

Universitié de Kleims. Channasne-Ardenne.





ESIEC

Université de Reims Champagne - Ardenne UFR Sciences Exactes et Naturelles Ecole Doctorale Sciences - Santé

THESE DE DOCTORAT

Discipline : *Sciences* Spécialité : *Chimie des matériaux*

INCORPORATION DE CO-PRODUITS DE PAILLE DE BLE

DANS DES MATRICES THERMOPLASTIQUES:

APPROCHE DE LA COMPATIBILITE CHARGE - MATRICE

ET PROPRIETES DES COMPOSITES.

Soutenue par

Frédérique LE DIGABEL - HOULLIER

le 19 mai 2004 devant la commission d'examen composée de Messieurs :

Jean-Yves CAVAILLE	Professeur, INSA, Lyon	Rapporteur
Dominique LACHENAL	Professeur, EFPG Grenoble	Rapporteur
Roger DOUILLARD	Directeur de Recherche, INRA, Reims	Examinateur
Patrice DOLE	Chargé de Recherche, INRA, Reims	Examinateur
Nicolas BOQUILLON	Responsable d'équipe, ARD, Pomacle	Examinateur
Luc AVEROUS	Professeur, ECPM, Strasbourg	Directeur de thèse
Bernard MONTIES	Professeur INAPG, Paris et DRE INRA	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été financé par Europol'Agro, pôle d'excellence d'enseignement et de recherche orienté vers l'agronomie, la viticulture, l'œnologie, la transformation et la valorisation industrielle des agro-ressources. Il a été réalisé au sein de l'UMR INRA / URCA (FARE - Fractionnement des Agro-Ressources et Emballage) dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire d'accueil situé à l'ESIEC (Ecole Supérieure d'Ingénieurs en Emballage et Conditionnement, Reims), le CRA (Centre de Recherches Agronomiques, Reims) et la société ARD (Agro-industrie Recherches et Développements, Pomacle).

En premier lieu, je tiens à remercier le pôle d'excellence Europol'Agro pour le financement de cette étude.

Je remercie Monsieur Roger Douillard, Directeur de Recherche à l'INRA de Reims d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Jean-Yves Cavaillé, Professeur à l'INSA de Lyon, et Dominique Lachenal, Professeur à l'EFPG (Ecole Française de Papeterie et des industries Graphiques) d'avoir accepté de juger et de rapporter mon travail. Qu'ils trouvent ici toute ma gratitude.

Je tiens à exprimer toute ma considération aux personnes qui m'ont encadré durant ce travail.

Que Monsieur Luc Avérous, Professeur à l'ECPM, trouve ici le témoignage de mes remerciements pour ses compétences et pour sa contribution au bon déroulement et à l'aboutissement de cette étude.

Que Monsieur Bernard Monties, Professeur à l'INAPG et Directeur de Recherche à l'INRA à la retraite soit assuré de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, pour l'étendue de ses connaissances et ses qualités humaines.

Je remercie également vivement Monsieur Nicolas Boquillon, ancien responsable d'équipe chez ARD de m'avoir encadrée, conseillée et d'avoir veillé à ce que mes manipulations se déroulent dans les meilleures conditions. J'exprime également tous mes remerciements à Monsieur Patrice Dole pour son aide, ses compétences et pour sa présence dans mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur Yves Couturier, ancien Directeur du laboratoire, de m'avoir accueillie et par la suite Madame le Professeur Lan Tighzert.

Je tiens à adresser toute ma gratitude aux personnes du CRA qui m'ont contribué au bon déroulement de mon travail : Bernard Kurek, Brigitte Chabbert, Bernard Cathala, Véronique Aguié-Béghin, Anouk Habrant sans oublier François Gaudard pour son aide précieuse.

Je remercie sincèrement tous ceux qui ont contribué à mener à bien mes essais chez ARD, pour leur disponibilité et également pour leur gentillesse : Marie-Anne, Jean-Claude, Arnaud, Guillaume, Magali,...

Je ne saurais oublier d'exprimer toute mon amitié et ma reconnaissance à ma chère Emmanuelle pour nos discussions, nos confidences et notre soutien mutuel. Je remercie mes compères du laboratoire pour tous les bons moments passés ensemble : Monia, Antoine, Ahmed, Edhi, Stéphane, Richard, Olivier mais également Haïdar et Boussad pour leur soutien et leur bonne humeur.

J'adresse aussi mes remerciements pour leur aide et leur gentillesse à Nathalie, Philippe et Jean-Baptiste.

Enfin, je voudrais remercier mes parents, ma sœur et toute ma famille pour leur écoute et leur soutien continus. J'exprime ma très grande reconnaissance à mon époux pour son amour et son réconfort de tous les instants pendant ces trois années de séparation sans oublier mon adorable petit bout d'chou qui a contribué à ma réussite dans la dernière ligne droite.

