

Table des Matières

1	Introduction.....	15
1.1	Les procédés papetiers	15
1.2	La situation actuelle	15
1.3	Les nouvelles technologies	16
1.4	Composite lin/papier.....	16
1.5	Objectifs.....	17
2	Définition de la mouillabilité et perméabilité	18
2.1	Théorie	18
2.2	Méthodes de mesure de la mouillabilité	19
2.3	Méthodes de mesure de la perméabilité.....	21
2.4	Rétention d'eau	22
3	Théorie des composites.....	24
3.1	Introduction.....	24
3.1.1	Renforts.....	24
3.1.2	Matrices	25
3.2	Les différents types de plis.....	26
3.3	Les types de mise en forme	27
4	Mouillabilité des fibres classiques.....	29
4.1	Introduction.....	29
4.2	La fibre de carbone.....	29
4.3	La fibre de verre	32
5	Mouillabilité des fibres naturelles.....	34
5.1	Introduction.....	34
5.2	Traitement alcalin	35
5.3	Silanes	39
5.4	Anhydride maléique	42
5.5	Acétylation	45

5.6	Autres traitements	48
5.6.1	Benzoylation	48
5.6.2	Permanganate	49
5.6.3	Peroxyde	49
5.6.4	Isocyanate.....	50
5.7	Recommandations et objectifs	50
6	Matériel et méthodes.....	52
6.1	Réactifs et matériaux de départ.....	52
6.2	Essais préliminaires	52
6.3	Acétylation	53
6.4	Efficacité des traitements	53
6.5	Évaluation de la mouillabilité des fibres traitées	53
6.6	Mesure de la rugosité	54
6.7	Mouillabilité à l'eau des fibres kraft	55
6.8	Mouillabilité à l'époxy.....	56
6.9	Vitesse d'étalement et de pénétration de l'époxy	57
6.10	Mesure de la porosité	58
6.11	Récapitulatifs des essais.....	58
7	Résultats et discussions.....	60
7.1	Essais préliminaires	60
7.1.1	Mouillabilité à l'eau des pastilles de fibre kraft.....	60
7.1.2	Spectroscopie infrarouge (FTIR)	61
7.1.3	Conclusion des essais préliminaires	61
7.1.4	Deuxième traitement à l'anhydride maléique	64
7.2	Acétylation	65
7.2.1	Spectroscopie infrarouge (FTIR)	66
7.2.2	Rugosité des pastilles.....	69
7.2.3	Porosité des pastilles de fibres kraft et de lin.....	71
7.2.4	Mouillabilité à l'eau de la fibre kraft	72
7.2.5	Mouillabilité à l'époxy de la fibre kraft	73
7.2.6	Vitesse d'étalement de l'époxy sur la fibre kraft	74

7.2.7 Vitesse de pénétration de l'époxy dans la fibre kraft et le lin.....	76
Conclusions	80
Bibliographie	82
Annexe	88
Traitements essais préliminaires.....	88
Traitement alcalin	88
Traitement aux silanes	88
Traitement à l'anhydride maléique	89
Acétylation	89
Traitements essais finaux	90
Traitement à l'anhydride maléique	90
Acétylation	90
Traitement de la fibre de lin.....	91
Préparation des pastilles de lin et papier.....	91
Pastilles de fibres kraft.....	91
Pastilles de lin	91

Liste des Figures

Figure 2.1	Angle de contact entre un solide et un liquide [2]	19
Figure 2.2	Angle de contact par méthode capillaire	19
Figure 2.3	Mesure de la mouillabilité d'une fibre [3]	20
Figure 2.4	Pénétration de la résine [3]	20
Figure 2.5	Montage pour mesurer la perméabilité [4]	21
Figure 2.6	Microvides dans un renfort [5]	22
Figure 2.7	Creuset pour test de rétention d'eau [9]	23
Figure 3.1	Matrice et renfort [10]	24
Figure 3.2	Types de tissages [10]	26
Figure 3.3	Plis tissé et unidirectionnel [10]	27
Figure 3.4	Infusion de résine [12]	28
Figure 4.1	Fibres de carbone [13]	29
Figure 4.2	Traitement au plasma [15]	30
Figure 4.3	Fibres de verre [31]	32
Figure 4.4	Types de silanes [32]	33
Figure 5.1	Pourcentage de conversion en cellulose II en fonction du temps pour un traitement alcalin [41]	36
Figure 5.2	Absorption d'eau en fonction de la fraction de volume (24hr) [44]	37
Figure 5.3	Fibre de sisal avant (a) et après (b) mercerisation [45]	38
Figure 5.4	Polarité de la fibre selon différents traitements aux silanes [50]	40
Figure 5.5	Force en flexion en fonction du traitement effectué [55]	41
Figure 5.6	Structure de l'APTMS [56]	42
Figure 5.7	Réaction de l'anhydride maléique avec la cellulose [57]	43
Figure 5.8	Interface fibre non traitée (gauche) et fibre traitée (droite) au MA [58]	44
Figure 5.9	Spectres FTIR de la cellulose (a) ainsi que sa forme modifiée (b) à l'anhydride maléique [57]	45
Figure 5.10	Absorption d'humidité en fonction du temps pour des fibres acétylées [61]	46
Figure 5.11	Benzoylation de la cellulose	48
Figure 5.12	Réaction de traitement au permanganate	49

Figure 6.1	Pastilles de lin (gauche) et de fibres kraft (droite)	54
Figure 6.2	Paramètres de rugosité	55
Figure 6.3	FTA4000 avec une aiguille adaptée	56
Figure 6.4	Extrapolation pour angle à l'équilibre	57
Figure 7.1	Spectres infrarouges des pastilles de fibres kraft	62
Figure 7.2	Spectres infrarouges des pastilles de lin	63
Figure 7.3	Traitement de la fibre kraft à l'anhydride maléique (spectre FTIR)	65
Figure 7.4	Traitement de la fibre de lin à l'anhydride maléique (spectre FTIR)	65
Figure 7.5	Acétylation de la fibre kraft avec séchage (spectre FTIR)	67
Figure 7.6	Acétylation de la fibre kraft sans séchage (spectre FTIR)	68
Figure 7.7	Acétylation du lin avec séchage (spectre FTIR)	68
Figure 7.8	Acétylation du lin sans séchage (spectre FTIR)	69
Figure 7.9	Rugosité de la fibre kraft non traitée	70
Figure 7.10	Rugosité de la fibre kraft acétylée	70
Figure 7.11	Rugosité typique du lin	71
Figure 7.12	Angle de contact de la fibre kraft traitée (A) et non traitée (B)	73
Figure 7.13	Angle de contact à l'équilibre de l'époxy sur la pastille de fibre kraft	74
Figure 7.14	Diamètre de la goutte en fonction du temps sur la fibre kraft	75
Figure 7.15	Facteur de la fonction log de la variation du diamètre sur la fibre kraft	76
Figure 7.16	Vitesse d'absorption de l'époxy dans la fibre kraft	77
Figure 7.17	Vitesse d'absorption de l'époxy dans le lin	78
Figure 7.18	Comparatif visuel du volume de goutte pour un temps donné	79

Liste des Tableaux

Tableau 3.1 Comparaisons de différents renforts	25
Tableau 6.1 Essais réalisés.....	59
Tableau 7.1 Angle de contact de l'eau sur les pastilles de fibres kraft.....	60
Tableau 7.2 Porosité des pastilles de fibres kraft et de lin.....	72

Liste des Équations

$$\bar{u} = -\frac{K}{\mu} \bar{\nabla} P \quad (2.1)$$

$$\text{Porosité} = \frac{V_t - V_f}{V_t} \quad (6.1)$$

$$D = -A \ln t + B \quad (7.1)$$

Liste des Abréviations

RTM	Resin Transfer Molding (Moulage par transfert de résine)
HTPB	Hydroxyl Terminated Polybutadiene (Polybutadiène terminé par un hydroxyle)
ILSS	Interlaminar Shear Strength (Résistance au cisaillement interlaminaire)
WAXS	Wide-Angle X-Ray Scattering (Diffusion de rayon-x à grand angle)
VTMO	Vinyltriméthoxysilane
MAPS	Méthacryloxypropyltriméthoxysilane
% v/v	Proportion en volume
% wt.	Proportion en masse
GLYMO	Glycidoxypropyltriméthoxysilane
APTMS	Aminopropyltriméthoxysilane
APTES	Aminopropyltriéthoxysilane
IBTMS	Isobutyltriméthoxysilane
MA	Maleic Anhydride (Anhydride Maléique)
PP	Polypropylène
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectrometer (Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier)
WRV	Water Retention Value (Indice de rétention d'eau)

1 Introduction

1.1 Les procédés papetiers

Depuis le milieu du 19^e siècle, plusieurs industries, partout dans le monde produisent du papier de toutes sortes en utilisant différents procédés. Que ce soit du carton, des mouchoirs ou du papier pour écrire, chaque type de papier a un procédé bien à lui.

Les deux types de mise en pâte les plus répandus sont les procédés mécaniques et chimiques (pâte kraft, bisulfite, sulfite). Dans le premier cas, le papier produit est surtout destiné aux papiers sanitaires et au papier journal. Le gros du procédé réside dans l'utilisation d'un raffineur afin de réduire le bois en particules de lignocellulose grâce aux forces de friction et cisaillement. Dans le deuxième cas, les papiers produits sont destinés aux papiers d'écriture et d'impression et au carton. L'étape critique du procédé est la cuisson dans laquelle divers produits chimiques sont utilisés afin de dissoudre la lignine et d'obtenir la cellulose. Les différences majeures entre les deux procédés sont le rendement (la pâte mécanique offre un plus haut rendement) et que le fait que la pâte mécanique nous donne de courtes fibres de cellulose contenant de la lignine tandis que la pâte chimique nous donne de longues fibres composées presque uniquement de cellulose.

1.2 La situation actuelle

Contrairement au milieu du 19^e siècle, les procédés sont maintenant de plus en plus réglementés et contrôlés. En effet, en raison de l'impact environnemental important de la production de pâtes et papiers (déforestation, utilisation d'eau, utilisation de produits chimiques...), les gouvernements ont légiféré afin que les compagnies papetières diminuent leur niveau de pollution, ce qui eut pour effet d'augmenter les coûts de production. Cependant, dans certains pays les gouvernements sont moins conscients ou respectueux des questions environnementales et les compagnies ont pu continuer à produire leur papier à faibles coûts. C'est pourquoi l'industrie papetière nord-américaine a beaucoup souffert récemment et doit maintenant trouver de nouvelles alternatives.

De ces alternatives, plusieurs se démarquent, mais la plupart sont orientées vers le souci de l'environnement et la valorisation de la biomasse. Comme l'ont démontré certaines compagnies plus «vertes», la population est portée davantage à acheter des produits écologiques et c'est vers ces avenues que l'industrie se tourne lentement. Parmi ces avenues, on note l'utilisation du chanvre et du lin comme source de cellulose plutôt que le bois étant donné la croissance rapide de ces plantes.

1.3 Les nouvelles technologies

En plus de se tourner vers des procédés plus «verts» qui utilisent la totalité de la biomasse, les industries essaient de découvrir de nouvelles applications à la cellulose afin d'augmenter leur rentabilité et concurrencer avec les industries asiatiques. Certaines technologies, comme la nanocellulose, sont d'ailleurs en plein essor et plusieurs chercheurs se penchent sur le sujet afin d'en trouver des applications rentables. Les gouvernements investissent beaucoup d'ailleurs dans ce genre de développement. On a qu'à penser à CelluForce [1], coentreprise de FPInnovations et Domtar.

Une autre façon de rentabiliser les industries papetières serait de les transformer pour qu'elles produisent des produits dérivés du papier. En effet, s'il est possible d'adapter les installations actuelles afin de produire de nouveaux produits à valeur ajoutée, il serait possible de transformer quelques usines et ainsi accroître leur rentabilité à court et long termes.

1.4 Composite lin/papier

Dans ce mémoire, nous allons nous pencher sur la mise au point d'un produit dérivé du papier qui sera complètement adaptable aux procédés actuels. Ce produit est un renfort lin/papier qui pourra à terme offrir un bon substitut pour les renforts tissés à fibres de verre et de carbone dans les matériaux composites. L'avantage de ce renfort réside dans son coût (production à haut volume) et sa capacité à se biodégrader.

Le renfort sera fait de fibres de lin unidirectionnelles couchées sur une mince couche de papier. La cohésion sera assurée par le papier qui tiendra alignées les fibres de lin grâce aux liens qui existent entre les molécules de cellulose présentes dans les deux composés. Les propriétés mécaniques seront assurées par le lin à fibres longues orientées. Le renfort sera dans le cas présent destiné à une utilisation avec de la résine époxy pour différents procédés tels que l'infusion de résine (IR) effectuée sous vide. Éventuellement, la résine époxy devra être remplacée par un plastique biodégradable afin d'obtenir une biodégradabilité complète du composite.

1.5 Objectifs

La revue de littérature et les travaux seront menés dans l'optique de trouver un traitement pour la fibre kraft et la fibre de lin qui rendra la fibre plus hydrophobe et compatible avec la résine époxy. L'hydrophobicité sera caractérisée par la mesure de l'angle de contact de l'eau sur la fibre. Plus l'angle sera bas, plus la fibre sera hydrophobe. Quant à la compatibilité avec la résine époxy, elle sera caractérisée par la mesure de l'angle de contact de la résine sur la fibre. Plus l'angle sera élevé, plus la fibre sera compatible avec la résine.

Dans la première partie de ce mémoire, une revue littéraire sur les sujets mentionnés précédemment sera effectuée tandis que dans la deuxième partie les informations trouvées dans notre revue seront appliquées expérimentalement.

2 Définition de la mouillabilité et perméabilité

2.1 Théorie

Avant toute chose, il est important de faire la distinction entre la mouillabilité et la perméabilité. Pour un renfort à fibres quelconques (verre, lin...), la mouillabilité se veut la capacité d'un solide quelconque (la surface des fibres dans ce cas-ci) à être mouillé par la résine liquide. La mouillabilité se définit par la mesure de l'angle de contact que fait une goutte de liquide déposée sur une surface (habituellement plane). Plus l'angle sera petit, plus la mouillabilité sera grande car plus la goutte pourra s'étaler sur la surface. À l'inverse, quand l'angle est élevé, la goutte demeure arrondie ce qui signifie que le liquide n'est pas apte à mouiller la surface solide (les fibres dans le cas présent). Pour ce qui est des fibres, la mesure de mouillabilité se fait habituellement à l'échelle du diamètre de la fibre afin de mesurer l'angle de contact liquide-solide.

La perméabilité quant à elle s'observe à l'échelle macroscopique. Celle-ci dépend de la porosité du renfort fibreux et de la viscosité de la résine liquide et elle suit généralement l'équation de Darcy pour les écoulements en milieu poreux. La loi de Darcy établit une relation entre la perte de pression du liquide, la vitesse d'avance du front d'écoulement dans le renfort et la viscosité de la résine selon la relation (en négligeant les forces de gravité) :

$$\vec{u} = -\frac{K}{\mu} \vec{\nabla} P \quad (\text{Équation 2.1})$$

où $\vec{u}$ est le vecteur vitesse du front d'écoulement, K la perméabilité, μ la viscosité du fluide pénétrant et $\vec{\nabla} P$ le gradient de pression. Dans le cas des composites, il y a interaction entre le phénomène de mouillabilité et la perméabilité pour ce qui est de l'imprégnation globale du renfort (notamment dans le cas des fibres naturelles qui sont elles-mêmes poreuses), mais il est important de comprendre que la perméabilité sera influencée aussi par la disposition des fibres dans le plan et par la densité du renfort.

2.2 Méthodes de mesure de la mouillabilité

La façon la plus commune pour mesurer la mouillabilité consiste à déposer une goutte de liquide quelconque sur une surface et de venir y mesurer l'angle entre la surface et la tangente à la goutte (Figure 2.1). Plus l'angle entre le liquide et la surface sera petit, plus la surface sera dite mouillable au liquide (angle de moins de 90°). En utilisant plusieurs liquides de référence il est possible de calculer une énergie de surface. Cependant, il ne doit pas y avoir d'absorption ou de mouvement de la goutte. On doit utiliser l'angle lorsque le liquide est à l'équilibre (stationnaire).

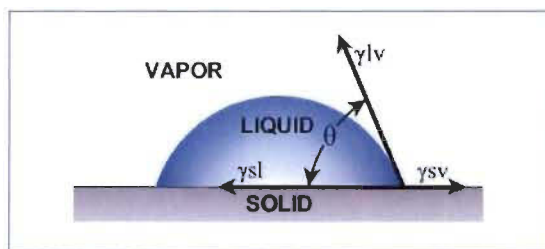


Figure 2.1 Angle de contact entre un solide et un liquide [2]

Une autre façon de mesurer la mouillabilité est d'utiliser la méthode capillaire. Avec cette méthode, une fibre seule est suspendue sur une tige et trempée dans le liquide. Grâce au phénomène d'énergie de surface, le liquide montera le long de la fibre et dépendant de la hauteur, il créera un certain angle de contact. En connaissant la densité et la tension de surface du liquide, il sera possible de déterminer précisément cet angle (Figure 2.2).

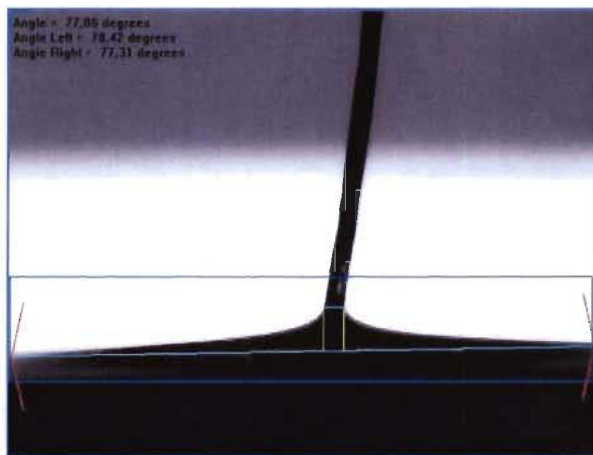


Figure 2.2 Angle de contact par méthode capillaire

Langston [3], dans ses travaux portant sur les fibres de carbone, met au point une autre façon de calculer l'angle de contact sur une fibre. En se basant sur le principe de la plaque de Wilhelmy, il fixe la fibre sur une tige rattachée à un tensiomètre. La mouillabilité de la fibre dépend alors de la force de tension que l'appareil mesure en sortant la fibre du liquide (Figure 2.3).

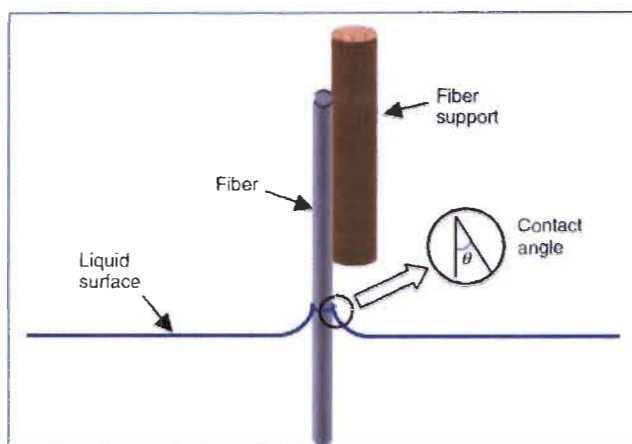


Figure 2.3 Mesure de la mouillabilité d'une fibre [3]

L'auteur propose aussi, pour qualifier la mouillabilité, de tremper un «amas» de fibres dans la résine liquide, de laisser durcir pour ensuite examiner au microscope jusqu'à quel point la résine a pénétré la fibre (Figure 2.4). Sans nécessairement calculer de valeur de mouillabilité, l'observation de l'interface fibre/matrice au microscope donne une très bonne idée de l'efficacité du traitement, à savoir s'il rend compatible la fibre et la matrice en terme de mouillage. De plus, comme la pénétration de la résine joue un rôle important dans la perméabilité, ce genre d'observation aide à prévoir l'efficacité des traitements de surface pour améliorer la perméabilité.

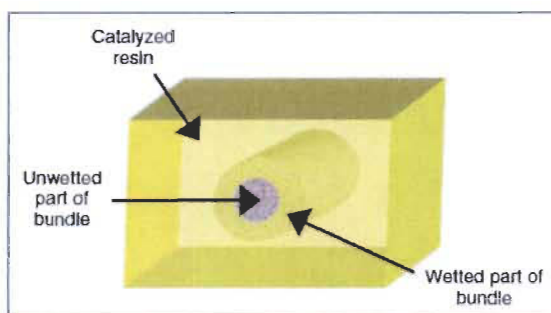


Figure 2.4 Pénétration de la résine [3]

2.3 Méthodes de mesure de la perméabilité

Pour mesurer la perméabilité, un équipement spécialisé est requis. Gauvin et al. [4] ont mis au point un montage permettant de calculer la perméabilité dans le plan (Figure 2.5). À l'aide d'une caméra et d'une plaque munie d'un capteur de pression et en injectant la résine sous vide, ils ont pu déterminer pour différents renforts la perméabilité à l'aide de la loi de Darcy.

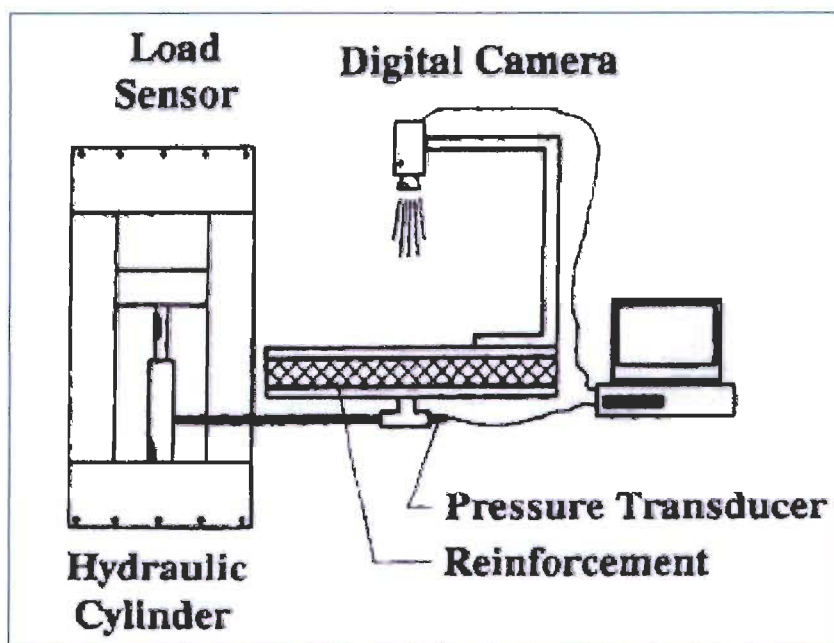


Figure 2.5 Montage pour mesurer la perméabilité [4]

Une autre façon de voir le degré d'imprégnation est d'inspecter le renfort après infusion, à savoir s'il y a des vides ou des poches d'air (Figure 2.6). Cet aspect est important, car pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques dans un matériau composite, il faut éviter les défauts. Les bulles d'air induisent des faiblesses dans la pièce, rendant celle-ci potentiellement inutilisable si la concentration de bulles est trop élevée. C'est sur cet aspect que Rohatgi [5] a travaillé à l'aide d'un montage similaire à celui de Gauvin.

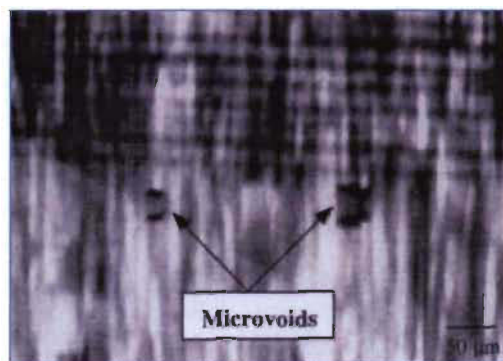


Figure 2.6 Microvides dans un renfort [5]

D'autres essais ont été faits afin de caractériser la perméabilité. Certains consistent en un tube rempli de fibres à travers lesquelles on injecte la résine sous pression [6]. Par différence de poids, il est possible de déterminer la vitesse d'écoulement de la résine. D'autres préfèrent le procédé RTM standard dans lequel un vide est créé dans le moule pour aspirer la résine à travers les fibres [7].

2.4 Rétention d'eau

La rétention d'eau est une méthode standard utilisée dans le domaine des pâtes et papiers [8]. Le but de ce test est de déterminer la quantité d'eau qu'une pâte peut retenir. Même si la rétention d'eau ne vise pas à calculer la mouillabilité ou la perméabilité à l'eau directement elle peut en donner un bon indice.

