de 1.22 ± 0.05 mm à 0.36 ± 0.01 mm) (Figure III.26). Cette réduction de la longueur est due à la dégradation des fibres causée par l'acide chlorhydrique libéré au cours de la réaction. Les résultats montrent également que le greffage de chaînes grasses altère aussi la rectitude des fibres. En effet, on remarque que l'indice de courbure moyen a diminué de 0.12 ± 0.028 à 0.094 ± 0.024 et ce en raison de la diminution de la longueur des fibres.

Il y a lieu de signaler que la modification des caractéristiques morphologiques affecte de manière irréversible l'organisation interne des chaînes de cellulose au niveau macromoléculaire ainsi que le sens longitudinal des fibres ce qui aura un effet sur la résistance intrinsèque des fibres.

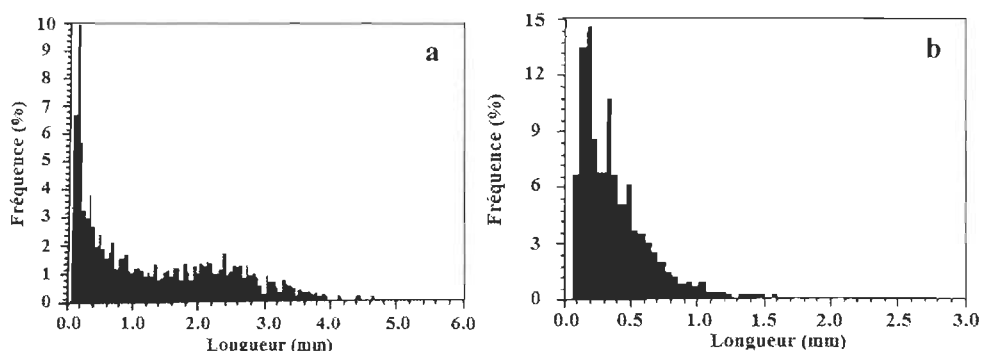


Figure III.26 Distribution de la longueur des fibres natives (a) et modifiées (b).

II.2. Stabilité thermique des fibres acylées

La substitution des groupements hydroxyles par des chaînes grasses influence la stabilité thermique des fibres de pâte Kraft. A cet égard, les fibres ont fait l'objet d'une analyse thermogravimétrique et les courbes obtenues sont présentées dans la Figure III.27. Les thermogrammes des deux fibres présentent une faible perte de masse aux alentours de 100°C due à l'évaporation des molécules d'eau adsorbées sur les fibres. Cependant les fibres acylées présentent une faible perte de masse indiquant une diminution de leur caractère hydrophile. Les fibres de pâte Kraft natives se dégradent graduellement entre 257 et 536 °C avec une seule perte de masse majeure. Après acylation, les fibres se dégradent en deux étapes : la première entre 220 et 226 °C, qui est attribuée à la fraction des fibres acylées et la seconde entre 263 et 540 °C, qui est expliquée par la dégradation de la fraction non substituée. En outre, 50% de perte de masse a été observée à 335°C et 339°C respectivement pour les fibres acylées et celles non traitées. La faible réduction de la stabilité thermique est liée à la substitution des groupements OH, responsables de la stabilité du réseau fibreux, par de longues chaînes aliphatiques qui réduisent l'ordre cristallin des fibres. Un comportement similaire a été observé par Freire et al. [31].

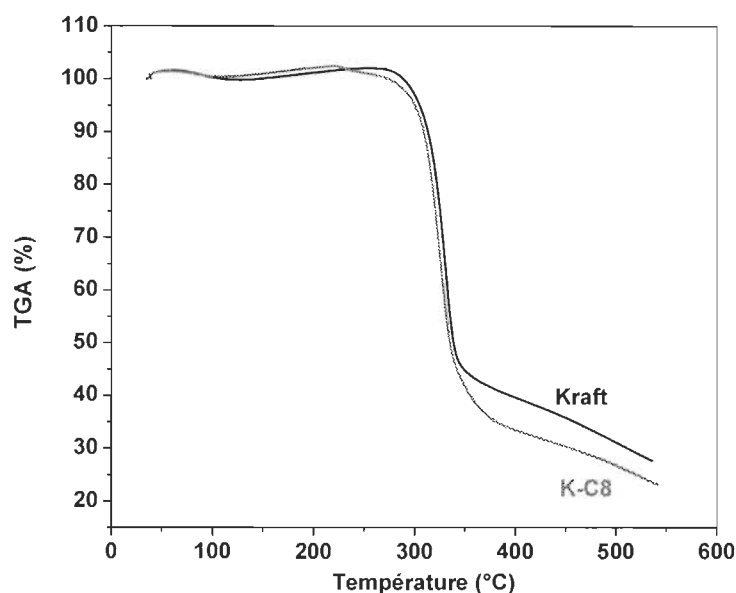


Figure III.27 Courbes TGA des fibres de pâte Kraft traitées et non traitées.

On remarque que le greffage de chaînes grasses a un effet beaucoup moins marqué sur la stabilité thermique des fibres comparé à l'acétylation. Ce comportement peut être lié à la grande flexibilité du mouvement des chaînes moléculaires lors du traitement thermique en raison de la création de volumes libres importants. Cette thermoplasticité induite réduit l'effet de la diminution de l'ordre cristallin sur la stabilité thermique des fibres de pâte Kraft. Un comportement similaire a été observé par Thiebaud et al. [32].

Récapitulatif

Grâce aux différentes techniques d'analyse utilisées dans la présente étude on a pu valider un procédé chimique à la fois écologique et économique, permettant l'amélioration de l'affinité des fibres cellulosiques avec les matériaux apolaires. En conséquence, ces fibres acétylées trouveraient des applications potentielles dans le domaine des composites. Les résultats ont montré que les fibres de pâte Kraft, de PTM et de lin ont été acétylées avec succès par le procédé précité. Cependant, les taux d'acétylation obtenus diffèrent selon le type de fibres en raison de leurs compositions chimiques différentes. En effet, les résultats ont montré que les fibres de pâte kraft et de PTM présentent les taux d'acétylation les plus élevés en raison de l'accessibilité de leurs sites réactifs contrairement au lin pour lequel l'accès du réactif aux sites hydroxyles de la fibre est minimisé par la présence d'une

couche de lubrifiant. Ce problème peut être minimisé par un prétraitement qui permet de décontaminer la surface des fibres. L'analyse de la structure fine des fibres montre que l'acétylation réduit l'ordre cristallin affectant négativement leur stabilité thermique. L'analyse morphologique des fibres, à l'échelle macro- et microscopique, a révélé que le traitement chimique diminue la longueur des fibres et entraîne une augmentation de la rugosité de leur surface. Par ailleurs, l'étude de la mouillabilité des fibres a fait ressortir une diminution de plus en plus marquée du caractère hydrophile lorsque la durée de la réaction augmente. Il a été également constaté que la présence des groupements acétyles liés aux fibres cellulosiques améliore leur interaction avec la résine époxy non polaire.

La présente étude a également mis en évidence l'efficacité du procédé de greffage de chaînes grasses utilisé. La présence de ces chaînes permet de diminuer significativement l'hydrophilie des fibres de pâte Kraft. De plus l'aspect fin des octanoates de fibre de pâte Kraft peut assurer une utilisation efficace de ces fibres comme renfort dans les composites à base de fibres unidirectionnelles.

Enfin, on conclut que les traitements chimiques proposés dans la présente étude peuvent améliorer l'adhérence entre les fibres végétales et les matrices polymères lorsqu'elles sont utilisées en tant que renfort dans les matériaux composites.

CHAPITRE II

EFFET DE L'ACYLATION SUR LES

PROPRIÉTÉS DES RENFORTS FIBREUX

Nous avons présenté dans le chapitre précédent un procédé d'acétylation qui réduit le caractère hydrophile des fibres sans nuire à l'environnement (sans solvant) et économiquement viable en termes d'énergie et d'équipement. Les fibres modifiées ainsi obtenues présentent d'une affinité élevée avec les matrices polymériques généralement hydrophobes. Comme nous l'avons vu précédemment, les fibres modifiées peuvent être mélangées directement avec les résines liquides ou confectionnées en utilisant différents procédés pour fabriquer des préformes d'architectures variées. A cet égard, nous présentons dans ce chapitre l'effet de l'acylation sur les propriétés de deux types de renforts élaborés par des procédés papetiers.

Les deux objectifs principaux de ce chapitre sont d'une part réussir à fabriquer des renforts quasi-isotropes à base de fibres acylées et d'autre part évaluer l'effet de l'acylation sur les propriétés des renforts ainsi fabriqués. La première partie sera consacrée à l'élaboration et la caractérisation des mats de lin et d'une combinaison lin/fibres de pâte Kraft sur le plan morphologique et mécanique ainsi que l'étude de l'effet de l'acétylation sur la perméabilité de ces renforts. La deuxième partie traitera l'effet de l'incorporation des fibres acylées sur les propriétés des matrices à base de fibres de bois natives.

I. Influence de l'acétylation sur les propriétés des renforts fibreux lin/Kraft

L'étude qui a fait l'objet du chapitre précédent nous a permis de confirmer que l'acétylation modifie significativement les propriétés des fibres lignocellulosiques. En conséquence tout produit à base de ces fibres présentera des propriétés et des caractéristiques différentes des fibres natives. Pour valider cette hypothèse, des fibres de lin et de pâte Kraft acétylées ont été utilisées pour fabriquer des mats quasi-aléatoires discontinus et leurs propriétés ont été étudiées.

Sur la base des résultats obtenus dans le chapitre 1, des durées d'acétylation du lin de 4h et 24h ont été choisies afin d'étudier l'effet de l'acétylation sur les propriétés des mats du lin. Le choix de ces durées de traitement est justifié par le comportement qu'ont montré ces fibres. En effet, on a constaté qu'à partir de 4 heures d'acétylation la diminution du caractère hydrophile des fibres devient plus lente. Bien qu'une durée de réaction supérieure à 4h puisse ne pas avoir un effet très significatif sur l'affinité chimique des fibres de lin avec les matrices polymériques, cependant, il reste important d'évaluer l'effet des durées élevées d'acétylation (24 h) sur les propriétés mécaniques des renforts fibreux et par la

suite des composites résultants. On a constaté que des durées de traitement plus longues conduisent à une défibrillation plus importante et par conséquent, une meilleure adhérence fibre-matrice peut être obtenue, mais la résistance des fibres se trouve réduite. Par ailleurs, on a constaté que le procédé d'acétylation des fibres, principalement l'étape de lavage, entraîne une élimination d'une fraction des extractibles. En effet, le filtrat obtenu est d'une couleur brune. Cette hypothèse a été vérifiée par la détermination de la composition chimique des fibres de lin, avant et après lavage par une quantification globale des composantes principales par une version modifiée de la méthode de Van-Soest et al. [33] proposée par Godin et al. [34]. Les résultats sont indiqués dans le Tableau III.3. Les fibres de lin ainsi lavées ont été prises comme référence pour mieux évaluer l'effet d'acétylation sur l'interaction fibre-matrice.

Tableau III.3 Composition chimique des fibres de lin avant et après lavage.

Fibres	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicelluloses (%)	Extractibles (%)
Lin natif	74.93	2.62	10.37	12.07
Lin lavé	76.27	3.44	11.21	9.07

Par ailleurs, les fibres de pâte Kraft acétylées pendant 2 heures ont été également étudiées en les combinant avec les fibres de lin lavées. Rappelons qu'au-delà de deux heures d'acétylation, les fibres de pâte Kraft présentent une faible affinité pour l'eau ce qui limite leur utilisation dans des procédés papetiers pour confectionner des mats qui seront utilisés comme renforts des matrices polymériques.

Sur la base de ces observations deux types de renfort ont été élaborés sur une formette dynamique :

- Mats à base de fibres de lin ;
- Mats obtenus par mélange équimassique du lin lavé et des fibres de pâte Kraft.

Les valeurs moyennes et les écarts types de l'épaisseur et de la densité surfacique des mats fabriqués sont indiqués dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 Épaisseur et densité surfacique des mats.

Type de mat	Echantillon	Abréviation de l'échantillon	Épaisseur (mm)	Densité surfacique (g/m ²)
Fibres de lin (4-7 mm)	Lin non lavé	LNL	0.30 ± 0.03	101 ± 2
	Lin lavé	LL	0.31 ± 0.04	101 ± 2
	Lin acétylé pendant 4h	LA-4h	0.32 ± 0.03	101 ± 3
	Lin acétylé pendant 24h	LA-24h	0.32 ± 0.02	101 ± 2
Fibres de lin / Kraft (1:1)	Lin lavé/Kraft native	LL-KN	0.27 ± 0.01	100 ± 2
	Lin lavé/Kraft acétylée pendant 2h	LL-KA	0.32 ± 0.04	100 ± 1

I.1. Aspect visuel des renforts

Les mats de lin fabriqués présentent un aspect qui diffère selon la nature des fibres de base utilisées. L'analyse des images de la Figure III.28 montre clairement l'élimination des extractibles qui se traduit par le changement de la couleur brune des renforts de lin qui devient plus claire après lavage et acétylation. Ce changement de la couleur est également observé au niveau de fibres non confectionnées (Figure III.29). Dans le cas des mats lin/Kraft, on observe une dispersion homogène des fibres de pâte Kraft dans le réseau du lin, contrairement aux mats lin/Kraft acétylée qui, visuellement, semblent être constitués par une distribution d'agglomérats de fibre de pâte Kraft piégés dans le réseau du lin (Figure III.30a-b). En réalité, les agglomérats sont piégés dans un réseau fibreux constitué de fibres de lin et de pâte Kraft acétylées dispersibles dans l'eau. Cette hypothèse a été confirmée par la fabrication d'un mat à base de fibres de pâte Kraft acétylées (Figure III.30c).

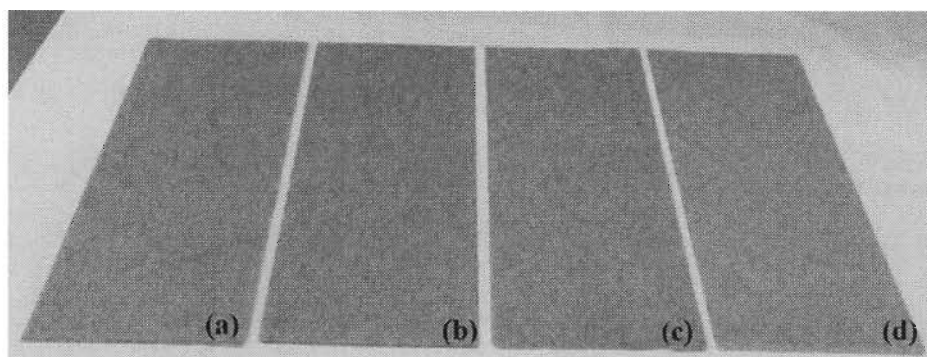


Figure III.28 Images des mats de lin natif (a), lavé (b), acétylé-4h (c), acétylé-24h (d).

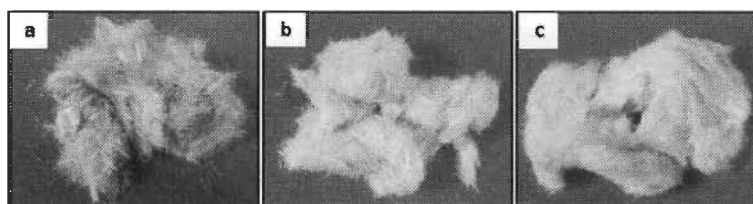


Figure III.29 Images des fibres de lin natives (a), lavées (b), acétylées-24 h (c).

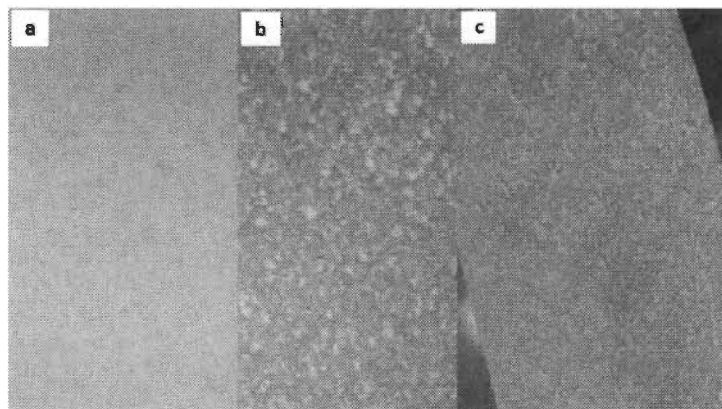


Figure III.30. Images des mats de lin/Kraft non traitée (a), lin/Kraft acétylée (b), Kraft acétylée (c).

Les mats ainsi fabriqués ont fait l'objet d'une étude de leur morphologie, leur résistance à la traction et leur perméabilité à la résine époxy.

I.2. Effet de l'acétylation sur la morphologie des renforts

Les résultats du chapitre précédent ont montré que l'acétylation entraîne une défibrillation accompagnée par une dégradation des fibres de lin. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage des mats à base de fibres de lin acétylées a également approuvé ces observations. En effet, les micrographies de la Figure III.31

montrent une altération de la surface des fibres acétylées, particulièrement pour des durées élevées d'acétylation (Figure III.31 (d)). L'image b de la Figure montre que le lavage des fibres de lin avec un mélange acétone/éthanol entraîne une défibrillation qui devient plus prononcée après acétylation (Figure III.29). Ce résultat peut être expliqué par l'élimination des matières extractibles et la dissolution de la surface extérieure des fibres dans le milieu réactionnel. Il y a lieu de signaler que la défibrillation du lin conduit à une augmentation de la porosité et la rugosité du réseau fibreux (Figure III.32). Ce changement morphologique des fibres permet d'obtenir des renforts présentant une plus grande surface spécifique qui aura un effet sur les propriétés mécaniques du composite résultant.

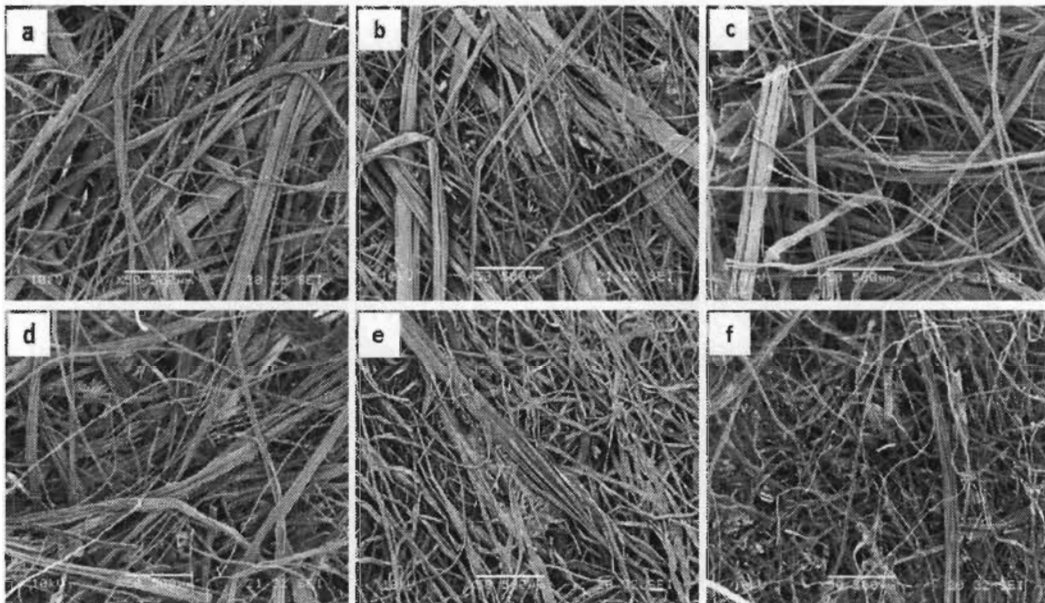


Figure III.31 Micrographies MEB des mats de fibres de lin natives (a), lavées (b), acétylées-4h (c), acétylées-24h (d) ; lin lavé/Kraft native (e), lin lavé/Kraft acétylée-2h (f) ; grossissement X50.