Intr	ODUCTION GÉNÉRALE	1
Part	<u>cie A.</u> Bibliographie	
<u>Снар</u>	<u>itre 1</u> . Les fibres lignocellulosiques	
A. I	a paroi cellulaire	3
I.	Les constituants pariétaux	5
1.	Les polymères osidiques	5
2.	Les composés phénoliques	7
3.	Autres constituants pariétaux	8
П.	Architecture pariétale	9
1.	Organisation tridimensionnelle de la paroi	9
2.	Rôle des différents constituants pariétaux	11
Ш.	Les différents tissus	12
B. V	Variabilité des fibres lígnocellulosiques	13
I.	Origine végétale des fibres lignocellulosiques	13
1.	Définition	13
2.	Disponibilité des fibres lignocellulosiques	14
3.	Composition chimique des fibres lignocellulosiques	14
II.	Relation structure - propriétés des fibres lignocellulosiques	16
1.	Structure physique	16
2.	Propriétés mécaniques	16
Ш.	Variabilité des fibres lignocellulosiques	18
1.	Fibre technique / fibre élémentaire	18
2.	Variabilité technique des fibres	19
3.	Variabilité biologique des fibres	21
C. I	Exemple de source de fibre naturelle végétale : la paille de blé	22
I.	La paille de blé	22
1.	Morphologie	
2.	Séparation des différents organes de la paille de blé	23
3.	Structure de la paille de blé	24
II.	Composition chimique de la paille de blé	25
1.	Constituants pariétaux	
2.	Les lignines de paille de blé	25
III.	Variabilité des caractéristiques physiques et chimiques	26
1.	Variabilité de la composition chimique	26
2.	Variabilité des propriétés mécaniques	26
CONC	CLUSION DU CHAPITRE	

SOMMAIRE

<u>CHAPITRE 2.</u> ETAT DE SURFACE DES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES

A.	1	Lhéorie thermodynamique de l'adhésion	
I.		Mouillage et énergie de surface	30
	1.	Définition du mouillage	30
	2.	Définition de l'énergie de surface	30
II		Mesures de la mouillabilité	31
	1.	Chromatographie gazeuse inverse	31
	2.	Test de flottaison	32
	3.	Méthodes d'analyse des angles de contact	32
	4.	Limites des méthodes	
II	I.	Théories du mouillage	34
	1.	Définition du travail d'adhésion	34
	2.	Théorie de Fowkes	35
	3.	Théorie de Good - van Oss - Chaudhury (GVOC)	36
	4.	Théorie GVOC modifiée	37
	5.	Modèle de Chang	37
B.	F	Energie libre de surface de matériaux lignocellulosiques	
I.		Influence de divers paramètres	
	1.	Influence de la nature des liquides tests	
	2.	Influence de l'extraction	40
	3.	Influence de l'approche utilisée	41
B	Ι.	Théorie de la liaison chimique	43
	1.	Définition	43
	2.	Agents de couplage	44
	3.	Agent de compatibilisation	45
	4.	Agent dispersant	46
I	II .	Modèle de l'ancrage mécanique	46
	1.	Principe du traitement alcalin	47
	2.	Conséquences du traitement alcalin sur les fibres	47
	3.	Traitement alcalin des fibres de paille de blé	48
Г	v.	Influence des traitements de matériau cellulosique sur l'énergie de surface	49
	1.	Substrat hautement cellulosique	49
	2.	Sciure de bois	49
	3.	Fibres de lin	50
Co	NC	CLUSION DU CHAPITRE	

<u>Chapitre 3</u>. Composites à matrice thermoplastique chargée par des fibres lignocellulosiques

A.	0	Composites thermoplastiques à base de charges lignocellulosiques	53
I.		Définitions	53
	1.	La charge	53
:	2.	La matrice	54
П		Avantages et limites des charges lignocellulosiques	55
	1.	Avantages	55
	2.	Limites	56
II	I.	Etat des marchés	57
	1.	Définition	57
	2.	Mise en œuvre	57
	3.	Marchés	58
N	v.	Facteurs influençant les performances mécaniques	58
	1.	Caractérisation du comportement mécanique	58
	2.	Facteurs liés à l'incorporation de fibres courtes	59
Ð	N	Matrices thermonlastiques	
D.	P	The second s	60
I.	_	Thermoplastiques charges avec des fibres lignocellulosiques	00
	I.	Les thermoplastiques de grande consommation	
	2.	Autres thermoplastiques courants	
11		Polyesters biodégradables charges avec des fibres ignocenulosiques	02
	1.	Polymeres biodegradables	02
	2.	Marché des polyesters biodégradables	
	3.	Propriétés physiques de quelques polyesters blodegradables	04
	4.	Polyesters biodégradables et application composite	03
С.	ł	Propriétés mécaniques des composites non compatibilisés	66
I.		Influence de paramètres liés aux fibres	66
	1.	Influence de l'origine végétale de la fibre	66
	2.	Influence du procédé de transformation des fibres	67
	3.	Influence de la granulométrie	67
	4.	Influence du taux d'incorporation	68
IJ	Ι.	Influence de la matrice	69
	1.	Comparaison de matrice polypropylène d'indices de fluidité variable	69
	2.	Comparaison des matrices PP et PPgAM	70
	3.	Comparaison des matrices PP et PLA	71
	4.	Comparaison de deux matrices polyester biodégradable	72

D.	F	Prop <mark>riétés mécan</mark> iques des composites traités	73
	I.	Polypropylène greffé avec l'anhydride maléique	73
	1.	Influence du taux de PPgAM utilisé	73
	2.	Influence de la quantité d'anhydride maléique	75
	II.	Traitement par un organosilane	76
	1.	Les organosilanes disponibles	76
	2.	Protocole de traitement	77
	3.	Propriétés mécaniques	77
	Ш.	Acide stéarique	
	IV.	Traitement alcalin	78
	v.	Comparaison des traitements	
E.	(Composites à base de paille de blé	80
	I.	Matrice polyoléfine	80
	1.	Marché	80
	2.	Mise en œuvre	81
	3.	Comportement mécanique	81
	II.	Matrice polyester biodégradable	83
	1.	Marché	83
	2.	Comportement mécanique	83
С	ONC	CLUSION DU CHAPITRE	