Le principe est de remplir de pâte, à une consistance donnée, un creuset (Figure 2.7) au fond duquel se trouve un tamis laissant passer l'eau. Une fois le creuset rempli et scellé, on le met dans une centrifugeuse pendant un temps et à une vitesse de rotation spécifiés dans la méthode. Une fois la centrifugation faite, la pâte humide est pesée pour ensuite être séchée au four. On pèse alors la pâte sèche et par différence de poids, la quantité d'eau retenue par unité de masse de pâte est déduite.



Figure 2.7 Creuset pour test de rétention d'eau [9]

Avec cette méthode, il est donc possible de savoir si la pâte a un caractère hydrophile ou hydrophobe. Il est alors possible de déduire quelle pâte traitée aura plus d'affinité avec l'époxy puisque la structure de l'époxy est à l'opposé de celle de l'eau en terme de polarité. Il est ainsi possible de présumer que la mouillabilité à l'époxy serait meilleure pour une fibre plus hydrophobe.

3 Théorie des composites

3.1 Introduction

Par définition, un matériau composite est une combinaison de deux matériaux non miscibles qui sont mis en commun dans le but de créer un matériau ayant des propriétés mécaniques, thermiques ou esthétiques que les matériaux constitutifs seuls n'auraient pas. Un matériau composite sera composé d'un renfort et d'une matrice (Figure 3.1). La matrice sera l'élément liant qui servira à transférer les efforts au renfort qui, la plupart du temps, sera sous forme de fibres alignées ou non comme dans le cas des «mats». Le renfort quant à lui sera l'élément qui fournira les propriétés mécaniques au composite (rigidité et résistance). Puisque dans certains composites les fibres sont directionnelles, il peut s'avérer intéressant d'empiler plusieurs couches de renforts. On appellera ces couches des plis.

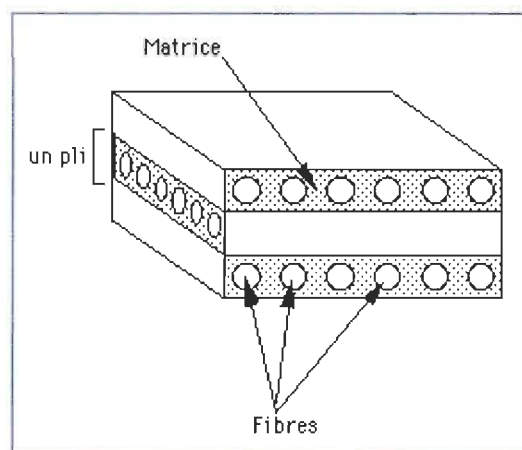


Figure 3.1 Matrice et renfort [10]

3.1.1 Renforts

Les renforts les plus courants sont la fibre de verre, la fibre de carbone, le Kevlar et pour ce qui est des fibres naturelles, le chanvre et le lin sont parmi les plus utilisés. Chacune de ces fibres possède des propriétés mécaniques différentes que ce soit au niveau du module d'élasticité E (ou module de Young), de la résistance en tension S_{ut} ou même du coefficient d'expansion thermique α . Selon l'application et le budget disponible, certaines fibres

seront plus adaptées que d'autres. Le Tableau 3.1 [11] compare les renforts les plus communs. On peut voir que le lin, pour un même poids, se compare aux renforts classiques en termes de module d'élasticité et de résistance, notamment pour ce qui est des propriétés intrinsèques (rapport propriété/densité). Pour la force en tension, on calcule un rapport de 1071-1286 pour le lin en comparaison à 1400-1800 pour la fibre de verre.

Tableau 3.1 Comparaisons de différents renforts

Propriétés mécaniques	Lin	Fibre de verre	Fibre de carbone
Module d'élasticité E (GPa)	100	70-85	230-290
Résistance à la traction (MPa)	1500-1800	3500-4500	3000-5000
Densité (g/cm ³)	1,4	2,5	1,8

3.1.2 Matrices

En ce qui concerne les différentes matrices, elles sont divisées en deux grandes catégories; les thermodurcissables et les thermoplastiques. Les thermodurcissables sont des résines qui durcissent sous l'effet d'un catalyseur. Plus précisément, la résine (polymère) subira une polymérisation qui sera la plupart du temps une réticulation. La polymérisation, qui est irréversible, donnera un matériau fini très rigide qu'il sera impossible de recycler. D'où l'importance d'utiliser des résines thermoplastiques recyclables ou de trouver des résines biodégradables. Les types de thermodurcissables les plus utilisés sont les polyester insaturés, les vinylesters, les polyimides, les résines phénoliques et les époxydes (résine époxy).

Les matrices thermoplastiques sont généralement plus flexibles et peuvent être recyclées par chauffage et fusion. Par le fait même, les thermoplastiques sont couramment utilisés. Parmi les plus communs, on retrouve les polyester saturés, les polyamides, les polyacétals, les polycarbonates, les polyéthers et les polysulfures.

3.2 Les différents types de plis

Tel que mentionné précédemment, il est possible d'empiler des couches de renforts, aussi appelées plis, lors de la mise en forme. De plus, étant donné la nature longitudinale des fibres, il est possible d'avoir des plis agencés différemment et orientés selon des directions favorables en fonction des sollicitations externes appliquées sur la pièce composite.

Les fibres peuvent être soit continues ou discontinues. Dans le cas où elles sont discontinues, elles pourront être soit unidirectionnelles, soit dispersées aléatoirement. Dans ce dernier cas, on parlera d'un renfort de type «mat». Quant aux fibres continues, il y a plusieurs façons de les agencer pour faciliter leur manipulation. Tout d'abord, il y a les tissus. Les tissus peuvent être tissés de multiples façons (Figure 3.2).

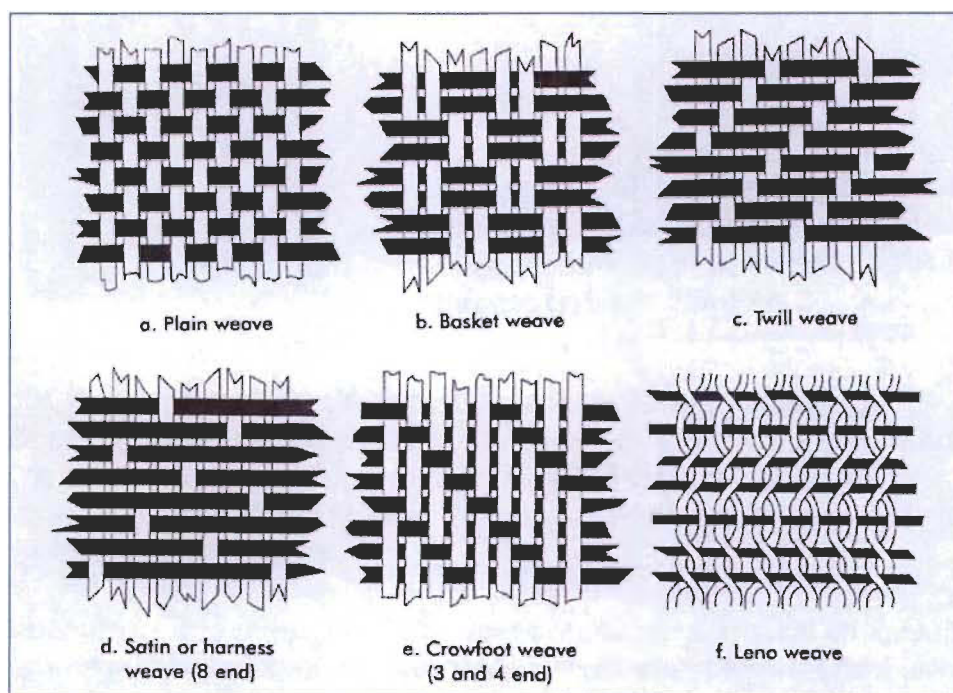


Figure 3.2 Types de tissages [10]

Chaque type de tissage comporte des caractéristiques différentes. Cependant, le principal avantage d'un tissage reste la facilité de transport et de conformation à des géométries complexes que les fibres unidirectionnelles n'ont pas si elles ne sont pas retenues entre elles. Par contre, ce qui rend les fibres unidirectionnelles préférables aux fibres tissées, c'est la qualité d'alignement des fibres dans une direction précise qu'on peut en obtenir et par le fait même, la complexité et la qualité de pièce qu'il est possible d'obtenir en les

empilant selon des angles précis afin de renforcer dans la direction la plus sollicitée de la pièce. Un renfort tissé crée localement des ondulations qui sont néfastes pour les propriétés mécaniques du pli puisque les fibres ainsi désorientées sont moins efficaces pour transmettre les efforts (Figure 3.3). De ce fait, il est donc possible de construire des pièces plus légères avec de la fibre unidirectionnelle comparativement à la fibre tissée.

C'est d'ailleurs pour ces raisons que ces travaux porteront sur la conception d'un renfort à fibres unidirectionnelles. Quant au papier, il servira de support aux fibres afin de garder une cohésion entre elles et pour faciliter la manipulation du renfort, ce que permet normalement le tissage.

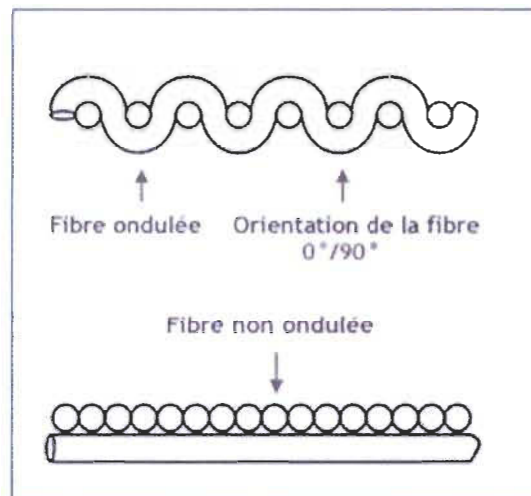


Figure 3.3 Plis tissé et unidirectionnel [10]

3.3 Les types de mise en forme

Tout comme les types de tissages et de configurations de plis, il existe un grand nombre de façons de mettre en forme des pièces de composites. Tout dépendant de l'application visée ou de la géométrie de la pièce, il sera recommandé d'utiliser tel ou tel type de mise en forme. On parlera de moulage contact, moulage à l'autoclave, moulage sous presse, moulage par transfert de résine (RTM), enroulement filamentaire, pultrusion, injection et plusieurs autres.

Dans notre cas, le type de mise en forme visé sera principalement l'infusion de résine (Figure 3.4) et le moulage par transfert de résine (RTM) du fait que ce sont ces procédés

qui nécessitent les meilleures propriétés de mouillabilité et de perméabilité du renfort. Le principe de l'infusion de résine est simple. Dans un premier temps les couches de renfort sont empilées (selon les orientations désirées) dans un moule, lequel est ensuite recouvert d'une membrane ou d'un "sac" à travers duquel on fait le vide. En faisant le vide, la membrane viendra se coller sur les renforts pour forcer ceux-ci à se conformer à la géométrie du moule. Tout dépendant de la géométrie de la pièce, un ou plusieurs points d'injection seront présents sur la membrane. En ajoutant des points d'évent en périphérie de la pièce et en reliant les points d'injection à des contenants de résine, le vide fera en sorte que la résine imprègnera le renfort (par infusion) des points d'injection jusqu'aux points d'évent (Figure 3.4).

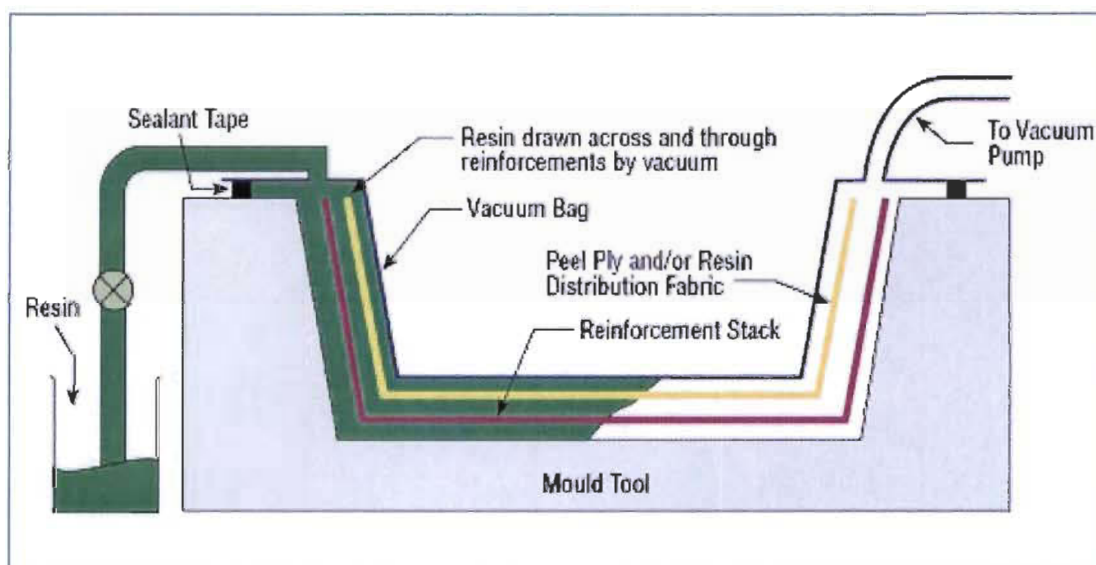


Figure 3.4 Infusion de résine [12]

Pour ces raisons, il est donc crucial que le renfort ait une bonne mouillabilité et perméabilité dans le plan sans quoi certaines zones de la pièce moulée pourraient comporter des faiblesses en raison du manque de résine.

4 Mouillabilité des fibres classiques

4.1 Introduction

Avant de se pencher sur les recherches qui ont été faites sur les composites à base de fibres naturelles, il est primordial de se donner une vue d'ensemble de ce qui a été fait sur les fibres classiques comme la fibre de carbone, la fibre de verre ou le kevlar.

Il sera donc question ici des techniques et des procédés utilisés afin de donner une meilleure adhésion à la fibre par rapport à la matrice qui, dans notre cas, sera la résine époxy. Il sera aussi conséquemment question de la mouillabilité et de la perméabilité de la résine à travers le renfort.

4.2 La fibre de carbone

La fibre de carbone, dans le domaine des composites, est l'une des plus utilisées de par sa grande résistance combinée à son faible poids. De plus, elle est constituée de molécules non-polaires (Figure 4.1). Elle est donc compatible avec la majorité des matrices thermocissables comme la résine époxy.



Figure 4.1 Fibres de carbone [13]

Cependant, malgré sa compatibilité, les recherches pour améliorer l'adhésion entre la fibre et la matrice sont nombreuses. Le principe est souvent le même, soit on greffe un composé sur la fibre de carbone, soit on modifie la molécule elle-même par des traitements chimiques ou physiques. Le résultat souhaité quant à lui est non seulement une modification

de l'interface fibre/matrice pour améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi une amélioration du mouillage de la surface des fibres au contact de la résine liquide.

En ce qui concerne les recherches qui ont été effectuées pour améliorer la mouillabilité de la fibre de carbone, le traitement au plasma est le plus documenté (Figure 4.2). Dans le domaine des composites, il réfère la plupart du temps au traitement corona ou au traitement plasma à l'oxygène. Le traitement plasma à l'oxygène consiste au passage d'air sous pression atmosphérique entre deux électrodes à haut voltage créant ainsi une décharge d'ions positifs. Lorsqu'appliqué sur une surface comme la fibre de carbone, cette dernière devient chargée positivement et ainsi plus réceptive à la matrice d'époxy [14].



Figure 4.2 Traitement au plasma [15]

Il a été d'ailleurs démontré qu'un traitement plasma à l'oxygène améliorerait effectivement la mouillabilité de la fibre ainsi que la résistance interlaminaire au cisaillement (ILSS) des composites époxy/carbone par l'augmentation des groupements fonctionnels carbonyles et carboxyles. Le traitement plasma augmenterait aussi la rugosité de surface de la fibre, créant ainsi une meilleure adhésion par accrochage mécanique entre la matrice et la fibre. Bien que le traitement Corona soit le plus documenté, il est possible d'utiliser, dans un traitement plasma, d'autres gaz que l'oxygène. En effet, l'utilisation d'un mélange d'ammoniac et d'éthylène dans un traitement plasma conduit aussi à de bonnes améliorations de l'adhésion et de la résistance au cisaillement du composite final [16].

L'autre traitement de surface le plus documenté est l'oxydation de la fibre de carbone, par divers procédés, afin d'augmenter l'adhésion fibre/matrice en modifiant la morphologie de surface de la fibre pour améliorer l'accrochage mécanique. De plus, l'addition de groupements fonctionnels contenant de l'oxygène crée une meilleure adhésion fibres-matrice

par la réaction chimique de l'oxygène avec la matrice [17-19]. L'oxydation en tant que procédé peut aussi se faire par électrolyse [20, 21].

Dans le même ordre d'idées, il est aussi possible de greffer, par réaction chimique, des composés sur la fibre de carbone. Le but du greffage est de faire réagir un groupement fonctionnel quelconque avec un atome de carbone pour obtenir une surface ayant un groupement susceptible de réagir avec la matrice d'époxy. Les groupements les plus étudiés sont les silanes. Il a été démontré à maintes reprises que ces derniers réagissent bien avec la fibre de carbone et en améliorent grandement les propriétés mécaniques [22, 23].

Une autre approche consiste à modifier la matrice plutôt que la fibre elle-même. Pour l'époxy, le composé le plus largement utilisé et étudié est le polybutadiène avec groupement hydroxyle en fin de chaîne, plus communément appelé HTPB. Bien qu'il soit possible de le greffer sur la fibre de carbone, le HTPB donne de meilleurs résultats lorsque mélangé au catalyseur avant le durcissement de la résine. L'effet du HTPB est une amélioration de la résistance et de la flexibilité du composite final [23, 24].

Bien que les traitements chimiques soient privilégiés la plupart du temps, il est aussi possible d'effectuer des traitements physiques sur la fibre de carbone. Tout d'abord, les traitements à la chaleur (par exemple 150°C pendant 2 heures) ne sont pas recommandés étant donné que l'angle de contact diminue avec l'augmentation de la température de traitement. Ils peuvent cependant être utilisés pour contrôler l'énergie de surface des fibres [25]. Il est aussi possible de traiter les fibres aux ultrasons. Le principe est simple, une fois les fibres imprégnées de résine, on fait passer le mélange fibres-résine liquide dans un champ d'ultrasons ce qui a pour effet d'augmenter la mouillabilité des fibres [26].

Les traitements pour modifier la fibre de carbone sont très nombreux. Beaucoup de travaux sont effectués à ce sujet et plusieurs avenues sont explorées. Notons d'ailleurs le traitement à l'acide acrylique [27] et les réactions avec les thiols [28].

4.3 La fibre de verre

La fibre de verre (Figure 4.3) se compose de silice (SiO_2) à 50-60% et d'autres produits amenés au point de fusion et ensuite extrudés pour former des fibres de verre dont le diamètre est d'environ dix micromètres. Étant donné sa structure bien différente de la fibre de carbone, les traitements appliqués sur la fibre pour la compatibiliser avec l'époxy sont aussi différents. L'objectif reste cependant le même, il faut lier chimiquement la fibre avec la résine afin d'améliorer la mouillabilité et obtenir une bonne adhésion fibre/matrice. C'est pourquoi on utilisera souvent les mêmes composés chimiques qu'avec la fibre de carbone, mais sous des conditions différentes.

Le traitement le plus utilisé pour la fibre de verre est le greffage de silanes. Tout comme pour la fibre de carbone, les silanes vont se greffer sur le verre pour venir créer des liens chimiques et une meilleure adhésion entre la fibre et la matrice. Le traitement s'effectue dans un solvant qui est, la plupart du temps, de l'eau acidifiée pour activer les silanes [29]. Il est possible de maximiser le rendement du traitement, en chauffant la fibre à haute température pour éliminer toutes traces d'impuretés [30].



Figure 4.3 Fibres de verre [31]

Plusieurs types de silanes existent. Cependant, il est difficile de déterminer les composés les mieux adaptés à la fibre de verre. Des études récentes ont comparé trois types de silanes; le 3-amino-propyl méthyldiethoxysilane (APMES), le 3-amino-propyl diméthylethoxysilane (APDES) et le 3-amino-propyl triéthoxysilane (APTES) (Figure 4.4). Il a été conclu que l'APTES, de par sa structure ramifiée, améliorait le plus l'adhésion

fibre/matrice [32]. Pour ce qui concerne les propriétés mécaniques, la fibre de verre traitée aux silanes avait une résistance au cisaillement accrue [33] par une meilleure adhésion fibre matrice et un module d'élasticité (E) plus élevé [34, 35].

Une autre façon de traiter la fibre de verre est par un traitement thermique autant à basse qu'à haute température. Contrairement aux fibres de carbones, les traitements thermiques sur la fibre de verre ont pour effet, dans le cas d'un traitement à haute température, d'augmenter la résistance interlaminaire au cisaillement (ILSS) et l'adhésion entre la fibre de verre et l'époxy. À l'inverse, un traitement cryogénique introduit des craquements dans la fibre ayant pour effet de diminuer certaines propriétés mécaniques [36].

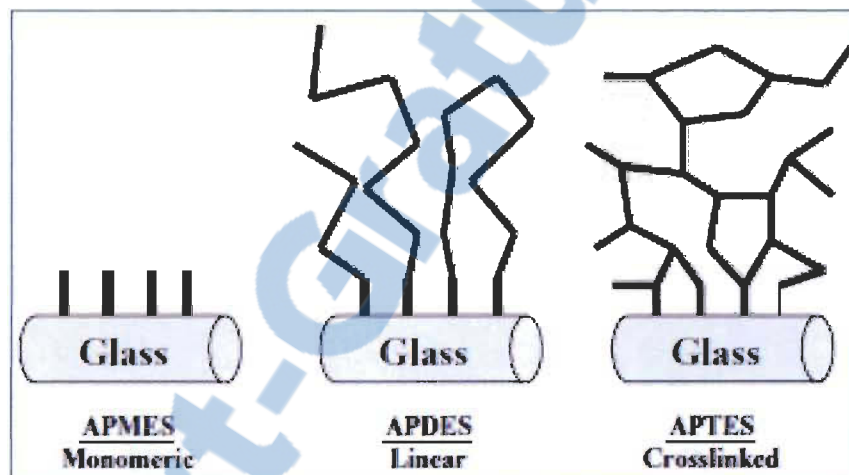


Figure 4.4 Types de silanes [32]

Finalement, en ce qui concerne les traitements au plasma, il est possible de traiter la fibre de verre à l'argon, l'oxygène ou l'ammoniac ce qui a pour effet d'augmenter les propriétés mécaniques du composite verre/époxy. Il a été démontré que le plasma à l'ammoniac était celui qui augmentait le plus la résistance en tension [37].

5 Mouillabilité des fibres naturelles

5.1 Introduction

Afin d'obtenir un renfort de qualité avec de bonnes propriétés mécaniques, il est primordial que les fibres naturelles soient liées chimiquement avec la résine époxy. Si tel est le cas, le composite obtenu possédera une combinaison adéquate des propriétés mécaniques des fibres et de la résine. Si l'adhésion fibres-matrice est mauvaise (composants ne sont pas liés chimiquement), les fibres se déchausseront de la résine et les propriétés mécaniques seront fortement affectées. Un composite est l'union de plusieurs éléments pour former un matériau unique et c'est pourquoi il est important qu'ils soient liés chimiquement. Un bon indice de ce lien est la mouillabilité du renfort. La résine devra donc mouiller le plus possible la fibre de lin et le papier. En maximisant la mouillabilité des fibres, il est fort probable que la perméabilité globale du renfort fibreux soit aussi améliorée.

L'objectif des traitements pour améliorer la mouillabilité est de modifier la cellulose afin de la rendre compatible avec la résine époxy. Plus précisément, ce sont les groupements hydroxyles de la cellulose qui devront être modifiés, sans quoi la polarité de ces derniers empêchera la résine de se lier chimiquement avec la cellulose. Il faut donc substituer ou modifier les groupements hydroxyles de la cellulose afin de réduire la polarité et le caractère hydrophile de cette dernière pour que la résine, qui est hydrophobe et non-polaire, y adhère bien.

De plus, non seulement il sera important de venir substituer les groupements hydroxyles de la cellulose, mais surtout d'augmenter le plus possible l'énergie de surface de la fibre sans compromettre les propriétés mécaniques de celle-ci. En effet, le phénomène d'absorption et de mouillabilité est fortement régi par l'énergie de surface du liquide et du solide. Un solide ayant une énergie de surface élevée sera mouillable plus facilement tandis qu'un solide ayant une énergie faible sera plus imperméable. Le principe inverse s'applique pour le liquide. Plus le liquide aura une énergie faible, plus ce dernier aura tendance à mouiller le solide.