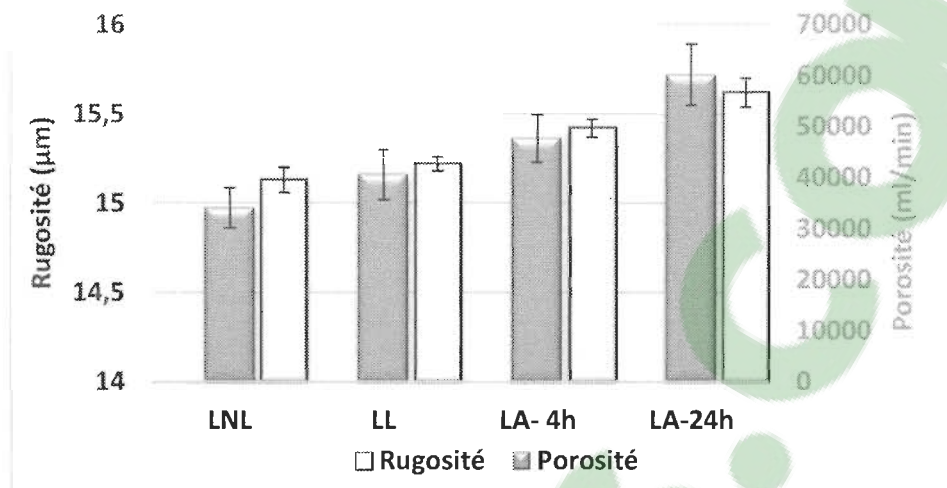


Figure III.32 Effet du traitement chimique des fibres sur la rugosité des mats.

Par ailleurs, l'incorporation des fibres de pâte Kraft dans le réseau du lin réduit la porosité du mat résultant. En effet, les fibres de pâte Kraft étant environ cinq fois plus courtes que le lin (1.24 ± 0.06 mm contre 5.85 ± 1.14), pénètrent dans les cavités du réseau du lin réduisant ainsi l'espace vide entre les fibres. Cependant, après acétylation, la fraction du vide dans les mats lin/Kraft augmente en raison de la présence d'agglomérats de fibres de Kraft. Cette agglomération est liée à la faible affinité des fibres acétylées pour l'eau, en raison de la substitution de certains groupements hydroxyles de la fibre par des groupements acétyles, comme déjà précisé dans le chapitre précédent. Ces observations ont été confirmées par des images au microscope optique (Figure III.32e et f). On remarque également que la présence des fibres de pâte Kraft non traitées réduit la rugosité de la surface des mats en raison des fortes interactions mécaniques et physiques entre le lin et les fibres de pâte Kraft, les empêchant ainsi de se séparer du réseau fibreux. En effet, la rugosité de la surface du mat a diminué de 15.22 ± 0.07 μm à 12.51 ± 0.05 μm. Cependant, la présence des agglomérats réduit l'écart entre la rugosité des mats du lin lavé et ceux du lin/Kraft (diminution de 15.22 ± 0.07 μm à 14.76 ± 0.24 μm). Ce changement morphologique aura un effet certain sur la résistance mécanique des renforts ainsi que leur comportement vis-à-vis des résines polymériques.

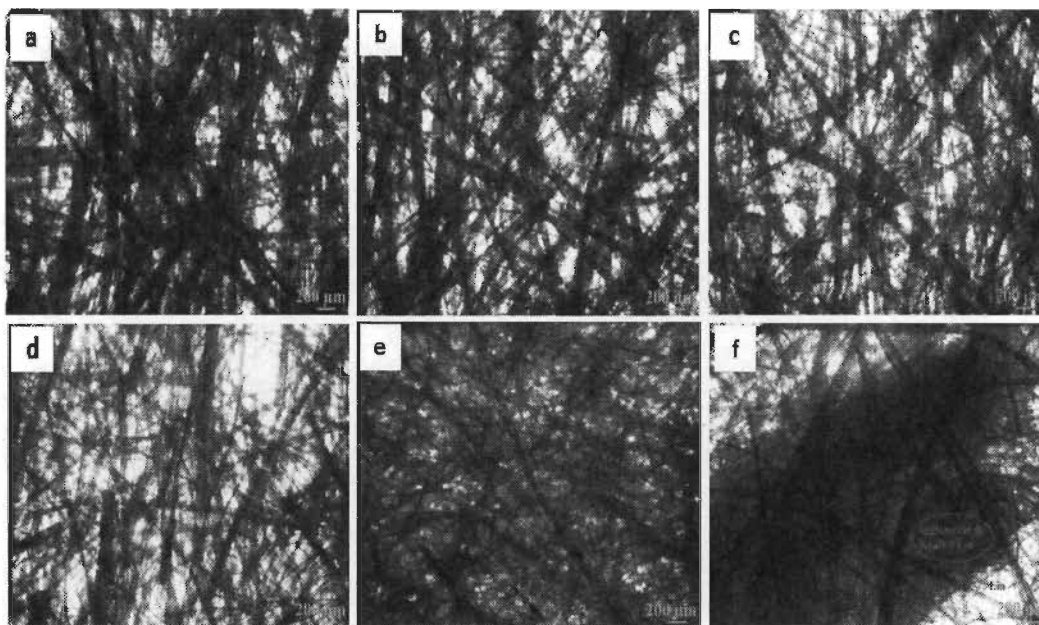


Figure III.33 Images au microscope optique des mats de fibres de lin natives (a), lavées (b) acétylées-4h (c) acétylées-24h (d) ; lin lavé/Kraft native (e), lin lavé/Kraft acétylé-2h (f).

1.3. Effet de l'acétylation sur la résistance mécanique des renforts

La résistance à la traction des mats dépend de la résistance intrinsèque des fibres, de la force de liaison, de la zone liée et de la structure du réseau fibreux [35, 36]. Les résultats ont montré que l'acétylation affecte la résistance à la traction des mats de lin. En effet, la Figure III.34a indique une nette diminution du module de Young et de la charge à la rupture des mats de lin acétylé ; cette tendance augmente avec la durée du traitement (LA-24h). Ce comportement est lié à la diminution de la résistance intrinsèque des fibres et du degré de liaison interfibre, qui est le facteur le plus influant sur la résistance à la traction du réseau fibreux tel que rapporté par Han et al. [36]. En effet, les forces secondaires formées entre les groupements acétyles et les groupements hydroxyles libres sont beaucoup plus faibles que les liaisons hydrogènes ce qui explique la fragilisation des fibres acétylées. Par ailleurs, l'acétylation réduit la résistance intrinsèque des fibres par la perte d'une fraction des substances pectiques qui assurent la cohésion entre les fibres au sein des faisceaux et entre les microfibrilles de cellulose dans les fibres élémentaires. Un comportement similaire a été observé par les équipes d'Alix [37] et Bertoti [38]. Il y a lieu de signaler que la fragilité du réseau fibreux à base du lin acétylé n'est pas uniquement due à la substitution des groupements hydroxyles mais également à la perte des extractibles au cours du lavage

des fibres (mat LL). Certes, la défibrillation causée par le traitement chimique augmente la surface des fibres, permettant ainsi un meilleur accrochage mécanique entre les fibrilles enchevêtrées à la surface des fibres, mais dans notre cas, cet effet a été masqué par la perte des pectines.

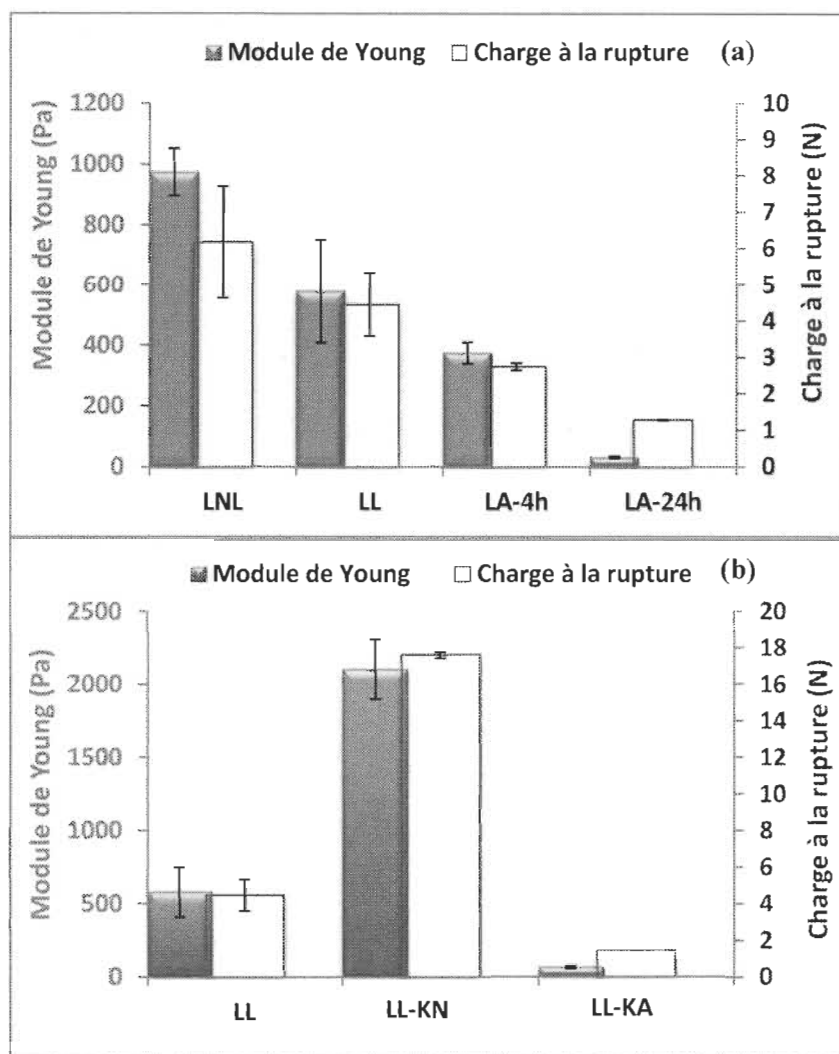


Figure III.34 Résistance à la traction des mats.

L'incorporation des fibres de pâte Kraft dans le réseau du lin améliore significativement les propriétés mécaniques du mat résultant (Figure III.34b) qui se traduit par une augmentation du module de Young de 577.87 ± 170.4 Pa à 2101.95 ± 205.71 Pa. Ce résultat est principalement lié au nombre important de liaisons hydrogènes formées entre les fibres de Kraft et le lin (liaison Kraft-Kraft et Kraft-lin) conduisant ainsi à une forte interaction fibre-fibre et par conséquent une rigidité plus élevée du réseau fibreux. En raison de leur

grande surface spécifique et du nombre important de groupements hydroxyles, les fibres de pâte Kraft augmentent la surface de la zone de liaison au sein du mat lin/Kraft. Cependant, la substitution de ces groupements par des groupements acétyles réduit le nombre de liaisons hydrogènes, ce qui explique la diminution du module d'Young de 2101.95 ± 205.71 Pa à 64.8 ± 9.27 Pa. Cette chute brutale est également causée par les agglomérats de Kraft acétylés (Figure III.35) qui créent des concentrations de contraintes réduisant ainsi la résistance à la traction du réseau fibreux.



Figure III.35 Agglomérats de fibres de pâte Kraft acétylées dans le mat lin/Kraft acétylé.

Certes l'acétylation réduit l'interaction fibre-fibre, mais la présence de groupements acétyles augmente l'affinité des fibres pour les liquides apolaires ce qui aura un effet positif sur le comportement des mats au cours de l'imprégnation avec la résine époxy.

I.4. Effet de l'acétylation sur la perméabilité des renforts

Le comportement d'un réseau fibreux au cours de l'imprégnation par un liquide donné est régi par deux facteurs ; l'affinité chimique des fibres pour le fluide en question et la structure du réseau. Dans la présente étude, ces deux facteurs sont particulièrement liés à la mouillabilité et la défibrillation des fibres. Le chapitre précédent a mis en évidence l'augmentation de l'affinité des fibres acétylées pour la résine époxy, ce qui va faciliter l'imprégnation des renforts par l'époxy. Pour vérifier ce résultat, l'effet de l'acétylation sur la perméabilité des renforts a été étudié. Les résultats des essais préliminaires ont montré que les fibres acétylées ralentissent l'imprégnation des renforts fibreux réduisant ainsi leur perméabilité (Tableau III.5 et Figure III.36). Ce comportement est lié à la défibrillation du lin, qui a masqué l'amélioration de la mouillabilité, même à des taux d'acétylation élevés (AF-24h) et ce en obturant partiellement les pores du réseau fibreux. Au cours de l'imprégnation, la présence d'un grand nombre de fibrilles crée une barrière à la résine

époxy retardant ainsi la progression du front d'écoulement. En outre, certains de ces fibrilles individuelles se détachent des fibres et apparaissent à la surface du mat ce qui ralentit l'écoulement de la résine entre les mats. Dans le cas de fibres de lin lavées, la défibrillation n'a pas été suffisamment prononcée pour ralentir le front d'écoulement de la résine et par conséquent la valeur de la perméabilité reste pratiquement constante.

Une étude menée par Umer et al. [39] sur des mats à base de fils de lin de différents diamètres a montré que l'augmentation du diamètre de fils réduit la perméabilité du mat en raison des fibres qui se détachent du fil bloquant ainsi l'écoulement du fluide entre les faisceaux de fibres. Un effet similaire a été observé dans notre cas, mais au niveau des fibres individuelles et des faisceaux de fibres au lieu des fils. Les études antérieures ont montré que le gonflement des fibres est également un facteur qui pourrait affecter la perméabilité [40]. Dans notre cas, l'aptitude des fibres de lin au gonflement peut être influencée par la fibrillation qui augmente la possibilité de pénétration de la résine à l'intérieur des fibres.

Les résultats ont montré également que l'incorporation des fibres de pâte Kraft dans le réseau de lin (LL-KN) conduit à une diminution de la porosité du mat fabriqué ce qui explique sa faible perméabilité. En effet, les fibres courtes de Kraft s'associent et forment des liaisons hydrogènes à l'intérieur des pores du réseau du lin réduisant ainsi l'espace vide entre les fibres. En conséquence, le diamètre des voies d'écoulement devient plus faible ralentissant considérablement l'imprégnation. Un effet similaire de la porosité sur la perméabilité des mats de lin a été observé par Umer et al. [39]. En outre, la diminution de la rugosité des surfaces des mats LL-KN favorise la diffusion de la résine époxy entre les mats ce qui va augmenter la perméabilité. Cependant, dans notre étude cet effet a été masqué par la faible porosité du mat. A leur état acétylé, les fibres de pâte Kraft affectent moins la perméabilité du renfort du lin lavé comparées aux fibres Kraft natives (LL-KA). Ce comportement est lié à la présence d'agglomérats de Kraft acétylés qui augmente la porosité des mats conduisant ainsi à une perméabilité plus importante comparée au LL-KN, même si la rugosité du mat LL-KA est supérieure. Toutefois, la perméabilité du renfort LL-KA reste inférieure comparée au LL.

Par ailleurs, la Figure III.36 montre que l'imprégnation de tous les renforts est plus rapide dans l'axe principale (x) et ce en raison de la légère orientation des fibres du renfort créée au cours de la fabrication des mats.

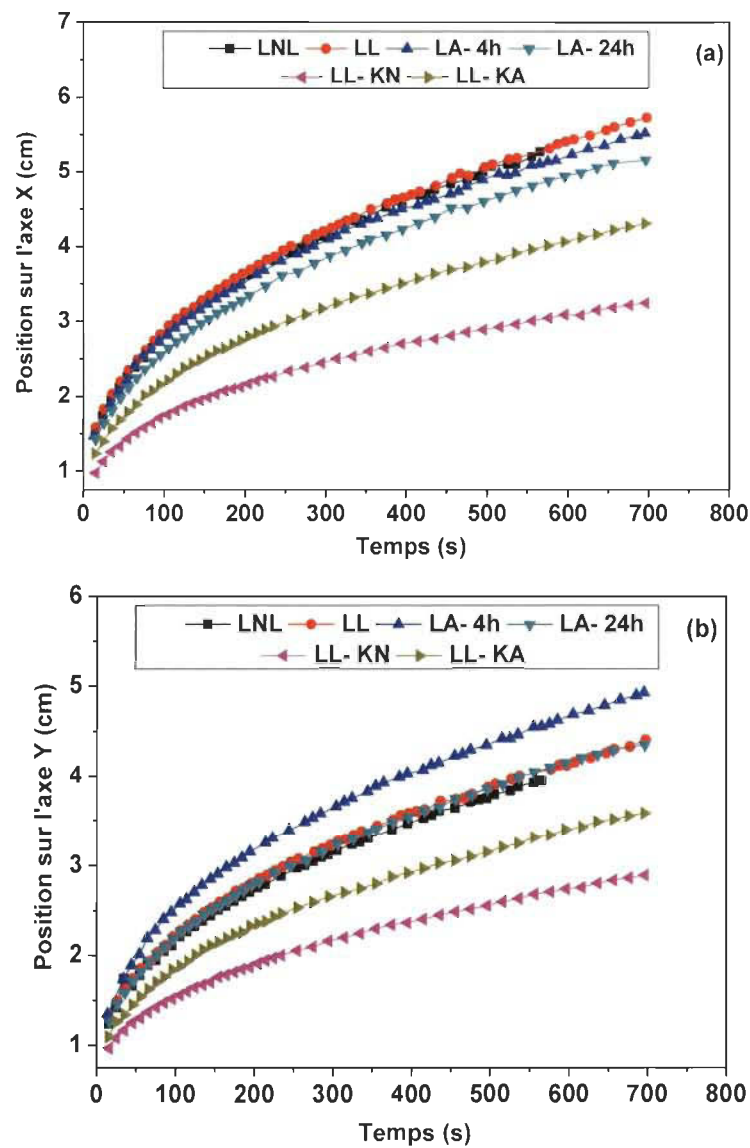


Figure III.36 Évolution de la position du front d'écoulement sur l'axe x et y en fonction du temps.

Tableau III.5 Perméabilité des renforts fibreux.

Perméabilité	LNL	LL	LA – 4h	LA – 24h	LL - KN	LL - KA
K_{xx} ($m^2 \times 10^{-12}$)	15.79	15.91	14.51	12.71	3.56	7.64
K_{yy} ($m^2 \times 10^{-12}$)	8.5	9.1	11.36	8.66	2.69	5.12

II. Propriétés des renforts papier à base de fibres de bois acylées

Les composites renforcés par des réseaux fibreux tissés à base des fibres de bois ne trouvent pratiquement pas d'application dans les domaines où des structures résistantes et rigides sont nécessaires et ce en raison de la faible résistance de ces fibres. Contrairement aux fibres libériennes, qui permettent d'avoir des composites dotés d'excellentes propriétés mécaniques, principalement lorsqu'une architecture unidirectionnelle est utilisée. Cependant, ces composites souffrent d'une variabilité de leurs propriétés en raison de la variabilité de la qualité des fibres naturelles. Pour réduire l'impact de cet effet, un nombre restreint de chercheurs ont proposé de combiner les fibres libériennes unidirectionnelles avec une ou deux feuilles minces de papier (Figure III.37). A cet égard, une étude menée par Lebrun et al. [41] a montré que la présence du papier minimise la variabilité des propriétés mécaniques des composites lin/époxy et ce en raison de l'absorption et l'homogénéisation des défauts. En outre le papier augmente la résistance du composite mais le module se trouve légèrement réduit. Par ailleurs, les couches minces de papier pourraient potentiellement augmenter les propriétés interlaminaires des stratifiés et servent de couches protectrices des fibres UD présentes dans la masse du composite. Cependant, la présence du papier réduit la perméabilité du renfort de lin. A cet effet, on a opté pour la modification de la morphologie du papier et la structure chimique des fibres de bois qui semblent être une solution prometteuse. Dans ce cadre, des feuilles de papier à base de fibres de bois acylées ont été fabriquées et leurs propriétés sont présentées dans les paragraphes suivants.