BILAN	DES	TRAVAUX	ANTÉRIEURS	ЕТ	CHOIX	DES	MATRICES,	PROCEDES,
AGENT	S DE P	ONTAGE	••••••			•••••		

PARTIE B. MATERIAUX, PROCEDES ET METHODES

<u>Chapitre 1</u>. Matériaux

A.	Le résidu lignocellulosique	
I.	Contexte de l'étude	87
II	. Hydrolyse de la paille de blé	87
B.	Matrices thermoplastiques synthétiques	88
I.	Choix de la matrice polyoléfine	88
II	. Choix de la matrice polyester biodégradable	89
C.	Type d'agents de pontage	90
I.	Organosilanes	90
II	. Copolymères greffés	91
H	I. Acide stéarique	92

<u>Chapitre 2</u>. Procédés

A.	Protocoles expérimentaux de traitement du RLC	93
I.	. Traitement par un agent de pontage	
	1. Traitement du RLC avec un organosilane	
	2. Autres traitements du RLC	
II.	I. Traitement alcalin	94
	1. Protocoles de fractionnement du RLC	94
	2. Détermination du temps de réaction	94
В.	Procédés de mise en œuvre des thermoplastiques	95
B. I.	Procédés de mise en œuvre des thermoplastiques Procédé d'extrusion	95 95
B. I. 11.	Procédés de mise en œuvre des thermoplastiques Procédé d'extrusion Procédé d'injection	95 95 96
B. I. 11. C.	Procédés de mise en œuvre des thermoplastiques Procédé d'extrusion I. Procédé d'injection Elaboration des composites	95 95 96 97
B. I. II. C. I.	Procédés de mise en œuvre des thermoplastiques Procédé d'extrusion Procédé d'injection Elaboration des composites Mise en œuvre des mélanges par extrusion	

CHAPITRE 3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

A.		Dosage chimique de la matière lignocellulosique	
	I.	Dosage selon la méthode de van Soest	99
	II.	Dosage de la lignine selon la méthode de Klason	99
	III	Dosage des sucres	100
B.		Caractérisations physiques de la matière lignocellulosique	
	I.	Profil granulométrique	101
	H.	Microscopie optique	101
	III.	Microscopie électronique à balayage	
	IV.	Détermination de la densité du RLC 0-1 mm	
	v.	Stabilité thermique du RLC	
C.		Mouillabilité des matières premières	
D.		Caractérisation des composites	
	I.	Comportement mécanique	
	1	Essai de traction	104
	2	. Essai de choc Charpy	
	2 II.	Essai de choc Charpy Caractérisation thermique	105
	2 II. 1	 Essai de choc Charpy Caractérisation thermique Principe de la calorimétrie différentielle à balayage 	

PARTIE C. RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE 1. LA MATIÈRE LIGNOCELLULOSIQUE

A.	Caractérisations du RLC	
I.	Répartition de la taille des particules de RLC	107
1	. Profil granulométrique du RLC 0-1 mm	108
2	2. Profils granulométriques après tamisage du RLC 0-1 mm	
3	 Profil granulométrique de RLC > 1 mm broyé 	
4	. Schéma récapitulatif	
II.	Observations au microscope	
1	. Microscopie optique à lumière directe	111
2	2. Microscopie optique à fluorescence	
3	. Microscopie électronique à balayage	
Ш	. Composition chimique du RLC	
1	. Comparaison des méthodes de dosage	
2	2. Comparaison des constituants pariétaux des différents RLC	
IV	. Détermination de la densité du RLC	
V.	Stabilité thermique	
VI	. Mesures de mouillabilité	
1	. Influence de la polarité du liquide test	
2	2. Influence de la granulométrie	
Conc	clusions	
B.	Fractions cellulosiques : obtention et caracterisations	
I.	Détermination du temps de réaction	
11.	Caractérisations des fractions cellulosiques	
]	. Teneur en lignines des différentes fractions cellulosiques	
2	2. Profils granulométriques	
3	B. Mesures de mouillabilité des fractions cellulosiques	
Con	ICLUSION DU CHAPITRE	

CHAPITRE 2. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES

A.	Propriétés mécaniques des composites à base de polypropylène	127
I.	Matériaux composites non compatibilisés	128
	1. Comportement mécanique du polypropylène	128
	2. Effet d'une seconde extrusion sur le comportement mécanique	
	3. Influence de la granulométrie	130
	4. Influence du taux d'incorporation sur le comportement mécanique	132

II.	Influence de l'ajout d'un agent de pontage133
III.	Influence du traitement alcalin et de l'ajout d'un agent de couplage135
1.	Influence du traitement alcalin
2.	Influence du traitement alcalin couplé à l'ajout d'un agent de pontage
Conclu	138
B. P	Propriétés mécaniques des composites à base de polyester biodégradable
I.	Incorporation du RLC 0-1 mm dans le PBAT
1.	Influence du taux d'incorporation
2.	Influence de la granulométrie du RLC141
II.	Incorporation des fractions cellulosiques dans le PBAT142
1.	Influence de la température de réaction
2.	Influence du milieu de réaction
C. (Comparaison des propriétés mécaniques des deux matrices145
I.	Composites à base de RLC145
1.	Effet renforçant
2.	Contrainte à la rupture146
3.	Allongement à la rupture
II.	Composites à base de la fraction cellulosique FC2147
Conc	CLUSION DU CHAPITRE148

CHAPITRE 3. EVALUATION DE LA COMPATIBILITÉ CHARGE - MATRICE

A. Propriétés de surface	
I. Détermination de l'énergie de surface	149
1. Mesure des angles de contact	149
2. Comparaison des méthodes de Owens / Wendt et Wu	150
3. Application de la théorie Good – van Oos – Chaudhury et dérivé	
4. Application du modèle de Chang	154
Conclusions	
II. Evaluation du travail d'adhésion et de la tension interfaciale	
1. Travail d'adhésion	
2. Tension interfaciale	158
Conclusions	
B. Propriétés thermiques des matériaux	
I. Caractérisations thermiques des composites à base de PP	
1. Thermogramme du PP	161
2. Transition associée à la cristallisation du PP et de ses composites	
3. Transition associée à la fusion des matériaux à base de PP	