Plusieurs revues des traitements de la cellulose pour des applications dans les matériaux composites ont déjà été réalisées [38-40]. Cependant, dans ce qui suit, les notions de traitements seront approfondies en rapport uniquement avec le lin et la résine époxy.

5.2 Traitement alcalin

Dans le domaine papetier, les traitements alcalins (aussi appelés traitements de mercerisation) sont pour la plupart effectués avec de la soude caustique (NaOH). Ce type de traitement est utilisé dans le domaine des composites à fibres naturelles autant au niveau des thermoplastiques que des thermodurcissables. Le traitement alcalin a pour effet premier de gonfler la fibre. La cellulose prend alors une forme plus cristalline (cellulose-I devient cellulose-II). De plus, le traitement alcalin a comme effet de défaire les liens hydrogènes de la fibre en augmentant ainsi sa rugosité de surface. Il a aussi un impact direct sur la fibrillation ainsi que le degré de polymérisation de la cellulose.

Ces effets peuvent être contrôlés en jouant sur la sévérité et la durée du traitement. Le traitement alcalin s'attaque aussi à la lignine et aux matières extractibles résiduelles. C'est d'ailleurs pour cette raison que le NaOH est utilisé dans le domaine papetier. Cependant, le problème majeur de ce traitement est qu'il ne semble pas y avoir de méthode bien établie. Les auteurs utilisent tous des méthodes de traitement différentes. La durée de traitement et la concentration de NaOH sont deux paramètres qui diffèrent beaucoup, car la modification de ces paramètres entraîne plus ou moins une dégradation de la fibre. C'est pourquoi il est important de bien les choisir.

Dans leurs travaux, Borysiak et Garbarczyk [41] ont effectué plusieurs mercerisations à des conditions différentes afin de trouver la combinaison de paramètres qui donne la meilleure conversion de cellulose I en cellulose II. Leurs expériences ont été menées sur des fibres de lins. Afin de caractériser la cellulose des fibres de lin, ils ont utilisé la méthode de diffusion des rayons X à grand angle (WAXS). Ils ont trouvé que, peu importe la concentration, la conversion atteint toujours un plateau après environ 10 minutes (Figure 5.1). De plus, l'optimum a été atteint à 16% en poids de NaOH, tandis qu'une concentration trop élevée a mené à une dégradation de la structure cristalline.

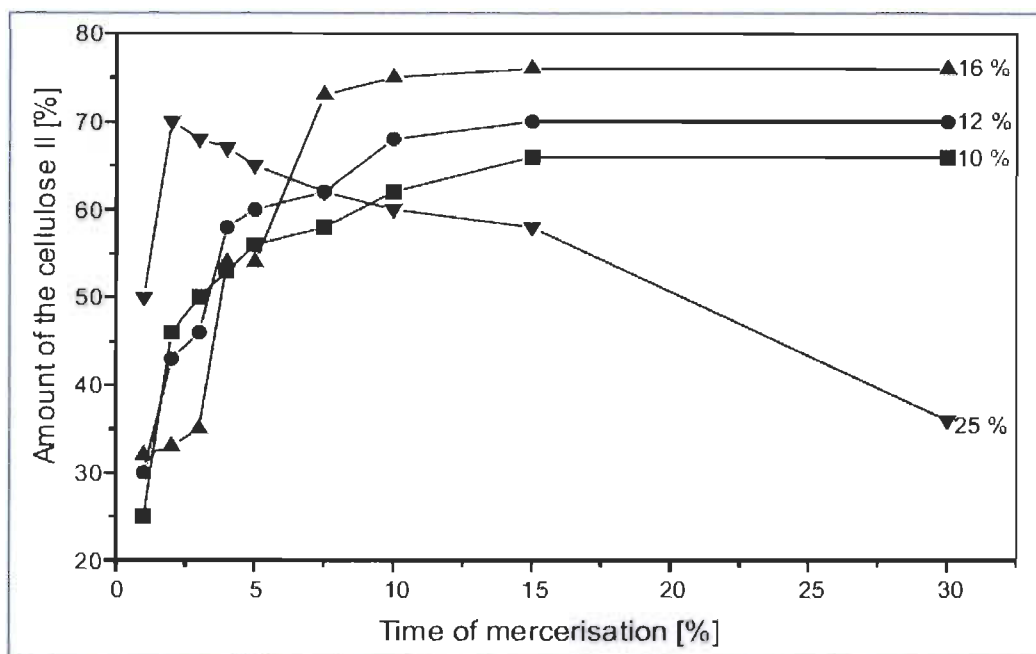


Figure 5.1 Pourcentage de conversion en cellulose II en fonction du temps pour un traitement alcalin [41]

Van de Weyenberg, Chi Truong et al. [42] ont fait une analyse des propriétés mécaniques d'un matériau composite de lin et d'époxy avec les fibres de lin traitées à des concentrations de NaOH de 1%, 2% et 3%. L'utilisation de faibles concentrations de NaOH fut motivée par le fait que la mercerisation de la cellulose, bien qu'elle rende cette dernière plus cristalline, produit aussi une fibrillation des fibres réduisant ainsi leur diamètre. Ainsi, bien qu'elle améliore grandement l'adhésion entre la fibre de lin et la matrice d'époxy, la fibrillation de la cellulose cause une détérioration de certaines propriétés mécaniques.

Ils ont aussi démontré qu'une étape de rinçage élaborée de la fibre est très importante sans quoi le matériau composite résultant devient poreux à cause de la charge d'alcali restante.

Des traitements alcalins ont aussi été réalisés sur le chanvre par Bledzki et al. [43]. Un traitement de 40 minutes avec une concentration de 22% en poids de NaOH a conduit à une conversion de 70% de cellulose I en cellulose II. Les auteurs concluent que la mercerisation de fibres cellulosiques génère des changements au niveau de l'énergie de surface et de la topographie de surface. Plus la surface de la fibre est rugueuse, plus la mouillabilité de celle-ci serait améliorée causant ainsi une adhésion fibre-matrice plus élevée.

Bisanda [44] étudie la mouillabilité des fibres de sisal (approximativement le même % de cellulose que le lin avec un peu plus de lignine) à la résine époxy. Un traitement alcalin a été effectué sur les fibres pour des durées de 24 et 72 heures. Afin de caractériser la mouillabilité du sisal à l'époxy, il a mesuré la quantité d'eau absorbée par le composite pour différentes fractions volumiques de fibres après traitement (Figure 5.2).

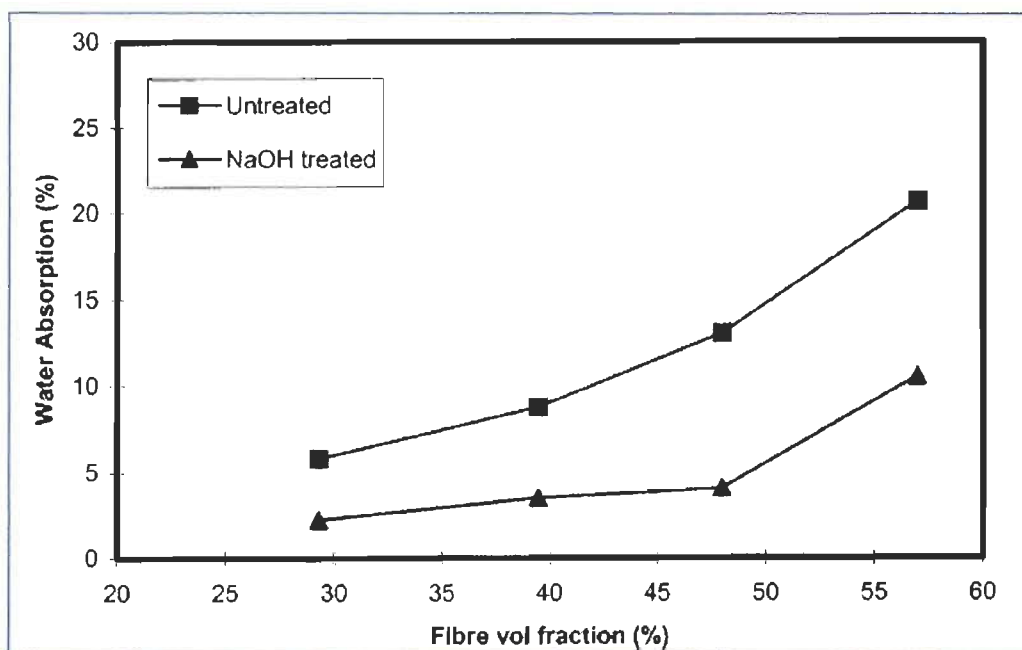


Figure 5.2 Absorption d'eau en fonction de la fraction de volume (24hr) [44]

Avec ces résultats, ils ont conclu que l'absorption d'eau est proportionnelle à la porosité et que le taux d'absorption est contrôlé par la présence de vide dans le composite. En faisant un traitement alcalin, on améliore la mouillabilité des fibres par la résine, car la tendance à absorber l'eau est réduite [44]. La mouillabilité des fibres par la résine étant améliorée, la tendance à la reprise d'humidité du composite final est ainsi réduite puisque la porosité est réduite. Les auteurs mentionnent qu'il serait favorable d'effectuer une mercerisation sur toute fibre naturelle ayant une structure semblable au sisal étant donné l'amélioration de la mouillabilité par la résine.

Rong et al. [45] ont démontré qu'un traitement alcalin sur le sisal rendait la surface de la fibre plus rugueuse. La Figure 5.3 montre une fibre de sisal avant et après mercerisation pendant 4 heures à 60°C dans une solution de NaOH 2%. On voit très bien au microscope électronique à balayage (MEB) que la fibre non traitée est beaucoup plus lisse que la fibre

traîtée qui semble avoir des cavités en surface. Ceci s'explique par le fait que le traitement alcalin enlève une certaine partie de la paroi primaire de la fibre.

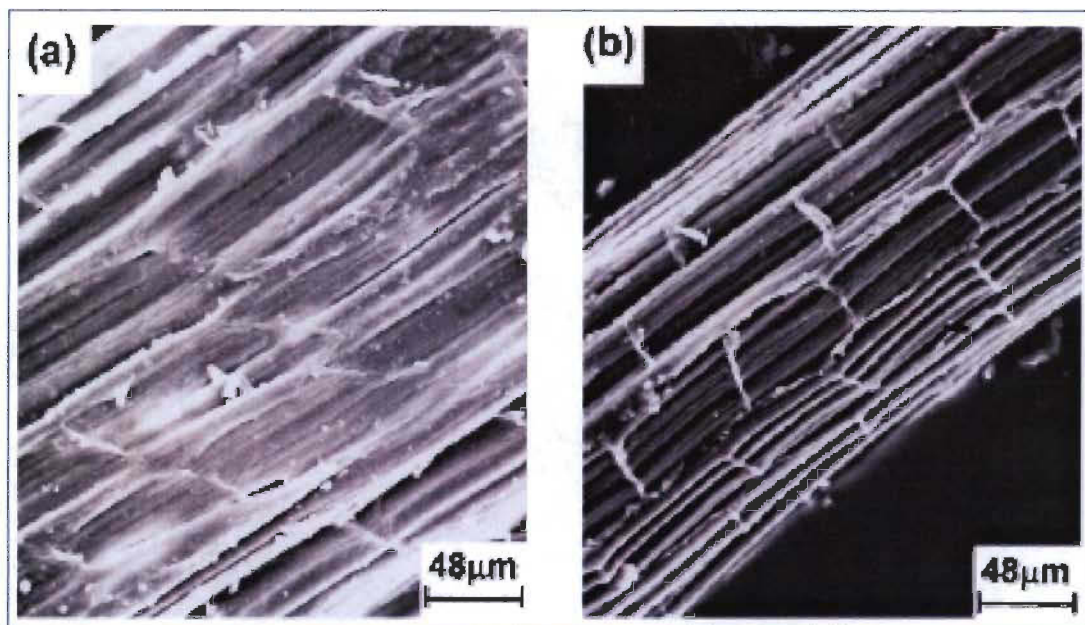


Figure 5.3 Fibre de sisal avant (a) et après (b) mercerisation [45]

La mouillabilité n'a pas directement été mesurée par les auteurs mais une amélioration de l'adhésion fibre-matrice a été notée. Il a aussi été mesuré que le taux de cristallinité n'a pas changé en comparaison avec la fibre non traitée. Ce résultat concorde avec ceux de Borysiak et Garbarczyk [41] qui démontrent qu'à bas pourcentage de solution alcaline, la conversion de cellulose I en cellulose II n'est pas significative.

Aziz et Ansell [46] démontrent qu'il est impossible d'optimiser les conditions de mercerisation afin d'obtenir un composite à la fois rigide (module E élevé) et résistant (contrainte de rupture). Il est donc important de connaître l'application du composite. Dans leur travaux, Mwaikambo et Ansell [47] observent que les traitements alcalins produisent un gonflement de la cellulose. Comme le gonflement permet à de plus grosses molécules de se loger entre les chaînes de cellulose, il semble qu'il ait un lien direct avec la mouillabilité. Pour quatre types de fibres naturelles (sisal, chanvre, kapok, jute), ils obtiennent un optimum de cristallinité pour un traitement avec NaOH entre 5% et 10% en poids, ce qui est différent des résultats de Borysiak et Garbarczyk [41] qui avaient trouvé un optimum à 16% pour le lin.

Globalement, les méthodes de traitement sont nombreuses et il est difficile de savoir laquelle est la mieux adaptée pour maximiser la mouillabilité. La mercerisation reste cependant le traitement le plus utilisé dans le domaine des composites à fibres naturelles. Elle peut être effectuée comme unique traitement (afin d'améliorer les propriétés de la cellulose) ou parfois comme prétraitement d'un autre plus élaboré comme le traitement à l'acide acrylique [48].

5.3 Silanes

Les silanes utilisés pour le traitement des fibres naturelles dans le domaine des composites sont en général des chaînes d'hydrocarbures possédant un groupement SiH_4 à leur extrémité. Le mécanisme de réaction est simple : les silanes réagissent avec les groupements hydroxyles et viennent se greffer à la chaîne cellulosique. Comme avantage, ils ont une extrémité ayant un groupement alkoxysilane assurant une bonne réactivité avec les surfaces riches en groupements hydroxyles comme la cellulose. À l'autre extrémité, ils ont plusieurs groupements fonctionnels susceptibles de réagir avec la matrice époxy pour possiblement former des liens covalents. Les silanes sont couramment utilisés avec la fibre de verre ou de carbone afin d'améliorer l'adhésion à l'époxy et ainsi augmenter les propriétés mécaniques [49].

Le problème qui se pose avec les silanes est de savoir quel composé utiliser, car il y a plusieurs types de silanes destinés aux matériaux composites. Dans leurs travaux, Cantero et al. [50] ont utilisé du vinyltriméthoxysilane (VTMO) afin d'améliorer la mouillabilité de la fibre de lin pour utilisation dans un composite à matrice de polypropylène. Ils ont traité la fibre avec une solution de VTMO 2,5% en masse pendant 1hr en ayant préalablement acidifié cette dernière pendant 10 minutes avec une solution aqueuse d'un pH de 3,5.

Par la méthode de Wilhelmy pour trouver les angles de contact de différents liquides, ils ont calculé la composante polaire des fibres traitées (Figure 5.4) et ont observé que le traitement au VTMO la diminuait grandement. Comme le polypropylène est un compo-

sant non-polaire, il était important pour eux d'avoir une polarité similaire pour maximiser la mouillabilité par le fait même l'adhésion fibre/matrice.

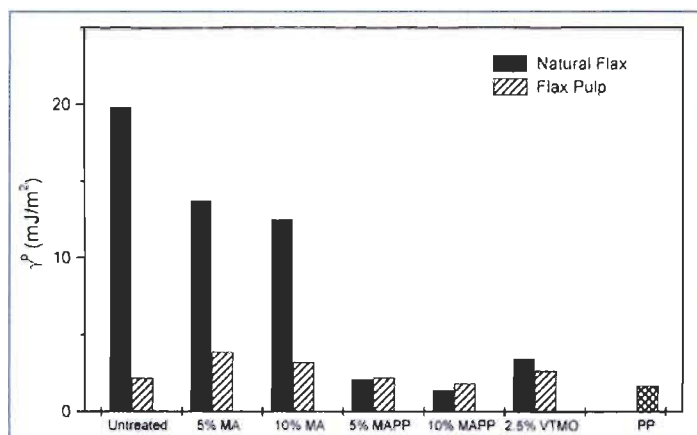


Figure 5.4 Polarité de la fibre selon différents traitements aux silanes [50]

D'autres travaux ont aussi été réalisés avec le VTMO [51, 52] et il a été démontré que ce dernier augmente l'hydrophobicité de la fibre. L'hydrophobicité étant en lien avec la polarité et la présence de groupements hydroxyles, on peut en déduire que le VTMO vient diminuer la polarité en se substituant aux groupements hydroxyles de la cellulose. Bera et al. [53], avec le même traitement au VTMO, ont démontré que ce dernier augmentait considérablement les propriétés mécaniques du composite. Des essais de déchaussement de fibres (communément appelé essai «pull-out») ont montré que l'adhésion fibre-matrice après traitement était améliorée.

Des résultats similaires ont aussi été obtenus avec le γ -méthacryloxy-propyl triméthoxy silane (MAPS) [54]. Un traitement de 24 heures au MAPS dans un mélange éthanol/eau en proportion 20/80 en volume a conduit à une réduction considérable de la polarité de la cellulose. Un traitement au MAPS améliorerait aussi certaines propriétés mécaniques de la fibre de lin tout en créant une barrière à l'humidité du fait que les silanes, une fois greffés à la cellulose, pouvaient se lier entre eux.

Un autre type de silane, le γ -glycidoxy propyl-triméthoxy silane (GLYMO) [55] a été utilisé sur des fibres de sisal. Le traitement consistait à immerger les fibres dans une solution d'éthanol et de GLYMO 5% m/m pendant 1,5 heure. Les auteurs obtiennent une

amélioration des propriétés mécaniques du fait de l'amélioration de la mouillabilité et de l'affinité que l'époxy avait pour la fibre traitée au GLYMO.

Des essais de combinaisons de traitements ont aussi été réalisés où il a été démontré qu'une mercerisation préalable à un traitement au GLYMO améliorait grandement l'efficacité de ce dernier quant aux propriétés mécaniques (Figure 5.5). La mercerisation éliminerait une partie des hémicelluloses restantes ainsi que toute lignine pouvant encore être présente dans la fibre, ce qui a pour effet d'augmenter les possibilités de liaison entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les silanes.

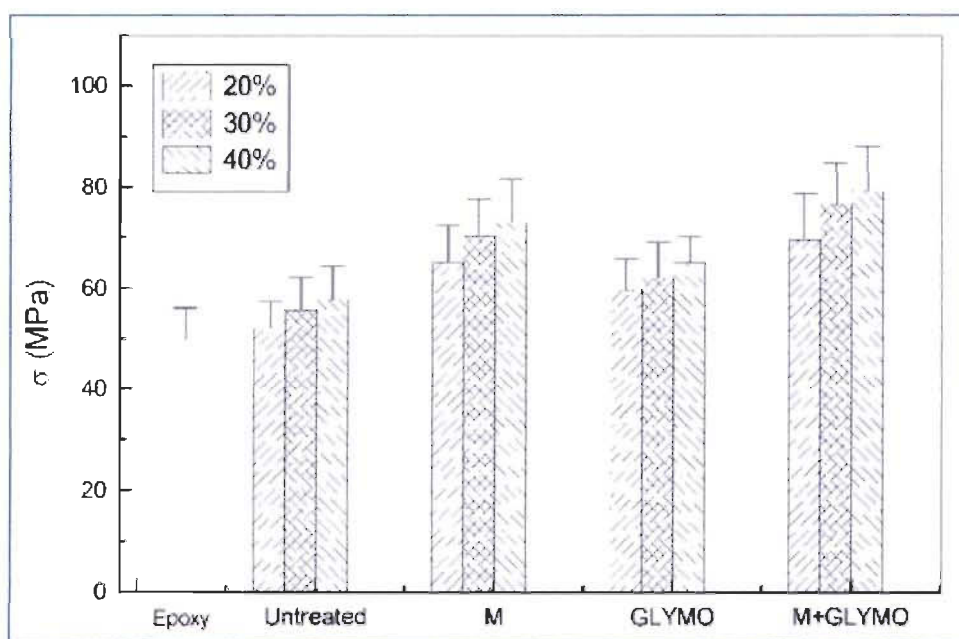


Figure 5.5 Force en flexion en fonction du traitement effectué [55]

Comme il est difficile de choisir le type de silane à employer, Nakatani et al [56] ont comparé trois types de silanes et leur réactivité avec de la cellulose fibreuse pure. Ils ont utilisé du 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS), du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et de l'isobutyltriméthoxysilane (IBTMS). La cellulose a été traitée de façon identique par les trois types de silanes en mélangeant la même quantité de solution à la cellulose et en agitant pendant 24 heures.

Ils observent que l'APTMS (Figure 5.6) était de loin le composé le plus réactif aux groupements hydroxyles. Ils ont mesuré différents ratios d'éléments par spectroscopie à photoélectrons X (XPS), notamment le ratio carbone/oxygène et oxygène/silane, et l'APTMS

révélaient un ratio Si/O de 0,40 comparativement à 0,08 pour l'APTES et 0,02 pour l'IBTS, ce qui signifie que beaucoup plus d'agent coupleur s'était greffé à la cellulose dans le cas de l'APTMS. Ils ont aussi démontré que l'utilisation d'une solution 5% m/m donnait de meilleurs résultats comparativement à une solution 2% m/m dans tous les cas. Ils concluent que l'APTMS, comparativement aux deux autres types de traitement, était approprié pour réagir avec la cellulose.

L'APTMS, lorsque greffé sur une chaîne de cellulose et comme la majorité des silanes, a la possibilité de créer des liaisons éther comme le montre la Figure 5.6. Ces liaisons éther viennent améliorer certaines propriétés mécaniques et créent une barrière faisant réagir la résine uniquement avec le composé de silane.

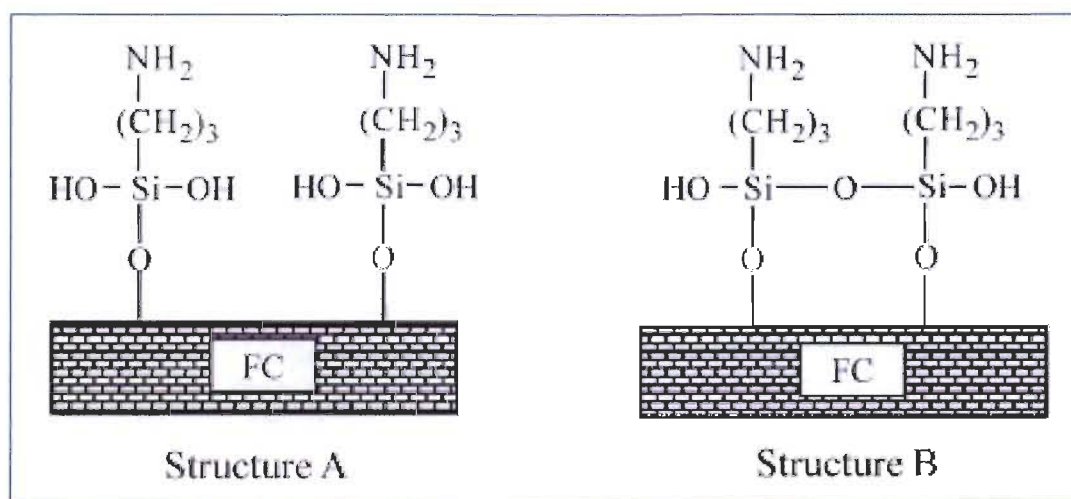


Figure 5.6 Structure de l'APTMS [56]

5.4 Anhydride maléique

L'anhydride maléique est un composé organique ayant pour formule $C_2H_2(CO)_2O$. Dans le domaine des composites, il est connu pour améliorer les propriétés mécaniques en réagissant non seulement avec les fibres de cellulose, mais aussi avec la matrice elle-même afin d'améliorer l'adhésion (voir Figure 5.7 pour la réaction de l'anhydride avec la cellulose). Quoiqu'utilisé plus fréquemment avec le polypropylène, l'anhydride maléique a aussi son utilité avec l'époxy.