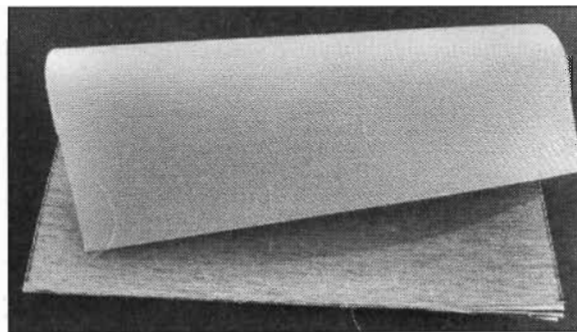


Figure III.37 Renfort papier/lin unidirectionnel [42].

II.1. Effet des fibres de bois acétylées sur les propriétés des renforts papier

L'étude des propriétés des mats lin/Kraft a montré que la présence des agglomérats de fibres de bois acétylées limite leur utilisation dans les renforts des matériaux composites sous forme de papier support pour les fibres unidirectionnelles. Pour résoudre ce problème on a procédé à la fabrication des feuilles de papier par mélange des fibres de bois natives avec celles acétylées afin de réduire la fraction des agglomérats de fibres acétylées d'une part et augmenter l'affinité du papier Kraft ou PTM avec les résines apolaires d'autre part. A cet égard, des feuilles de Kraft et de PTM ont été fabriquées en utilisant une formette anglaise. Leur composition ainsi que leur épaisseur et densité surfacique sont présentées dans le Tableau III.6.

Tableau III.6 Épaisseur et densité surfacique des feuilles papier.

Type de papier	Pourcentage des fibres acétylées	Épaisseur (μm)	Densité surfacique (g/m^2)
Kraft	0	134.8 ± 9.4	104.5 ± 0.4
	20	142.3 ± 23.2	101.9 ± 4.4
	50	150.9 ± 49	104.1 ± 0.4
	70	164.8 ± 46.5	102.5 ± 1.9
	100	169.9 ± 69.9	104.3 ± 0.5
PTM	0	167.1 ± 16.1	103.7 ± 1.1
	20	189.3 ± 34.3	101.3 ± 1.8
	50	199.8 ± 35.9	102.1 ± 1.3
	70	216.7 ± 36.8	100.4 ± 4.4
	100	275.1 ± 74.8	97.4 ± 0.7

II.1.1. Etude morphologique du papier acétylé

L'étude morphologique des réseaux fibreux a montré que la présence des fibres acétylées augmente la porosité des feuilles et ce en raison de la présence des agglomérats, moins hydrophiles et qui sont faiblement compatibles avec les fibres natives (Figure III.38). En conséquence le mélange de ces fibres donne naissance à des réseaux fibreux moins denses. En outre les fibres de PTM acétylées sont plus courtes que les fibres de Kraft expliquant ainsi la différence de porosité entre les feuilles à base de ces deux pâtes. Les feuilles à base de PTM acétylées uniquement montrent une porosité très élevée

comparée au papier Kraft acétylé. Ce résultat peut être expliqué par le nombre et le diamètre des pores. En effet, il est fort probable que le papier Kraft acétylé contient un nombre plus important de pores mais leurs diamètres restent relativement faibles comparés au papier PTM acétylé (Figure III.39). Associé à une bonne affinité chimique, ce changement morphologique aura un effet positif sur l'aptitude des feuilles à s'imprégner par la résine époxy ou toute autre résine thermodurcissable.

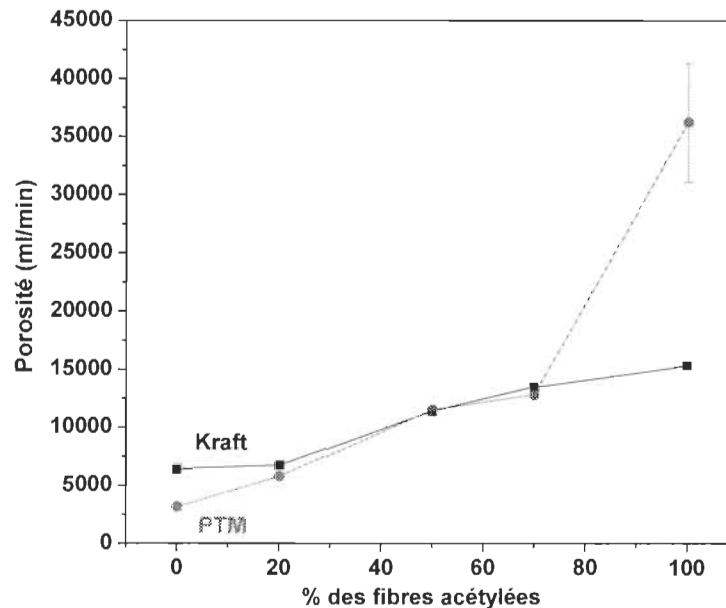


Figure III.38 Variation de la porosité des renforts papier en fonction du pourcentage des fibres acétylées.

On constate également que l'augmentation de la porosité devient plus importante avec l'augmentation de la fraction des fibres acétylées pour les deux types de pâtes. Par ailleurs la présence d'agglomérats faiblement liés avec les fibres natives augmente la rugosité de la surface du papier Kraft et PTM acétylés (Figure III.40). On remarque également qu'à des taux d'incorporation élevés de fibres acétylées, la distribution des agglomérats à la surface du papier PTM est plus homogène comparée à Kraft (Figure III.41) ce qui explique les faibles écarts entre les valeurs de la rugosité des feuilles PTM.

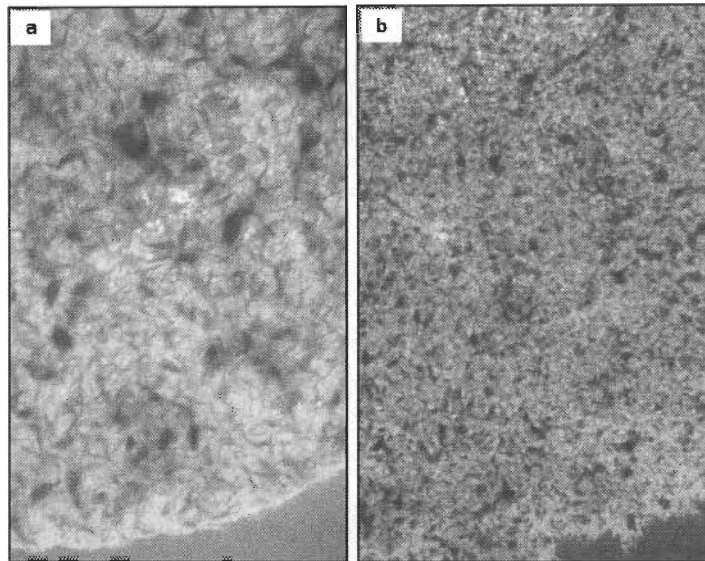


Figure III.39 Images de papier Kraft et PTM acétylés.

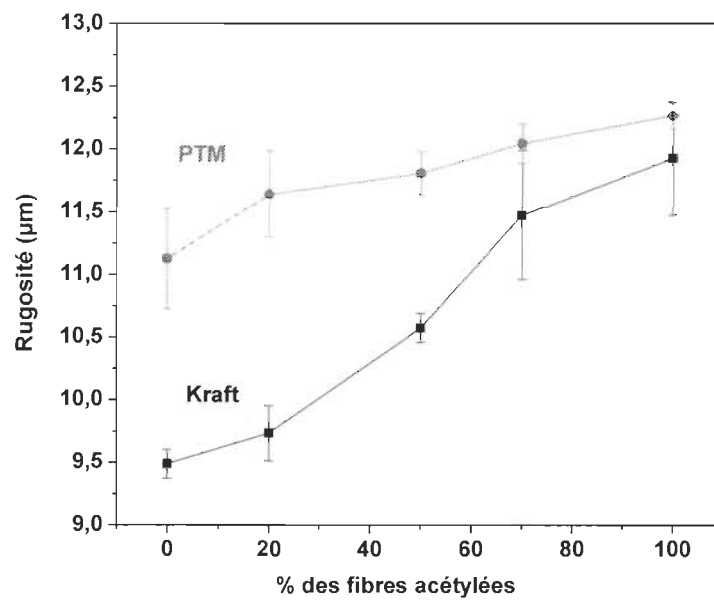


Figure III.40 Variation de la rugosité des renforts papier en fonction du pourcentage des fibres acétylées.

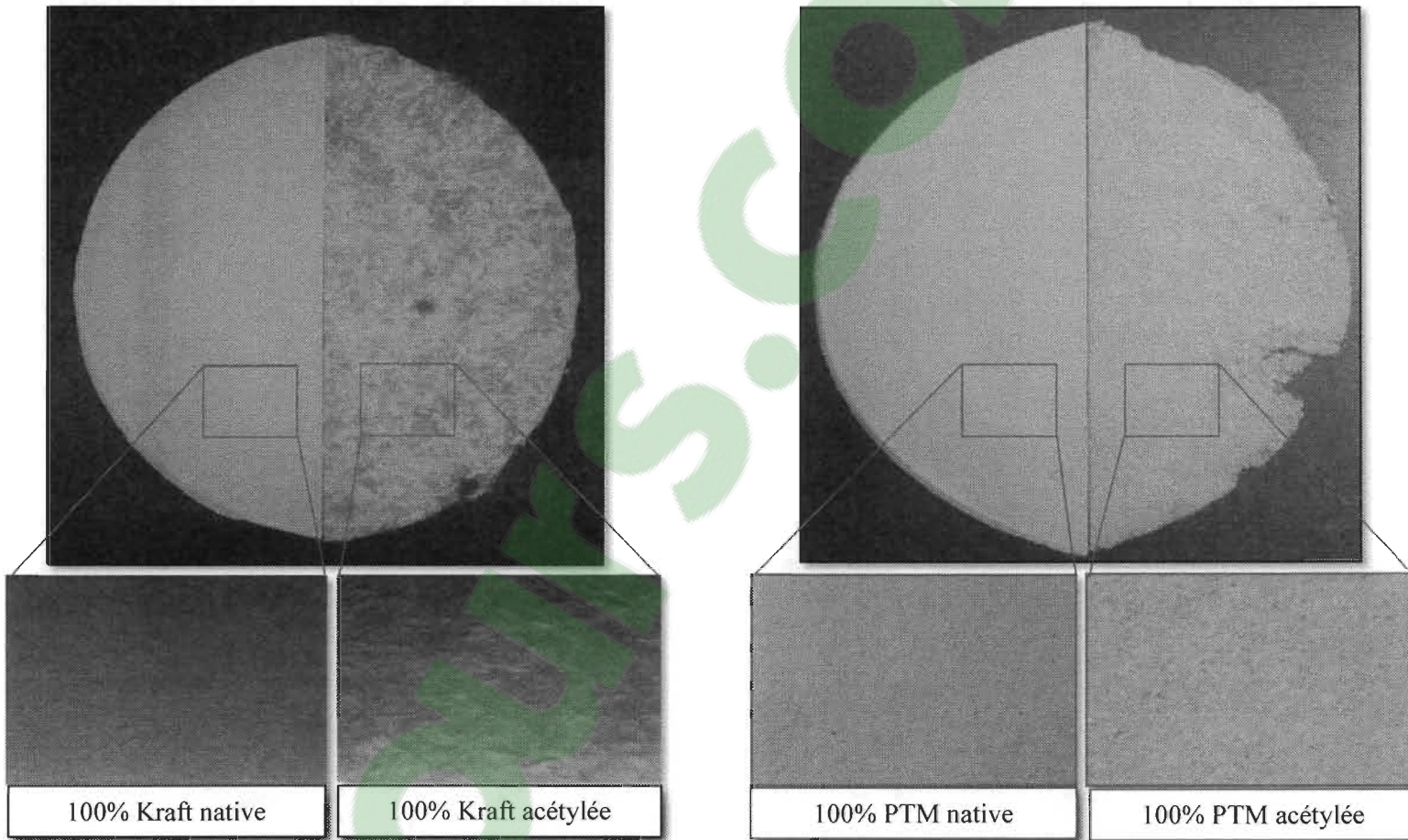


Figure III.41 Images des renforts papier à base de fibres acétylées.

II.1.2. Résistance mécanique du papier acétylé

Comme mentionné dans notre étude bibliographique, les propriétés mécaniques du papier sont fortement liées à la force de liaison et à la surface de contact entre les fibres. Les résultats du test de traction des échantillons papier indiquent que la présence des fibres acétylées réduit la résistance à la traction de la feuille papier (Figure III.42). Ce comportement est lié principalement à la diminution de la force et du nombre de liaisons entre les fibres en raison de la présence des groupements acétyles. Ces derniers réduisent le nombre de liaisons hydrogènes et donnent naissance à des forces secondaires de faibles énergies (Van der Waals). Cette diminution du potentiel de liaison entre les fibres est traduite par une augmentation du volume spécifique des feuilles (Figure III.43). Certes, la surface spécifique du réseau fibreux a augmenté en raison de la diminution de la longueur des fibres et l'augmentation du nombre de fibres dans la feuille, mais la faible affinité entre les fibres natives et les fibres acétylées diminue la surface de contact. On constate également que plus la fraction des fibres acétylées augmente plus la force de liaisons et la surface de contact diminue entraînant ainsi à une fragilisation du papier.

Toutefois, la résistance mécanique du papier ne pose pas de problème dans le cas des composites renforcés par une combinaison papier/lin unidirectionnel, vue que la résistance mécanique du matériau est assurée par le lin. Par contre la capacité du papier à former des interactions à la fois avec le lin et la matrice polymérique est un paramètre clé pour éviter tout problème d'adhérence. De ce fait, l'effet de l'incorporation des fibres acétylées sur le caractère hydrophile du papier mérite d'être étudié.

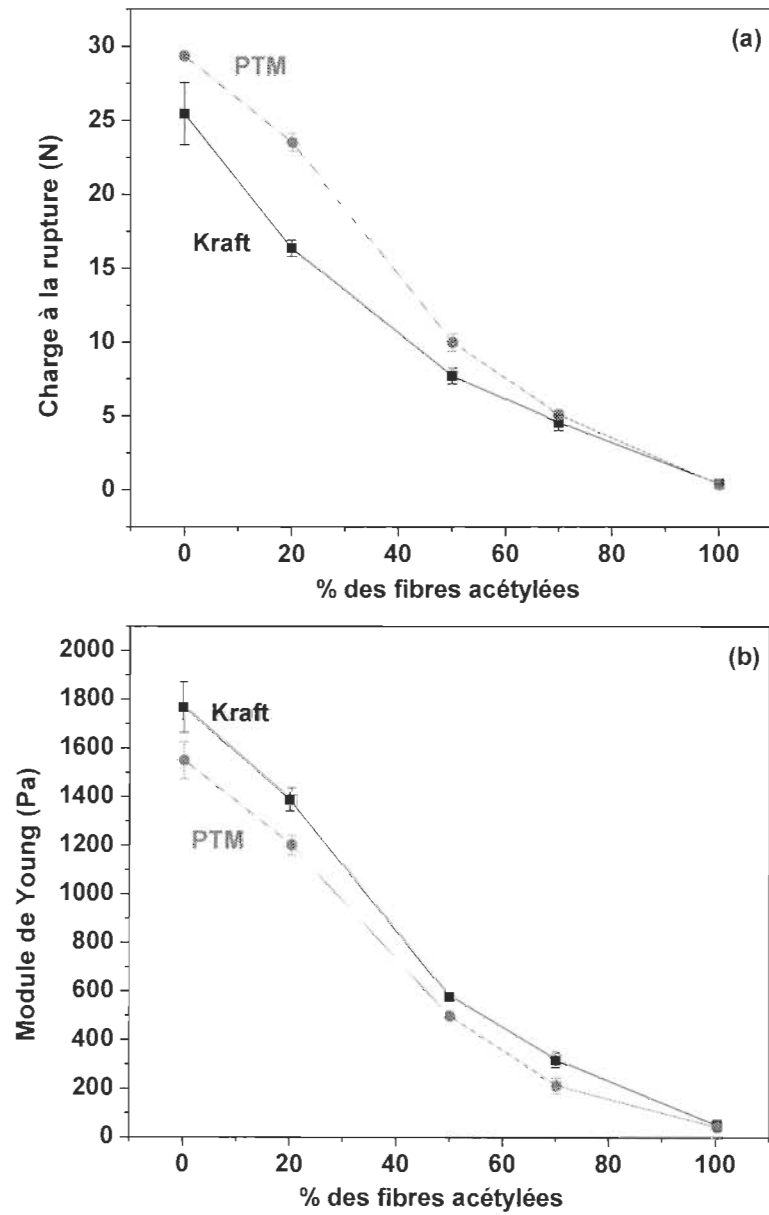


Figure III.42 Effet des fibres acétylées sur le module de Young et la résistance à la traction des feuilles de papier.

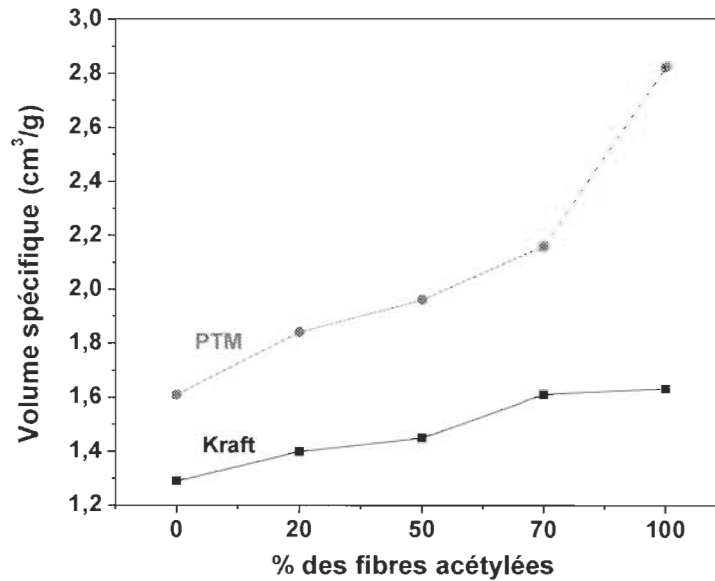


Figure III.43 Évolution du volume spécifique du papier en fonction du pourcentage des fibres acétylées.

II.2. Effet du greffage de chaînes grasses sur les propriétés des renforts papier

L'étude de l'effet de l'incorporation des fibres acétylées sur les propriétés d'une matrice fibreuse non traitée a montré que la dispersion des fibres acétylées et la présence d'agglomérats sont les facteurs clés qui contrôlent les propriétés du réseau fibreux résultant. Pour avoir une bonne dispersion de fibres ainsi qu'une bonne mouillabilité par les liquides apolaires on a opté pour des esters gras de Kraft. Pour vérifier cette hypothèse, des feuilles constituées d'un mélange de fibres de Kraft natives et acylées avec le chlorure d'octanoyle ont été fabriquées. L'épaisseur et la densité surfacique des feuilles objet de cette étude sont présentées dans le Tableau III.7. Il y a lieu de signaler que les interactions entre les fibres acylées sont très faibles ce qui n'a pas permis la fabrication d'un papier 100% Kraft acylée. De ce fait, on a essayé de combiner les fibres modifiées avec des fibres natives. Les résultats ont montré que le pourcentage de fibres acylées qui pourrait être incorporé est d'environ 75%.

Tableau III.7 Épaisseur et densité surfacique des feuilles papier.

Type de papier	Abréviation	Épaisseur (µm)	Densité surfacique (g/m ²)	Volume spécifique (cm ³ /g)
Kraft native	Kraft	77.77 ± 9.24	70.68 ± 1.96	1.1
Kraft native/octanoates de Kraft (1:4)	K-C8	89.04 ± 9.96	62.43 ± 4.75	1.43

II.2.1. Morphologie du papier à base d'octanoates de fibres de Kraft

L'effet du greffage de chaînes grasses sur la morphologie du papier Kraft a été évalué par MEB. Les images de la Figure III.44 montrent que les fibres acylées sont moins larges que les fibres natives et donnent naissance à un réseau fibreux moins dense. En effet, la présence d'un nombre important de fibres courtes non compatibles avec les fibres de Kraft natives entrave la formation d'un réseau dense. Il y a lieu de signaler que cette non compatibilité est due à la présence des groupements octanoyles qui ont une très faible affinité avec les groupements OH des fibres natives. La diminution de la densité des feuilles papier K-C8 a été confirmée par la mesure de la porosité des feuilles (Tableau III.8). Les résultats montrent également une augmentation de la rugosité du papier K-C8 qui peut être expliquée par la faible interaction entre les fibres.