II.	Caractérisations thermiques des composites à base de PBAT	
1.	Thermogramme du PBAT	164
2.	Transition vitreuse	
3.	Transition associée à la cristallisation du PBAT et de ses composites	
4.	Transition associée à la fusion du PBAT et de ses composites	
ПІ.	Caractérisations thermiques des composites à base de FC2	
1.	Composites PP / FC2	
2.	Composites PBAT / FC2	
Concl	usions	
C. 1	Etude de la morphologie des composites à base de RLC	
Cond	CLUSION DU CHAPITRE	
CON	CLUSION GÉNÉRALE	
APP	LICATIONS ENVISAGÉES ET PERSPECTIVES	
RÉF	ÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

.

LISTE DES FIGURES

PARTIE A. BIBLIOGRAPHIE

Figure 1 : Structure moléculaire de la cellulose
Figure 2 : Formule développée de monomères précurseurs des lignines7
Figure 3. Lignification des parois de plantes vasculaires
Figure 4. Schéma structural d'un oligomère de lignine : liens intermonomériques les plus fréquents8
Figure 5. Niveaux hiérarchiques et complexité de la paroi végétale
Figure 6. Vue perspective d'une paroi végétale montrant les différentes assises cellulaires10
Figure 7. Complexe lignine – polyosides
Figure 8. Vue longitudinale d'un brin de ramie montrant un «faisceau de fibres» composé de
fibres élémentaires18
Figures 9. Micrographies de fibres de chanvre20
Figure 10. Schéma d'un plant de blé
Figure 11. Micrographie de la coupe transversale d'un brin de paille de blé
Figure 12. Angle de contact à l'équilibre sur une surface solide
Figure 13. Influence du liquide test polaire pour l'évaluation de l'énergie de surface en utilisant la
méthode des moyennes géométriques
Figure 14. Influence de l'extraction des cires, des pectines et des hémicelluloses et des lignines de
fibres de lin roui sur les composantes de l'énergie de surface40
Figure 15. Influence de l'approche sur l'énergie de surface42
Figure 16 Schéma de fixation des différents agents de pontage
The row servering de ministeries elements e elements elements e
Figure 17. Formule générale d'un organosilane
Figure 17. Formule générale d'un organosilane
Figure 17. Formule générale d'un organosilane. 44 Figure 18. Formule chimique du PPgAM. 45 Figure 19. Solubilisation des lignines. 47
Figure 17. Formule générale d'un organosilane. 44 Figure 18. Formule chimique du PPgAM. 45 Figure 19. Solubilisation des lignines. 47 Figure 20. Ancrage mécanique représenté par un phénomène de fibrillation de la fibre cellulosique48
Figure 17. Formule générale d'un organosilane. 44 Figure 18. Formule chimique du PPgAM. 45 Figure 19. Solubilisation des lignines. 47 Figure 20. Ancrage mécanique représenté par un phénomène de fibrillation de la fibre cellulosique48 Figure 21. Influence du traitement réalisé sur l'énergie de surface du lin. 50
Figure 10: Serienz de Intation des chretenis egene de point generale et point generale et point de
Figure 10: Serienz de Intation des chretenin egenne de point genne de point genne de fibrillation 44 Figure 17. Formule générale d'un organosilane. 44 Figure 18. Formule chimique du PPgAM. 45 Figure 19. Solubilisation des lignines. 47 Figure 20. Ancrage mécanique représenté par un phénomène de fibrillation de la fibre cellulosique48 48 Figure 21. Influence du traitement réalisé sur l'énergie de surface du lin. 50 Figure 22. Répartition du marché des composites à base de bois et de fibres de plantes annuelle
Figure 17. Formule générale d'un organosilane. 44 Figure 18. Formule chimique du PPgAM. 45 Figure 19. Solubilisation des lignines. 47 Figure 20. Ancrage mécanique représenté par un phénomène de fibrillation de la fibre cellulosique48 48 Figure 21. Influence du traitement réalisé sur l'énergie de surface du lin. 50 Figure 22. Répartition du marché des composites à base de bois et de fibres de plantes annuelle. 57 Figure 23. Répartition des thermoplastiques dans les composites à base de bois en Amérique du Nord en 2002. 61
Figure 10. Solucita de financia de carterena egene de procession de la fibre de fibrilation de la fibre cellulosique45 Figure 18. Formule chimique du PPgAM
Figure 10: Solicital de matteix de carterene egene de principarties principarties 44 Figure 17. Formule générale d'un organosilane. 44 Figure 18. Formule chimique du PPgAM. 45 Figure 19. Solubilisation des lignines. 47 Figure 20. Ancrage mécanique représenté par un phénomène de fibrillation de la fibre cellulosique48 47 Figure 21. Influence du traitement réalisé sur l'énergie de surface du lin. 50 Figure 22. Répartition du marché des composites à base de bois et de fibres de plantes annuelle. 57 Figure 23. Répartition des thermoplastiques dans les composites à base de bois en Amérique du Nord en 2002. 61 Figure 24. Influence de la granulométrie sur la résistance et la rigidité. 68 Figure 25. Influence du taux d'incorporation en fibres de jute sur le comportement mécanique. 69
Figure 16: Sonemiz de matter d'un organosilane. 44 Figure 17: Formule générale d'un organosilane. 44 Figure 18: Formule chimique du PPgAM. 45 Figure 19: Solubilisation des lignines. 47 Figure 20: Ancrage mécanique représenté par un phénomène de fibrillation de la fibre cellulosique48 48 Figure 21: Influence du traitement réalisé sur l'énergie de surface du lin. 50 Figure 22: Répartition du marché des composites à base de bois et de fibres de plantes annuelle. 57 Figure 23: Répartition des thermoplastiques dans les composites à base de bois en Amérique du Nord en 2002. 61 Figure 24: Influence de la granulométrie sur la résistance et la rigidité. 68 Figure 25: Influence du taux d'incorporation en fibres de jute sur le comportement mécanique. 69 Figure 26. Influence de la matrice sur les propriétés mécaniques de composites à base de chanvre. 72
Figure 10: Sentenz de finance de controlation egona de printgeneral general printgeneral de pri