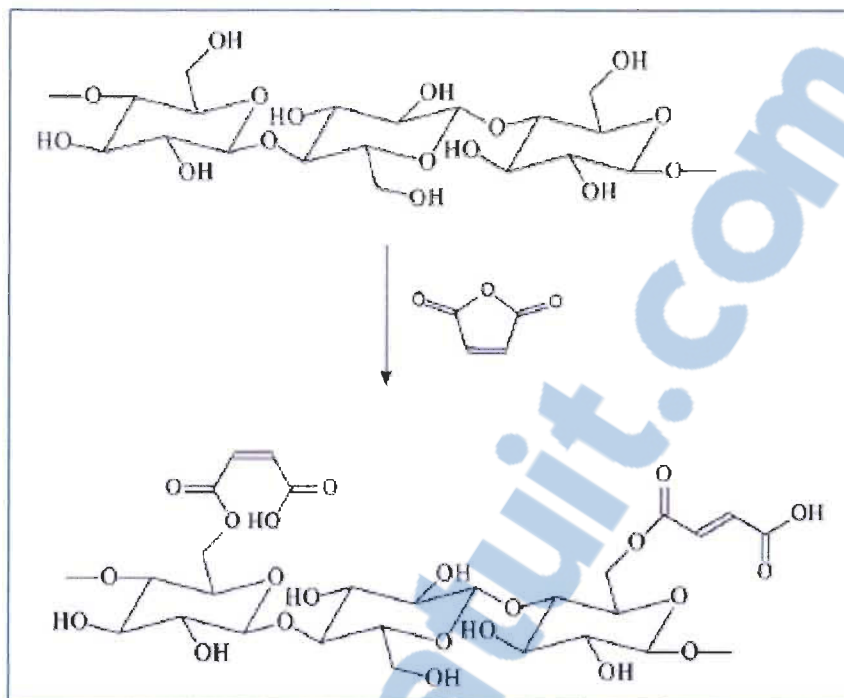


Figure 5.7 Réaction de l'anhydride maléique avec la cellulose [57]

Alix et al. [54] ont fait des essais avec les silanes et l'anhydride maléique. Leur traitement consistait à estérifier les fibres de lin avec l'anhydride maléique (0,01M) dans l'acétone en ébullition pendant 25 heures. Arbelaiz et al. [51] ont utilisé le même traitement de même que Cantero et al. [50], lesquels ont utilisé deux concentrations différentes d'anhydride pour constater que le traitement à 10% m/m était plus efficace que celui à 5%. Ils ont tous conclu que l'anhydride maléique diminuait la polarité de la fibre, mais pas autant que le VTMO. Cependant, ils ont constaté que l'anhydride maléique améliorait le plus le module d'élasticité des composites obtenus.

Hong et al. [58] ont dissous de l'anhydride maléique dans du diméthylformamide dans une proportion volumique de 3/7 pour ensuite ajouter 5% m/m (par rapport au MA) d'hydroquinone. Une fois la solution prête, ils ont ajouté les fibres de jute et ont chauffé à 90°C pendant une heure sous agitation pour finalement laver les fibres à l'acétone.

Ils ont conclu que l'adhésion entre la matrice de PP et la fibre de jute était fortement améliorée, ce qu'ils constatent par des observations microscopiques et après avoir mesuré les propriétés mécaniques. Comme le montre la Figure 5.8, dans le cas des fibres non traitées, il existe un espace entre la fibre et la matrice représentatif d'une incompatibilité

entre les deux (l'une étant repoussée par l'autre). L'adhésion étant moindre, les propriétés mécaniques furent grandement diminuées. Du côté des fibres traitées, non seulement l'adhésion et l'interface sont améliorés, mais le MA a aussi réagi avec la matrice de PP.

L'anhydride maléique est reconnu pour réagir avec le PP. Cependant, aucuns travaux ne semblent démontrer sa compatibilité avec la résine époxy. Il réagit très bien avec la cellulose et il abaisse la polarité et l'énergie de surface de la fibre.

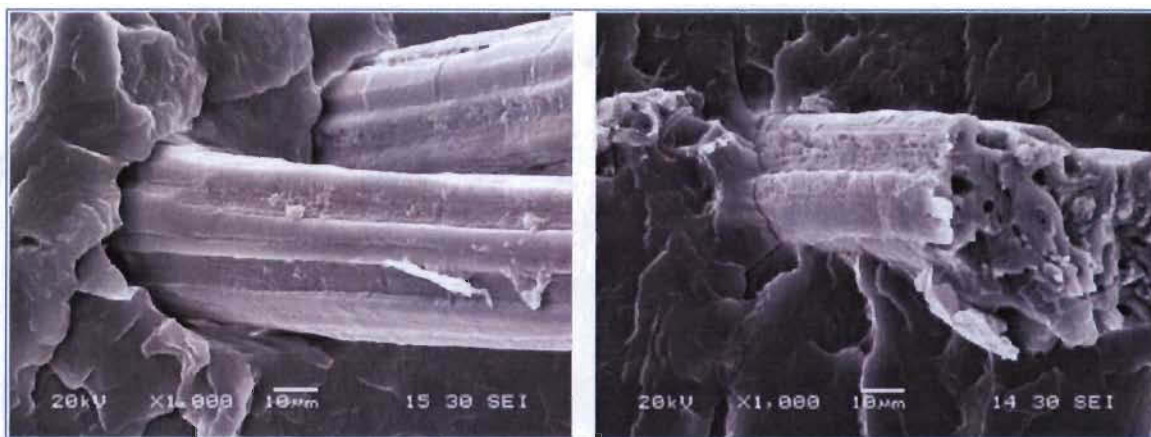


Figure 5.8 Interface fibre non traitée (gauche) et fibre traitée (droite) au MA [58]

D'autres études ont été effectuées pour caractériser le greffage de l'anhydride sur de la pâte au sulfite blanchie. Stenstad et al. ont traité la pâte en la mettant dans un solvant, le tétrahydrofurane, et en y ajoutant ensuite un catalyseur, le diisopropylamine [59]. Une fois la solution préparée, ils ajoutaient l'anhydride et laissaient réagir 20 heures sous agitation.

Ils ont démontré que le greffage avait bel et bien lieu en se fiant à l'analyse FTIR. Cependant, ils ont noté que la réactivité de l'anhydride maléique comparée à celle de l'anhydride succinique était bien moins grande de par les calculs de degrés de substitution.

Finalement, De Melo et al. [57] ont effectué un greffage de l'anhydride maléique sans utiliser de solvant. Ils ont obtenu d'assez bons résultats de greffage (voir pic entre 1700 et 1800 cm^{-1} sur la Figure 5.9) en immergeant la fibre dans l'anhydride fondu. Plus précisément, un ratio 1:10 de cellulose sur l'anhydride était utilisé. Le temps de réaction était de 6 heures et pour garder l'anhydride sous forme liquide la réaction s'effectuait dans un

ballon fermé chauffé par un bain d'huile à 125°C. Ensuite, afin de retirer toute trace d'anhydride de la fibre, un lavage à l'eau jusqu'à pH neutre a été effectué.

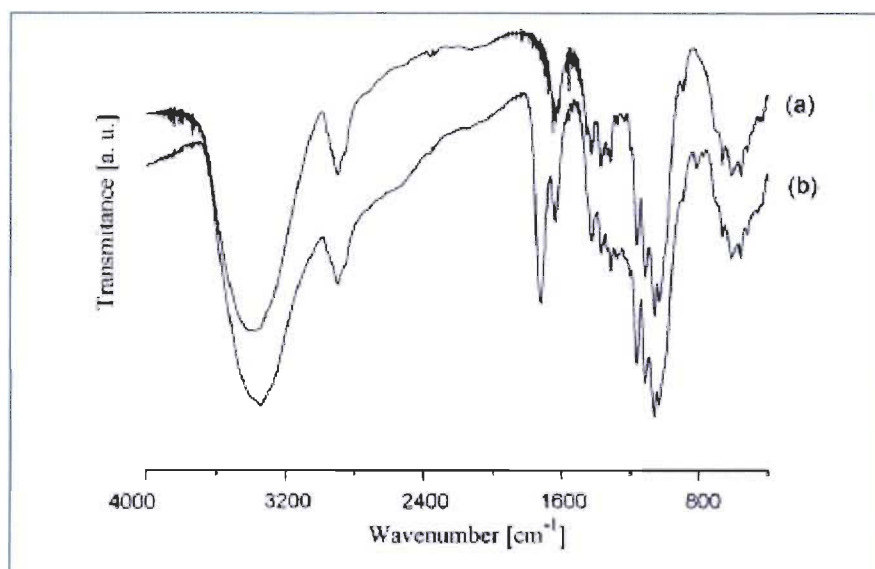


Figure 5.9 Spectres FTIR de la cellulose (a) ainsi que sa forme modifiée (b) à l'anhydride maléique [57]

5.5 Acétylation

L'acétylation est une réaction bien connue dans le monde des composites. Le principe est simple, les groupements fonctionnels acétyles (CH_3COO^-) réagissent avec les groupements hydroxyles de la cellulose. L'acétylation est connue pour améliorer l'adhésion fibre/matrice, augmenter l'hydrophobicité et améliorer la stabilité dimensionnelle du composite. La réaction d'acétylation est aussi connue pour augmenter la rugosité de surface des fibres de cellulose.

Dans un premier temps, Bledzki et al. [60] ont étudié l'effet d'un traitement d'acétylation sur la fibre de lin. Leur traitement consistait à immerger les fibres dans une solution d'acétylation à 60°C pendant 1 à 3 heures. Cette solution était composée de 250 ml de toluène, 125 ml d'anhydride acétique et une petite quantité d'acide perchlorique qui agissait en tant que catalyseur.

Ils ont découvert que la présence de catalyseur avait un effet considérable sur le degré d'acétylation (contenu en groupement acétyle). En effet, ils ont observé qu'avec



l'addition de 0,026% de catalyseur, la vitesse de réaction était triplée. La valeur optimale trouvée était de 0,052%, car au-delà de cette concentration, la cinétique de la réaction devient très rapide et la fibre subit des dommages. Ils ont aussi observé (Figure 5.10), par l'absorption d'humidité en fonction du temps, que plus le degré d'acétylation était élevé, plus la fibre perdait son caractère hydrophile ce qui s'explique par le remplacement des groupements hydroxyles par des groupements acétyles. Finalement, ils concluent que l'acétylation augmente certaines propriétés mécaniques de même que la stabilité thermique du composite.

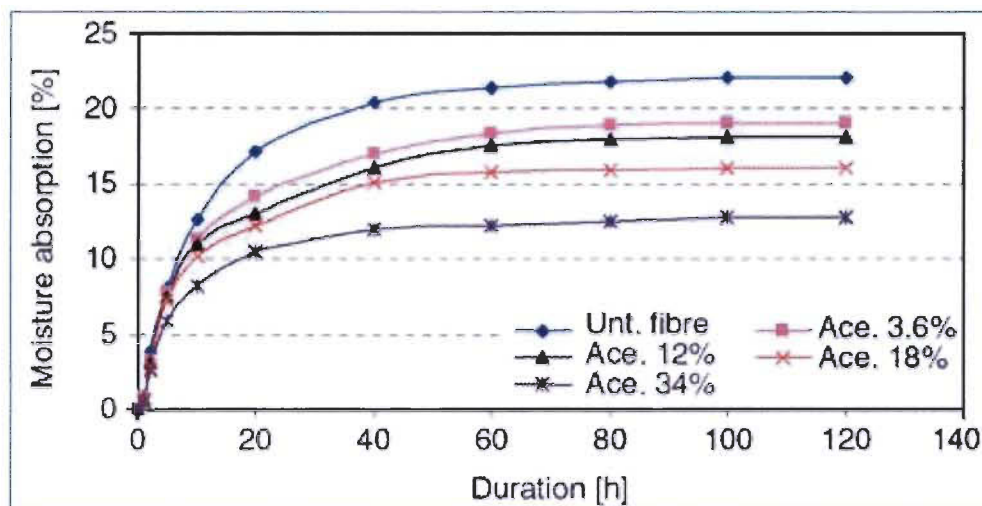


Figure 5.10 Absorption d'humidité en fonction du temps pour des fibres acétylées [61]

Tserki et al. [62] ont traité des fibres de lin avec de l'anhydride acétique seule en chauffant à 120°C entre 30 et 180 minutes tout en s'assurant que la fibre était complètement recouverte d'anhydride. Cette approche de traitement est considérée moins dommageable pour l'environnement car elle n'utilise pas de solvant. Ils ont trouvé une durée de traitement optimale de 120 minutes. Ceci s'explique par le fait que l'acétylation, sur une certaine période de temps, permet le gonflement de la fibre et rend accessibles certains sites réactionnels. Tout comme Bledzki et al. [45], ils concluent que l'acétylation réduit le caractère hydrophile de la fibre par la réduction de l'absorption d'humidité.

Zafeiropoulos et al. [61] ont traité un peu différemment. Ils ont d'abord trempé les fibres de lin dans l'anhydride acétique pendant une minute pour ensuite les placer dans un four à

120°C pour produire la réaction. Une fois la réaction terminée, les fibres sont placées dans un four à vide pour le séchage.

Ils ont d'abord trouvé que la durée de réaction optimale était de 5 heures. Ils ont démontré que le pré-séchage des fibres de lin n'était pas nécessaire. Même qu'il était préférable que les fibres contiennent un peu d'humidité (5%-7%), car la présence d'eau provoquait l'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide acétique causant un gonflement de la fibre et permettant ainsi une meilleure accessibilité aux sites réactionnels. Finalement, ils ont ajouté que l'acétylation augmentait le taux de cristallinité de la cellulose et rendait la surface plus lisse.

De toutes les manières utilisées pour faire l'acétylation de fibres de cellulose, il est difficile de dire laquelle est plus efficace, car chacune présente des avantages et des inconvénients tout en ayant une certaine efficacité. Cependant, la méthode de Bledzki et al. [60] semble être la plus commune et la mieux adaptée aux fibres de lin. Nair et al. [63] utilisent une méthode semblable qu'ils ont tiré des travaux de Chand et al. datant de 1989 [64]. Leur méthode pour traiter les fibres de sisal (caractéristiques semblables au lin) consistait d'abord à tremper les fibres dans l'acide acétique pendant 1 heure. L'acide acétique cause le gonflement des fibres et donc améliore l'accessibilité des sites réactionnels. Ensuite, il suffisait de les tremper dans une solution d'anhydride acétique dans laquelle on avait ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique pendant 5 minutes. L'acide sulfurique agit comme catalyseur de la réaction d'acétylation. Par contre, tel qu'expliqué par Steinmeier [65], l'acide perchlorique est un meilleur catalyseur. Cependant, il est très corrosif et ses sels sont explosifs. Pour des raisons de sécurité, l'acide sulfurique est préféré dans les procédés industriels.

Olaru et al. quant à eux utilisent de l'anhydride acétique sans solvant [66]. Le traitement consiste à immerger la fibre dans l'anhydride acétique et d'y ajouter une quantité catalytique d'acide sulfurique tout en agitant légèrement. Ils obtiennent un temps optimal de traitement de 24 heures, mais tout de même de bons résultats avec un traitement de 6 heures. De plus, sans sécher complètement la fibre, une certaine partie de l'anhydride sera hydrolysée en acide acétique à cause de l'humidité présente, causant ainsi un gonflement

de la fibre de cellulose tel qu'expliqué par Zafeiropoulos et al. [61]. L'aspect intéressant de ce traitement est qu'il est complètement vert, ses rejets n'étant pas néfastes pour l'environnement. Le seul rejet de ce traitement est l'anhydride acétique pouvant aisément être transformé en acide acétique.

5.6 Autres traitements

5.6.1 Benzoylation

La benzoylation (Figure 5.11) [39] est un traitement qui met la plupart du temps en jeu le chlorure de benzoyle dans lequel le groupement $C_6H_5C=O$ une fois greffé à la chaîne cellulosique est responsable de la diminution du caractère hydrophile de la fibre. La benzoylation a aussi pour effet d'augmenter la stabilité thermique du composite ainsi que l'adhésion fibre-matrice tout en diminuant l'absorption d'eau. Ce traitement est cependant plus adapté aux polystyrènes qu'au thermosettable comme l'époxy.

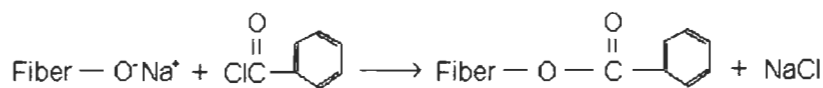
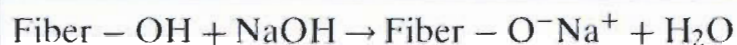


Figure 5.11 Benzoylation de la cellulose

Le traitement de benzoylation est toujours précédé d'un traitement alcalin (NaOH) afin d'activer les groupements hydroxyles et enlever les impuretés [63]. Les fibres sont ensuite trempées dans une solution de NaOH et de chlorure de benzoyle pendant environ 15 minutes pour ensuite être placées sur un papier filtre et finalement rincées à l'acétone plusieurs fois pour enlever tout ce qui n'a pas réagi. Le même traitement peut s'appliquer aux fibres de lin pour une utilisation avec le polyéthylène [67].

5.6.2 Permanganate

La plupart des traitements au permanganate (Figure 5.12) sont faits à l'aide du permanganate de potassium (KMnO_4). Comme les autres traitements, celui-ci produit une diminution du caractère hydrophile de la fibre.

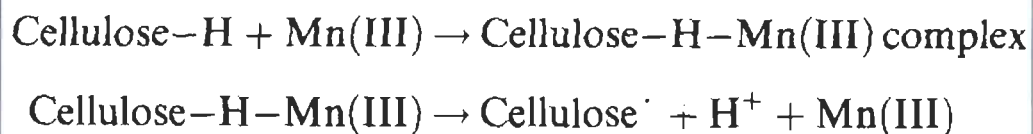


Figure 5.12 Réaction de traitement au permanganate

Les traitements au permanganate [68] sont toujours conduits de la même façon. Les fibres sont d'abord traitées au NaOH (traitement alcalin) pour ensuite être trempées dans une solution de permanganate de potassium et d'acétone pendant 1 à 3 minutes. Les fibres sont ensuite lavées à l'eau et séchées. Le paramètre le plus important est la concentration de permanganate que l'on fait varier de 0,01% à 0,1%. Plus la concentration est élevée, plus la fibre devient hydrophobe. Cependant, dépassé un certain niveau de concentration, il y a dégradation de la fibre.

5.6.3 Peroxyde

Les études faites sur le traitement au peroxyde dans le domaine des composites à fibres naturelles sont peu nombreuses. Cependant, il a été démontré à quelques reprises qu'un tel traitement améliorerait certaines propriétés mécaniques du composite tout en diminuant le caractère hydrophile de la fibre.

Les traitements au peroxyde se font généralement avec des composés organiques qui contiennent l'ion divalent $\text{O-O}^{\cdot}$. Ces composés réagissent avec les groupements hydroxyles de la cellulose. Deux composés organiques utilisés pour ces réactions sont le peroxyde de benzoyle ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$) et le peroxyde de dicumyle ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$) [68]. Le traitement au peroxyde est d'abord précédé d'un traitement alcalin et ensuite les fibres sont trempées dans une solution à 6% de peroxyde pendant 30 minutes.

5.6.4 Isocyanate

Les isocyanates, tout comme les peroxydes, ne sont pas très utilisés dans le domaine des composites à fibres naturelles. Cependant, ils présentent un certain intérêt pour les composites à matrice de polyéthylène [69]. Les isocyanates, composés comportant un groupement $-N=C=O$, réagissent avec les groupements hydroxyles de la cellulose et agissent en tant qu'agent de couplage. Autrement dit, ils font le lien chimique entre le renfort (fibres naturelles) et la matrice de polyéthylène augmentant ainsi les propriétés mécaniques du composite par une meilleure adhésion fibre/matrice.

5.7 Recommandations et objectifs

Suites à la revue de la littérature, plusieurs types de traitements et de conditions semblent appropriés pour la cellulose. Premièrement, le traitement alcalin serait intéressant dû au fait que ce dernier vient modifier la cristallinité de la cellulose. Il sera intéressant de voir à quel point la cristallinité de la cellulose est en lien avec sa mouillabilité en se basant sur les résultats mentionnés précédemment. On devra alors choisir une plage de temps et de concentrations à étudier afin de maximiser la mouillabilité de la fibre sans l'endommager.

Le traitement aux silanes quant à lui, vu qu'il greffe les silanes en réagissant avec les groupements OH, abaisse la polarité de la cellulose. Comme la résine époxy est non-polaire, en diminuant la polarité de la fibre, la mouillabilité sera améliorée tout comme l'adhésion fibre/matrice. De plus, les silanes peuvent potentiellement réagir avec la matrice d'époxy pour créer un lien chimique. Les deux types de silanes utilisés seront le VTMO et l'APTMS étant donné qu'ils sont les plus performants selon la littérature.

Les traitements à l'anhydride maléique et l'acétylation agissent quelque peu de la même façon. On vient greffer un groupement sur la cellulose en faisant réagir avec les groupements OH. Les deux traitements sont supposé abaisser le caractère hydrophile du papier, améliorer ses propriétés mécanique et son affinité avec l'époxy. Les deux se font avec solvant sous agitation pendant 24 heures, mais pour l'acétylation, il est plus approprié de

traiter sans solvant [66]. Pour l'anhydride maléique le traitement avec l'anhydride en fusion serait aussi intéressant à évaluer [57].

Dans ces travaux, il sera donc question de traiter la fibre de lin ainsi que la pâte kraft afin de rendre la cellulose compatible à la résine époxy. L'idée sera de modifier chimiquement la cellulose pour en améliorer sa mouillabilité à l'époxy. En premier lieu, la spectroscopie infrarouge sera utilisée pour voir si le greffage des différents groupements a bel et bien lieu. Ensuite, la mouillabilité sera mesurée à l'aide d'un essai d'angle de contact. La vitesse d'étalement de la goutte sur la surface de la cellulose et la vitesse d'absorption de cette dernière seront aussi mesurées.

6 Matériel et méthodes

6.1 Réactifs et matériaux de départ

Les fibres utilisées sont du lin non traité provenant de la compagnie Safilin (Sczytmo, Pologne) et de la pâte kraft blanchie de résineux provenant de l'usine Kruger Wayagmack (Trois-Rivières, Canada). Les réactifs utilisés quant à eux proviennent tous de Sigma-Aldrich, sont de qualité ACS et ont une pureté $\geq 98\%$. Les fibres de lin ont été prises directement d'une bobine et ensuite coupées en plus petit morceaux d'environ 2 mm pour une manipulation plus facile.

6.2 Essais préliminaires

Afin de déterminer le traitement idéal, plusieurs essais ont été effectués sur la fibre de lin et la pâte kraft. Par idéal, on entend un traitement qui améliorera la mouillabilité de la résine époxy sur la cellulose. Le traitement alcalin, le traitement aux silanes, l'acétylation ainsi que le greffage d'anhydride maléique ont été réalisés. Les protocoles expérimentaux détaillés peuvent être consultés en annexe.

Le traitement alcalin consiste à tremper la fibre dans une solution de NaOH à différentes concentrations et à agiter pendant un certain temps. Les concentrations choisies étaient de 1%, 5% et 9% avec des temps d'agitation de 10 et 20 minutes.

Pour le traitement aux silanes, deux types de réactifs ont été utilisés, l'APTMS et le VTMO. La réaction de greffage se déroulait dans l'eau acidifiée à laquelle furent ajoutés les silanes à un pH de 3,5. On agitait ensuite pendant 1 heure. Des concentrations de silane en poids de 2,5%, 5% et 7,5% ont été utilisées.

Pour l'acétylation, la fibre fut immergée dans une solution d'anhydride acétique et de toluène, puis chauffée à 60°C et remuée pendant 24 heures. Le traitement à l'anhydride maléique était similaire excepté que le solvant était de l'acétone. Une autre façon de trai-

ter à l'anhydride maléique a été évaluée. Elle consiste à immerger la fibre dans l'anhydride en fusion (125°C) et à agiter pendant 6 heures.

6.3 Acétylation

Suite aux essais préliminaires, qui ne furent pas concluants, un autre type d'acétylation fût choisi. Deux conditions pour ce traitement ont été étudiées. La première était de sécher la fibre au four à 100°C pendant environ 24 heures avant d'effectuer le traitement. Une fois sèche, elle était placée dans un dessiccateur pour éviter toute reprise d'humidité avant le traitement. La deuxième condition consistait à utiliser la fibre entreposée à l'air ambiant, sans la sécher. Son taux d'humidité se situait alors entre 6% et 8%.

Le reste du traitement a ensuite été le même pour les deux conditions tel que décrit dans Olaru et al. [66]. La fibre était immergée dans l'anhydride acétique. Pour 1 g de cellulose on utilisait 10 ml d'anhydride acétique et une quantité de 0,02 ml d'acide sulfurique (quantité catalytique). Une fois les réactifs mélangés, ils furent versés dans un contenant fermé qu'on agita doucement pendant 24 heures. Ensuite, les fibres traitées furent lavés à l'eau pour au moins une heure ou jusqu'à ce que le pH de l'eau résiduelle soit neutre.