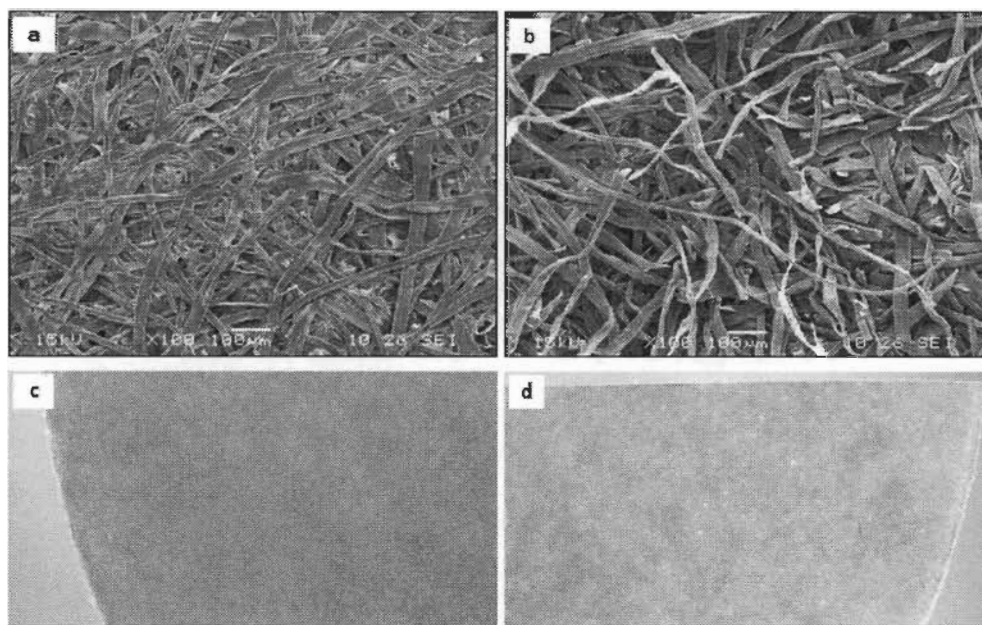


Figure III.44 Images MEB et par microscope optique d'une feuille de papier à base de fibres de Kraft natives (a, c) et K-C8 (b, d).

Tableau III.8 Porosité et rugosité du papier à base d'octanoates de Kraft.

Type de papier	Rugosité (μm)	Porosité (ml/min)
Kraft	7.23 ± 0.14	11211 ± 150
K-C8	8.07 ± 0.16	13238 ± 226

La topographie de la surface du papier K-C8 diffère de celle du papier obtenu par le mélange Kraft native/ Kraft acétylées (1:3.25). En effet, une comparaison visuelle montre que les octanoates de Kraft sont mieux dispersées dans la matrice non traitée et permettent d'avoir une surface lisse comparée aux fibres acétylées (Figure III.45). En outre, en présence des octanoates de Kraft la porosité du papier augmente de 18% comparé à environ 111% dans le cas des fibres acétylées. Si on tient compte uniquement de cet aspect physique on doit s'attendre à une meilleure perméabilité du papier Kraft acétylé, mais la grande affinité que peut avoir le papier K-C8 avec les résines polymériques peut augmenter sa perméabilité et facilite par la suite son imprégnation au cours de l'élaboration du composite.



Figure III.45 Images d'une feuille de papier à base de fibres de Kraft acylées (a) et acétylées (70% en masse) (b).

II.2.2. Résistance mécanique du papier à base d'octanoates de fibres de Kraft

Les résultats du test de traction ont montré que l'incorporation des fibres acylées dans le réseau de Kraft natif conduit à une diminution de sa résistance mécanique (Tableau III.9). Ce comportement, comme prévu, est principalement lié à la rupture des liaisons hydrogènes par la substitution des groupements hydroxyles par des chaînes grasses incapables de former de fortes interactions entre les fibres. En outre, la diminution de la longueur des fibres après traitement chimique diminue également la résistance à la traction du papier.

Bien que la présence de chaînes grasses réduise la résistance mécanique du réseau fibreux comparé aux fibres natives ou acétylées, mais elle pourrait conduire à une amélioration plus importante de l'affinité du papier avec les matrices polymériques.

Tableau III.9 Propriétés mécaniques du papier Kraft acylé.

Type de papier	Charge à la rupture (N)	Module de Young (Pa)
Kraft	19.01 ± 1.32	1396.95 ± 75.59
K-C8	2.64 ± 0.26	135.01 ± 23.93

II.2.3. Mouillabilité du papier à base d'octanoates de fibres de Kraft

L'effet du greffage de chaînes grasses sur la mouillabilité du papier Kraft a été évalué en utilisant la méthode de l'angle de contact qui nous a permis non seulement d'évaluer le caractère hydrophile du papier acylé mais également de calculer son énergie de surface. Quatre liquides ont été utilisés à cette fin : l'eau distillée, l'éthylène glycol, le propylène glycol et l'octanol. Les angles de contact (θ) à l'équilibre formés entre une goutte de chaque liquide et la surface des échantillons papier figurent dans le Tableau III.10. Les résultats montrent une diminution significative du caractère hydrophile du papier K-C8 qui se traduit par l'augmentation de l'angle de contact formé avec les liquides polaires (eau, éthylène glycol et propylène glycol).

Table III.10 Angle de contact à l'équilibre liquides-papier Kraft.

Type de papier	θ (°)			
	Eau	Ethylène glycol	Propylène glycol	Octanol
Kraft	33.9 ± 1.4	23.6 ± 1.5	20 ± 2.5	18.4 ± 1.5
K-C8	104 ± 0.9	80 ± 1.4	56 ± 1.9	17.6 ± 1.3

La présence des groupements octanoyle au niveau des chaînes polymériques de la paroi cellulaire est à l'origine de la faible affinité du papier K-C8 avec les solvants polaires et particulièrement avec l'eau ce qui entraîne une absorption lente de l'eau (Figure III.46). Il y a lieu de signaler que le papier Kraft natif absorbe instantanément la goutte d'eau déposée (environ 2s).

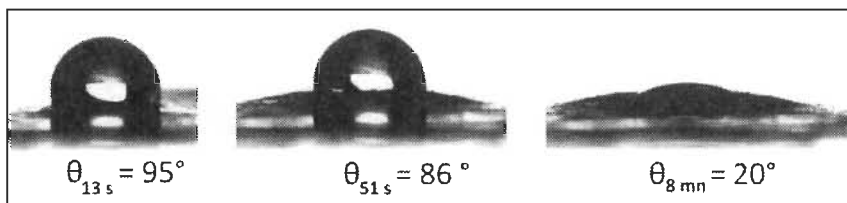


Figure III.46 Image de l'évolution de l'angle de contact eau- papier K-C8 en fonction du temps.

L'énergie de surface du papier est régie par la nature des interactions existant entre les fibres formant le papier. Ces interactions sont dues à l'effet conjoint des forces de Van der Waals et des forces acide-base de Lewis, reflétées respectivement par la composante dispersive et la composante polaire. Le Tableau III.11 présente les composantes polaires et dispersives ainsi que l'énergie de la surface des échantillons. Les résultats ont montré que l'estérification entraîne une diminution de l'énergie de surface du papier Kraft qui est attribuée principalement à la chute de la composante polaire. Celle-ci diminue de 81 mN/m à pratiquement zéro après acylation et ce en raison de la substitution des hydroxyles par des chaînes grasses apolaires. De ce fait, l'énergie de surface du papier K-C8 est régie par les forces de Van der Waals. Une énergie de surface similaire a été obtenue par Freire et al. qui ont acylé des fibres d'une pâte Kraft par le chlorure de dodécanoyl et le chlorure d'octadécanoyl [31].

Tableau III.11 Énergie de surface du papier Kraft natif et du papier K-C8.

Type de papier	Partie Polaire (mN/m)	Partie dispersive (mN/m)	Energie de surface (mN/m)
Kraft	81	2.23	83.23
K-C8	0.05	27.49	27.54

Notre protocole expérimental a permis d'élaborer un papier ayant une énergie de surface inférieure à celle de plusieurs substrats cellulosiques modifiés étudiés par d'autres équipes de recherche (Tableau III.12). Le papier K-C8 ainsi obtenu aura une bonne affinité avec des matrices polymériques telles que les époxy dont l'énergie de surface reste supérieure à celle du papier K-C8 (tableau III.13).

Tableau III.12 Énergie de surface de différents substrats modifiés.

Substrat cellulosique	Agent de greffage	Partie dispersive (mN/m)	Partie Polaire (mN/m)	Energie de surface (mN/m)	Référence
K-C8	Chlorure d'octanolye	27.49	0.05	27.54	-
CMC	Polycaprolactone	39.5	1.0	40.5	[43]
Papier calque	Cyanoéthyltriméthoxysilane	32.1	9.3	41.4	[44]
Pâte Kraft	Diphényle méthane diisocyanate	26.9	5.8	32.7	[45]

Tableau III.13 Énergie de surface des résines époxy.

Matériau		Energie de surface mN/m	Méthode de calcul	Référence
Epoxy	Liquide	36.3-41.4	Van Oss	46
		39.1-47	-	47
	Durcit	30.2-40	Wu Harmonic	48
K-C8		27.54	Owens et Wendt	-

Récapitulatif

Le changement structurelle des fibres acétylées influence les propriétés des mats fabriqués à base de ces fibres. En effet, le procédé d'acétylation adopté dans la présente étude entraîne une défibrillation du lin qui produit un effet barrière à la résine époxy ralentissant ainsi l'imprégnation des mats. Certes la mouillabilité des fibres a été améliorée après acétylation mais cet effet a été masqué par la défibrillation ce qui explique la diminution de la perméabilité des mats. En outre, la défibrillation et la diminution de la résistance intrinsèque des fibres entraînent une fragilisation des mats du lin. Par ailleurs, la combinaison entre le lin et les fibres de Kraft natives renforce le réseau du lin en raison des fortes interactions induites par ces fibres mais on assiste à une réduction de la perméabilité due à la diminution de la porosité des mats obtenus. Cependant, les fibres de Kraft acétylées augmentent la perméabilité des mats lin/Kraft en raison des faibles interactions entre le lin et les agglomérats de fibres de Kraft acétylés qui entraîne une augmentation de la porosité des mats.

Par ailleurs, des feuilles papier à base de fibres de Kraft et de PTM ont été fabriquées par mélange entre des fibres natives et des fibres acétylées dans le but d'augmenter l'affinité du papier obtenu avec les matrices polymériques. Les résultats ont montré que les fibres acétylées entraînent une augmentation de la porosité des feuilles ce qui peut faciliter leur imprégnation au cours de la fabrication des composites. Cependant, il s'avère intéressant d'étudier la mouillabilité du papier acétylé afin d'évaluer la diminution de son caractère hydrophile. Pour éviter les problèmes liés à la dispersion hétérogène des fibres de bois acétylées, on a développé un protocole expérimental de greffage de chaînes grasses qui a permis d'avoir une feuille de papier homogène. La présence de ces chaînes entraîne une augmentation de la porosité et de la rugosité du papier. En outre ces chaînes réduisent l'énergie de surface du papier traduit par une diminution significative de l'hydrophilie du papier. Ce caractère hydrophobe affecte les propriétés mécaniques du papier en raison de la diminution du nombre de liaisons hydrogènes qui confèrent la rigidité au réseau fibreux.

Compte tenu des résultats précités, la diminution du caractère hydrophile des fibres acétylées et le changement morphologique des mats obtenus entraîneraient une amélioration de l'adhésion interfaciale entre les fibres et les matrices polymériques. La vérification de cette hypothèse fera l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III
EFFET DE L'ACÉTYLATION SUR LE
COMPORTEMENT MÉCANIQUE ET
THERMIQUE DES COMPOSITES À MATRICE
POLYMÉRIQUE

La présente étude a mis en évidence l'effet positif de l'acétylation sur la mouillabilité des fibres lignocellulosiques aux résines polymériques de nature hydrophobe. De ce fait, ce comportement laisse présager une amélioration des propriétés des composites renforcés par ces fibres. La vérification de cette hypothèse fait l'objet de ce troisième chapitre. En effet, nous allons étudier l'effet de l'acétylation sur la réponse des composites à matrice polymériques aux sollicitations externes. Deux types de matrices ont été utilisés, à savoir l'époxy et le polyéthylène basse densité.

La première partie est consacrée à l'étude du comportement mécanique et thermique des composites à matrice époxy renforcée par les mats de fibre de lin et les mats hybrides lin/Kraft dont la caractérisation a fait l'objet du deuxième chapitre. La deuxième partie traite l'effet de l'acétylation sur le comportement en traction des composites lin/PEBD, Kraft/PEBD et PTM/PEBD.

I. Effet de l'acétylation sur les propriétés des composites lin/époxy et des composites hybrides lin/Kraft/époxy

I.1. Formation du composite et interaction fibre-matrice

Le matériau composite objet de cette étude a été obtenu par injection d'un mélange résine époxy/durcisseur dans un moule contenant les mats de fibres végétales. La matrice époxy est formée au cours de la fabrication des plaques composites par réaction chimique entre des oligomères époxy et un durcisseur de structures chimiques non définies par le fournisseur. La structure du réseau tridimensionnel ainsi formé détermine les propriétés du composite résultant. De ce fait, la connaissance de la structure chimique de la matrice époxy est d'une importance majeure pour mieux interpréter les interactions qui peuvent avoir lieu entre le renfort fibreux et la matrice au sein du composite. A cet égard, nous avons essayé de déterminer une structure chimique approximative de la matrice époxy par analyse infrarouge à Transformée de Fourier.

La Figure III.47 présente les spectres FTIR de la résine époxy et du durcisseur utilisés dans la présente étude ainsi que le spectre de la matrice époxy résultante. L'analyse de ces spectres montre que la matrice époxy est obtenue par réticulation entre le diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) et une amine primaire. Il y a lieu de signaler que les formulations des résines époxy renferment habituellement plus d'un composant durcisseur. De ce fait la détermination de la structure exacte du durcisseur ou du mélange de

durcisseurs nécessite une analyse spectroscopique approfondie. Le spectre FTIR de la résine réticulée montre la présence de groupements hydroxyles de l'entité hydroxypropyléther issus de l'ouverture du cycle oxirane. Ces groupements sont susceptibles d'interagir avec les groupements hydroxyles des fibres par des liaisons hydrogènes. Un exemple d'interaction entre la fibre et la matrice époxy est représenté schématiquement dans la Figure III.48. Une interaction identique a été observée par Joseph et al. [49].

Il est à noter que l'attribution des pics des spectres FTIR a été faite sur la base des travaux des équipes de González [50], Nikolic [51] et Li [52].

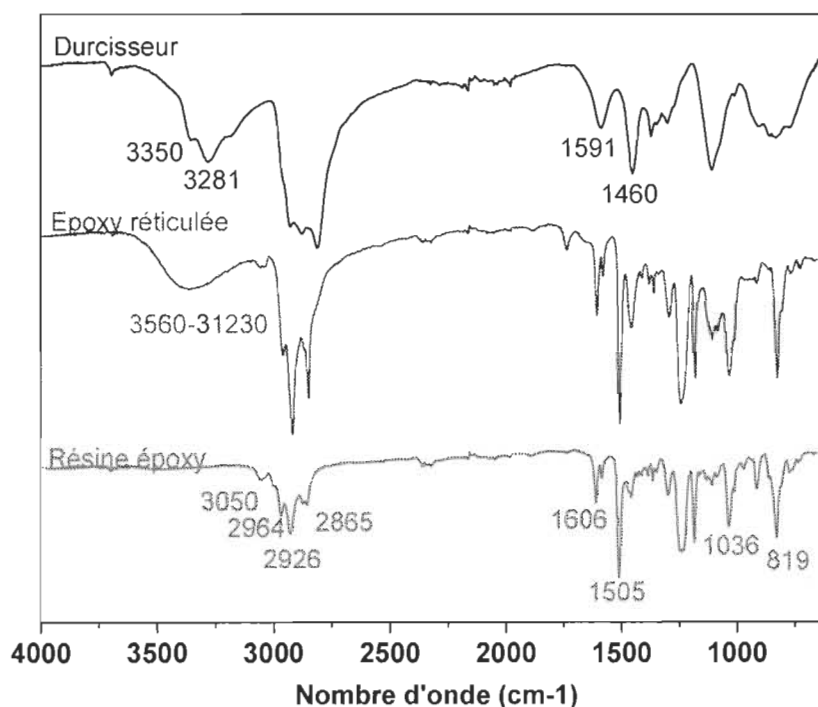


Figure III.47 Spectres FTIR de la résine époxy, du durcisseur et de la matrice époxy.

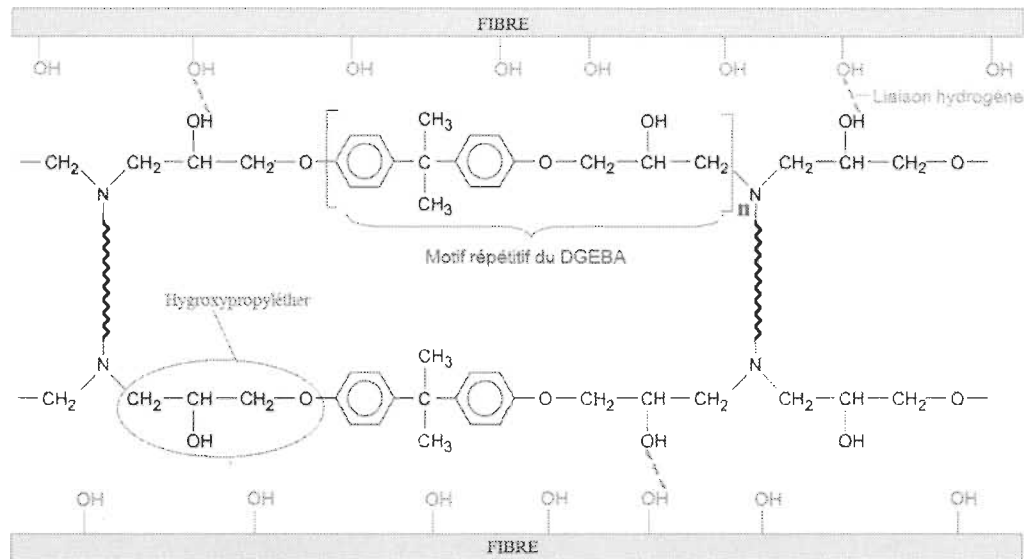


Figure III.48 Représentation schématique d'un exemple d'interaction fibre-époxy.

I.2. Comportement mécanique des composites fibres végétales/époxy

L'effet de l'acétylation des fibres sur la résistance mécanique des composites à matrice époxy a été étudié moyennant des essais mécaniques en traction qui déterminent la résistance aux charges appliquées en traction ainsi que la déformation maximale que peut supporter le composite avant rupture. Les courbes contrainte-déformation des composites fibres/époxy présentées dans la Figure III.49 montrent que le matériau présente un comportement non linéaire indépendamment de l'état de la fibre (natif ou traité). Cette non-linéarité n'est pas due à une déformation plastique comme dans le cas des métaux ductiles, mais elle résulte des dommages microscopiques tels que la rupture des fibres, la fissuration de la matrice, la décohésion interfaciale fibre/matrice et le délaminage, qui peuvent se produire à des contraintes relativement faibles. Ces dommages augmentent en taille, à différents points du composite lorsque la contrainte augmente. Ils ne provoquent pas une rupture immédiate du composite, mais sa rigidité diminue progressivement. Un tel comportement a été rapporté par Mallick et al. [53]. La distribution de ces dommages microscopiques est fortement influencée par l'acétylation et ce en raison du changement de l'affinité entre la fibre et la matrice.