Figure	29 .	Influence	d'un	agent	de	pontage	sur	le	comportement	mécanique	de	composites
	F	olypropylè	ene - pa	aille de	blé.	,		•••••	••••••	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	•••••	82
Figure	30. C	Comportem	ent mé	caniqu	e du	PHBV cl	nargé	av	ec 10, 20 et 30%	de fibres de	pai	lle de blé.83

PARTIE B. MATÉRIAUX, PROCÉDÉS ET MÉTHODES

Figure 32. Procédé d'obtention du RLC.	
Figure 33. Structure schématique du copolymère éthylène – propylène.	
Figure 34. Structure schématique du poly(butylène)adipate-co-(butylène)téréphtalate)	89
Figure 35. Formule chimique du silane A174	90
Figure 36. Formule chimique du silane A1100	91
Figure 37. Formule du polypropylène greffé anhydride maléique.	91
Figure 38. Formule du terpolymère éthylène -acrylate de méthyle - anhydride maléique	91
Figure 39. Formule chimique de l'acide stéarique	92
Figure 40. Extrudeuse monovis à ogive de cisaillement utilisée.	96
Figure 41. Système d'injection de la presse utilisée	97

PARTIE C. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Figure 42. Granulométrie du RLC brut	107
Figure 43. Profil granulométrique du RLC 0-1 mm.	108
Figure 44. Profils granulométriques des RLC 0-100µm et 0,1-1mm	109
Figure 45. Coupe transversale d'un brin de blé	1 09
Figure 46. Comparaison des profils du RLC 0,1-1 mm et RLC broyé à 1 mm.	110
Figure 47. Schéma explicatif des différents RLC.	111
Figure 48. RLC 0-100 μm	111
Figure 49. RLC 0,1-1mm	111
Figure 50. Paille de blé	112
Figure 51. RLC 0- 100μm	112
Figure 52. RLC 0,1-1mm	112
Figure 53. Fluorescence des dérivés d'acides phénoliques de paille de blé et de RLC	113
Figure 54. Micrographies des RLC 0-100 μm et 0,1-1 mm	114
Figure 55. Détermination des constituants pariétaux du RLC par les méthodes de dosage de va	n Soest
et de lignine Klason (LK) / sucres	115
Figure 56. Influence de la granulométrie du RLC sur les constituants pariétaux	116

Figure 57. Représentation graphique de la droite d'équation 23
Figure 58. Evolution de l'angle de contact d'une goutte de liquide sur une pastille de RLC 0-1 mm.119
Figure 59. Angles de contact des différentes RLC comparés à ceux de la cellulose120
Figure 60. Spectres d'absorbance à différents temps de prélèvement
Figure 61. Cinétique de la réaction de solubilisation des lignines123
Figure 62. Teneur en lignines des différentes fractions cellulosiques comparées à celle du RLC 124
Figure 63. Profils granulométriques des fractions cellulosiques
Figure 64. Comparaison des angles de contact entre les trois liquides et les matières végétales125
Figure 65. Courbe contrainte – déformation du PP chargé avec 9% de RLC 0-1 mm 128
Figure 66. Influence d'une double extrusion sur le comportement mécanique en traction de composites
PP / RLC
Figure 67. Comportement mécanique du PP chargé avec 9 % de RLC130
Figure 68. Comparaison de l'allongement à la rupture et du module d'Young avec la teneur en
cellulose131
Figure 69. Comportement mécanique des matériaux en fonction du taux d'incorporation en RLC 132
Figure 70. Propriétés mécaniques des matériaux compatibilisés
Figure 71. Influence de la teneur en lignines sur le comportement mécanique de matériaux
Figure 72. Influence du traitement à la soude couplé à l'ajout d'un agent de pontage137
Figure 73. Courbes contrainte - déformation du PBAT pur et chargé avec 10, 20 et 30% de RLC 139
Figure 74. Comportement mécanique en traction du PBAT chargé avec le RLC 0-1 mm140
Figure 75. Comportement mécanique en traction des composites à base de PBAT en fonction de la
granulométrie du RLC141
Figure 76. Influence de la température d'hydrolyse dans la soude en milieu aqueux du RLC sur le
comportement mécanique des composites à base de PBAT142
Figure 77. Influence du milieu réactionnel sur le comportement mécanique en traction de composites à
base de PBAT143
Figure 78. Rapport des modules d'Young du composite et de la matrice non chargée145
Figure 79. Rapport des contraintes au seuil d'écoulement du composite et de la matrice non chargée.
Figure 80. Rapport des allongements à la rupture du composite et de la matrice non chargée
Figure 81. Variation des propriétés mécaniques des composites à base de la fraction cellulosique FC2
rapportée à celles des composites à base de RLC en fonction de la matrice147
Figure 82. Energie de surface calculées d'après la méthode de Owens / Wendt (O) et Wu (W) 151
Figure 83. Energie de surface des substrats en appliquant la théorie GVOC. Répartition des
interactions Lifschitz - van der Waals et interactions acide-base de Lewis
Figure 84. Répartition des interactions polaires selon le caractère acide-base des substrats
Figure 85. Interactions acide-base selon la théorie GVOC corrigée par Della Volpe et Siboni