6.4 Efficacité des traitements

L'efficacité des traitements a été évaluée à l'aide de spectres infrarouges. L'appareil utilisé est un Smart iTR de la compagnie Thermo Scientific muni du logiciel d'analyse Omnic. Les essais ont été effectués tant sur le lin que sur la pâte kraft.

6.5 Évaluation de la mouillabilité des fibres traitées

Une fois les fibres lavées, elles étaient mises sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre (Figure 6.1) en utilisant une presse hydraulique et une pression de compaction de 137,9 MPa (20 000 psi). Cette mise en forme était nécessaire pour réaliser les essais de mouillabilité (mesure d'angles de contact par la méthode de la goutte). Une fois compactées, les pastilles de fibres sont très peu poreuses et leur surface devient relativement lisse et uniforme. Il devient alors possible d'y déposer une goutte d'eau ce qui est impossible à

faire sur une feuille normale de papier car l'absorption de l'eau dans le papier se fait trop rapidement. Il est aussi important de noter qu'à cause de la porosité plus élevée des pastilles de lin, les essais de mouillabilité n'ont pu être réalisés. À la place, un essai de pénétration de résine a été effectué (Section 6.9).



Figure 6.1 Pastilles de lin (gauche) et de fibres kraft (droite)

Les essais de mouillabilité ont été réalisés avec un analyseur d'angle de contact FTA4000 de la compagnie First Ten Angstrom. Le logiciel FTA32 fut utilisé pour traiter les images et les analyser. La méthode utilisée consiste à mesurer l'angle entre la surface horizontale de la pastille (de lin ou de fibre kraft) et la droite tangente à la surface de la goutte (Figure 2.1). Plus l'angle est petit, plus l'affinité entre le liquide et la surface est élevée.

6.6 Mesure de la rugosité

Avant de réaliser les premiers essais, une mesure de rugosité de surface fut prise sur les pastilles de pâte kraft et de lin. Il était important de faire une telle mesure, car les obstacles créés par une rugosité élevée diminuent normalement la vitesse à laquelle le diamètre de la goutte progresse. Pour faire la mesure, nous avons utilisé un profilomètre optique de modèle NT1100 de la compagnie Veeco muni du logiciel Vision™. La surface analysée était de $0,25 \text{ mm}^2$, représentant environ la surface qu'une goutte d'eau peut couvrir. La rugosité se mesure de plusieurs façons (Figure 6.2). Ici, le paramètre utilisé fut l'écart moyen ou moyenne arithmétique (R_a) des distances entre les pics et creux successifs. Ce paramètre permet de donner une indication générale résumant les autres paramètres de rugosité.

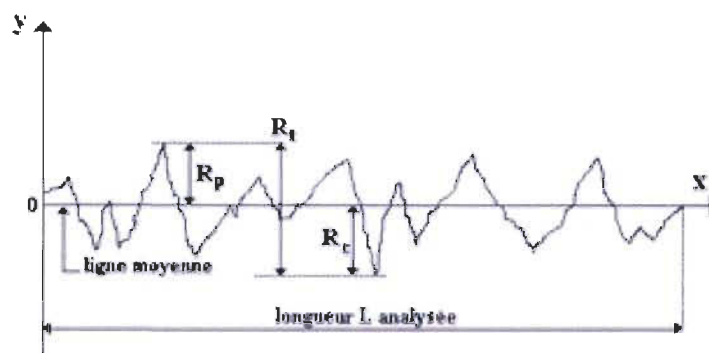


Figure 6.2 Paramètres de rugosité

6.7 Mouillabilité à l'eau des fibres kraft

En premier lieu, l'angle de contact sur les pastilles a été mesuré avec l'eau déminéralisée. On a utilisé l'eau pour voir si le traitement influençait le caractère hydrophile de la cellulose. Puisque la résine époxy est beaucoup moins polaire que l'eau, une diminution du caractère hydrophile engendre nécessairement une augmentation de l'affinité entre la cellulose et l'époxy.

La méthode est simple, un appareil muni d'une pompe forme une goutte d'eau au bout d'une aiguille. À l'aide d'un système automatisé, l'aiguille est abaissée près de la surface et instantanément remontée pour y déposer la goutte d'eau. Un système d'acquisition d'image à haute vitesse prend une vidéo de l'évolution de la forme de la goutte et à l'aide d'un logiciel développé à cet effet, on peut déterminer l'angle de contact initial. La goutte est déposée sur une pastille compacte de fibre. La méthode pour produire ces pastilles est détaillée en annexe avec les protocoles. Cet essai a été effectué sur les pastilles de fibres kraft seulement, car la porosité des pastilles de lin était trop élevée et l'absorption de la goutte se faisait trop rapidement. Les pastilles de fibres kraft sont assez compactes pour qu'il y ait formation d'une goutte à la surface et qu'elle y reste assez longtemps pour permettre une mesure significative.



6.8 Mouillabilité à l'époxy

Suite aux essais de mouillabilité à l'eau sur les pastilles de fibres kraft, la prochaine étape était de répéter les essais avec la résine époxy. Pour ce faire, il a été nécessaire de modifier quelque peu l'appareil afin qu'il soit utilisable avec la résine compte tenu de sa viscosité élevée par rapport à l'eau. La résine étant trop visqueuse pour passer à travers la seringue standard, il a fallu utiliser une seringue de 2 ml combinée à une aiguille de 32G (Figure 6.3). L'inconvénient de cette modification fut qu'il fallait opérer le montage de façon manuelle. Il était donc très important de faire plusieurs essais afin de réduire au minimum l'incertitude de la mesure.

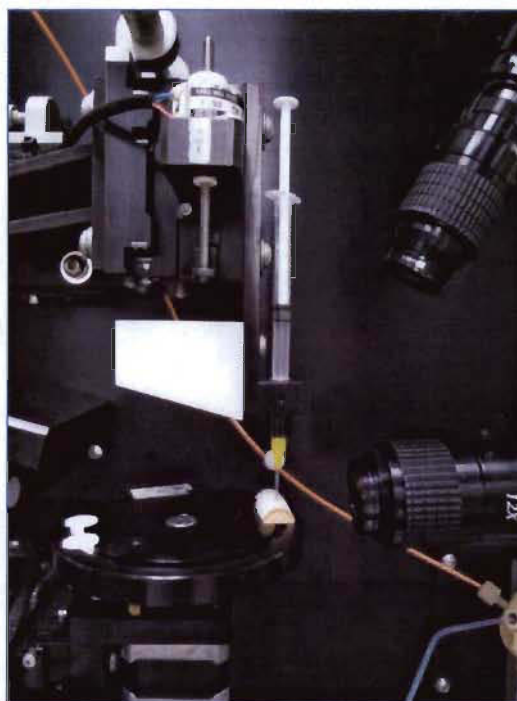


Figure 6.3 FTA4000 avec une aiguille adaptée

Pour cet essai, l'angle de contact a été mesuré à l'équilibre. Quand on dépose une goutte à la surface d'un matériau, il s'écoule un certain temps pendant lequel la goutte s'étale avant d'atteindre l'équilibre. La viscosité de l'époxy étant élevée, il fallut attendre quelques secondes avant de pouvoir mesurer l'angle de contact, c'est-à-dire assez longtemps pour laisser le temps à la goutte d'atteindre l'équilibre. Cette valeur fut obtenue en mesurant l'évolution de l'angle de contact pour les 15 premières secondes pendant les-

quelles la pénétration de résine dans les pastilles n'était pas significative. Cette durée a été déterminée en analysant le volume de la goutte de résine déposée à la surface du matériel. Le volume est mesuré par le logiciel en tenant compte du diamètre ainsi que de l'angle de contact de la goutte. Pour un volume constant, on en déduit qu'aucune absorption ne se produit. Ensuite, en traçant la courbe de l'angle de contact en fonction du temps, nous avons pu déterminer l'angle de contact à l'équilibre par extrapolation (Figure 6.4). Encore une fois, nous avons été incapables de mesurer cette valeur sur la pastille de lin à cause de sa trop grande porosité.

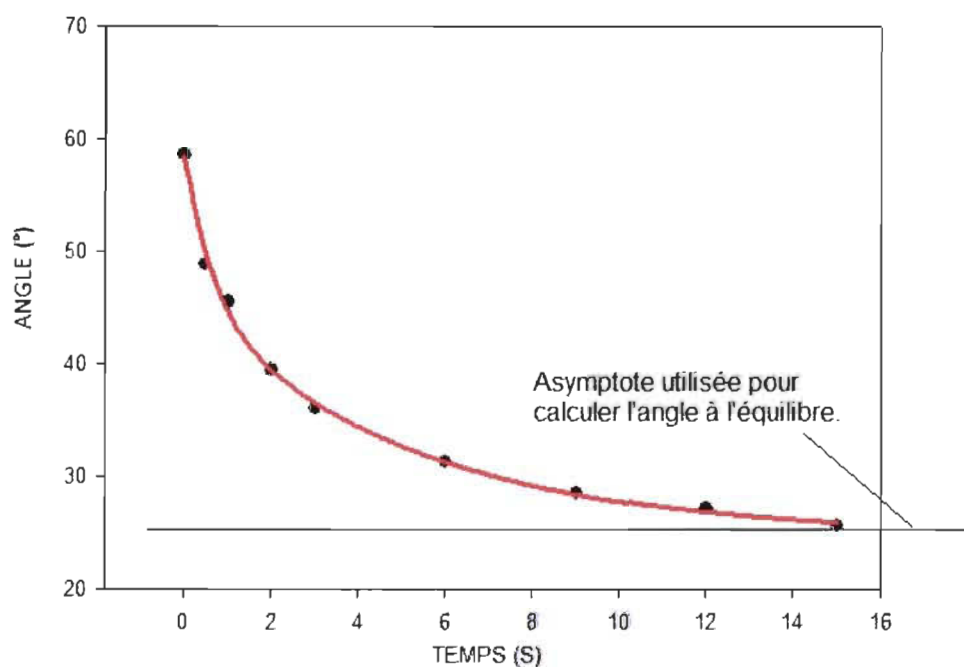


Figure 6.4 Extrapolation pour angle à l'équilibre

6.9 Vitesse d'étalement et de pénétration de l'époxy

L'essai de vitesse d'étalement et de pénétration de l'époxy a été fait à l'aide du même montage que l'essai d'angle de contact. La vitesse d'étalement a été obtenue en mesurant le diamètre de la goutte en fonction du temps à l'aide des images obtenues avec l'appareil FTA4000. Les mesures ont été prises à l'intérieur des 15 secondes initiales pendant lesquelles il n'y a pas pénétration de la résine. Pour les raisons mentionnées précédemment,

cet essai n'a pu être réalisé sur les pastilles de lin car la pénétration commençait trop rapidement après le dépôt de la goutte.

Pour ce qui est de la vitesse de pénétration de l'époxy, elle fut calculée en mesurant le volume initial de la goutte déposée sur la pastille ainsi que le temps nécessaire pour une absorption complète de la goutte. Avec ces deux mesures, il fut possible d'obtenir une vitesse d'absorption moyenne en ml/s. Seul cet essai fut possible sur les pastilles de lin, la porosité étant trop élevée pour permettre les essais d'angle de contact et de vitesse d'étalement de la goutte.

6.10 Mesure de la porosité

Puisque la vitesse de pénétration est fortement influencée par la porosité, il fut alors très important de mesurer cette variable. L'équation suivante a été utilisée pour calculer la porosité des pastilles de lin et de fibre kraft :

$$Porosité = \frac{V_t - V_f}{V_t} \quad \text{Équation 6.1}$$

Où V_t est le volume total de la pastille tandis que V_f est le volume occupé par les fibres obtenu en divisant le poids de la pastille par la densité des fibres qui est d'environ de 1,5 g/cm³ [70].

6.11 Récapitulatifs des essais

Le Tableau 6.1 montre les types d'essais réalisés, les matériaux sur lesquels ils ont été effectués ainsi que le nombre de répétitions. Le nombre de répétitions a été choisi en fonction de l'obtention d'un écart type acceptable (entre 10 et 20%). En ce qui concerne la reproductibilité de ceux-ci, il est important de mentionner que tous les essais ont été faits sur le même lot de pâte kraft. Par contre, même s'il peut y avoir une variabilité dans le procédé de fabrication, chaque lot de pâte kraft est fait à partir de la même recette, avec les mêmes espèces d'arbres. Au final, la pâte est constituée presque exclusivement de cellulose. On peut donc prendre pour acquis que les résultats sont reproductibles. Le

même raisonnement s'applique aussi pour le lin. Il suffit de refaire les manipulations sur la même espèce de lin non traité.

Tableau 6.1 Essais réalisés

Essais	Matériaux	Nombre de répétition
FTIR	Kraft - Lin	N/A
Rugosité	Kraft	N/A
Porosité	Kraft - Lin	4
Mouillabilité à l'eau	Kraft	5
Mouillabilité à l'époxy	Kraft	5
Vitesse d'étalement de l'époxy	Kraft	5
Vitesse de pénétration de l'époxy	Kraft - Lin	5

7 Résultats et discussions

7.1 Essais préliminaires

Afin de choisir le traitement adéquat, des essais préliminaires de mouillabilité à l'eau sur les pastilles de fibres kraft ainsi que des mesures en spectroscopie infrarouge sur les pastilles de fibres kraft et de lin furent effectuées. Ces essais étaient effectués sur les pastilles traitées au NaOH, au VTMO, à l'APTMS, à l'anhydride maléique et à l'anhydride acétique.

7.1.1 Mouillabilité à l'eau des pastilles de fibre kraft

L'essai de mouillabilité à l'eau fut d'abord réalisé sur les pastilles de fibres kraft traitées. Les résultats du Tableau 7.1 montrent qu'aucun des traitements préliminaires n'a modifié la cellulose de façon à ce qu'elle soit moins hydrophile (donc plus hydrophobe) et donc, compatible avec la résine époxy. Peu importe le type de traitement, l'angle de contact demeure sensiblement le même que pour la fibre non traitée à une valeur d'environ 73°. Suite à ces résultats, nous pouvons conclure qu'aucun de ces traitements n'est approprié dans les conditions étudiées.

Tableau 7.1 Angle de contact de l'eau sur les pastilles de fibres kraft

Condition	Angle (°)	Écart-Type (°)
Non traité	73,71	0,62
Traitement alcalin	73,93	1,38
Silane (VTMO)	73,90	1,57
Silane (APTMS)	74,84	0,49
Anhydride maléique	74,27	1,39
Anhydride acétique	72,06	2,26

7.1.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Bien que les résultats de mouillabilité à l'eau démontrent que les traitements n'aient eu aucune influence sur l'hydrophobicité de la cellulose, des mesures de spectres infrarouges ont été prises afin de savoir comment les traitements ont modifié la structure chimique de la cellulose.

Les résultats des FTIR pour les pastilles de fibre kraft (Figure 7.1) démontrent qu'aucune modification chimique n'a été engendrée par les traitements. En comparant les spectres de la fibre kraft traitée avec ceux de la fibre non traitée, on remarque que les bandes sont les mêmes à l'exception du traitement d'acétylation. Ce dernier montre une très légère bande vers 1700 cm^{-1} . Cette bande représente la liaison C=O du groupement acétyle. La bande est cependant beaucoup trop minime pour qu'on puisse confirmer le succès du traitement (greffage de groupements acétyles), cette bande étant généralement très intense. En ce qui concerne les FTIR pour les pastilles de lin (Figure 7.2), les mêmes conclusions que pour la fibre kraft sont obtenues, c'est-à-dire que les traitements n'ont pas donné les résultats escomptés

7.1.3 Conclusion des essais préliminaires

Bien que, par la revue littéraire, il avait été prédit que le traitement aux silanes serait le plus performant, ce dernier s'est avéré un échec. Cela s'explique du fait qu'il existe une panoplie de façon de traiter la fibre avec les silanes, mais que dû à des restrictions d'équipement et dû au fait que les travaux ont été mené dans une optique de les adapter à une échelle industrielle, seule les façons les plus simples ont été testées. Les méthodes utilisées dans ces essais préliminaires ne sont donc pas adaptés pour la fibre kraft et la fibre de lin. Le même raisonnement s'applique pour les autres traitements

Pour ces raisons, il fut nécessaire de choisir d'autres façons de traiter la cellulose. Le traitement à l'anhydride maléique et l'acétylation furent encore utilisés mais de différentes manières. Ces deux traitements seront couverts plus en détails dans les sections suivantes.

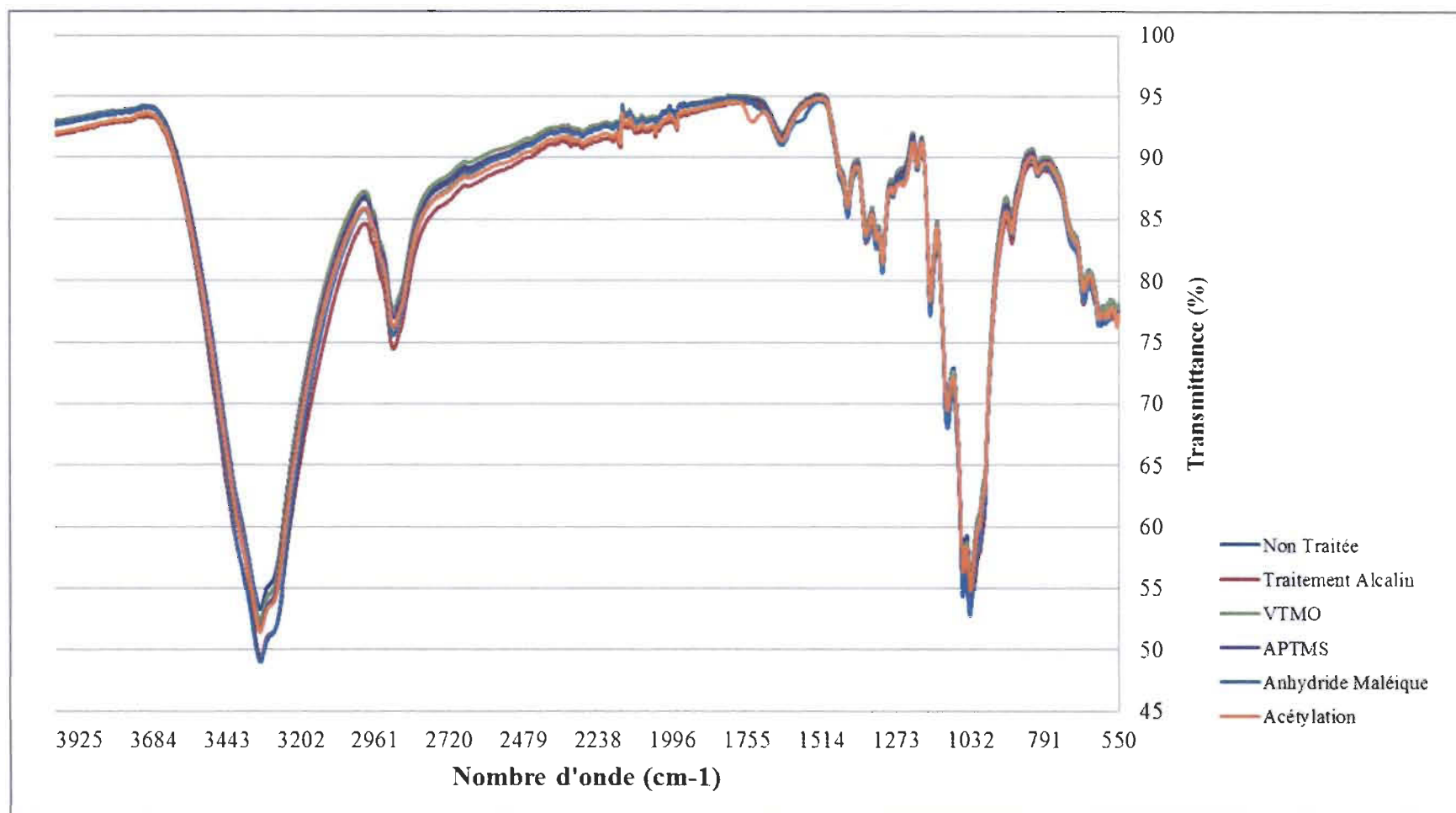


Figure 7.1 Spectres infrarouges des pastilles de fibres kraft

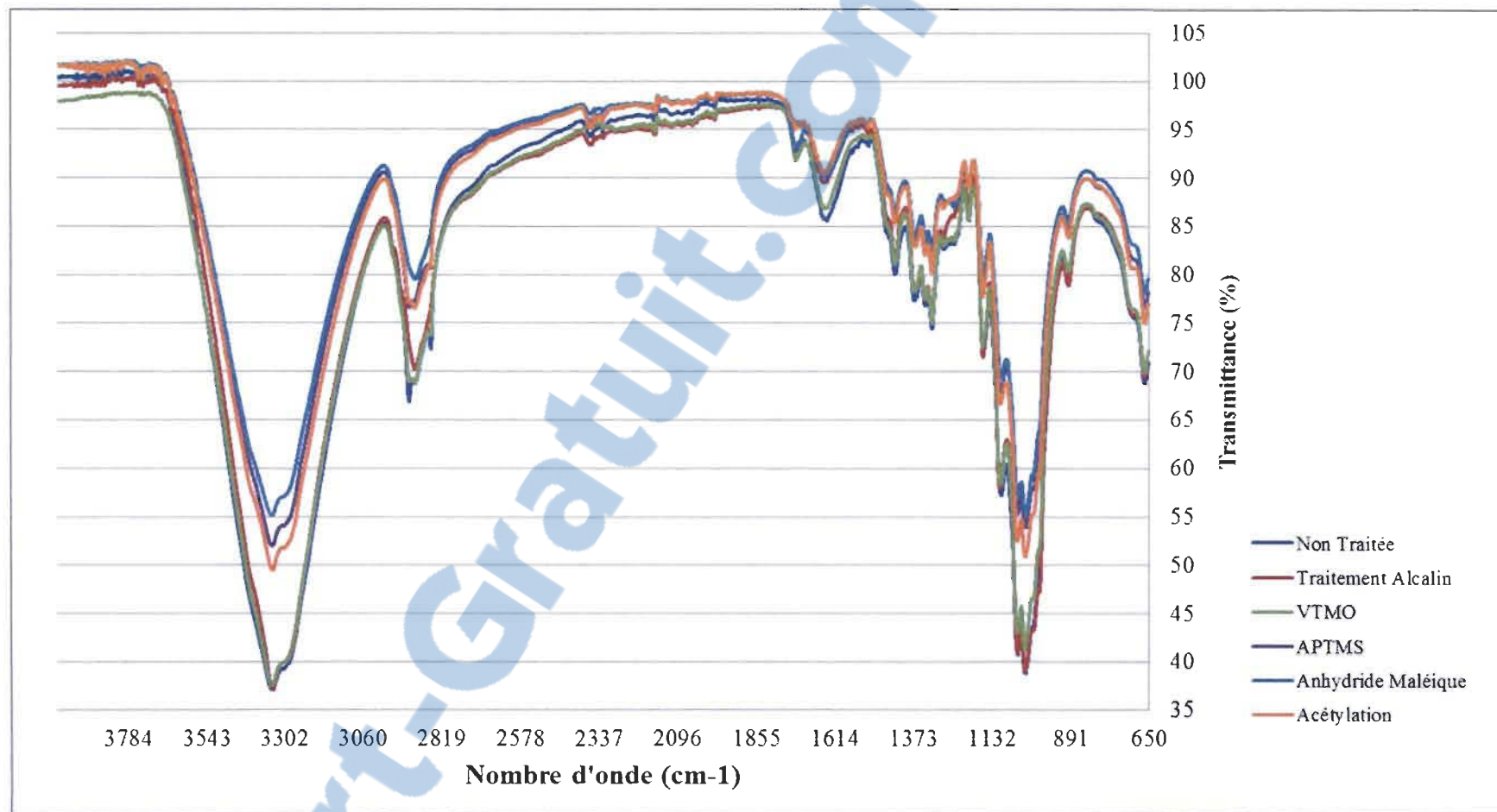


Figure 7.2 Spectres infrarouges des pastilles de lin

7.1.4 Deuxième traitement à l'anhydride maléique

Le deuxième traitement à l'anhydride maléique consistait à faire fondre l'anhydride et à le maintenir en ébullition afin de pouvoir y immerger la fibre. Ensuite il suffisait de maintenir la température et l'agitation pendant 6 heures. Contrairement au traitement précédent, aucun solvant n'était utilisé. Le fait de chauffer à ébullition augmentait la réactivité de l'anhydride avec la cellulose. Le problème majeur avec ce traitement est qu'il est difficile de maintenir l'anhydride en fusion lors du lavage de la fibre à la fin de la réaction. L'anhydride devient solide très rapidement du moment qu'on cesse le chauffage, rendant ainsi le lavage difficile à effectuer de façon efficace sans avoir recours à des solvants organiques. D'un point de vue industriel ce traitement pourrait donc causer problème.