A partir des courbes contrainte-déformation obtenues on a déterminé la contrainte maximale à la rupture, le module de Young ainsi que l'allongement à la rupture des stratifiés.

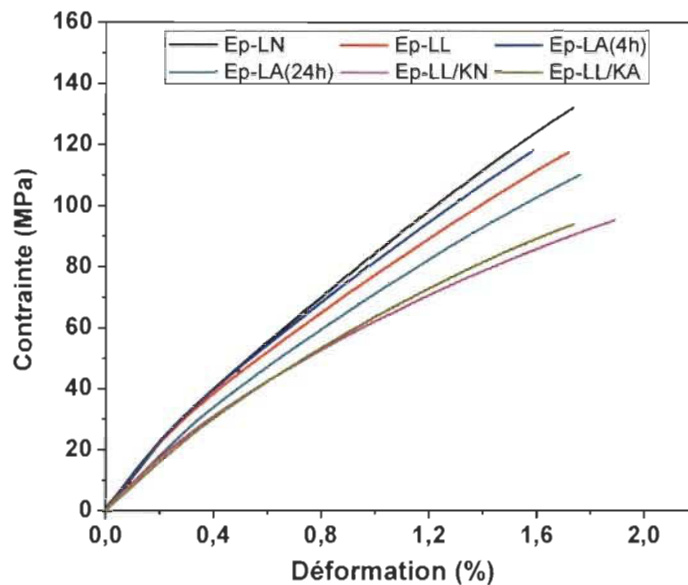


Figure III.49 Courbes contrainte-déformation des composites lin/époxy et lin/Kraft/époxy.

Effet de la modification du lin :

Le comportement mécanique des composites lin/époxy et lin/Kraft époxy est principalement lié à l'adhérence fibre-matrice ainsi que la cohésion des chaînes macromoléculaires des polymères de la paroi cellulaire des fibres. L'adhérence fibre-matrice dépend principalement de la polarité de la surface et l'état de surface des fibres (rugosité, les défauts...), tel que rapporté par Cantero et al. [54] et Rong et al. [55]. Ces deux facteurs déterminent la nature de la liaison fibre-matrice. Dans la présente étude les interactions entre les fibres lignocellulosiques et la matrice sont de nature physique (liaison hydrogène et interactions dipolaires) et mécanique (accrochage). Les études antérieures ont montré que les traitements chimiques des fibres, entre autres l'acétylation, peuvent améliorer les propriétés mécaniques des composites à base de fibres courtes [56-58]. En effet, dans le cas de l'acétylation, la substitution des groupements hydroxyles des polymères de la paroi cellulaire par des groupements acétyles réduit le caractère hydrophile des fibres. En conséquence une affinité élevée des fibres acétylées à la résine époxy a été observée, conduisant à une meilleure mouillabilité des fibres tel que rapporté dans le chapitre I.

L'amélioration de la mouillabilité des fibres par acétylation entraîne une amélioration de l'adhérence interfaciale. Cependant, selon les conditions expérimentales adoptées, l'acétylation peut également altérer la résistance des fibres, ce qui est le cas dans la présente étude. En effet, les résultats du test de traction du composite à matrice époxy

renforcé par des fibres de lin natives et acétylées (Figure III.50) révèle l'effet légèrement négatif du traitement chimique sur la résistance à la traction et le module de Young, en particulier dans le cas de longues durées d'acétylation (EP-LA(24h)). Ce traitement altère non seulement la surface de la fibre, mais aussi la masse, tel que indiqué par la Figure III.51 qui montre la surface d'un faisceau de lin fracturé. On observe, une décohésion entre les parois cellulaires des fibres ce qui réduit davantage la capacité de renforcement des fibres de lin. Un comportement similaire a été observé par Zafeiropoulos et al. [59].

Baiardo et al. [60] ont rapporté que l'acétylation des fibres de lin altère aussi le comportement mécanique du composite lin/polyester. En outre, une étude menée par Callum et al. [61] ont montré que l'acétylation peut également endommager la structure d'autres types de fibres lignocellulosiques tels que les fibres de coco et de palmier. Girault et al. [62] ont également mis en évidence la dépendance entre la fragilisation des fibres de lin et l'élimination non contrôlée de la matière qui assure la cohésion des microfibrilles au cours des traitements chimiques, ce qui réduit la résistance à la rupture des fibres de lin.

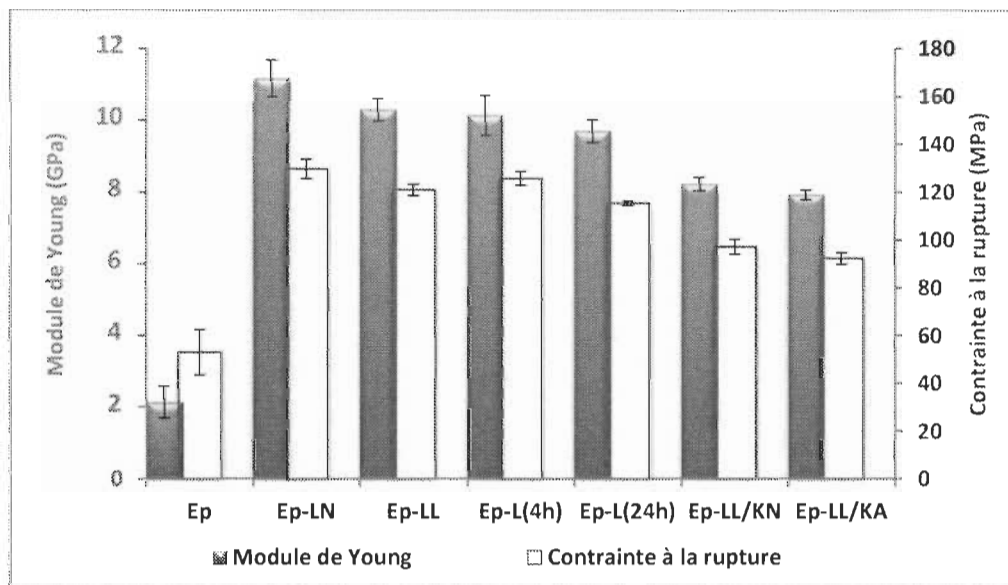


Figure III.50 Résistance à la traction des composites lin/époxy et lin/Kraft/époxy.

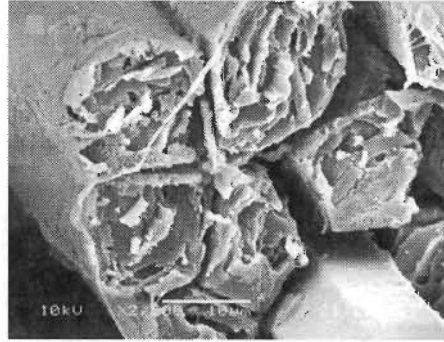


Figure III.51 Cliché MEB du composite lin acétylé(24h)/époxy.

La diminution de la résistance à la traction du composite renforcé par des fibres acétylées est due non seulement à la réaction chimique, mais également à l'effet du lavage réalisé après acétylation. Cette hypothèse a été confirmée par la diminution de la résistance du composites à base de fibres lavées avec le mélange acétone/éthanol (EP-LL) comparé au composite renforcé par du lin natif. Ce résultat est expliqué par l'élimination des pectines et la matière cireuse présente à la surface du lin, conduisant ainsi à une meilleure adhérence entre la fibre et la résine. Cependant, l'acétone endommage les fibres donnant naissance à un composite de faible résistance mécanique. Un comportement similaire a été observé par Van de Weyenberg et al. [63].

Par ailleurs, le lavage des fibres entraîne une défibrillation du lin qui conduit à l'augmentation de la rugosité de la surface des mats, tel que confirmé dans le chapitre II, conduisant ainsi à un meilleur accrochage mécanique avec la matrice. Cet effet devient plus important après acétylation. Un comportement similaire a été rapporté par Kabir et al. [64]. La légère amélioration de l'accrochage mécanique a été confirmée par des clichés MEB des faciès de rupture des composites, qui montrent le contact étroit entre les fibres lavées et la matrice époxy (Figure III.52b) contrairement au lin natif (Figure III.52a). En outre l'absence du vide entre le lin acétylé et la matrice époxy (Figure III.52c-d)) confirme également l'amélioration de l'adhérence interfaciale et ce en raison de la substitution des groupements OH par des groupements acétyles plus compatibles avec l'époxy. Les modes de rupture des composites confirment cette observation. En effet, le composite lin acétylé/époxy (Ep-LA) présente une surface de rupture uniforme (Figure III.53), contrairement au composite à base de fibres natives pour lequel la fracture a eu lieu à l'interface fibre-matrice se traduisant par un déchaussement des fibres de la matrice (Figure III.52a). Bien que l'adhésion interfaciale entre l'époxy et la fibre de lin soit légèrement

améliorée après traitement, la résistance mécanique du composite s'est trouvée légèrement réduite et ce en raison de la diminution de la résistance des fibres.

La diminution de la résistance à la traction des composites à base du lin modifié peut également être attribuée à la variation du facteur de forme et l'orientation des fibres après modification, conduisant ainsi à une nouvelle distribution des fibres dans la matrice polymérique. En conséquence la résistance à la traction du stratifié peut diminuer si la fraction des fibres orientées dans la direction de la charge appliquée diminue. Cette observation a été confirmée par l'étude menée par De Rosa et al. [65] sur le composite fibre de Phormium tenax/époxy.

Les résultats du test de traction montrent également que le composite à base de fibres lavées supporte une déformation sensiblement plus élevée comparée au composites Ep-LN (Figure III.54). Ce comportement peut être lié à la structure défibrillée enchevêtrée du lin qui peut augmenter sensiblement l'allongement maximal des chaînes polymériques. Un comportement similaire a été rapporté par Hyonny et al. [66]. Dans le cas des fibres acétylées pendant 4h on assiste à une amélioration de l'adhérence interfaciale fibre-matrice, mais le composite résultant ne peut pas supporter une déformation importante. Cette légère diminution de l'allongement à la rupture du composite Ep-LA4h par rapport à Ep-LL, traduit un comportement ductile à tendance fragile du composite qui peut être attribué à la fragilisation des fibres de lin après acétylation. Cependant, une durée d'acétylation de 24h permet d'améliorer l'interaction fibre-matrice et l'allongement à la rupture du composite probablement en raison de la structure fortement défibrillée du renfort.

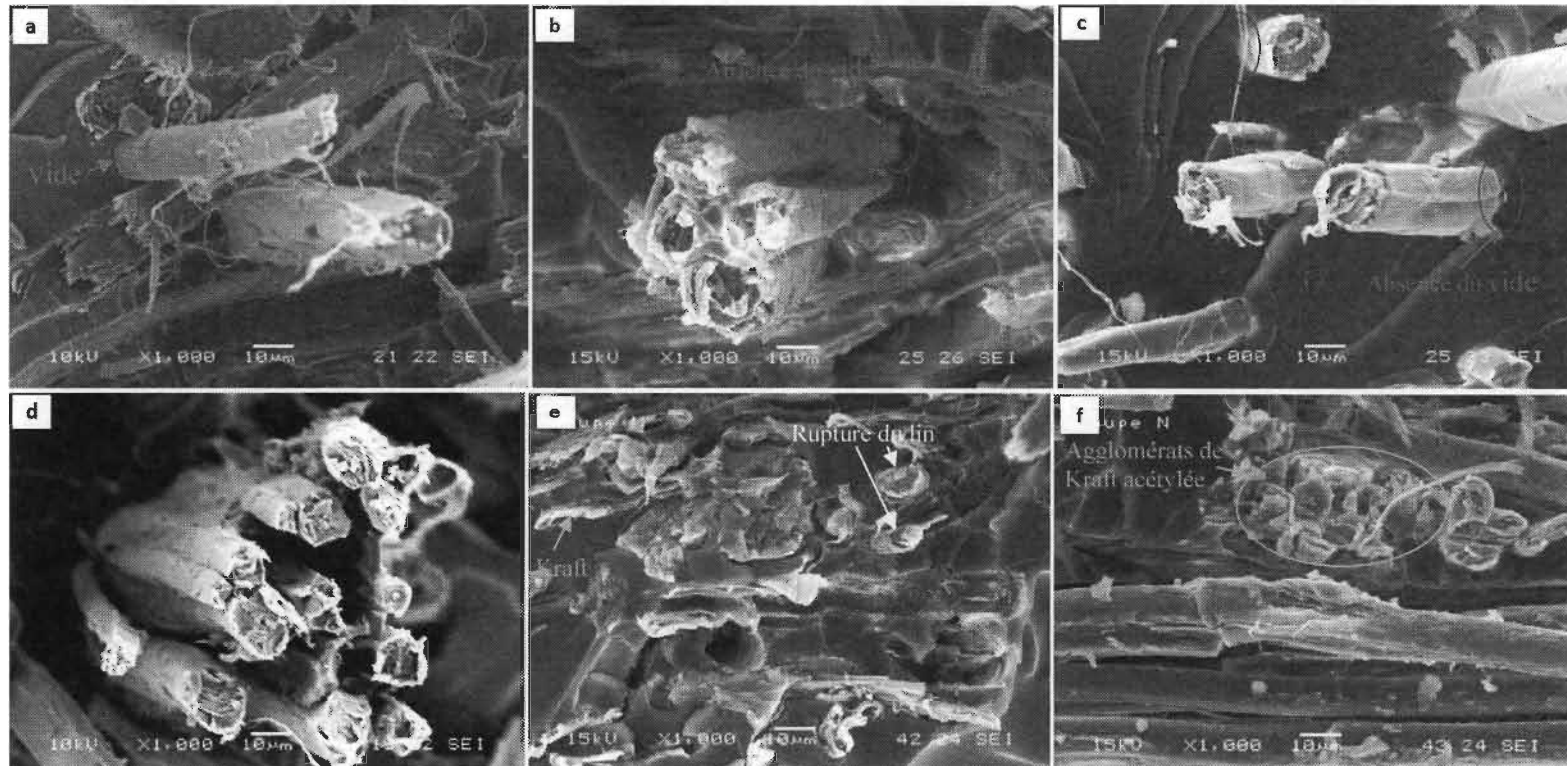


Figure III.52 Clichés MEB des composites : LN/époxy (a), LL/époxy (b), LA(4h)/époxy (c), LA(24h)/époxy (d), LL/KN/époxy (e), LL/KA/époxy (f).

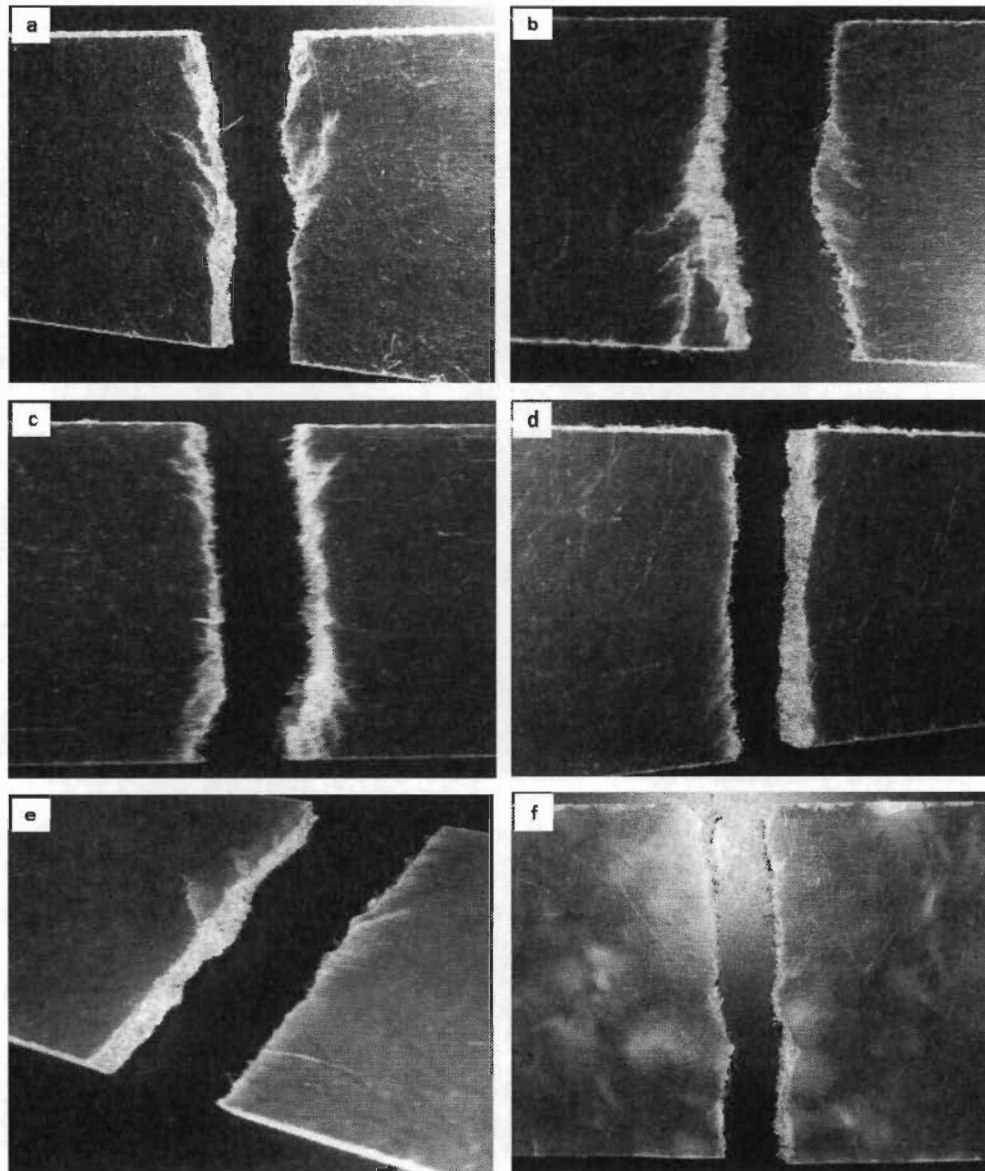


Figure III.53 Faciès de rupture des composites : LN/époxy (a), LL/époxy (b), LA(4h)/époxy (c), LA(24h)/époxy (d), LL/KN/époxy (e), LL/KA/époxy (f).

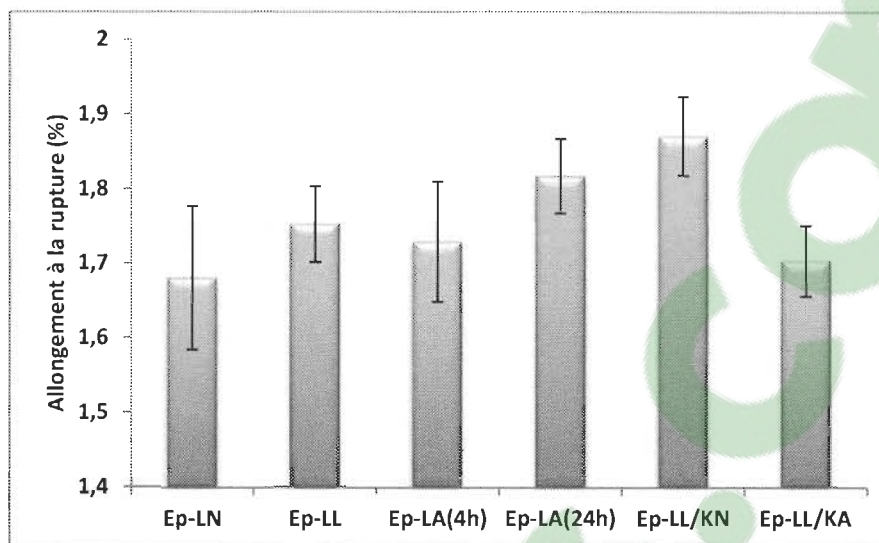


Figure III.54 Allongement à la rupture des composites lin/époxy et lin/Kraft/époxy.