Figure 86. Représentation de l'énergie de surface selon la théorie de GVOC corrigée154
Figure 87. Paramètres de dispersion et acide-base des différents substrats selon le modèle de Chang.
Figure 88. Energie de surface des différents substrats d'après le modèle de Chang
Figure 89. Résumé des propriétés de surface des substrats obtenues par différentes théories et
méthode156
Figure 90. Comparaison des travaux d'adhésion de différents couples matrice / charge selon la
méthode de calcul utilisée158
Figure 91. Tension interfaciale déterminée à partir de l'équation de la moyenne harmonique du travail
d'adhésion159
Figure 92. Thermogramme du copolymère PP pendant le cycle de température
Figure 93. Courbes de cristallisation du PP et des composites PP / RLC162
Figure 94. Courbes de fusion du PP et des composites PP / RLC
Figure 95. Thermogramme d'un échantillon de PBAT injecté164
Figure 96a. Courbes de cristallisation du PBAT non chargé et des composites PBAT / RLC166
Figure 96b. Courbes de fusion du PBAT et de ses composites167
Figure 97. Micrographies MEB du faciès de rupture des composites

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE A. BIBLIOGRAPHIE

Tableau 1.: Principales fibres végétales sèches disponibles au plan mondial par an14
Tableau 2. Récapitulatif des données bibliographiques concernant la composition moléculaire
de fibres lignocellulosiques15
Tableau 3. Angles de spirale de quelques fibres végétales. 16
Tableau 4. Propriétés mécaniques des fibres naturelles végétales 17
Tableau 5. Dimensions de fibres élémentaires
Tableau 6. Influence du procédé d'extraction des fibres de chanvre sur les propriétés mécaniques20
Tableau 7. Comparaison de la résistance à la traction de fibres de lin roui et écru pour différentes
longueurs de fibre testée
Tableau 8. Influence de la composition chimique sur l'organe. 26
Tableau 9. Influence du stade de maturité sur les propriétés mécaniques. 27
Tableau 10. Valeurs de référence prises pour l'eau par Good et al. et Della Volpe - Siboni
Tableau 11. Exemple d'angles de contact entre le bois et différents liquides tests. 41
Tableau 12. Comparaison des propriétés des fibres de verre et des fibres naturelles 55
Tableau 13. Quelques caractéristiques thermiques, mécaniques et physiques de polyesters
-
biodégradables64
biodégradables
biodégradables.
biodégradables. 64 Tableau 14. Liste de quelques polyesters biodégradables chargés par des fibres. 65 Tableau 15. Propriétés mécaniques de composites chargés avec 40% de fibres. 66 Tableau 16. Propriétés mécaniques en traction de composites à base de fibres de lin. 67 Tableau 17. Influence du taux d'incorporation sur le comportement mécaniques de composites polypropylène - bambou. 68 Tableau 18. Propriétés de traction des composites à base de copolymères éthylène – propylène. 70 Tableau 19. Comparaison des propriétés mécaniques de composites à matrice PP et PPgAM. 70 Tableau 20. Influence de la nature de la matrice sur le comportement mécanique en traction
biodégradables.
 biodégradables
biodégradables. 64 Tableau 14. Liste de quelques polyesters biodégradables chargés par des fibres. 65 Tableau 15. Propriétés mécaniques de composites chargés avec 40% de fibres. 66 Tableau 16. Propriétés mécaniques en traction de composites à base de fibres de lin. 67 Tableau 17. Influence du taux d'incorporation sur le comportement mécaniques de composites polypropylène - bambou. 68 Tableau 18. Propriétés de traction des composites à base de copolymères éthylène – propylène. 70 Tableau 19. Comparaison des propriétés mécaniques de composites à matrice PP et PPgAM. 70 Tableau 20. Influence de la nature de la matrice sur le comportement mécanique en traction
biodégradables.

PARTIE B. MATÉRIAUX, PROCÉDÉS ET MÉTHODES

Tableau 25. Teneur en constituants pariétaux de la paille de blé et du RLC	87
Tableau 26. Paramètres d'injection utilisés	

PARTIE C. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tableau 27. Caractéristiques mécaniques du polypropylène 9760.	128
Tableau 28. Evolution des propriétés des composites PBAT - FC par rapport aux composites	PBAT –
RLC	144
Tableau 29. Angles de contact de différents substrats avec les trois liquides tests	150
Tableau 30. Travail d'adhésion de différents composites	157
Tableau 31. Propriétés de surface / propriétés mécaniques des composites chargés à 10%	160
Tableau 32. Température et enthalpie de cristallinité (Tc et Δ Hc) associés à la cristallisation d	u PP. 162
Tableau 33. Caractéristiques thermiques de fusion du PP et de ses composites	163
Tableau 34. Caractéristiques associées à la transition vitreuse du PBAT et de ses composites.	165
Tableau 35. Caractéristiques thermiques liées à la cristallisation du PBAT non charg	é et des
composites PBAT / RLC	166
Tableau 36. Caractéristiques associées à la fusion du PBAT et de ses composites	
Tableau 37. Comparaison des caractéristiques thermiques des composites PP / RLC et PP / FC	2168
Tableau 38. Caractéristiques thermiques des composites à matrice PBAT	