En ce qui concerne l'efficacité de ce traitement sur la fibre kraft, on peut voir sur le spectre infrarouge (Figure 7.3) que la réaction a bel et bien eu lieu. Un pic bien distinct est obtenu sur le spectre aux alentours de 1700 cm^{-1} . Ce pic représente la liaison $\text{C}=\text{O}$ de du groupement maléate. Cependant, si on compare l'intensité du pic de la liaison $\text{O}-\text{H}$ de la cellulose à gauche du spectre à celui de l'anhydride, on peut dire qu'il y a beaucoup de groupements hydroxyles qui n'ont pas réagi. On peut en déduire que le degré de substitution est faible. De plus, puisque la présence de groupement $\text{O}-\text{H}$ est encore très marquée, la polarité de la cellulose risque de ne pas être changée. Du moins, pas assez pour faire une différence au niveau de l'interaction de la cellulose avec l'époxy.

En ce qui concerne le greffage sur la fibre de lin (Figure 7.4), le spectre révèle, à quelques différences près, les mêmes informations que le spectre de la fibre kraft. On voit un pic autour de 1700 cm^{-1} qui représente la liaison $\text{C}=\text{O}$. On voit aussi que les groupements hydroxyles (pic autour de 3330 cm^{-1}) sont encore très présents en comparaison avec le groupement $\text{C}=\text{O}$ ce qui signifie que le degré de substitution est plutôt faible. Nous pouvons donc prédire que la fibre traitée ne rencontrera pas les objectifs visés. Pour cette raison, pour la difficulté de traitement et le faible rendement de ce dernier, les essais de mouillabilité n'ont pas été effectués et ce traitement n'a pas été retenu.

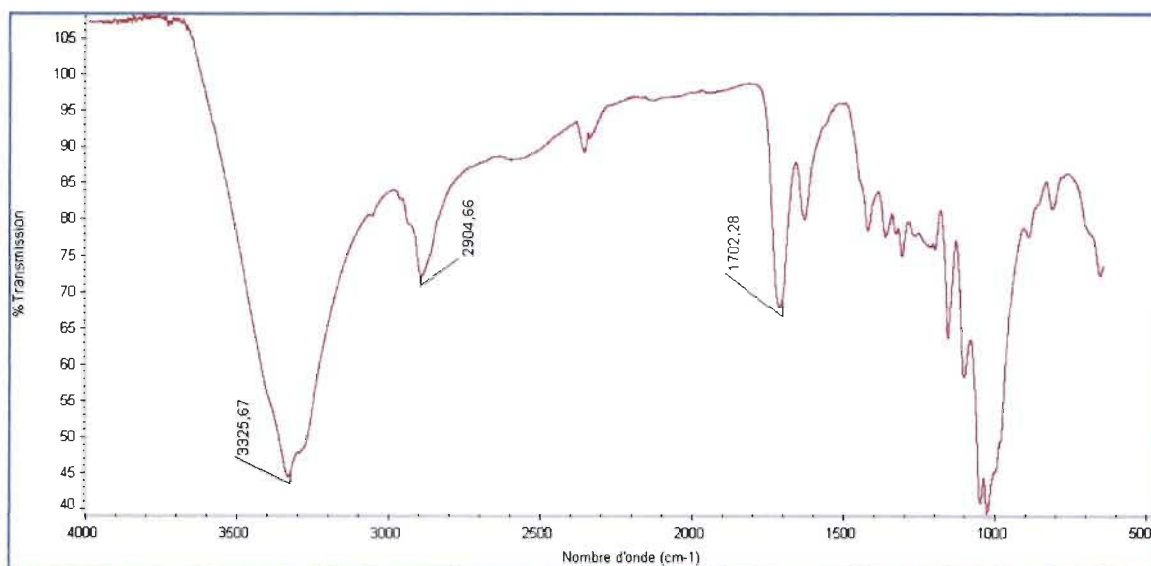


Figure 7.3 Traitement de la fibre kraft à l'anhydride maléique (spectre FTIR)

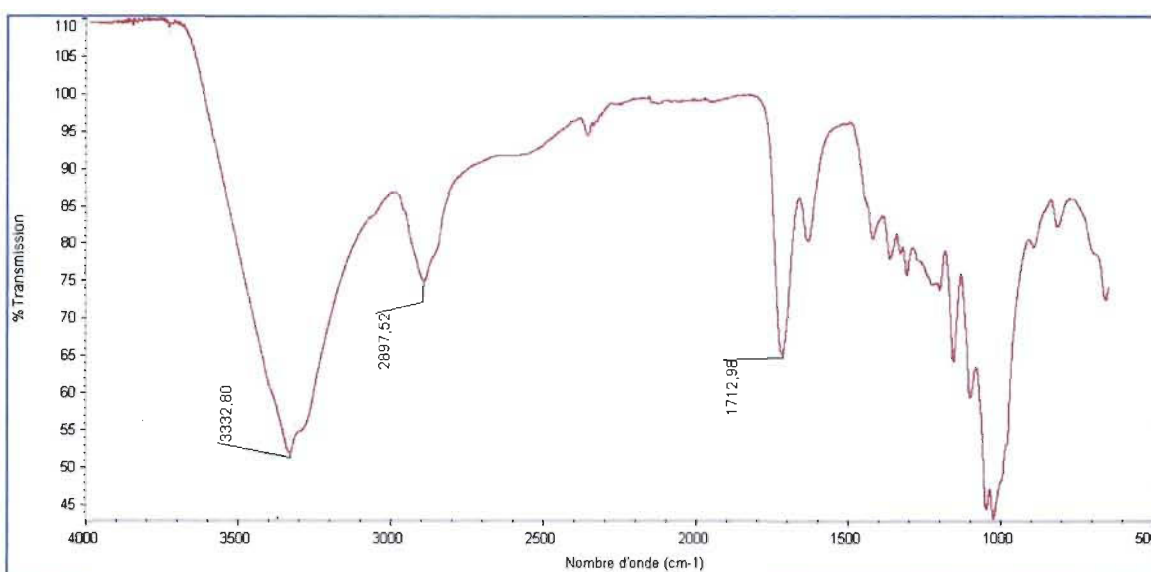


Figure 7.4 Traitement de la fibre de lin à l'anhydride maléique (spectre FTIR)

7.2 Acétylation

La méthode retenue pour traiter la cellulose consistait à immerger la fibre dans l'anhydride acétique dans laquelle on avait ajouté une quantité catalytique d'acide sulfurique. Contrairement aux essais préliminaires, aucun solvant n'est nécessaire et un catalyseur est utilisé pour la réaction. La réaction se fait sur une période de 24 heures sous agi-

tation. Cependant, il aurait été possible de le faire moins longtemps, mais les rendements auraient été moindres [66]. Il était très important lors de cette réaction de bien doser la quantité d'acide sulfurique puisque celle-ci dégrade la cellulose. De plus, le traitement a été effectué avec des fibres complètement sèches et des fibres à humidité ambiante (environ 6%) afin de voir si la présence d'humidité affectait la réaction.

7.2.1 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres infrarouges des fibres kraft acétylées (Figure 7.5 et Figure 7.6) montrent que l'acétylation a bel et bien eu lieu. On voit un pic important aux alentours de 1700 cm^{-1} représentant la liaison $\text{C}=\text{O}$ du groupement acétyle. Si on regarde le spectre de la fibre kraft humide (Figure 7.6) on s'aperçoit que le pic de la liaison $\text{O}-\text{H}$ est quasi inexistant ce qui signifie que presque tous les groupements hydroxyles de la cellulose ont réagi avec l'anhydride. Le degré de substitution est donc très élevé. À l'inverse, la fibre kraft séchée (Figure 7.5) ne semble pas avoir réagi avec un haut degré de substitution puisque le pic des groupements hydroxyles est encore très présent. Ce qui risque de conserver le caractère hydrophile de la fibre.

La raison de cette différence majeure en termes de réactivité des deux traitements est la présence d'humidité dans la cellulose. Lorsque l'anhydride acétique entre en contact avec l'eau, il se transforme en acide acétique. La présence d'humidité permet donc à une certaine portion de l'anhydride de se transformer en acide. L'acide quant à lui a pour effet de faire gonfler les fibres. En gonflant, la cellulose permet à l'anhydride de pénétrer plus facilement entre les fibres puisque la surface de réaction est plus grande. Les groupements hydroxyles autrement inaccessibles deviennent donc accessibles et plus de groupements peuvent être substitués. De là la disparition complète du pic du groupement hydroxyle sur le spectre infrarouge (Figure 7.6). Nous pouvons en conclure que la fibre kraft non séchée obtient de bien meilleurs degrés de substitution.

En ce qui concerne le traitement sur le lin, les spectres (Figure 7.7 et Figure 7.8) suivent la même tendance que pour la fibre kraft. Dans les deux cas le traitement est cependant beaucoup moins efficace que pour la fibre kraft. Pour le lin séché on remarque que le pic

de la liaison C=O est très faible comparativement au lien O-H. La réaction n'est pas très efficace. Pour le lin avec humidité, on obtient un spectre plus concluant, mais qui contient tout de même une certaine proportion de groupements hydroxyles. La raison de cette moindre efficacité sur le lin est la présence d'extractibles, d'hémicellulose et de lignine. À cause de la présence de ces derniers, les groupements O-H sont moins accessibles pour réagir avec l'anhydride acétique.

À la lumière de ces résultats, on peut donc affirmer que ce traitement est efficace autant sur la fibre de lin que sur la fibre kraft. Les spectres infrarouges indiquent qu'on obtient un bon degré de substitution. De plus, les résultats démontrent que la cellulose humide réagit beaucoup mieux qu'une cellulose sèche. Ceci est une bonne chose d'un point de vue industriel puisqu'une économie d'énergie peut être obtenue en évitant de sécher la fibre.

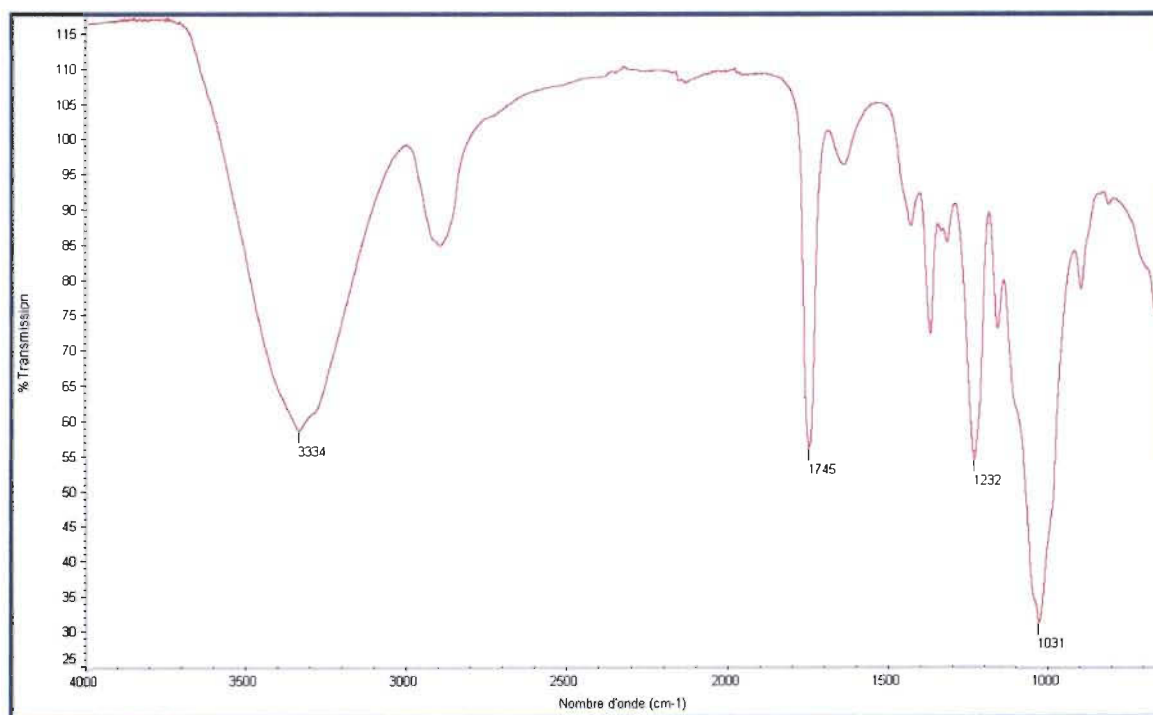


Figure 7.5 Acétylation de la fibre kraft avec séchage (spectre FTIR)

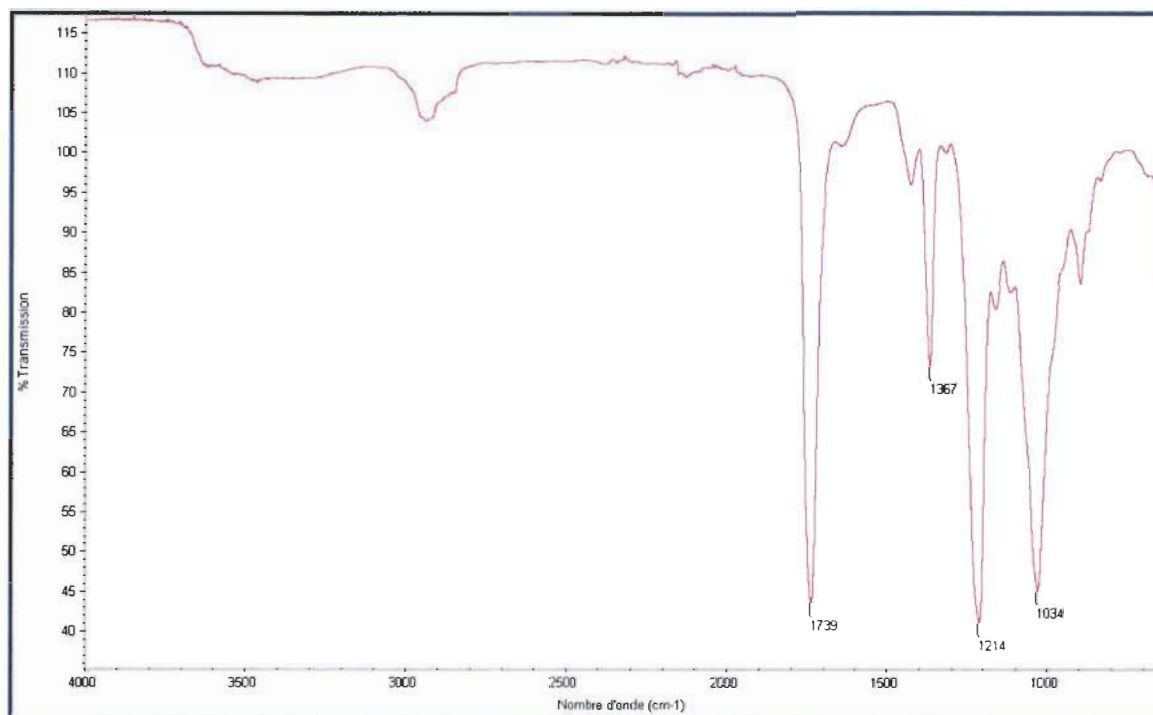


Figure 7.6 Acétylation de la fibre kraft sans séchage (spectre FTIR)

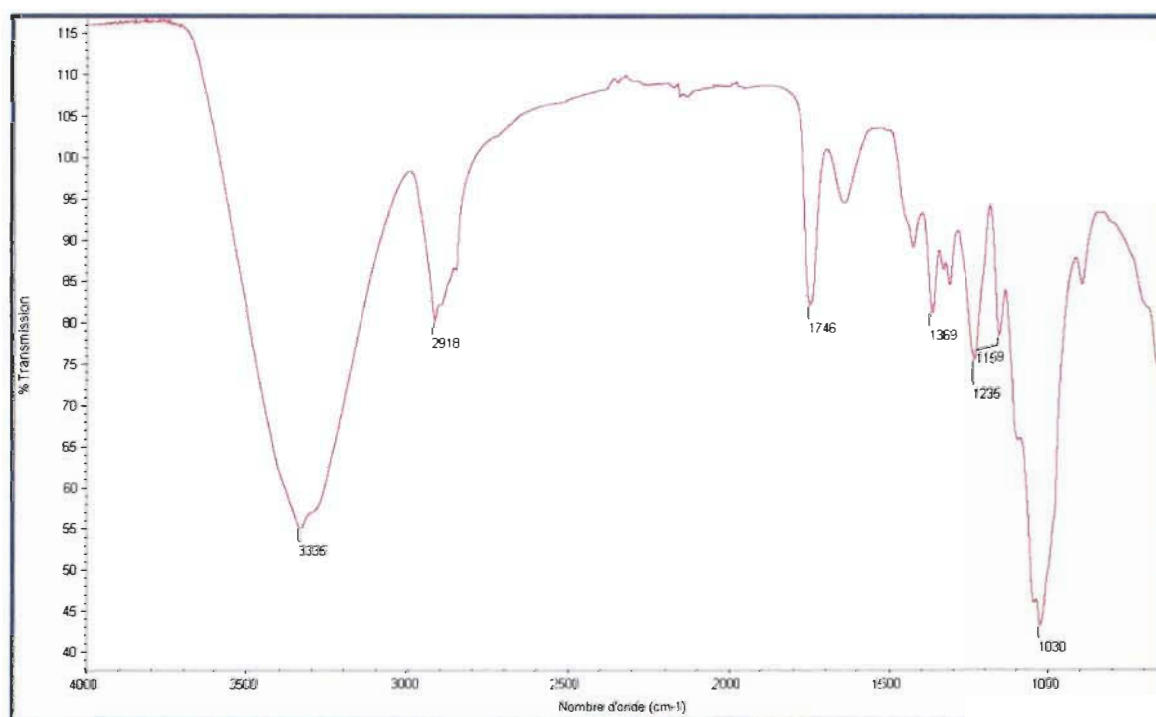


Figure 7.7 Acétylation du lin avec séchage (spectre FTIR)

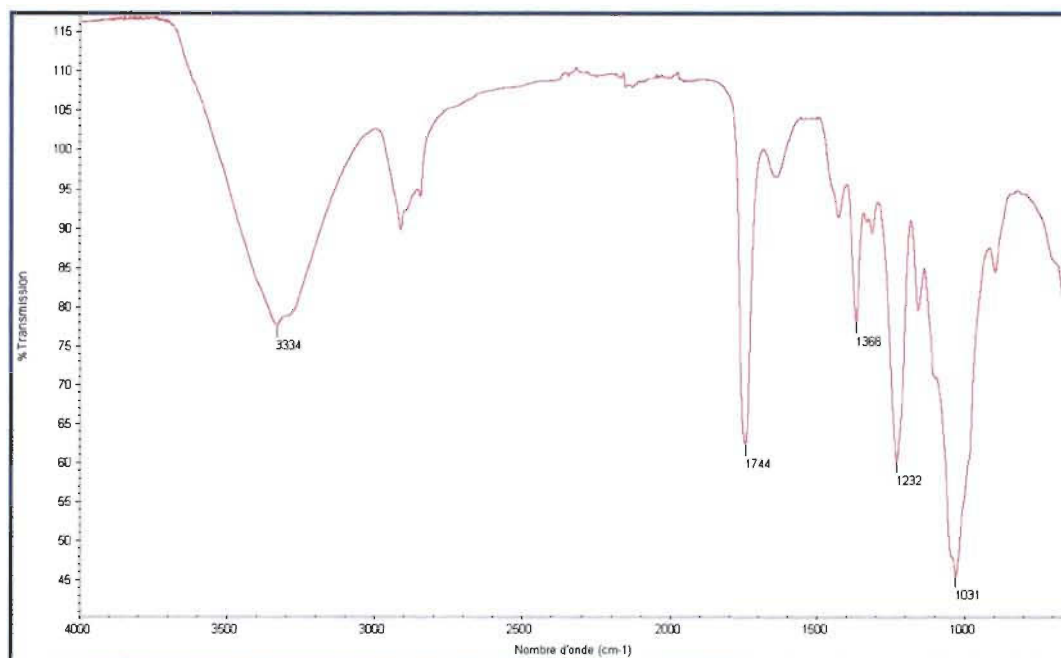


Figure 7.8 Acétylation du lin sans séchage (spectre FTIR)

7.2.2 Rugosité des pastilles

Généralement, une plus haute rugosité réduit la vitesse à laquelle le diamètre de la goutte progresse (vitesse d'étalement), les creux et les pics de rugosité agissant comme des obstacles à la progression du liquide. C'est pourquoi il était nécessaire de considérer cette variable dans nos résultats. Sur la Figure 7.9 et la Figure 7.10, les zones rouges sont des crêtes tandis que les zones bleues sont des vallées. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, les lignes rouges sur les figures ne représentent pas des fibres simples mais bien des amas de fibres qui sont surélevés par rapport aux autres. Pour la fibre kraft non traitée, on a obtenu une valeur moyenne de R_a de $0,8354 \mu\text{m}$ et pour la fibre acétylée $1,88 \mu\text{m}$. Une fois traitée, la fibre kraft a donc une rugosité plus deux fois plus élevée. Ces résultats confirment qu'une plus grande vitesse d'étalement sera en effet causée par le traitement uniquement et non par le fait que la rugosité est plus basse. En ce qui concerne les pastilles du lin, il est impossible de déterminer une rugosité moyenne étant donné la très haute rugosité et irrégularité de la surface. L'amplitude des pics et des creux excède les limites de l'appareil rendant ainsi impossible la mesure (Figure 7.11).