Effet de l'incorporation des fibres de Kraft :

La Figure III.50 montre également que la combinaison des fibres de lin lavées avec des fibres de Kraft (LL/KN) réduit la capacité renforçante des mats résultants comparé aux mats fabriqués uniquement à partir de fibres de lin lavées (LL). En effet, les valeurs de la contrainte maximale à la rupture et du module de Young du composite ont diminué respectivement de 121 à 97 MPa et de 10297 à 8224 MPa, ce qui représente une réduction d'environ 20%. Ce comportement est expliqué par le caractère hydrophile marqué des fibres de Kraft et leur faible résistance comparés au lin ce qui conduit à une mauvaise adhérence entre ces fibres et la matrice époxy. En outre, les fibres Kraft sont plus courtes comparées au lin (1.24 mm contre 5 mm), ce qui réduit leur pouvoir renforçant et on assiste à un déchaussement de ces fibres au cours de la traction (Figure III.52e et III.52f). Cependant la bonne dispersion des fibres de Kraft dans la matrice époxy réduit la variabilité du module de Young et de la résistance à la traction du composite. Il est à noter que l'intérêt de combiner les fibres de Kraft avec le lin est de quantifier la réduction de la résistance à la traction du composite LL/Ep lorsqu'une fraction du lin est substituée par Kraft. On visait également à étudier l'effet de l'acétylation de Kraft sur l'interaction fibres-matrice. Les résultats ont montré que l'acétylation des fibres de Kraft réduit davantage la résistance mécanique du composite EP-LL et ce en raison de la présence d'agglomérats de Kraft acétylée qui créent des concentrations de contraintes.

Par ailleurs, l'incorporation de Kraft acétylée diminue l'allongement à la rupture du composite résultant. Ce comportement est lié à la présence des agglomérats qui limitent la mobilité des chaînes polymériques ce qui réduit l'allongement à la rupture. Ces associations de fibres peuvent également favoriser l'apparition de fissures au niveau de la matrice à cause de la concentration marquée des contraintes conduisant à une fragilisation du composite résultant. Un effet identique des agglomérats sur l'allongement à la rupture des composites a été observé par Hyonny et al. [66]. Il est à noter que la présence de certains défauts tels que les vides et les impuretés peut également réduire l'allongement à la rupture des composites [67].

Par ailleurs, on a constaté que l'adhérence entre les fibres naturelles étudiées (natives et traitées) et la matrice époxy est suffisamment bonne pour que les fibres agissent comme renforts efficaces. En effet, tous les composites fabriqués montrent une résistance à la traction supérieure à celle de l'époxy non renforcée. Ce résultat montre que la longueur des fibres utilisées est supérieure à la longueur critique de transfert de contrainte.

Il est à noter que la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres équipes de recherche portant sur l'effet de l'acétylation sur le comportement mécanique du composite lin/époxy doit être faite avec réserve et ce en raison de la variabilité des paramètres influents sur les propriétés de la fibre de lin. Ces paramètres regroupent la région géographique, les conditions de production et de récolte ainsi que les conditions de transformation [68, 69].

I.3. Stabilité thermique des composites

La stabilité thermique des composites a été étudiée par analyse thermogravimétrique qui nous a permis de déterminer la température maximale que peut supporter le matériau. Les courbes TGA et DTG des composites à base de lin natif et ceux renforcés par du lin traité sont présentées sur les Figure III.55 et III.56. Ces courbes montrent que les composites à base du lin natif ou traité se décomposent à des températures comprises entre 269 °C et 445 °C. Les études antérieures ont montré que les composites lin/époxy se décomposent généralement à des températures comprises entre la température de la dégradation des fibres et celle de la dégradation de la résine pure [70-72]. Un comportement similaire a été observé dans notre étude. En effet, l'analyse thermique

des fibres de lin natives et modifiées montrent qu'elles se dégradent à des températures comprises entre 258 et 415 °C, ces températures restent inférieures à celles de la dégradation de l'époxy non renforcée (entre 361 et 466 °C) tel que rapporté par Jain et al. [73].

L'analyse thermogravimétrique a montré que la diminution de la stabilité thermique des fibres de lin n'a pas eu un effet significatif sur la température de décomposition du composite lin/époxy. On a constaté également que le lavage du lin augmente la cinétique de décomposition du composite en raison de l'élimination de la matière pectique qui assurent la cohésion des fibres entraînant ainsi une facilité de mouvement des chaînes moléculaires sous l'effet de la chaleur. Ce comportement a été confirmé par l'analyse TGA des fibres de lin lavé. Ces courbes montrent également que le lavage augmente la température de décomposition du lin (Figure III.57). Cependant, on n'a pas soulevé d'effet sur la température de décomposition du composite lin/époxy.

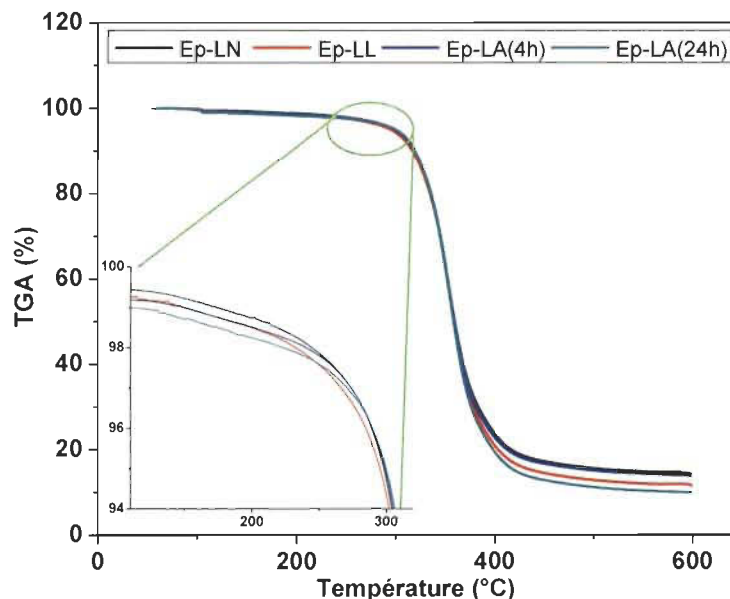


Figure III.55 Courbes thermogravimétriques des composites lin/époxy.

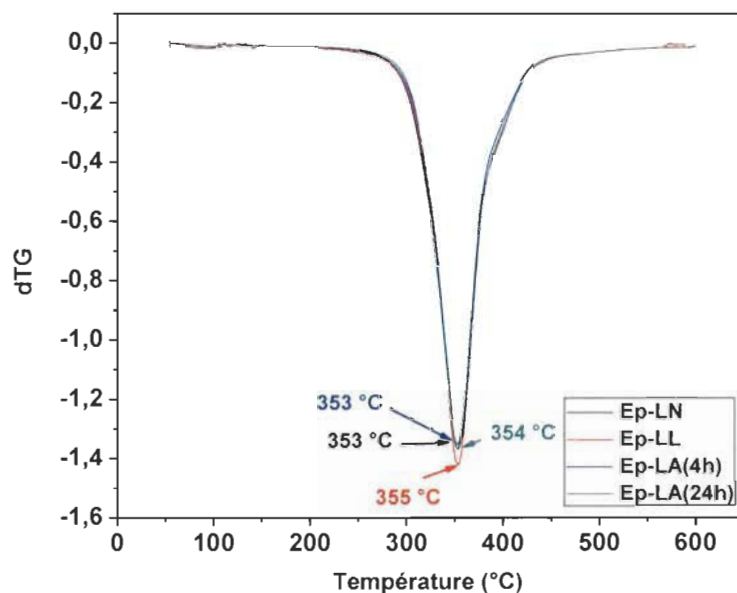


Figure III.56 Courbes DTG des composites lin/époxy.

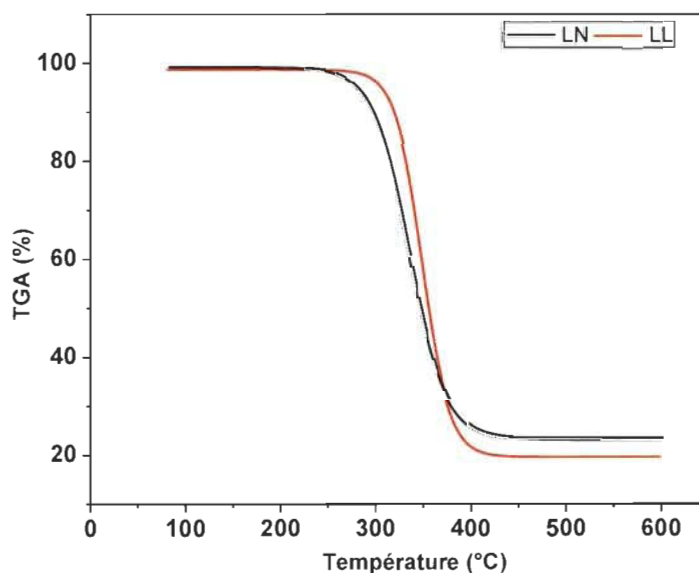


Figure III.57 Courbes TGA des fibres de lin natives et lavées.

Les courbes TGA des composites hybrides lin/Kraft/époxy présentées dans la Figure III.58 montrent que la substitution de 50% de fibre de lin par des fibres de Kraft natives ou acétylées n'a pas eu un effet significatif sur la température de dégradation du composite EP-LL. Cependant, la DTG (Figure III.59) montre que la cinétique de décomposition augmente légèrement et ce en raison de la faible stabilité thermique des fibres de Kraft comparée à celle du lin.

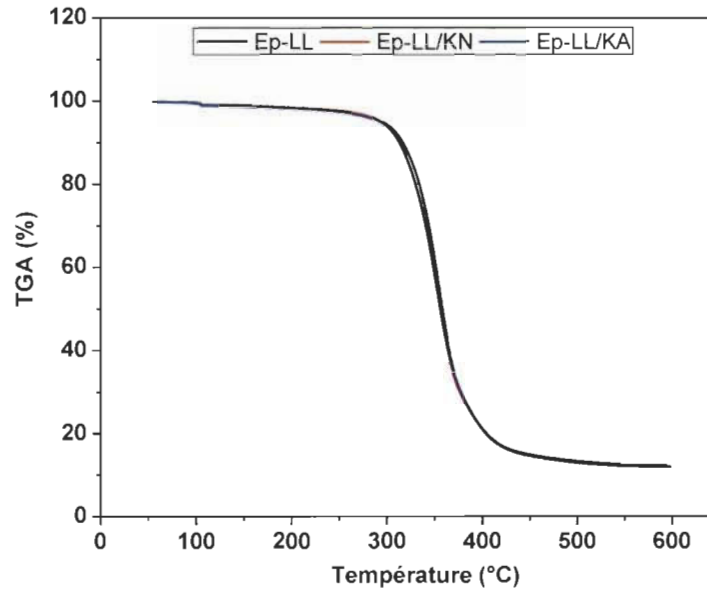


Figure III.58 Courbes TGA des composites hybrides lin/Kraft/époxy.

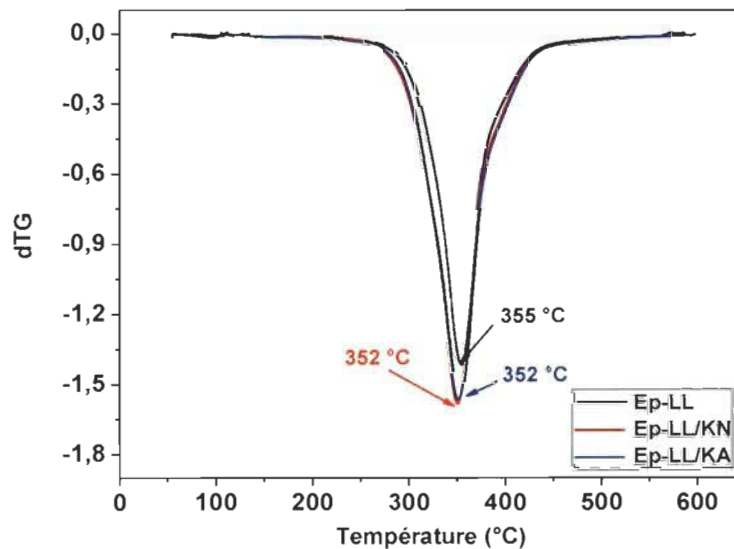


Figure III.59 Courbes DTG des composites hybrides lin/Kraft/époxy.

Globalement, l'effet du lavage et de l'acétylation sur la microstructure des fibres et leur interaction avec l'époxy n'a pas eu un effet significatif sur leur pouvoir renforçant sur le plan mécanique et thermique ; l'amélioration du mouillage des fibres après acétylation a été masquée par la perte d'une fraction de pectines induisant une diminution de la résistance intrinsèque des fibres, en conséquence la résistance des composites s'est trouvée légèrement diminuée. Toutefois les composites élaborés dans notre étude présentent des

propriétés supérieures à celles de certains composites à matrice époxy renforcés par des fibres de verre.

Tableau III.14. Propriétés mécaniques de composites à matrice époxy renforcés par des fibres végétales et des fibres de verre.

Type de renfort	Fraction volumique (%)	Module de Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Référence
Mat LN	25	11.185	129.7	-
Mat LL		10.297	120.9	
Mat L(4h)		10.139	125.7	
Mat L(24h)		9.695	115.4	
Renfort biaxiale de verre	36	0.882	53.7	74
Tissu de verre	50	8.559	164.5	75

Les propriétés des composites sont liées à l'interaction fibre-matrice qui est gouvernée par la structure chimique des deux composants. Certes la modification des fibres proposée dans la présente étude n'a pas contribué à l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à matrice époxy, toutefois il reste intéressant d'étudier la combinaison de ces fibres avec une matrice thermoplastique.

II. Effet de l'acétylation des fibres sur la morphologie et le comportement mécanique des composites fibres végétales/PEBD

Les fibres de lin et les fibres issues de pâtes de bois ont été combinées avec une matrice polyéthylène basse densité à un pourcentage massique de 10% dans le but d'étudier l'effet du lavage et de l'acétylation des fibres sur le comportement mécanique des composites résultants. Dans la présente étude, on s'est intéressé particulièrement au comportement du composite en traction. La Figure III.60 présente les courbes contrainte-déformation des composites à matrice polyéthylène renforcés par des fibres végétales natives et modifiées. On constate que tous les composites présentent un comportement non linéaire pour les raisons précitées dans le cas des composites à matrice époxy, cependant cette non linéarité a été plus prononcée dans le cas du PEBD.

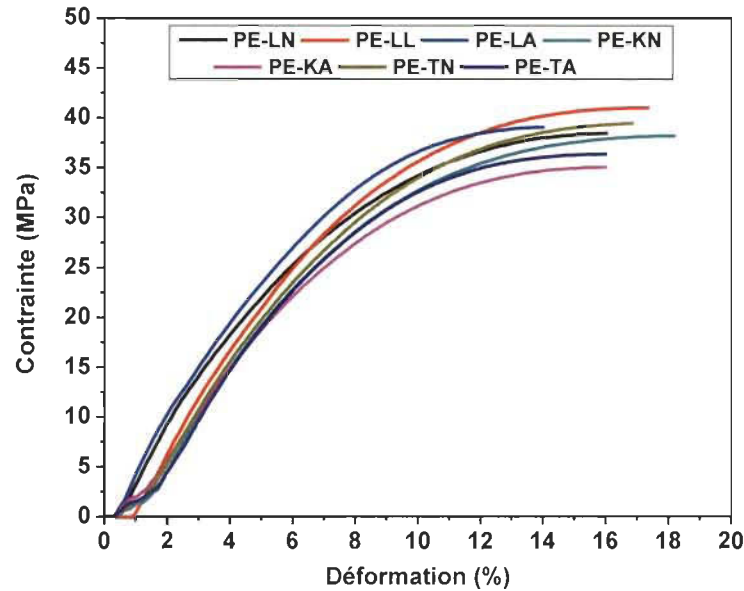


Figure III.60 Courbes contrainte-déformation des composites fibres végétales/PEBD.

Effet de la modification du lin

La Figure III.61 montre que le lavage et l'acétylation des fibres de lin améliorent la résistance à la traction du composite lin/PEBD. En effet, une légère augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture du composite PE-LL a été observée comparé au composite PE-LN. Cette augmentation est liée à un meilleur accrochage mécanique entre la fibre et la matrice résultant de la surface rugueuse des fibres lavées. La résistance a augmenté davantage après acétylation et ce en raison de l'amélioration partielle de l'adhérence interfaciale entre la matrice et les fibres par greffage des groupements acétyles susceptibles de former des liaisons type Van der Waals avec la matrice polyéthylène. Une représentation schématique de cette interaction est indiquée dans la Figure III.62.

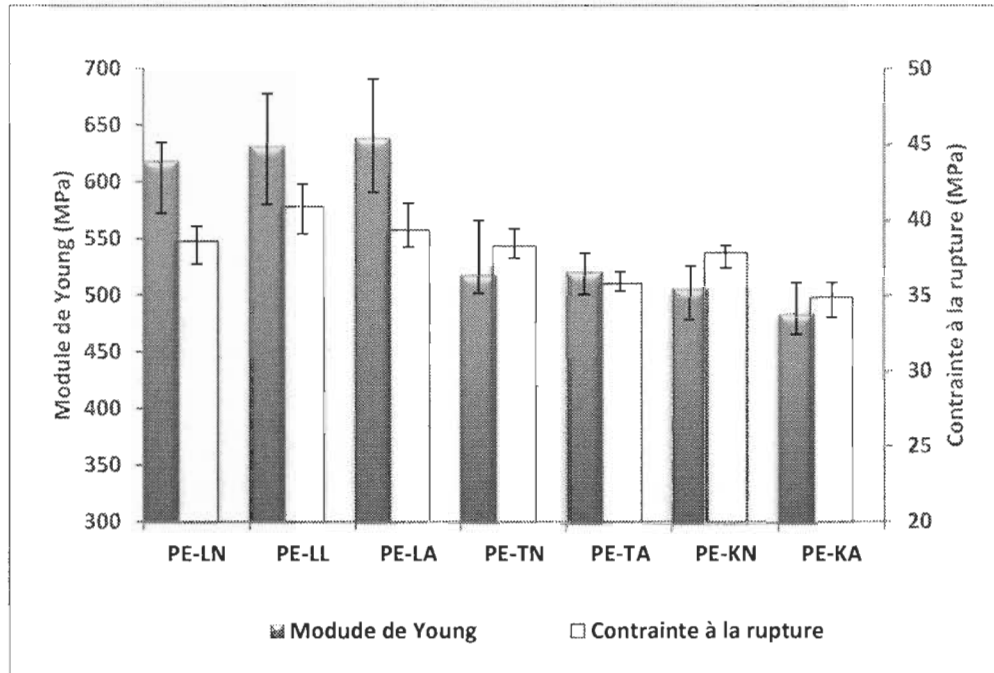


Figure III.61 Résistance à la traction des composites lin/PEBD et fibres de bois/PEBD.

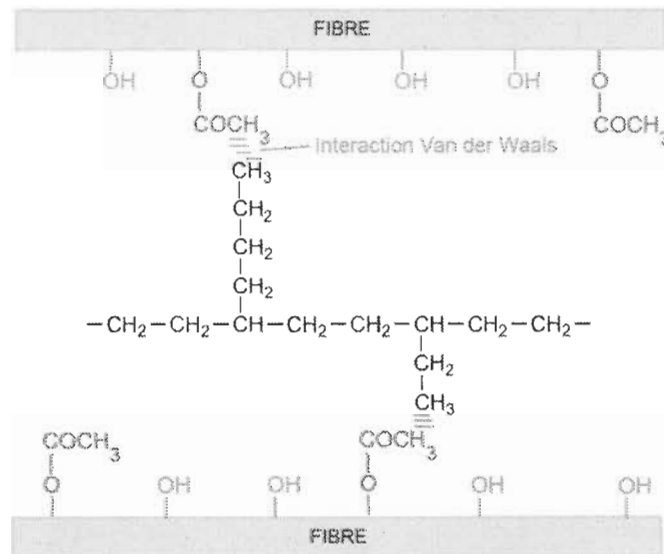


Figure III.62 Représentation schématique de l'interaction entre les fibres acétylées et la matrice PEBD.