ABREVIATIONS

Matrices

PP	polypropylène (PPC 9760, Atofina)
РВАТ	poly(butylène)adipate-co-(butylène)téréphtalate
	(Eastar Bio Ultra Copolyester 14766, Eastman)

Matières lignocellulosiques

RLC 0-1 mm	fraction < 1 mm de RLC brut
RLC broyé 1mm	fraction > 1 mm de RLC brut qui est broyée à 1 mm
RLC 0-100 µm	fraction < 100 μm de RLC 0-1 mm tamisé à 100 μm
RLC 0,1-1 mm	fraction > 100 μm du RLC 0-1mm tamisé à 100 μm
FC1	fraction cellulosique issue du fractionnement alcalin à température ambiante
FC2	fraction cellulosique issue du fractionnement alcalin à reflux
FC3	fraction cellulosique issue du fractionnement alcalin en milieu organique

Agents de pontage

PPgAM	polypropylène greffé anhydride maléique (OREVAC® CA 100, Atofina)
PEgAM	terpolymère éthylène – acrylate de méthyle - anhydride maléique
	(Lotader®, Atofina)
A174	γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, Crompton Corporation
A1100	γ-aminopropyltriéthoxysilane, Crompton Corporation
AS	acide stéarique, Aldrich

Symboles

Propriétés Mécaniques

E	Module d'Young de traction
E _e	Allongement au seuil d'écoulement en traction
ε _r	Allongement à la rupture en traction
R	Résistance au choc
σ,	Contrainte au seuil d'écoulement en traction
σ _r	Contrainte à la rupture en traction

Propriétés de surface

γ^{d}	Composante dispersive de l'énergie de surface d'un solide
γ^{nd}	Composante non dispersive de l'énergie de surface d'un solide
γ ^{LW}	Energie de surface résultant des interactions de Lifschitz – van der Waals
γ^{AB}	Energie de surface résultant des interactions acide – base
γ ⁺	Energie de surface liée au caractère accepteur d'électrons (acide)
γ ⁻	Energie de surface liée au caractère donneur d'électrons (basique)
γl	Energie libre de surface d'un liquide
γs	Energie libre de surface d'un solide
Ysl	Energie libre de surface d'un solide avec un liquide
L	Liquide
P ^a	Paramètre acide
P ^b	Paramètre basique
P ^d	Paramètre de dispersion
θ	Angle de contact à l'équilibre entre un solide et un liquide
S	Solide
SL	Solide - liquide
W _{SL}	Travail d'adhésion entre un solide et un liquide
W ^{AB}	Travail d'adhésion solide - liquide lié aux interactions acide-base
\mathbf{W}^{LW}	Travail d'adhésion solide - liquide lié aux interactions de Lifschitz - van der Waals.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis quelques années, de plus en plus d'études sont consacrées à la valorisation du matériau lignocellulosique issus de bois et de plantes annuelles en tant que charge dans des matrices plastiques. Ces charges sont largement disponibles au point de vue mondial (Rowell et al., 1997). Elles peuvent provenir des filières bois (sciure, copeau, pulpe,...), textile (coton, lin, ramie,...) ou sacherie (jute, kénaf,...), de co-produits (paille de céréales, bagasse de canne à sucre, enveloppe de noix de coco,...) ou d'agro-ressources locales (sisal, bambou,...). Ces charges peuvent concurrencer les charges minérales et synthétiques. Ainsi, les composites à base de fibres élémentaires de lin sont aussi performants que les composites à base de fibres de verre. Il en est de même pour les composites avec des charges telles que le bois ou les pailles de céréales par rapport aux composites avec des charges minérales comme le talc ou le mica (Sanadi et al., 1994). De plus, la biodégradabilité de la matière lignocellulosique est un atout en rendant les charges plus «écologiques» dans une perspective de développement durable. Par contre, l'un des inconvénients de ce type de matière est la variabilité de ses propriétés physico-chimiques.

Sur le marché mondial, les plastiques les plus couramment chargés par des fibres lignocellulosiques sont les thermoplastiques de grande diffusion comme le polyéthylène le polypropylène et le poly(chlorure de vinyle). Des composites chargés avec 70% de sciure de bois ont été développés dans différents domaines d'application pour remplacer le bois tels que la construction de balustrades, de terrasses, de portes et fenêtres,... aux Etats-Unis, Japon (Wood fibre -Polymer Composites Symposium, Bordeaux, mars 2003). Par ailleurs en Allemagne et en France, par exemple, certains constructeurs automobiles développent aussi des composites à base de fibres de plantes annuelles pour les tableaux de bord, l'intérieur des portières,... Un des problèmes rencontrés dans le cas de matrices polyoléfines est le manque de compatibilité entre charge et matrice qui conduit à des propriétés mécaniques peu satisfaisantes.

Face à la prise de conscience grandissante des consommateurs et aux nouvelles directives européennes concernant la protection de l'environnement, ces composites peuvent être valorisés par recyclage mécanique ou thermique. Une alternative est d'utiliser une matrice biodégradable naturelle ou synthétique pour la fabrication de «biocomposites» compostables (Mohanty et al., 2000). L'inconvénient est le coût de ce type de matrice même si la production est en croissance. De plus en plus d'études sont consacrées aux biocomposites. Le

-1-

développement de nouvelles applications pour la fabrication de produits consommables de masse de faible durée de vie, de produits à usage unique, de produits à usages intérieur,... doivent entraîner une diminution des prix. En effet, les polymères biodégradables coûtent en moyenne 3 à 5 fois plus chers que les thermoplastiques courants. En fin de vie, ils peuvent être éliminés et dégradés par des réactions enzymatiques ou hydrolyses en milieu compost.