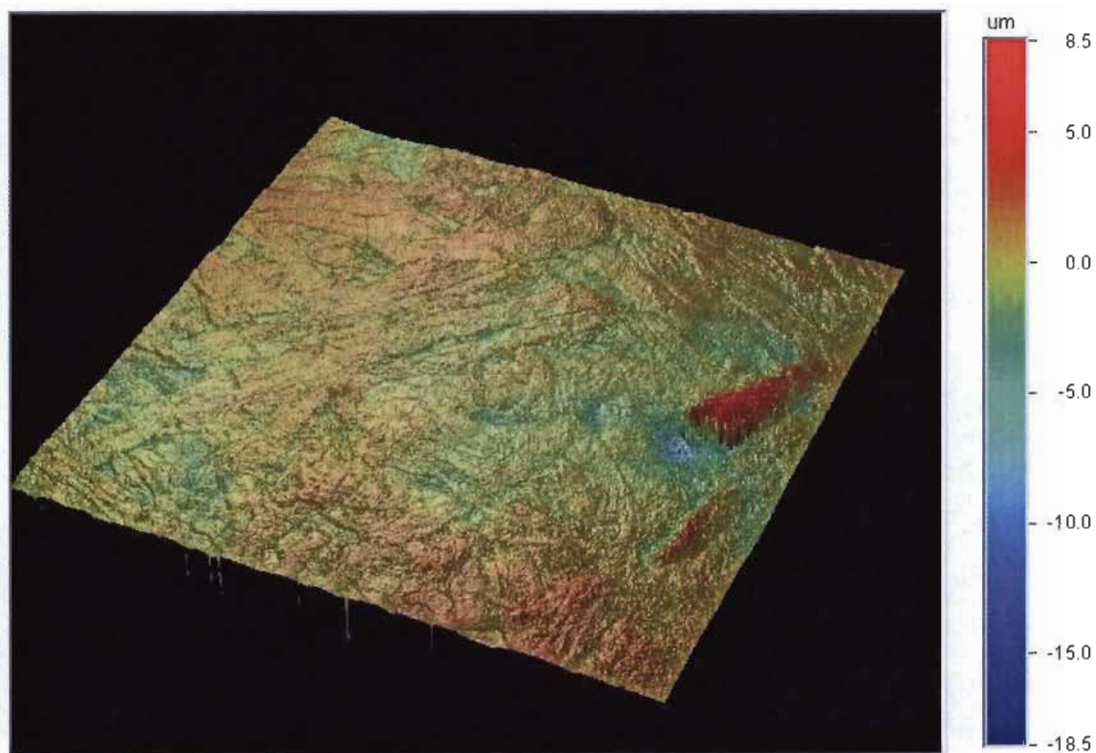


Figure 7.9 Rugosité de la fibre kraft non traitée

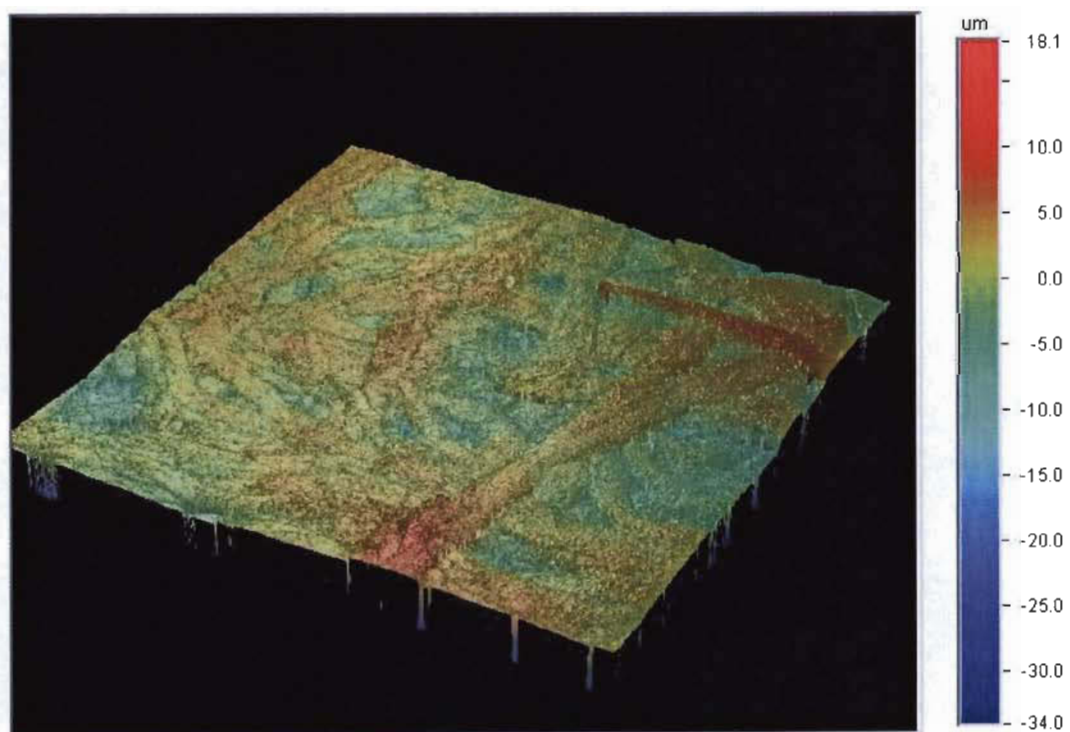


Figure 7.10 Rugosité de la fibre kraft acétylée

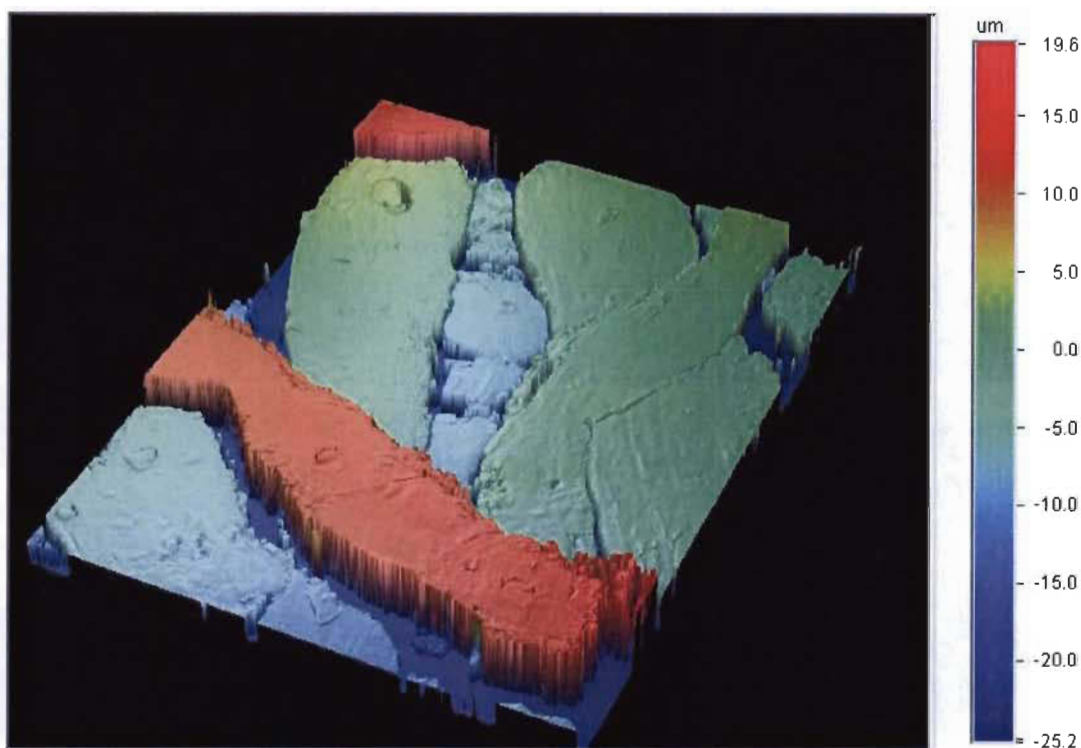


Figure 7.11 Rugosité typique du lin

7.2.3 Porosité des pastilles de fibres kraft et de lin

Dans le même optique que la rugosité, afin de s'assurer que les variations observées n'étaient pas dues à une porosité plus élevée, il fut nécessaire de calculer la porosité des pastilles (Tableau 7.2). La porosité des pastilles acétylée, autant pour la fibre kraft que pour le lin, est plus basse. Ce résultat signifie que la vitesse de pénétration plus élevée est due uniquement à l'affinité entre la cellulose et l'époxy et non la porosité. Les résultats démontrent aussi une plus grande porosité des pastilles de lin comparativement aux pastilles de fibre kraft. Ceci explique les difficultés rencontrées pour la réalisation des essais de mouillabilité et d'étalement.

Tableau 7.2 Porosité des pastilles de fibres kraft et de lin

Fibre	Porosité (%)	
	Non traité	Acétylé
Kraft	36±5	23±3
Lin	75±11	72±9

7.2.4 Mouillabilité à l'eau de la fibre kraft

Les essais de mouillabilité servent à déterminer si l'eau est attirée par la surface sur laquelle la goutte est déposée. Autrement dit, on vérifie si l'eau a une certaine affinité avec le matériau.

Les résultats obtenus pour ces essais sont $78,3^\circ \pm 1,2$ pour la fibre kraft acétylé et de $59,9^\circ \pm 1,9$ pour la fibre non traitée (Figure 7.12). Cela signifie que la fibre kraft traitée est beaucoup plus hydrophobe que celle qui est non traitée. D'un point de vue chimique, un angle de contact plus élevé vient confirmer les résultats obtenus précédemment avec les spectres infrarouges (Figure 7.6). Puisque l'anhydride acétique réagit avec les groupements hydroxyles de la cellulose, un greffage plus efficace signifie qu'il y a moins de groupement O-H disponibles pour interagir avec l'eau. Comme la structure de l'eau et de l'époxy sont à l'opposé, on peut aussi prédire que la fibre kraft traitée aura une meilleure affinité avec l'époxy que la fibre non traitée. Finalement, d'un point de vue plus pratique, un matériau ayant un caractère plus hydrophobe sera moins susceptible de prendre l'humidité, propriété qui devient d'autant plus importante dans la fabrication de pièces composites.

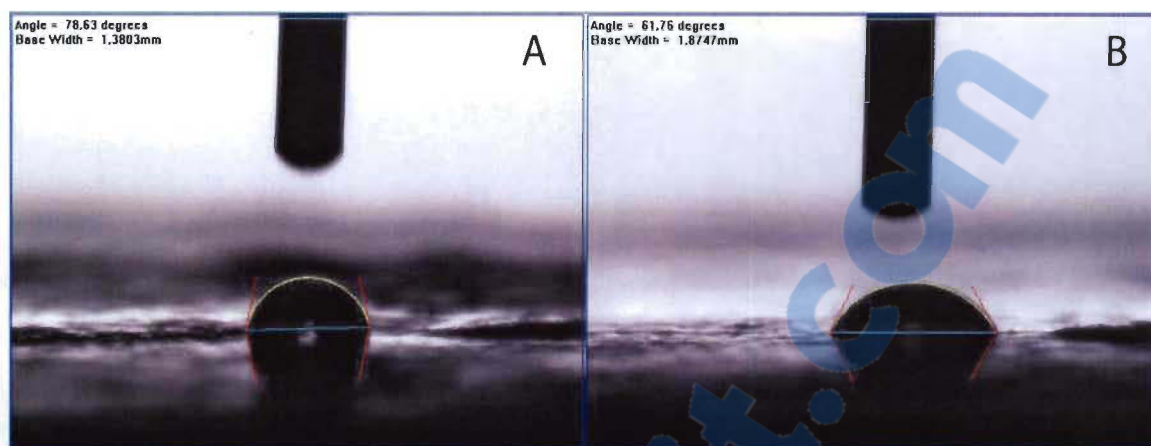


Figure 7.12 Angle de contact de la fibre kraft traitée (A) et non traitée (B)

7.2.5 Mouillabilité à l'époxy de la fibre kraft

L'angle de contact à l'équilibre de l'époxy sur la fibre kraft acétylée était de $23,6^{\circ} \pm 1,3$ tandis qu'il était de $30,2^{\circ} \pm 1,3$ pour la fibre non traitée (Figure 7.13). Ces résultats sont en accord avec ce qui a été mentionné au paragraphe précédent. En rendant la fibre plus hydrophobe, le traitement réduit l'affinité de la surface avec l'eau tout en augmentant celle avec l'époxy. En acétylant la fibre, on réduit l'énergie de surface. Une baisse de cette énergie signifie, pour les liquides non-polaires comme l'époxy, une meilleure mouillabilité de la surface. Étant donné la porosité élevée des pastilles, il a été impossible, tout comme pour l'eau, d'effectuer cet essai sur le lin.

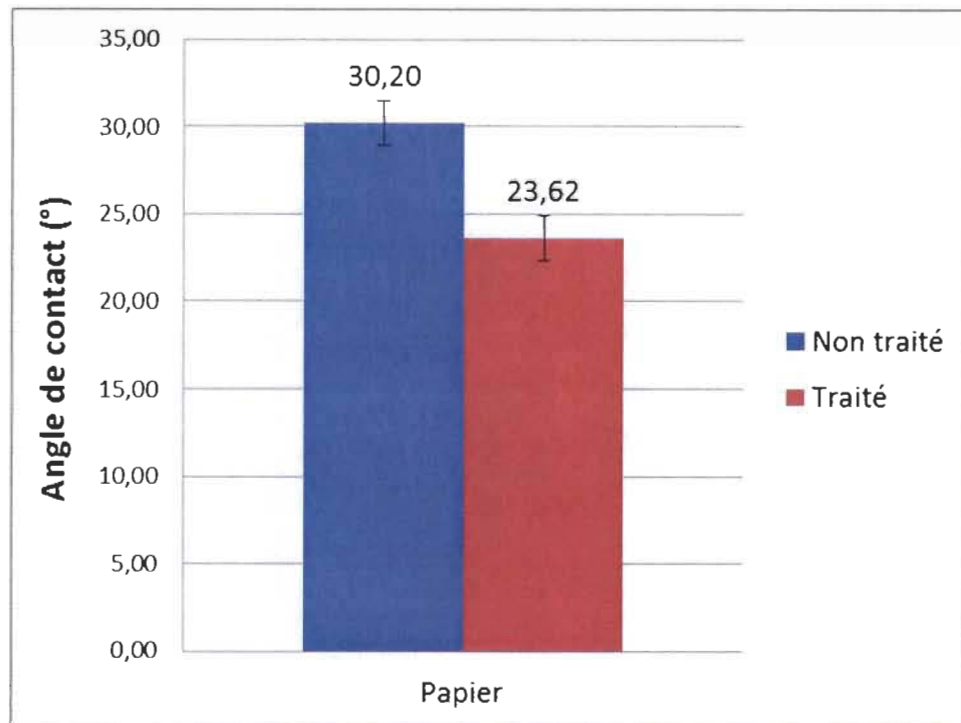


Figure 7.13 Angle de contact à l'équilibre de l'époxy sur la pastille de fibre kraft

7.2.6 Vitesse d'étalement de l'époxy sur la fibre kraft

En accord avec les résultats précédents, la vitesse d'étalement de l'époxy sur les fibres kraft acétylées était plus rapide que sur les fibres non traitées. La Figure 7.14 montre en effet que le diamètre de la goutte avance plus rapidement sur la surface acétylée et ce même en considérant que la rugosité est plus élevée sur la fibre traitée (ce qui normalement aurait dû réduire la vitesse). Ces résultats démontrent que la fibre kraft, une fois acétylée, a une plus grande affinité à l'époxy. On peut aussi déduire que lors d'un procédé d'injection de résine dans un renfort de fibres acétylées, la résine devrait s'écouler et s'infuser plus facilement.

Les courbes de la Figure 7.14 peuvent être modélisées en équations logarithmiques :

$$D = -A \ln t + B$$

Équation 7.1

Où B est l'ordonnée à l'origine et A est la pente de la droite obtenue en traçant les points sur un graphique logarithmique (plutôt que linéaire tel que montré à la Figure 7.14). D et t correspondent respectivement au diamètre de la goutte (en mm) et au temps en secondes. La dérivée de cette équation est $dD/dt = -A/t$. Le coefficient A est donc proportionnel à la vitesse d'étalement de la goutte (taux d'augmentation du diamètre) pour un temps t donné. Ces coefficients sont comparés dans la Figure 7.15. Plus haut est le coefficient, plus rapide est la progression du liquide sur la surface.

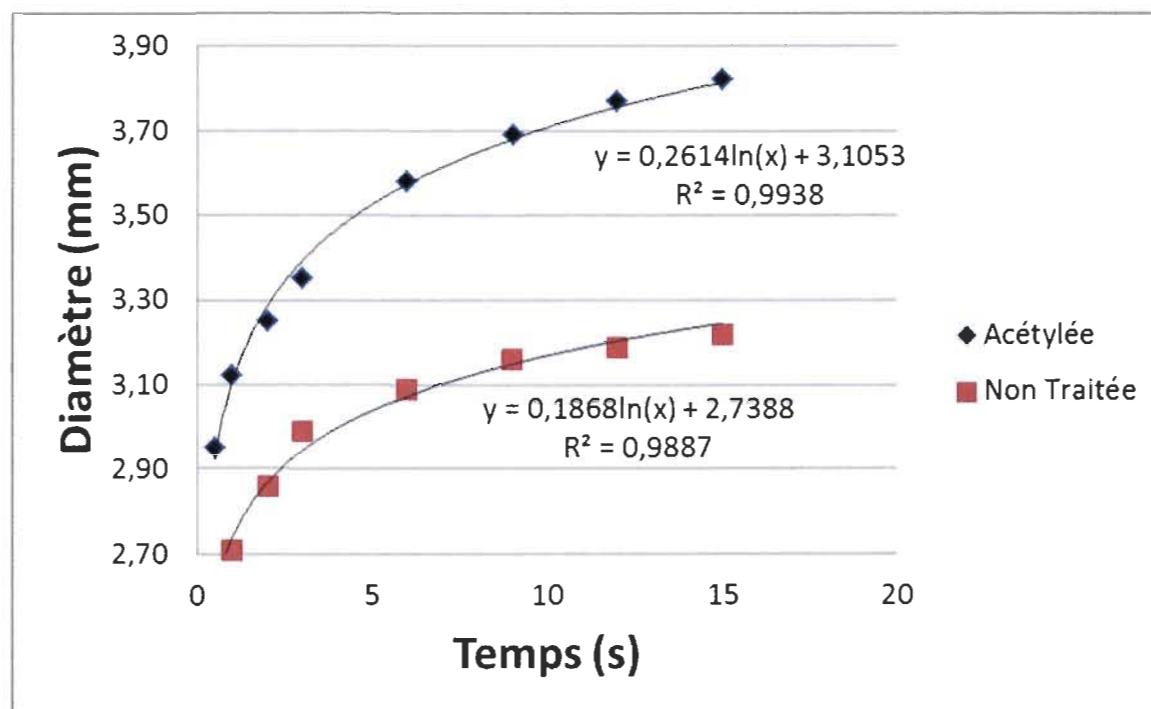


Figure 7.14 Diamètre de la goutte en fonction du temps sur la fibre kraft



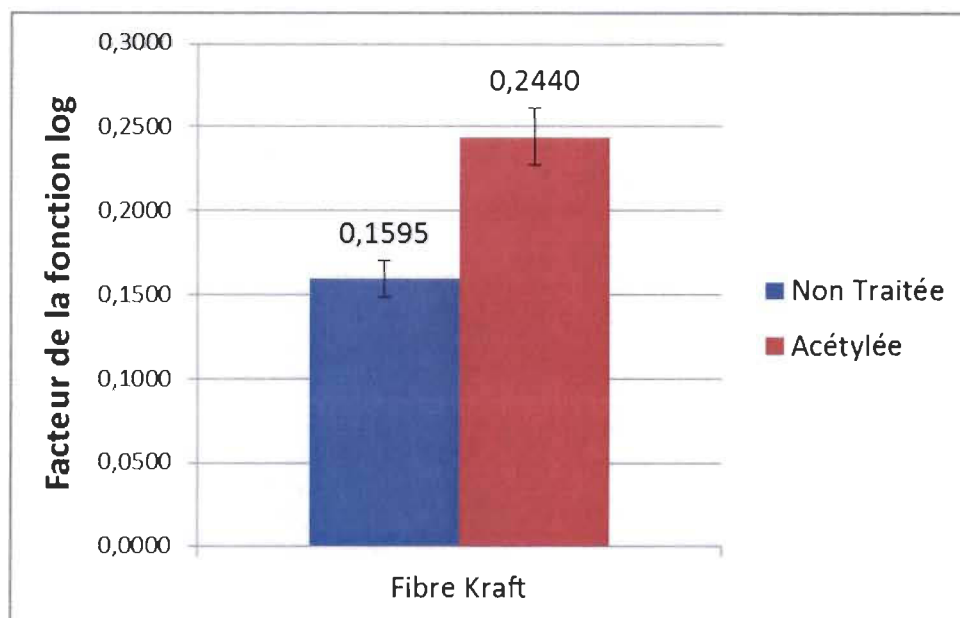


Figure 7.15 Facteur de la fonction log de la variation du diamètre sur la fibre kraft

7.2.7 Vitesse de pénétration de l'époxy dans la fibre kraft et le lin

Les essais précédents nous ont permis de calculer la mouillabilité. Cependant, il était important de mesurer la vitesse de pénétration, c'est-à-dire la vitesse à laquelle l'époxy est absorbé par le matériau. De plus, il était important d'avoir un test qui démontrait que l'acétylation du lin améliorerait bel et bien la compatibilité entre l'époxy et ce dernier. La vitesse d'absorption consiste à mesurer le volume de la goutte en fonction du temps. Il est donc possible de calculer une vitesse d'absorption de l'époxy par le matériau.

Pour la fibre kraft, la différence de vitesse entre la fibre acétylée et non traitée est marquante (Figure 7.16). L'absorption est environ 5,5 fois plus rapide dans la fibre acétylée. Cependant, il faut noter le grand écart type ce qui signifie que d'un essai à l'autre la variabilité est grande. On peut attribuer ceci au fait que l'essai est plutôt long et que chaque pastille n'est pas nécessairement compactée de la même façon.

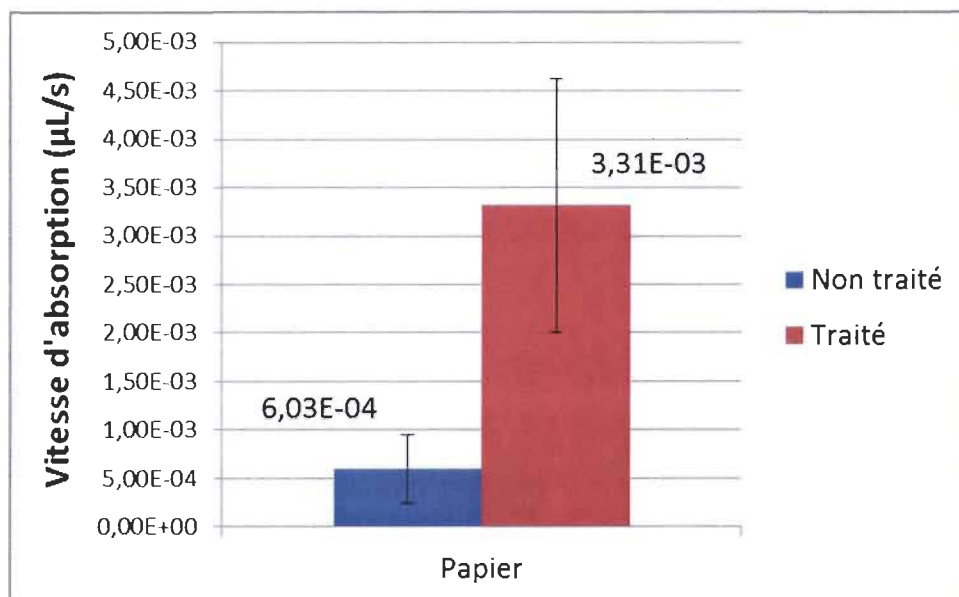


Figure 7.16 Vitesse d'absorption de l'époxy dans la fibre kraft

Pour ce qui est de la vitesse d'absorption de l'époxy dans le lin (Figure 7.17) on remarque, tout comme pour la fibre kraft, une différence marquée entre la condition acétylée et non traitée. La pénétration est environ 2,9 fois plus rapide. Le lin acétylé a donc une meilleure affinité avec l'époxy que le lin non traité. Tout comme la fibre kraft on remarque un grand écart type, car le lin, étant donnée la longueur des fibres, est encore plus susceptible à de telles variations. Par contre, même avec de tels écarts types, les essais restent concluants.

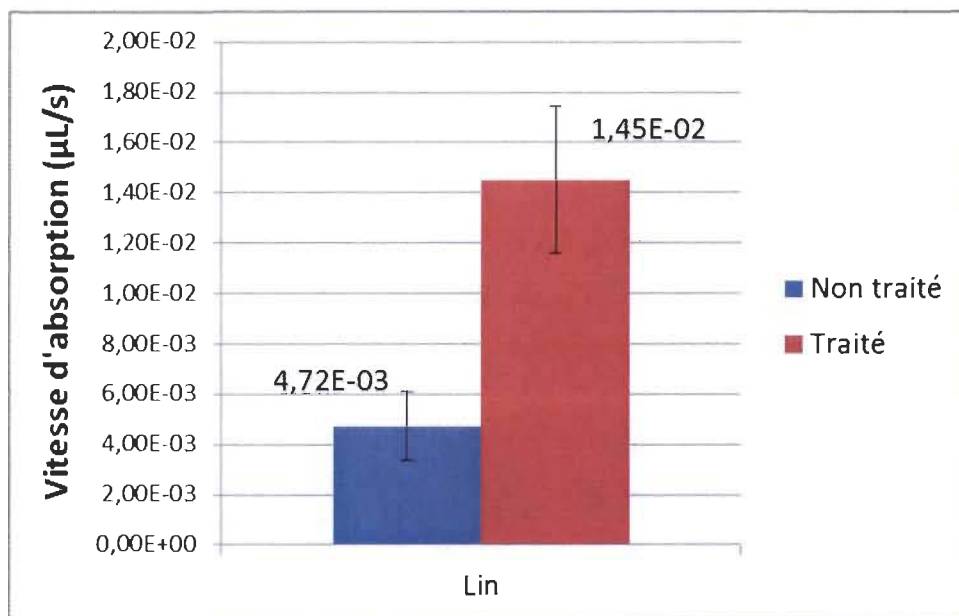


Figure 7.17 Vitesse d'absorption de l'époxy dans le lin

Afin de voir de façon schématique l'évolution de la goutte, différentes images ont été prises pour des temps donnés (Figure 7.18). L'absorption sur la fibre se déroulait sur une plus longue période de temps que pour le lin, car elle se compacte beaucoup plus facilement. Les fibres kraft sont faciles à déchirer et à compresser étant donné qu'il s'agit presque exclusivement de cellulose. À l'inverse, le lin contient beaucoup d'autres composés tels la lignine, l'hémicellulose et les extractibles. Pour cette raison le lin a une plus grande porosité et il est plus facile pour l'époxy d'y pénétrer. D'un point de vue des composites, le fait que l'époxy pénètre plus facilement dans la fibre kraft et le lin acétylé fait en sorte que dans un cas d'infusion de résine ou de simple moulage de pièce, il sera plus facile de faire pénétrer l'époxy. L'imprégnation à travers le matériau sera donc plus efficace. Une imprégnation améliorée permet d'éviter des pièces comportant des faiblesses ou des zones ayant des défauts.