Ces résultats ont été confirmés par les clichés MEB des faciès de rupture des composites présentés dans la Figure III.63. En effet, dans le cas du composite à base de lin natif (Figure III.63a), on observe la présence de vide entre les fibres et la matrice qui traduit une mauvaise interaction entre les deux matériaux. Ce vide a été comblé partiellement après

traitement chimique des fibres puisqu'on remarque une légère amélioration de l'interaction fibre-matrice qui se traduit par un contact partiel entre les deux matériaux (Figure III.63c et f). En outre, la présence du PEBD à la surface des fibres de lin est un indice qui prouve l'amélioration de l'adhésion fibre-matrice. Par ailleurs, le nombre réduit de fibres déchaussées de la matrice après traitement indique que la rupture des fibres est le mécanisme principal de défaillance du composite.

Les micrographies MEB des faciès de rupture permettent également d'évaluer la dispersion des fibres dans la matrice. A cet égard, on observe une dispersion homogène des fibres de lin traitées dans la matrice polyéthylène comparé au lin natif. Ce comportement traduit une bonne interaction fibre-matrice.

Par ailleurs, la présence de la matrice fibrillée dans le cas du composite à base du lin traité est associée à une augmentation de l'allongement à la rupture du composite comparé au composite renforcé par du lin natif (Figure III.63b). En effet, les courbes contrainte-déformation montrent une légère augmentation de la déformation maximale supportée par le composite (Figure III.64). Cependant, l'allongement à la rupture diminue après acétylation et ce en raison de l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les fibres de lin acétylées et la matrice polyéthylène.

Il est à noter que l'effet réel de la modification des fibres sur l'adhésion fibre-matrice ne peut être discuté indépendamment de l'effet de l'incorporation de ces fibres sur la cristallinité des composites.

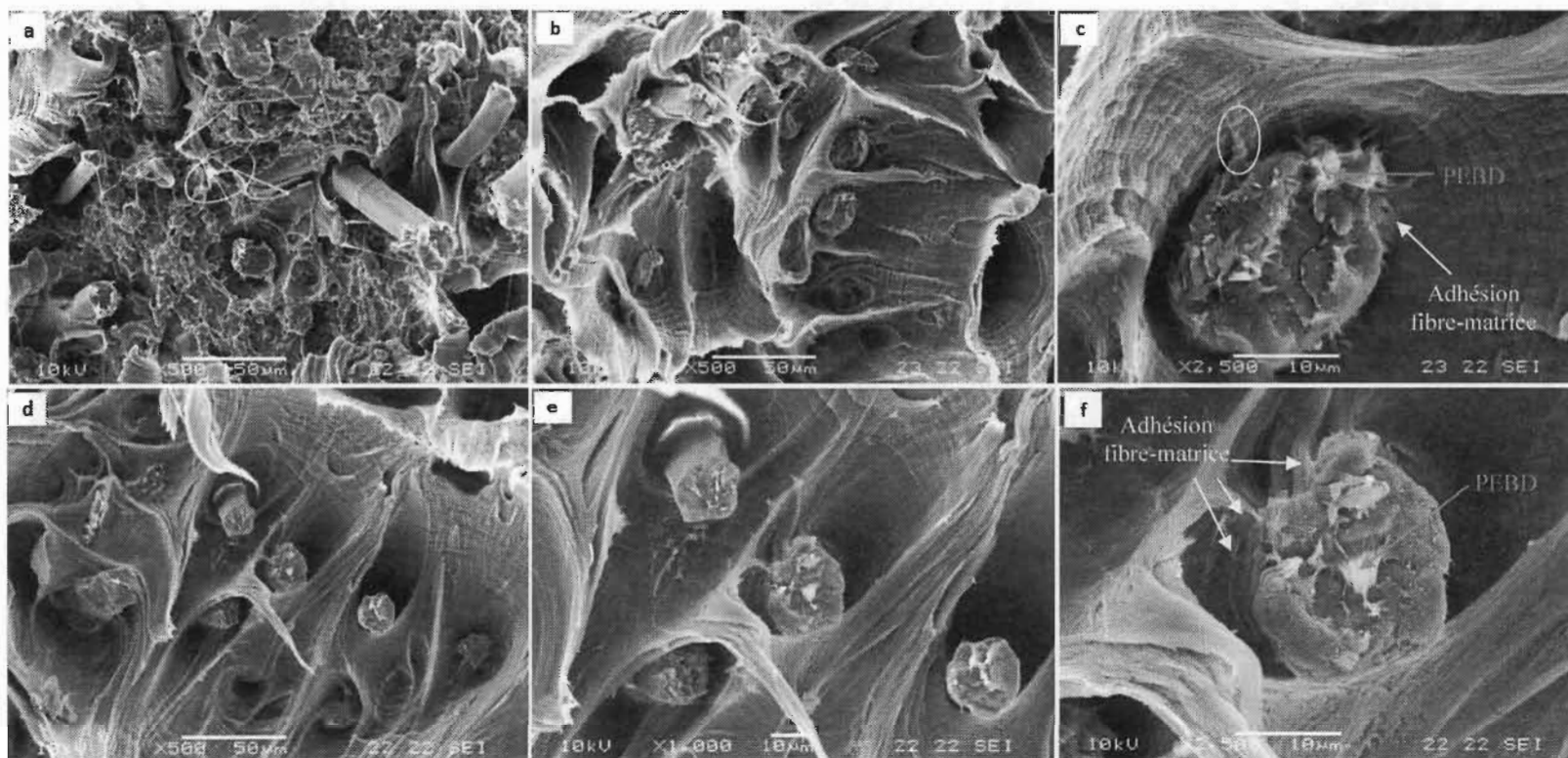


Figure III.63 Clichés MEB des composites: (a) LN/ PEBD, (b) LL/ PEBD, (c) image agrandie de (b), (d) LA/ PEBD, (e) image agrandie de (d), (f) image agrandie de (e).

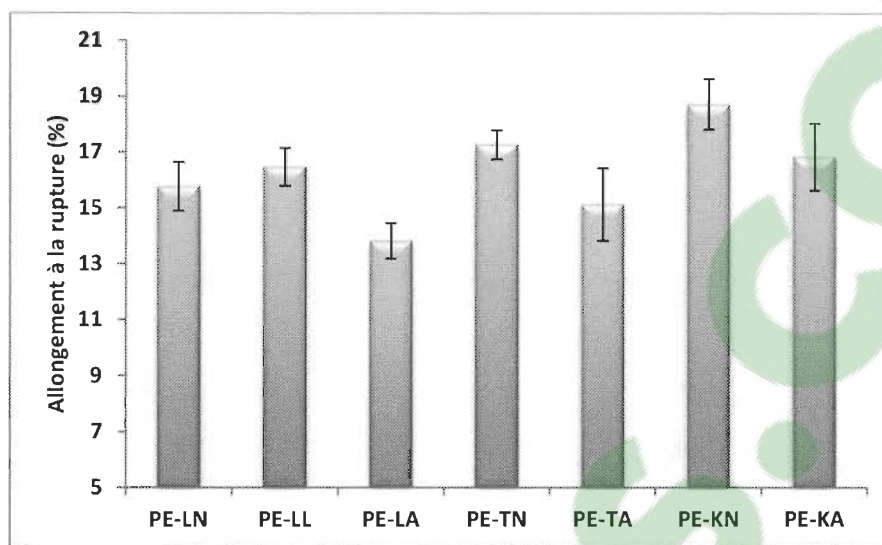


Figure III.64 Allongement à la rupture des composites fibres végétales/PEBD.

Effet de l'acétylation des fibres de bois

La Figure III.61 montre que la résistance du composite Kraft/PEBD est légèrement inférieure à celle du composite PTM/PEBD et ce en raison de la fraction importante des groupements hydroxyles présents à la surface des fibres de Kraft. L'acétylation des fibres de bois réduit le nombre de ces groupements fortement polaires laissant présager une amélioration de la résistance mécanique du composite résultant. Cependant, les résultats ont montré un effet négatif qui résulte principalement de la présence des agglomérats de fibres qui limitent le transfert efficace des contraintes. En outre les images MEB des faciès de rupture, présentées dans la Figure III.65, montrent une mauvaise dispersion des agglomérats de fibres acétylées ce qui fragilise davantage le composite résultant (Figure III.65b et III.65e). Par contre, on observe une meilleure dispersion des fibres de bois natives mais l'adhérence entre ces fibres et la matrice se trouve réduite (Figure III.65b et III.65e).

Les microphotographies de la Figure III.65 montrent que les composites à base de fibres de bois présentent deux types de rupture en fonction de la structure chimique des fibres. En effet, les composites renforcés par des fibres natives ont été étirés avant rupture, par contre les composites à base de fibre acétylées ont montré une

rupture nette. Ce résultat est lié à la présence des agglomérats de fibres acétylées qui limitent la mobilité des chaînes macromoléculaires du polyéthylène ce qui réduit l'allongement à la rupture des composites (Figure III.65).

Il y a lieu de signaler que l'effet réel de l'acétylation sur les propriétés des composites renforcés par des fibres courtes est difficile à évaluer avec précision pour plusieurs raisons, notamment :

- La difficulté d'évaluer le changement de la microstructure des fibres qui reste extrêmement complexe, même à l'état natif ;
- La difficulté de quantifier la distribution hétérogène des groupements acétyles sur la surface des fibres ;
- La difficulté du contrôle de la variation du facteur de forme et de l'orientation des fibres traitées au sein du composite final.

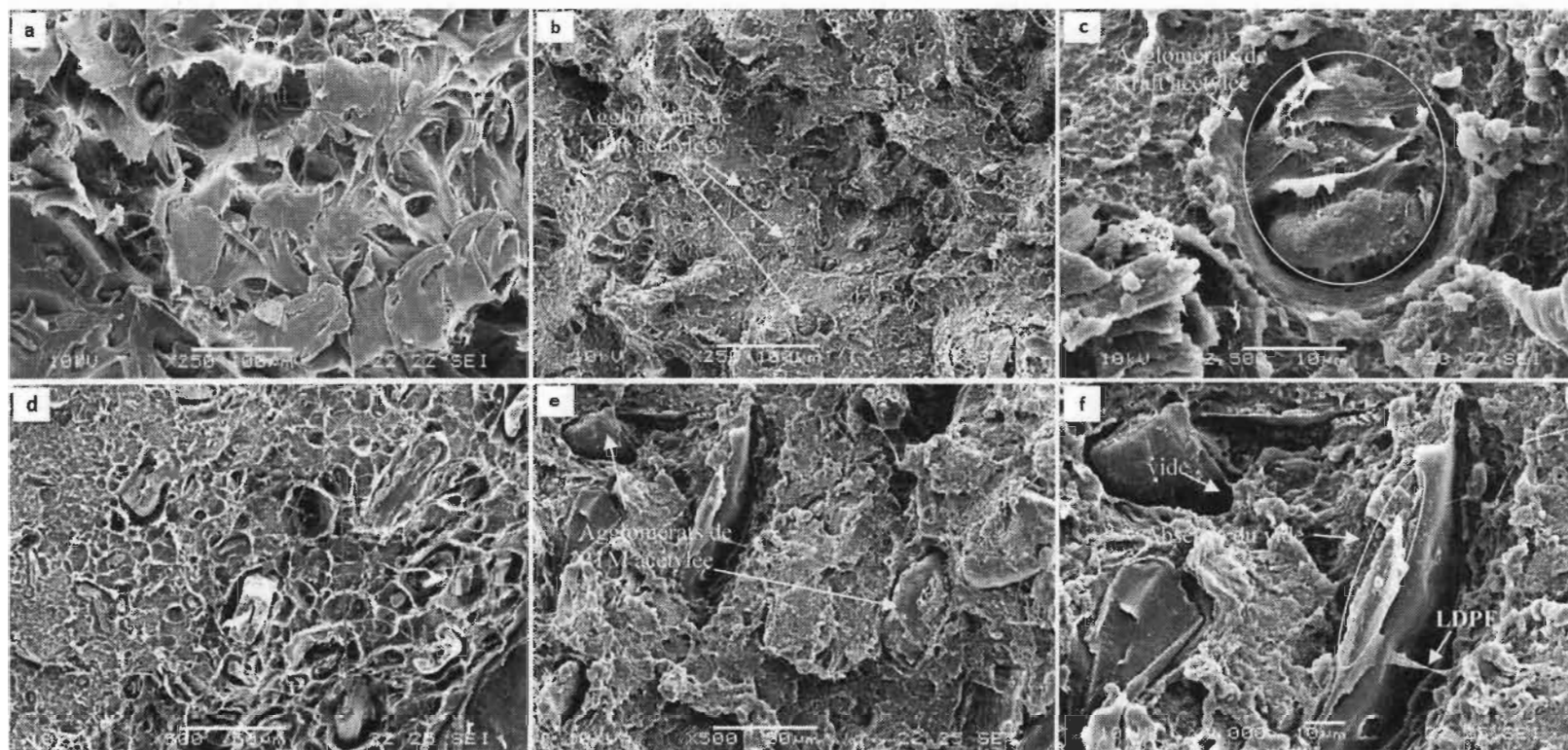


Figure III.65 Clichés MEB des composites : (a) KN/PEBD, (b) KA/PEBD, (c) image agrandie de (b), (d) PTMN/PEBD, (e) PTMM/PEBD, (f) image agrandie de (e).

Récapitulatif

L'étude de l'effet de l'acétylation sur le comportement mécanique des stratifiés a montré que le procédé d'acétylation adopté dans la présente étude permet d'améliorer l'adhésion interfaciale entre les fibres de lin et la matrice époxy grâce à la défibrillation et la réduction du caractère hydrophile des fibres. L'amélioration de l'interaction fibre-matrice a été confirmée par des clichés MEB des faciès de rupture des composites. Cependant, cet effet positif a été masqué par la fragilité des fibres acétylées induisant ainsi une diminution de la résistance du composite résultant. Les résultats ont montré également que la substitution de 50% du lin par des fibres de Kraft réduit la résistance mécanique du composite d'environ 20%, toutefois la combinaison lin/Kraft améliore la résistance de l'époxy non renforcée de 83%. Par ailleurs, l'acétylation des fibres de Kraft génère des concentrations de contraintes dues à la présence des agglomérats de Kraft qui entraînent une diminution de la résistance à la traction du composite résultant. En outre, l'analyse thermogravimétrique a montré que l'acétylation des fibres n'a pas un effet significatif sur la stabilité thermique des stratifiés.

La présente étude a montré également que l'acétylation améliore la résistance à la traction des composites lin/PEBD. Cependant, les fibres de bois acétylées fragilisent le composite à cause de la présence des agglomérats qui entravent un transfert efficace des contraintes entre la matrice PEBD et les fibres.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Tserki, V., Zafeiropoulos, N.E., Simon, F., Panayiotou, C. (2005). A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(8), 1110-1118.
- 2- Hill, C.A.S., Jones, D., Strickland, G., Cetin, N. S. (1998). Kinetic and mechanistic aspects of the acetylation of wood with acetic anhydride. *Holzforschung*, 52(6), 623-629.
- 3- Khalil, H.P.S.A., Ismail, H. (2000). Effect of acetylation and coupling agent treatments upon biological degradation of plant fibre reinforced polyester composites. *Polymer Testing*, 20(1), 65-75.
- 4- Olaru, N., Olaru, L., Vasile, C., Ander, P. (2011). Surface modified cellulose obtained by acetylation without solvents of bleached and unbleached Kraft pulps. *Polimery*, 56(11-12), 834-840.
- 5- Sun, X.F., Sun, R., Sun, J.X. (2002). Acetylation of rice straw with or without catalysts and its characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), 6428-6433.
- 6- Adebajo, M.O., Frost, R.L. (2004). Infrared and ¹³C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(1-2), 449-453.
- 7- Silverstein, R.M. (1998). *Identification Spectrométrie De Composés Organiques*. De Boeck, Paris.
- 8- Bodirlau, R., Teaca, C.A. (2009). Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides. *Romanian Reports of Physics*, 54(1-2), 93-104.
- 9- Sun, R.C., Sun, X.F., Wen, J.L. (2001). Fractional and structural characterization of lignins isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(11), 5322-5330.
- 10- Owen, N.L., Thomas, D.W. (1989). Infrared studies of "Hard" and "Soft" woods. *Applied Spectroscopy*, 43(3), 451-455.

- 11- Pandey, K.K. (1999). A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(12), 1969–1975.
- 12- Atalla, R.H., Vander Hart, D.L. (1999). The role of solid state ¹³C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 15(1), 1-19.
- 13- Beramendi-Orosco, L.E., Castro-Díaz, M., Snape, C.E., Vane, C.H., Large, D.J. (2004). Application of catalytic hydrolysis for the rapid preparation of lignin concentrates from wood. *Organic Geochemistry*, 35(1), 61-72.
- 14- Chen, Y., Stark, N.M., Cai, Z., Frihart, C.R., Lorenz, L.F., Ibach, R.E. (2014). Chemical modification of kraft lignin: effect on chemical and thermal properties. *Bioresources*, 9(3), 5488-5500.
- 15- Wikberg, H., Liisa Maunu, S. (2004). Characterisation of thermally modified hard and softwoods by ¹³C CPMAS NMR. *Carbohydrate Polymers*, 58(4), 461-466.
- 16- Maunu, S.L. (2002). NMR studies of wood and wood products. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 40(2), 151-174.
- 17- Santoni, I., Callone, E., Sandak, A., Sandak, J., Dirè, S. (2015). Solid state NMR and IR characterization of wood polymer structure in relation to tree provenance. *Carbohydrate Polymers*, 117, 710-721.
- 18- Li, J., Zhang, L.P., Peng, F., Bian, J., Yuan, T.Q., Xu, F., Sun, R.C. (2009). Microwave-assisted solvent-free acetylation of cellulose with acetic Anhydride in the presence of iodine as a catalyst. *Molecules*, 14(9), 3551-3566.
- 19- Bridgwater, A.V. (1994). *Advances in Thermochemical Biomass Conversion, volume 1*, (p.778). Springer science et Business Media Dordrecht.
- 20- Brebu, M., Vasile, C. (2010). Thermal degradation of lignin—A review. *Cellulose Chemistry and Technology*, 44(9), 353-363.
- 21- Bledzki, A.K., Mamun, A.A., Lucka-Gabor, M., Gutowski, V.S. (2008). The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Express Polymer Letters*, 2(6), 413-422.
- 22- Arifuzzaman Khan, G.M., Alam Shams, M.S., Kabir, M.R., Gafur, M.A., Terano, M., Alam, M.S. (2013). Influence of chemical treatment on the properties of banana stem fiber and banana stem fiber/coir hybrid fiber reinforced maleic anhydride grafted

- polypropylene/low-density polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2), 1020-1029.
- 23- Frisoni, G., Baiardo, M., Scandola, M., Lednická, D., Cnockaert, M.C., Mergaert, J., Swings, J. (2001). Natural cellulose fibers: heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior. *Biomacromolecules*, 2(2), 476-482.
- 24- Joseph, K., Thomas, S., Pavithran, C. (1995). Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer*, 37(23), 5139-5149.
- 25- Nougier, P., Lecourt. M. L'analyse morphologique des fibres ». Informations – Forêt, N°1-2005 Fiche n° 704. AFOCEL.
- 26- Rabouin-Milot, F., Lebrun, G., Brouillette, F. (2013). *Wettability Evaluation of Acetylated flax and Kraft Fibers using the Drop Shape Method*. In 19th International Conference on Composite Materials, Montréal, Canada, July 28- August 2.
- 27- Kim, C.H., Joo, C.K., Chun, H.J., Yoo, B.R., Noh, D.I., Shim, Y.B. (2012). Instrumental studies on silicone oil adsorption to the surface of intraocular lenses. *Applied Surface Science*, 262, 146-152.
- 28- Zhai, Q., Zhao, S., Zhou, C., Li, W., Peng, C. (2014). Determination of the Si-H content of hydrogen silicone oil by a combination of the fourier transform near infrared, attenuated total reflectance–fourier transform infrared, and partial least squares regression models. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(17), 8624-8629.
- 29- Marques, G., Del Río, J.C., Gutiérrez, A. (2010). Lipophilic extractives from several non woody lignocellulosic crops (flax, hemp, sisal, abaca) and their fate during alkaline pulping and TCF/ECF bleaching. *Bioresource Technology*, 101(1), 260–267.
- 30- Gutieärrez, A., Del Rião, J.C. (2003). Lipids from flax fibers and their Fate in alkaline pulping. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(17), 4965–4971.
- 31- Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., PascoalNeto, C., Belgacem, M.N., Gandini, A. (2005). Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2), 1093–1102.
- 32- Thiebaud, S. (1995). *Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux*. Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, France.