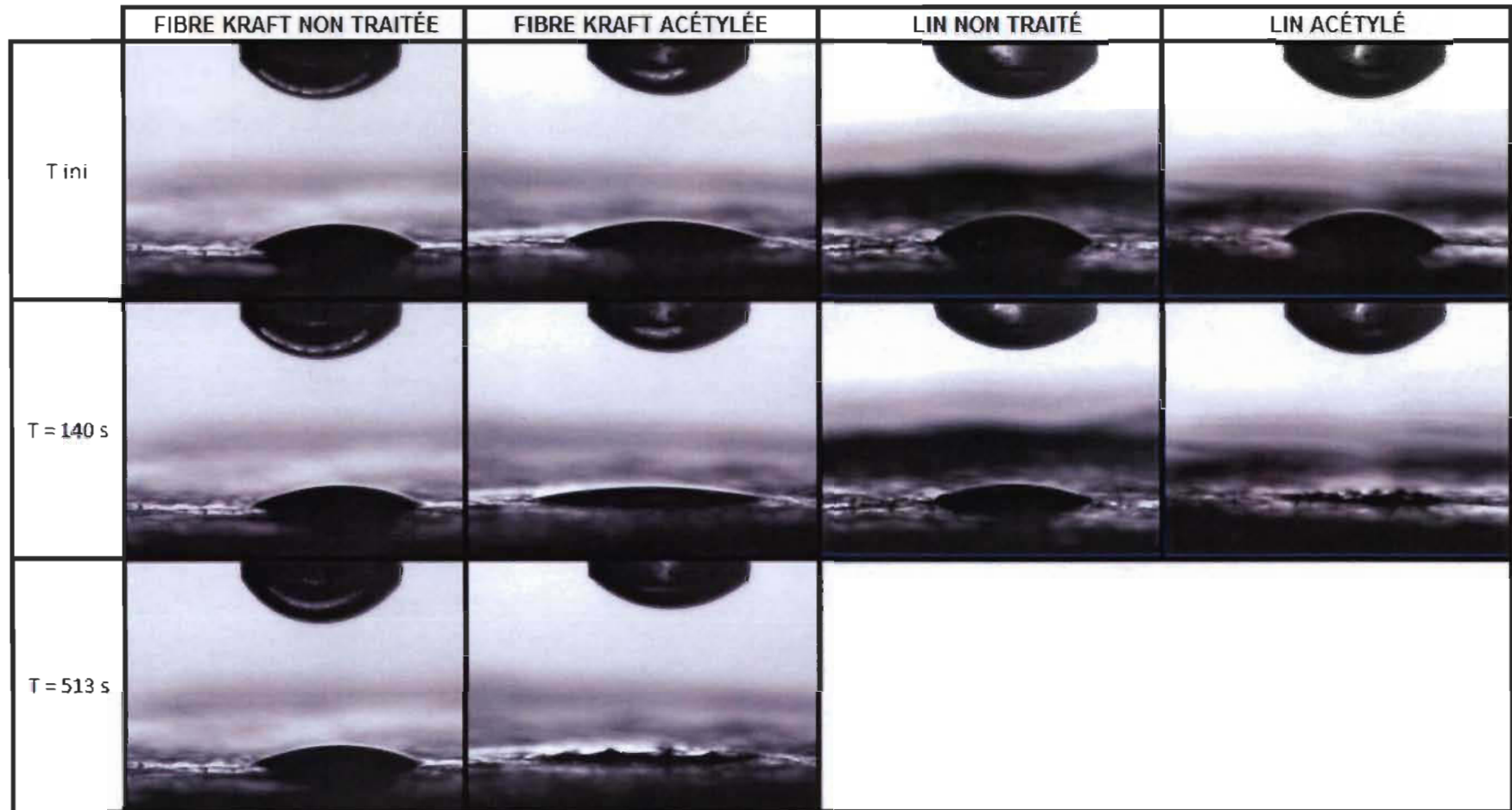


Figure 7.18 Comparatif visuel du volume de goutte pour un temps donné

Conclusions

Les objectifs de ces travaux étaient de trouver un traitement pour la fibre kraft et la fibre de lin qui rendra la fibre plus hydrophobe et compatible avec la résine époxy. Les différentes mesures effectuées sur la fibre kraft et la fibre de lin ont démontré que l'acétylation sans solvant était le traitement le plus approprié afin de les rendre hydrophobes et compatibles à la résine époxy.

Avec ce traitement, les spectres infrarouges ont révélé une grande présence de groupements carboxyles. Deux conditions ont été testées et on a pu remarquer que le greffage de l'anhydride acétique sur la cellulose était beaucoup plus efficace sur une fibre contenant une certaine quantité d'humidité. La présence d'humidité faisant en sorte que la cellulose se gonfle et laisse pénétrer plus facilement l'anhydride.

Le test d'angle de contact a démontré que la fibre kraft acétylée était plus hydrophobe que celle non traitée. D'un point de vue de composite, cela signifie que la cellulose traitée donnerait un matériau composite qui absorberait moins l'humidité donc serait plus durable.

Au niveau de l'angle de contact à l'équilibre de l'époxy sur la cellulose on a remarqué que l'angle de contact sur la fibre kraft traitée était plus grand que celui sur la fibre non traitée. Cela signifie que la cellulose acétylée a plus d'affinité avec l'époxy. On peut attribuer cela à l'abaissement de l'énergie de surface que provoque le greffage de groupements acétyles à la surface de la cellulose. Un test pour déterminer la vitesse d'étalement a été fait en complément au test d'angle de contact à l'équilibre et on a remarqué que l'époxy avançait plus rapidement sur la fibre kraft traitée.

Ensuite, une mesure de la vitesse de pénétration a été faite sur la fibre kraft et sur le lin. On a pu voir qu'autant pour la fibre kraft que le lin, l'époxy s'absorbe beaucoup plus rapidement dans une cellulose acétylée.

Tous ces résultats font en sorte que nous pouvons affirmer que l'acétylation améliore grandement l'affinité de la cellulose pour l'époxy. Non seulement le traitement améliore la mouillabilité, mais il améliore aussi l'étalement et la pénétration. D'un point de vue composites, on peut prévoir de meilleures propriétés mécaniques suite à l'amélioration de l'affinité fibre/matrice et une plus grande facilité de moulage dues à l'amélioration de la pénétration. D'un point de vue industriel, l'acétylation qui a été utilisée dans ces travaux est idéale. Elle ne comporte pas de solvant, donc pas besoin d'installation pour s'en débarrasser et pas de dommage à l'environnement. Les seuls produits de la réaction sont la cellulose traitée et de l'acide acétique (vinaigre). De plus, aucun chauffage n'est requis, donc une grande économie au point de vue énergétique. Le seul désavantage est qu'il faut une bonne quantité d'eau pour laver la fibre après le traitement.

Pour ce qui est des autres traitements effectués, le traitement alcalin n'a pas donné les propriétés hydrophobes à la cellulose tel que la littérature le relatait. Le traitement aux silanes n'a pas été concluant dû au fait que le greffage n'a pas eu lieu. Il aurait fallu utiliser une autre méthode mieux adaptée à la fibre de lin et à la pâte kraft. Pour le traitement à l'anhydride maléique, le traitement avec solvant n'a pas été concluant, il n'y a pas eu de greffage sur la cellulose. Le traitement avec l'anhydride maléique en fusion quant à lui a été plus concluant mais pas assez efficace (rendement faible). De plus, il n'était pas pratique d'un point de vue industriel. Pour l'acétylation avec solvant, les spectres infrarouges ont révélé que le greffage n'avait pas eu lieu.

Suite à ces résultats, on peut affirmer que l'acétylation de la cellulose, tant au niveau du lin que de la fibre kraft, est le traitement idéal, parmi ceux que nous avons évalués, pour la fabrication d'un renfort lin/papier dans l'optique de l'utiliser dans la fabrication de matériaux composites avec de l'époxy. Dans des travaux futurs il serait intéressant de vérifier la perméabilité du renfort ainsi que de mesurer ses propriétés mécaniques.

Bibliographie

1. CelluForce [cited 2013 02-09]; Available from: <http://www.celluforce.com>.
2. Ontario, U.o.W. *Contact Angle*. [cited 2013 02-09]; Available from: <http://www.eng.uwo.ca/people/srohani/Goniometer.htm>.
3. Langston, T.A., *Wettability of Nitric Acid Oxidized Carbon Fibers*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2009. **29**(14): p. 2156-2169.
4. Gauvin, R., et al., *Permeability Measurement and Flow Simulation through Fiber Reinforcement*. Polymer Composites, 1996. **16**(1): p. 9.
5. Rohatgi, V., N. Patel, and L.J. Lee, *Experimental Investigation of Flow-Induced Microvoids During Impregnation of Unidirectional Stitched Fiberglass Mat*. Polymer Composites, 1996. **17**(2): p. 10.
6. Karbhari, V.M. and G.R. Palmese, *Sizing related kinetic and flow considerations in the resin infusion of composites*. Journal of Materials Science, 1997. **32**: p. 14.
7. Schmidt, T.M., et al., *Permeability of Hybrid Reinforcements and Mechanical Properties of their Composites Molded by Resin Transfer Molding*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2008. **28**(23): p. 2839-2850.
8. UM 256, in *Useful Method Guidelines* 2011, TAPPI - Technical Association for the Pulp and Paper Industry. p. 4.
9. Dmbrasil. *Water Retention Value*. [cited 2013 02-09]; Available from: <http://www.dnbr.net/drupal/node/292>.
10. Lebrun, G., *Conception et fabrication de pièces en matériaux plastiques et composites*, 2011.
11. Klyosov, A.A., *Wood-Plastic Composites*. Wiley interscience, 2007: p. 701.
12. Netcomposites. *Infusion Processes*. [cited 2013 09-18]; Available from: <http://www.netcomposites.com/guide/infusion-processes/57>.
13. Alibaba. *Carbon Fiber Prepreg*. [cited 2013 09-18]; Available from: <http://french.alibaba.com/product-gs/carbon-fiber-prepreg-283369277.html>.
14. Ma, K., et al., *A study of the effect of oxygen plasma treatment on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2010: p. 9.

15. PlasmaTreating. *Air Plasma Surface Treatment*. [cited 2013 09-18]; Available from: <http://plasmatreating.com/2008/12/air-plasma/>.
16. Connie Lew, et al., *The effect of silica (SiO₂) nanoparticles and ammonia/ethylene plasma treatment on the interfacial and mechanical properties of carbon-fiber-reinforced epoxy composites*. J. Adhesion Sci. Technol., 2007. **21**(14): p. 17.
17. G. Bogoeva-Gaceva and D. Burevski, *The effect of surface treatment on the interfacial properties in carbon fibre/epoxy matrix composites*. Journal of materials science letters, 1995. **30**: p. 4.
18. G. Bogoeva-Gaceva, et al., *Parameters affecting the interface properties in carbon fibre/epoxy systems*. Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing, 1995. **26**: p. 5.
19. Zhang, H., Z. Zhang, and C. Breidt, *Comparison of short carbon fibre surface treatments on epoxy composites*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(13-14): p. 2021-2029.
20. C. A. Baillie and M.G. Bader, *Some aspects of interface adhesion of electrolytically oxidized carbon fibres in an epoxy-resin matrix*. Journal of materials science letters, 1994. **29**: p. 15.
21. Laszlo Szazdi, Janos Gulyas, and B. Pukanszky, *Electrochemical oxidation of carbon fibres: adsorption of the electrolyte and its effect on interfacial adhesion*. Composites: Part A, 2002. **33**: p. 5.
22. Janos Gulyas, et al., *Chemical modification and adhesion in carbon fiber/epoxy micro-composites Coupling and surface coverage*. Polymer Composites, 2000. **21**(3): p. 9.
23. Kaynak, C., O. Orgun, and T. Tincer, *Matrix and interface modification of short carbon fiber-reinforced epoxy*. Polymer Testing, 2005. **24**(4): p. 455-462.
24. Fabio L. Barcia, et al., *Effect of hydroxyl-terminated polybutadiene-grafted carbon fiber on the impact performance of carbon fiber-epoxy resin composites*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **74**: p. 8.
25. Dai, Z., et al., *Effect of heat treatment on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion*. Applied Surface Science, 2011. **257**(20): p. 8457-8461.
26. Y.D. Huang, et al., *Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber composites*. Composites Science and Technology, 2002. **62**: p. 7.

27. Xu, Z., et al., *Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy*. European Polymer Journal, 2008. **44**(2): p. 494-503.
28. He, J., et al., *Effects of chain lengths, molecular orientation, and functional groups of thiols adsorbed onto CF surface on interfacial properties of CF/epoxy composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **112**(6): p. 3380-3387.
29. Sever, K., et al., *Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of epoxy composites reinforced with glass fabric*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(13): p. 4666-4672.
30. Sever, K., et al., *Concentration effect of γ -glycidoxypolytrimethoxysilane on the mechanical properties of glass fiber-epoxy composites*. Polymer Composites, 2009. **30**(9): p. 1251-1257.
31. Diatex. *Ruban tressé en fibre de verre*. [cited 2013 09-18]; Available from: <http://www.directindustry.fr/prod/diatex/rubans-tresses-fibre-verre-39299-813275.html>.
32. Iglesias, J.G., et al., *Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite materials*. Journal of colloid and interface science, 2002. **250**(1): p. 251-60.
33. Moon, C.K., et al., *Effect of diameter and surface treatment of fiber on interfacial shear strength in glass fiber-epoxy and HDPE*. Journal of Applied Polymer Science, 1992. **45**: p. 8.
34. Keusch, S. and R. Haessler, *Influence of surface treatment of glass fibres on the dynamic mechanical properties of epoxy resin composites*. Composites: Part A, 1999. **30**: p. 6.
35. Brown, E., *Effect of surface treatment on the hydrolytic stability of E-glass fiber bundle tensile strength*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(1): p. 129-136.
36. Ray, B.C., *Adhesion of glass/epoxy composites influenced by thermal and cryogenic environments*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **102**(2): p. 1943-1949.
37. Iriyama, Y., et al., *Effect of plasma treatment of glass fabrics on the mechanical strength of glass-fiber-reinforced epoxy composites*. 1997. **10**(1): p. 4.
38. Belgacem, M.N. and A. Gandini, *The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials*. Composite Interfaces, 2005. **12**(1): p. 34.

39. Li, X., L.G. Tabil, and S. Panigrahi, *Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review*. Journal of Polymers and the Environment, 2007. **15**(1): p. 25-33.
40. Bourmaud, A., C. Morvan, and C. Baley, *Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber*. Industrial Crops and Products, 2010. **32**(3): p. 662-667.
41. Borysiak, S. and J. Garbarczyk, *Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation*. Fibres Textiles in Eastern Europe, 2003. **11**(5): p. 3.
42. Vandeweyenberg, I., et al., *Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006. **37**(9): p. 1368-1376.
43. Bledzki, A.K., H.P. Fink, and K. Specht, *Unidirectional hemp and flax EP- and PP-composites: Influence of defined fiber treatments*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **93**(5): p. 2150-2156.
44. Bisanda, E.T.N., *The Effect of Alkali Treatment on the Adhesion Characteristics of Sisal Fibres*. Applied Composite Materials, 2000. **7**: p. 331-339.
45. Rong, M.Z., et al., *The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites*. Composites Science and Technology, 2001. **61**: p. 1437-1447.
46. Aziz, S. and M. Ansell, *The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part I – polyester resin matrix*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(9): p. 1219-1230.
47. Mwaikambo, L.Y. and M.P. Ansell, *Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **84**(12): p. 2222-2234.
48. Patel, V.A. and P.H. Parsania, *Performance Evaluation of Alkali and Acrylic Acid Treated--Untreated Jute Composites of Mixed Epoxy--Phenolic Resins*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2009. **29**(5): p. 725-730.
49. Ritter, J.E., et al., *Fatigue and Durability of Silane-Bonded Epoxy/Glass Interfaces*. The Journal of Adhesion, 2001. **76**(4): p. 335-351.
50. Cantero, G., *Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites*. Composites Science and Technology, 2003. **63**(9): p. 1247-1254.

51. Arbelaiz, A., et al., *Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of treatments*. Thermochimica Acta, 2006. **440**(2): p. 111-121.
52. Karnani, R., M. Krishnan, and R. Narayan, *Biofiber-reinforced polypropylene composites*. Polymer Engineering and Science, 1997. **37**(2): p. 8.
53. Bera, M., R. Alagirusamy, and A. Das, *A study on interfacial properties of jute-PP composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010. **29**(20): p. 3155-3161.
54. Alix, S., et al., *Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres*. Bioresource Technology, 2009. **100**(20): p. 4742-4749.
55. Ganan, P., et al., *Surface modification of sisal fibers: Effects on the mechanical and thermal properties of their epoxy composites*. Polymer Composites, 2005. **26**(2): p. 121-127.
56. Nakatani, H., et al., *Effect of chemical structure of silane coupling agent on interface adhesion properties of syndiotactic polypropylene/cellulose composite*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **119**(3): p. 1732-1741.
57. De Melo, J.C.P., et al., *Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **346**(1-3): p. 138-145.
58. Hong, C.K., et al., *Mechanical properties of maleic anhydride treated jute fibre/polypropylene composites*. Plastics, Rubber and Composites, 2008. **37**(7): p. 325-330.
59. Stenstad, P., et al., *Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose*. Cellulose, 2007. **15**(1): p. 35-45.
60. Bledzki, A.K., et al., *The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites*. eXPRESS Polymer Letters, 2008. **2**(6): p. 10.
61. Zafeiropoulos, N.E., et al., *Engineering and characterisation of the interface in flax fibre polypropylene composite materials Part 1* Composites: Part A, 2002. **33**: p. 11.
62. Tserki, V., et al., *A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**(8): p. 1110-1118.

63. Nair, K.C.M., S. Thomas, and G. Groeninckx, *Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres*. Composites Science and Technology 2001 **61** p. 11.
64. Chand, N., S. Verma, and A.C. Khazanchi, *SEM and strength characteristics of acetylated sisal fibre*. Journal of materials science letters, 1989. **8**: p. 3.
65. Steinmeier, H., *Chemistry of cellulose acetylation*. Macromolecular Symposia, 2004. **208**(1): p. 12.
66. Olaru, N., et al., *Surface modified cellulose obtained by acetylation without solvents of bleached and unbleached kraft pulps*. Polimery, 2011. **56**(11-12): p. 7.
67. Wang, B., et al., *Pre-treatment of Flax Fibers for use in Rotationally Molded Biocomposites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2007. **26**(5): p. 447-463.
68. Joseph, K. and S. Thomas, *Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites*. Polymer, 1996. **37**(23): p. 11.
69. Qiu, W., et al., *Isocyanate as a compatibilizing agent on the properties of highly crystalline cellulose-polypropylene composites*. Journal of materials science letters, 2005. **40** p. 8.
70. Bledzki, A.K. and J. Gassan, *Composites reinforced with cellulose based fibres*. Progress in Polymer Science, 1999. **2**(24): p. 53.

Annexe

Traitements essais préliminaires

Traitement alcalin

- Mettre 12g de pâte à traiter dans un bécher. La pâte doit être la plus sèche possible.
- Ajouter le NaOH dissout dans l'eau à la pâte selon la concentration voulue.

Quantité de NaOH à ajouter

Pourcentage NaOH	Quantité de NaOH à ajouter
1%	5g dans 495 ml d'eau
5%	25g dans 475 ml d'eau
9%	45g dans 455 ml d'eau

- Une fois la pâte ajoutée à la solution, agitez pendant 10 et 20 minutes.
- Après le traitement, laver la pâte avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre en utilisant un Büchner de 4 litres et un pH-mètre.

Traitement aux silanes

- Dissoudre les silanes dans de l'eau acidifiée à l'aide de l'acide chlorhydrique de pH 3,5 à 4,5 pendant 10 minutes.
- La quantité de silane est en fonction de la quantité en poids de la pâte à traiter. Des essais à 7,5%, 5% et 2,5% m/m. doivent être effectués. Pour 12 g on ajoute :

APTMS 2,5%	0,3081 ml	VTMO 2,5%	0,2904 ml
APTMS 5%	0,6162 ml	VTMO 5%	0,5808 ml

APTMS 7,5%	0,9243 ml	VTMO 7,5%	0,8712 ml
------------	-----------	-----------	-----------

- On ajoute ensuite la pâte à la solution silane/eau sous agitation et on laisse réagir pendant 1 heure.
- Après 1 heure, on lave la pâte à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre.

Traitement à l'anhydride maléique

- Sécher la pâte au four à 104°C pendant un minimum de 12 heures.
- On prépare ensuite la solution d'anhydride maléique en mettant de l'acétone dans un ballon dans une proportion de 1 :75 m/v par rapport à la fibre à traiter. On y dissout 15% et 30% m/m. d'anhydride par rapport à la fibre.
- Une fois la solution prête, on y ajoute la pâte à traiter et on laisse réagir pendant 24 heures sous agitation en chauffant à 50-55°C dans un ballon fermé.
- On lave finalement la pâte à l'acétone et à l'eau plusieurs fois pour enlever l'anhydride qui n'aurait pas réagi.

Acétylation

- On met d'abord la pâte au four à 104°C pendant un minimum de 12 heures. La pâte n'a pas besoin d'être complètement sèche étant donné qu'une certaine quantité d'humidité contribue à améliorer la réaction.
- On prépare d'abord la solution d'acétylation qui consiste à mélanger 1 :50 m/v de toluène par rapport à la pâte avec 50% v/v d'anhydride acétique par rapport au toluène auquel on ajoute la pâte sèche.
- On met le tout dans un ballon fermé et on agite pendant 24 heures à 60°C.

- On lave finalement la pâte à l'acétone et à l'eau plusieurs fois pour enlever l'anhydride qui n'aurait pas réagi.

Traitements essais finaux

Traitement à l'anhydride maléique

- On effectue d'abord la préparation de la pâte qui consiste soit à prendre la pâte kraft telle quelle, soit la sécher ou soit la laver.
- Le lavage consiste en 6 heures d'extraction soxhlet avec 33 ml d'éthanol et 66 ml d'acétone.
- On fait fondre 10 g d'anhydride maléique pour 1 g de cellulose à traiter.
- On place ensuite le tout dans un ballon fermé et on chauffe dans un bain d'huile à 125°C pendant 6 heures.
- On lave finalement à l'eau.

Acétylation

- On effectue d'abord la préparation de la pâte qui consiste soit à prendre la pâte kraft telle quelle, soit la sécher ou soit la laver.
- Le lavage consiste en 6 heures d'extraction soxhlet avec 33 ml d'éthanol et 66 ml d'acétone.
- On mélange 1 g de pâte pour 10 ml d'anhydride acétique.
- On y ajoute 0,2 ml d'acide sulfurique comme catalyseur.
- On agite le mélange pendant 24 heures dans un contenant fermé.
- On lave finalement à l'eau jusqu'à obtention d'un pH neutre.

Traitement de la fibre de lin

Le traitement de la fibre de lin s'effectue de la même façon que pour la fibre kraft. On utilise les mêmes quantités. La seule différence est qu'il faut préparer le lin en le découpant en petits morceaux, car ce dernier vient sous forme de bobines de fil.

Préparation des pastilles de lin et papier

Afin de faire le test de mouillabilité sur les fibres kraft, de perméabilité sur le lin et le FTIR sur le lin, il est nécessaire de former des pastilles.

Pastilles de fibres kraft

- Tout d'abord il faut mettre sous forme de poudre la pâte en utilisant un outil rotatif à lame.
- On prend 0,15 g de pâte mise en poudre qu'on insère dans le dispositif de presse.
- On presse à 1 500 psi qu'on maintient pendant 1 min.
- On essaie de manipuler le moins possible la pastille avec nos doigts pour éviter toute contamination de la surface. Il est préférable d'utiliser des gants.
- Quand on fait le test de mouillabilité il est important de le faire du côté de la pastille qui n'est pas marqué.

Pastilles de lin

- Il faut d'abord couper le fil de lin en morceaux égaux d'environ 1 cm.
- Une fois le lin coupé, on le met dans un outil rotatif à lame afin de séparer chaque paquet de fibres en fibres individuelles.

- Une fois les fibres coupées et séparées on prend 0,15 g de lin qu'on insère dans le dispositif de presse.
- On presse le lin à une pression de 1 500 psi qu'on maintient pendant 1 min.
- On essaie de manipuler le moins possible la pastille avec nos doigts pour éviter toute contamination de la surface. Il est préférable d'utiliser des gants.
- Quand on fait le test de mouillabilité il est important de le faire du côté de la pastille qui n'est pas marqué.