- 33- Van Soest, P.J., Robertson, J.B., Lewis, B.A. (1991). Methods for dietary fibre, neutraldetergent fibre and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of Dairy Science*, 74(10), 3583–3597.
- 34- Godina, B., Agneessens, R., Gerinc, P.A., Delcarte, J. (2011). Composition of structural carbohydrates in biomass: Precision of a liquid chromatography method using a neutral detergent extraction and a charged aerosol detector. *Talanta*, 85(4), 2014–2026.
- 35- Mark, R.E., Habeger Jr., C.C., Borch, J., Lyne, M.B. (2001). *Handbook of Physical Testing of Paper, Volume I (second edition)*, (p. 27). Marcel Dekker. New York.
- 36- Han, W., Zhao, C., Elder, T., Chen, K., Yang, R., Kim, D., Pu, Y., Hsieh, J., Ragauskas, A.J. (2012). Study on the modification of bleached eucalyptus Kraft pulp using birch xylan. *Carbohydrate Polymers*, 88(2), 719–725.
- 37- Alix, S., Philippe, E., Bessadok, A., Lebrun, L., Morvan, C., Marais, S. (2009). Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres. *Bioresource Technology*, 100(20), 4742–4749.
- 38- Bertoti, A.R., Luporini, S., Esperidião, M.C.A. (2009). Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers. *Carbohydrate Polymers*, 77(1), 20–24.
- 39- Umer, R., Bickerton, S., Fernyhough, A. (2011). The effect of yarn length and diameter on permeability and compaction response of flax fibre mats. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(7), 723-732.
- 40- Francucci, G., Rodríguez, E.S., Vázquez, A. (2010). Study of saturated and unsaturated permeability in natural fiber fabrics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(1), 16-21.
- 41- Lebrun, G., Couture, A., Laperrière, L. (2013). Tensile and impregnation behavior of unidirectional hemp/paper/epoxy and flax/paper/epoxy composites. *Composite Structures*, 103, 151-160.
- 42- Ameri, E., Lebrun, G., Laperrière, L. (2016). In-plane permeability characterization of a unidirectional flax/paper reinforcement for liquid composite molding processes. *Composites: Part A*, 85, 52–64.
- 43- Paquet, O., Krouit, M., Bras, J., Thielemans, W., Belgacem, M.N. (2009). Surface modification of cellulose by PCL grafts. *Acta Materialia*, 58(3), 792–801.

- 44- Castellano, M., Gandini, A., Fabbri, P., Belgacem, M.N. (2004). Modification of cellulose fibres with organosilanes: Under what conditions does coupling occur? *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2), 505–511.
- 45- Ly, B., Thielemans, W., Dufresne, A., Chaussy, D., Belgacem, M.N. (2008). Surface functionalization of cellulose fibres and their incorporation in renewable polymeric matrices. *Composites Science and Technology*, 68(15-16), 3193–3201.
- 46- Page, S.A., Berg, J.C., Månson, J.A.E. (2001). Characterization of epoxy resin surface energies. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 15(2), 153–170.
- 47- http://www.accudynetest.com/polymer_surface_data/epoxy.pdf (consulté le 01/03/2016).
- 48- Awaja, F., Gilbert, M., Fox, B., Kelly, G., Pigram, P.J. (2009). Investigation of the post cure reaction and surface energy of epoxy resins using time-of-flight secondary ion mass spectrometry and contact-angle measurements. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(5), 2755–2764.
- 49- Joseph, K., Varghese, S., Kalaprasad, G., Thomas, S., Peasannakumari, L., Koshyh, P., Pavithran, C. (1996). Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behavior of short sisal fibre reinforced polymer composites. *European Polymer Journal*, 32(10), 1243-1250.
- 50- González, M.G., Cabanelas, J.C., Baselga, J. (2012). Applications of FTIR on epoxy resins—identification, monitoring the curing process, phase separation and water Uptake. *Infrared Spectroscopy—Materials Science, Engineering and Technology*, 13, 261-284.
- 51- Nikolic, G., Zlatkovic, S., Cakic, M., Cakic, S., Lacnjevac, C., Rajic, Z. (2010). Fast Fourier Transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. *Sensors*, 10(1), 684-696.
- 52- Li, L., Wu, Q., Li, S., Wu, P. (2008). Study of the infrared spectral features of an epoxy curing mechanism. *Society for Applied Spectroscopy*, 62(10), 1129-1136.
- 53- Mallick, P.K. (1997). *Composites Engineering Handbook*, (p. 14). Marcel Dekker Inc. United States of America.
- 54- Cantero, G., Arbelaiz, A., Llano-Ponte, R., Mondragon, I. (2003). Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behavior of flax/polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 63(9), 1247–1254.

- 55- Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Liu, Y., Yang, G.C., Zeng, H.M. (2001). The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 61(10), 1437–1447.
- 56- Zini, E., Focarete, M.L., Noda, I., Scandola, M. (2007). Bio-composite of bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) reinforced with vegetable fibers. *Composites Science and Technology*, 67(10), 2085–2094.
- 57- Zafeiropoulos, N.E., Vickers, P.E., Baillie, C.A., Watts, J.F. (2003). An experimental investigation of modified and unmodified flax fibres with XPS, ToF-SIMS and ATR-FTIR. *Journal of Materials Science*, 38(19), 3903–3914.
- 58- Abdul Khalil, H.P.S., Rozman, H.D., Ahmad, M.N., Ismail, H. (2000). Acetylated plant-fiber-reinforced polyester composites: a study of mechanical, hygrothermal, and aging characteristics. *Polymer–Plastic Technology and Engineering*, 39(4), 757–781.
- 59- Zafeiropoulos, N.E., Dijon, G.G., Baillie, C.A. (2007). A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibres: Part I. Application of Gaussian statistics. *Composites: Part A*, 38(2), 621–628.
- 60- Baiardo, M., Zini, E., Scandola, M. (2004). Flax fibre–polyester composites. *Composites : Part A*, 35(6), 703–710.
- 61- Hill, C.A.S., Abdul Khalil, H.P.S., Hale, M.D. (1998). A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres. *Industrial Crops and Products*, 8(1), 53–63.
- 62- Girault, R., Bert, F., Rihouey, C., Jauneau, A., Morvan, C., Jarvis, M. (1997). Galactans and cellulose in flax fibres: putative contributions to the tensile strength. *International Journal of Biological Macromolecules*, 21(1-2), 179–188.
- 63- Van de Weyenberg, I., Ivens, J., De Coster, A., Kino, B., Baetens, E., Verpoest, I. (2003). Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites. *Composites Science and Technology*, 63(9), 1241–1246.
- 64- Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T., Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites: Part B*, 43(7), 2883–2892.
- 65- De Rosa, I.M., Santulli, C., Sarasini, F. (2010). Mechanical and thermal characterization of epoxy composites reinforced with random and quasi-unidirectional untreated Phormium tenax leaf fibers. *Materials and Design*, 31(5), 2397–2405.

- 66-Hyonny Kim, D. Whisler, Z.M. Chen, C. Bisagni, M. Krueger, K.R. (2014). *Proceedings of the American Society for Composites 2014-Twenty-ninth Technical Conference on Composite Materials*, (p. 21). Cdr Edition. United States of America.
- 67-Rahmandoust, M., Ayatollahi, M.R. (2016). *Characterization of Carbon Nanotube Based Composites under Consideration of defects*, (p. 129). Springer. Switzerland.
- 68-Charlet, K., Jernot, J.P., Gomina, M., Bréard, J., Morvan, C., Baley, C. (2009). Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties. *Composites Science and Technology*, 69(9), 1399–1403.
- 69-Biagiotti, J., Puglia, D., Torre, L., Kenny, J.M., Arbelaiz, A., Cantero, G., Marieta, C., Llano-Ponte, R., Mondragon, I. (2004). A systematic investigation on the influence of the chemical treatment of natural fibers on the properties of their polymer matrix composites. *Polymer Composites*, 25(5), 470-479.
- 70-Sergio, N.M., Veronica, C., Rodriguez Ruben Jesus, S., Margem Frederico, M. (2012). Thermogravimetric behaviour of natural fibres reinforced polymer composites—an overview. *Materials Science and Engineering A*, 557, 17–28.
- 71-Sgriccia, N., Hawley, M.C. (2007). Thermal, morphological, and electrical characterization of microwave processed natural fiber composites. *Composite Science and Technology*, 67(9), 1986–91.
- 72-Muralidhar, B.A. (2013). Study of flax hybrid preforms reinforced epoxy composites. *Materials and Design*, 52, 835–840.
- 73-Jain, R., Kukreja, P., Narula, A.K., Chaudhary, V. (2006). Studies of the curing kinetics and thermal stability of epoxy resins using a mixture of amines and anhydrides. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(5), 3919–3925.
- 74-Çeçen, V., Sarikanat, M., Yildiz, H., Tavman, I.H. (2008). Comparison of mechanical properties of epoxy composites reinforced with stitched glass and carbon fabrics: Characterization of mechanical anisotropy in composites and investigation on the interaction between fiber and epoxy matrix. *Polymer composites*, 29(8), 840–853.
- 75-Suresha, B., Chandramohan, G., Renukappa, N.M., Siddaramaiah. (2009). Influence of Silicone Carbide filler on mechanical and dielectric properties of glass fabric reinforced epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(2), 685–691.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail de thèse consiste à modifier chimiquement les fibres lignocellulosiques par un procédé simple et écologique, dans le but de les insérer dans des matrices polymériques permettant ainsi d'élaborer des matériaux performants à partir de la biomasse.

Les fibres sont des matières premières lignocellulosiques prometteuses pour le renforcement des composites. Cependant et malgré les multiples avantages des fibres celluloses tels que la faible densité, le faible coût et la biodégradabilité, leur utilisation à l'état naturel est limitée par leur caractère hydrophile qui diminue leur affinité avec les matrices hydrophobes. Pour remédier à ce problème, un traitement chimique ou physique de la fibre naturelle est recommandé. Plusieurs procédés de modification chimique des fibres ont été élaborés, afin de réduire leur caractère hydrophile, dont on cite principalement l'acétylation. Certes, ce traitement chimique a été largement étudié, mais les méthodes de synthèse restent un axe à approfondir dans le but d'établir des procédés qui répondent à certains critères de la chimie verte, tels que l'absence de solvant. Par ailleurs, une attention particulière doit être attribuée au rapport coût-efficacité de ce traitement chimique afin de maintenir le coût compétitif de la fibre naturelle qui demeure un des principaux avantages de l'utilisation de ces fibres dans les composites. La présente étude a mis au point un procédé d'acétylation simple, économique et surtout respectueux de l'environnement qui a donné des résultats satisfaisants en terme de mouillabilité des fibres par une résine polymérique.

L'étude expérimentale objet de notre travail a été menée en trois étapes :

La première étape a permis la mise au point d'un procédé d'acétylation simple et écologique permettant l'amélioration de la mouillabilité des fibres de lin, de Kraft et de PTM par une résine époxy. Le protocole expérimental adopté a permis d'avoir des DS satisfaisants et dont la valeur dépend de la composition chimique de la fibre. Plusieurs techniques d'analyse utilisées dans la présente étude ont montré que l'acétylation touche à la morphologie et à l'ordre supramoléculaire des fibres végétales. En effet, on a observé une augmentation de la rugosité de la surface, une diminution de la longueur et une réduction de l'ordre cristallin des fibres de Kraft et de PTM ce qui a induit une diminution de la stabilité thermique des fibres. Quant au lin, il s'est trouvé défibrillé après traitement

chimique avec une structure plus ordonnée en raison de l'élimination d'une fraction de la phase amorphe au cours du traitement. Cette étude a également mis au point un procédé de greffage des chaînes grasses (huit atomes de carbone) sur le squelette des fibres de Kraft prédisant ainsi une réduction significative du caractère hydrophile des fibres. Les fibres ainsi obtenues présentent un aspect très fin qui a un effet positif sur leur utilisation comme renfort dans les composites à base de fibres unidirectionnelles. Ces hypothèses ont été confirmées par la mesure de l'énergie de surface du papier fabriqué à partir de ces fibres.

La deuxième étape a été consacrée à l'élaboration et la caractérisation des renforts à base de fibres acétylées sous forme de mats quasi-aléatoires discontinus. Deux types de renfort ont été élaborés ; des mats à base de lin et des mats hybrides lin/Kraft. Les observations par microscopie électronique à balayage ont montré une hétérogénéité de la surface et une diminution de la densité du réseau fibreux après traitement chimique des fibres et ce en raison de la défibrillation du lin. Le test de perméabilité a montré que la défibrillation du lin ralentit l'imprégnation des renforts par la résine époxy. Ce changement morphologique du réseau fibreux a masqué l'effet positif de l'amélioration de la mouillabilité des fibres acétylées sur la perméabilité des renforts. En outre, la défibrillation et la fragilisation des fibres entraînent une diminution de la résistance mécanique des mats du lin. Par ailleurs, la combinaison entre le lin et les fibres de Kraft natives conduit à une augmentation de la résistance mécanique du réseau du lin, par contre la perméabilité se trouve réduite en raison de la diminution de la porosité des mats et l'augmentation de la fraction des groupements hydroxyles de caractère hydrophile. Cependant, à leur état acétylé, les fibres de Kraft augmentent la porosité des mats en raison de la présence des agglomérats conduisant ainsi à une augmentation de la perméabilité des mats lin/Kraft. Les fibres de bois acylées ont été utilisées pour la fabrication des feuilles de papier qui prédisent une bonne compatibilité avec les matrices polymériques lorsqu'elles sont combinées avec des fibres de lin unidirectionnelles. L'analyse morphologique a montré que la présence des fibres acylées augmente la porosité et la rugosité du papier ce qui aura un effet positif sur son interaction avec les matrices polymériques. Cependant et dans une perspective d'avenir, il serait important d'étudier l'effet de l'acylation sur l'absorption de l'humidité de l'ensemble des renforts fibreux fabriqués.

La troisième étape consiste à évaluer l'effet de l'acétylation en masse des fibres végétales sur le comportement mécanique et thermique des composites à matrice polymérique. Les

tests de traction ont montré que l'acétylation améliore légèrement l'adhésion interfaciale entre les fibres de lin et la matrice époxy au sein des stratifiés lin/époxy et ce en raison de la défibrillation et la réduction du caractère hydrophile des fibres. Cette hypothèse a été confirmée par des clichés MEB des faciès de rupture des composites. Cependant, cet effet positif a été masqué par la diminution de la résistance de la fibre de lin après acétylation induisant ainsi une diminution de la résistance du composite résultant. Par ailleurs on a constaté que la substitution de 50% du lin par des fibres de Kraft entraîne une réduction de 20% de la résistance mécanique du stratifié. Par contre on assiste à une augmentation de 83% de la résistance comparé à l'époxy non renforcée. Ce résultat a mis en évidence la possibilité d'utiliser les fibres de bois ainsi que les équipements de l'industrie papetière dans le domaine des matériaux composites, qui reste une application à plus grande valeur ajoutée comparée au domaine papetier. Par ailleurs, les agglomérats de Kraft acétylés entraînent une diminution de la résistance à la traction du composite résultant. Par contre, l'acétylation des fibres n'a pas eu un effet significatif sur la stabilité thermique des stratifiés. La présente étude a montré également que l'acétylation améliore l'adhésion interfaciale entre les fibres de lin et le polyéthylène basse densité. Cependant, les fibres de bois acétylées fragilisent le composite à cause de la présence des agglomérats qui limitent le transfert des contraintes entre la matrice PEBD et les fibres.

En guise de conclusion, la présente étude a mis l'accent sur l'effet de la modification des fibres lignocellulosiques sur leur microstructure et son impact sur le comportement des composites à matrice thermodurcissable et thermoplastique. Notre étude est une contribution au développement de la recherche scientifique portant sur les composites renforcés par des fibres végétales. Cette thématique de recherche attire de plus en plus l'attention des équipes de recherche à travers le monde en raison de la richesse de la biomasse et le besoin accru de conserver l'environnement. Le nombre important de travaux scientifiques portant sur les composites permet une meilleure compréhension des mécanismes gouvernant la combinaison des fibres et des matrices ce qui va contribuer à une meilleure et large exploitation de ces matériaux.

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications :

- **Meriem EL BOUSTANI**, François BROUILLETTE, Gilbert LEBRUN, Ahmed BELFKIRA. 2015. *Solvent-free acetylation of lignocellulosic fibers at room temperature: Effect on fiber structure and surface properties*. Journal of Applied Polymer Science. DOI: 10.1002/app.42247.
- **Meriem EL BOUSTANI**, François BROUILLETTE, Gilbert LEBRUN, Ahmed BELFKIRA. 2016. *Effet de l'acétylation en masse sur la mouillabilité et la stabilité thermique des fibres lignocellulosiques*. Revue des Composites et Matériaux Avancés.
- **Meriem EL BOUSTANI**, François BROUILLETTE, Gilbert LEBRUN, Ahmed BELFKIRA. 2016. *Effect of solvent free acetylation on the mechanical behavior of flax/epoxy and flax/wood fiber/epoxy composites*. The Canadian Journal of Chemical Engineering.

Communications orales :

- **Meriem EL BOUSTANI**, François BROUILLETTE, Gilbert LEBRUN, Ahmed BELFKIRA. *Effet de l'estérification en masse sur la mouillabilité et la stabilité thermique des fibres lignocellulosiques*, Conférence EuroMaghrebine des Biocomposites, FST Marrakech, 28-29 Mars 2016. Maroc.
- **Meriem EL BOUSTANI**, François BROUILLETTE, Gilbert LEBRUN, Ahmed BELFKIRA. *Effet de l'acétylation sur les propriétés mécaniques des composites lin/époxy*, Journées thématiques Substances Naturelles et Ressources Forestières, organisées dans le cadre de la Chaire d'excellence internationale "Ressources forestières et usages du bois", FST-Marrakech, 11-13 Mai 2015. Maroc.
- **Meriem EL BOUSTANI**, François BROUILLETTE, Gilbert LEBRUN, Ahmed BELFKIRA. *Effet du temps d'acétylation sur l'hydrophobicité et la structure de forme des fibres*, 82ème Congrès de l'Association francophone pour le savoir. Université de Concordia, 12-16 Mai 2014. Canada.
- **Meriem EL BOUSTANI**, François BROUILLETTE, Gilbert LEBRUN, Ahmed BELFKIRA. *Influence of chemical treatment of lignocellulosic fibers and*

incorporation of piezoelectric particules (BaTiO₃ et SrTiO₃) on surface energy of paper, Workshop international sur les Surfaces Fonctionnalisées pour Applications Capteurs et Energie Solaire. FSTG, 6-7 Décembre 2012. Maroc.

Communications par Affiche :

- **Meriem EL BOUSTANI**, François BROUILLETTE, Gilbert LEBRUN, Ahmed BELFKIRA. *Solvent free acetylation of lignocellulosic fibers at room temperature : effect on fiber stucture and surface properties*, III^{èmes} Journées Internationales "Matériaux et Environnement", FST-Settat, 18 et 19 Mars 2015. Maroc.
- **Meriem EL BOUSTANI**, François BROUILLETTE, Gilbert LEBRUN, Ahmed BELFKIRA. *Effet de l'acétylation sur la mouillabilité et la morphologie des fibres lignocellulosiques*, 7^{ème} colloque du centre québécois sur les matériaux fonctionnels, Shawinigan, 6 et 7 Novembre 2014. Canada.
- **Meriem EL BOUSTANI**, François BROUILLETTE, Gilbert LEBRUN, Ahmed BELFKIRA. *Effet du temps d'acétylation sur l'hydrophobicité et la structure de forme des fibres*, colloque annuel du Centre Recherche sur les Matériaux Renouvelables, Université de Laval, 14 Mai 2014. Canada.