En 2001, la région Champagne Ardenne occupe le troisième rang national pour la production de blé (source INSEE, 2001). Avec le département de la Marne, elle finance des projets visant à valoriser les agro-ressources locales pour des applications non alimentaires. Le blé est l'une des productions agricoles qui est à l'origine de divers projets. La paille et le son de blé sont des co-produits de transformation du grain de blé et sont actuellement peu valorisés. Ils constituent une source de fibres lignocellulosiques pour la fabrication d'agro-matériaux tels que les panneaux de particules, la papeterie et plus récemment, la production de composites thermoplastiques. Pour développer les débouchés, certaines valorisations nécessitent une étape de fractionnement chimique du végétal. Cependant, les coûts d'extraction et de transformation limitent actuellement leurs applications potentielles aux domaines pharmaceutique et cosmétologique à forte valeur ajoutée. Par exemple, la production de bioéthanol par fermentation des sucres contenus dans les plantes ligneuses comme la paille de blé (Sun et Cheng, 2002) n'est rentable que si les sous-produits sont utilisés comme combustibles.

Un des axes de recherche et développement de la société ARD (Pomacle, France) est consacré à la valorisation des co-produits du blé (paille et son). Cette société industrialise un procédé de fractionnement de paille et de son de blé pour la production d'un sirop de sucres, issu de l'hydrolyse des hémicelluloses (M. Roller, 1996), afin de synthétiser des tensioactifs. Cependant, la réaction génère aussi un résidu lignocellulosique insoluble. L'objectif de notre étude est de valoriser le résidu lignocellulosique de paille de blé afin de rentabiliser le système global de production. Une des solutions proposées est de l'incorporer dans une matrice thermoplastique. Nous proposons d'utiliser deux différents types de matrice, un polypropylène à caractère hydrophobe et un polyester biodégradable moins hydrophobe afin d'approcher le comportement de ces composites à base de charges lignocellulosiques et les relations charge - matrice.

-2-

L'étude est divisée en trois parties. La première partie est consacrée à l'analyse de la bibliographie et a pour objet de décrire les différentes composantes du système composite afin d'expliquer les divers choix qui ont orienté ces travaux (matrices, procédés, méthodes de caractérisation,...). Dans un premier temps, la variabilité des fibres naturelles végétales est traitée avec comme exemple la paille de blé. Ensuite, l'attention est portée sur les phénomènes qui gouvernent la compatibilité fibre – matrice, en particulier la mouillabilité, et sur les méthodes chimiques de modification de la surface des fibres. Enfin, les composites thermoplastiques à base de fibres naturelles végétales sont développés.

La deuxième partie présente les matières premières, les méthodes de caractérisations utilisées, les traitements chimiques et les procédés de mise en œuvre des composites.

La troisième partie est consacrée à la présentation et à l'interprétation des résultats des travaux de recherche. Après la caractérisation physico-chimique de la matière végétale, le comportement mécanique des différents composites à matrices polypropylène et polyester est décrit puis les phénomènes mis en jeu à l'interface charge – matrice sont appréhendés.

PARTIE A.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE 1 :

LES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES

.

INTRODUCTION

Pour mieux comprendre le comportement des matériaux composites à base de fibres lignocellulosiques et ainsi appréhender l'interface fibre - matrice, nous décrirons, dans un premier temps, la structure de la plante à travers ses parois cellulaires et ses constituants. L'architecture tridimensionnelle, de la microfibrille de cellulose à la cellule, sera exposée pour montrer la complexité de l'édifice pariétal. Les cellules de la plante organisées en tissus qui ont chacun une fonction seront également décrits.

Après cette présentation générale de la structure du végétal, la variabilité des fibres lignocellulosiques sera mise en évidence par leur diversité biologique et leur composition en constituants pariétaux. La structure physique de la cellulose ainsi que son abondance seront reliées aux propriétés mécaniques des fibres. Les différents procédés permettant d'extraire les faisceaux de fibres et les fibres élémentaires seront présentés.

Ensuite, un intérêt particulier sera porté à la paille de blé, agro-ressource d'où est issu le résidu lignocellulosique qui fait l'objet de cette étude. La morphologie et la composition moléculaire seront traitées pour aborder la dépendance des propriétés avec les organes et la maturité de la paille de blé.

A. La paroi cellulaire

La paroi est l'enveloppe la plus externe de la cellule végétale. Elle est constituée principalement de polyosides (cellulose, hémicelluloses, substances pectiques) et de composés de nature phénolique (lignines, ...). Dans de faibles et variables proportions, elle est aussi composée d'eau, d'extractibles, de protéines, d'amidon et de composés inorganiques.

I. Les constituants pariétaux

1. Les polymères osidiques

La cellulose est la macromolécule organique naturelle la plus abondamment synthétisée sur la terre. La quantité produite par les plantes terrestres est estimée à 50 milliards de tonnes par an (Pérez, 2000). La cellulose est un homopolymère constitué de longues chaînes linéaires d'unités D-glucose liées entre elles par une liaison glycosidique β -(1-4). Sa structure chimique est la suivante :



motif de la cellobiose = dimère du D-glucose

Figure 1 : Structure moléculaire de la cellulose.

Les molécules de cellulose sont organisées sous forme de microfibrilles qui forment de minces filaments qui se replient les uns autour des autres. Ainsi, chaque «macrofibrille» a des dimensions de 0,5 μ m sur 4 μ m. Tous les groupements hydroxyle libres sont susceptibles d'être impliqués dans la formation de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires qui peuvent créer des édifices ordonnés. Ces groupements peuvent aussi être le siège de réactions chimiques qui seront présentées ultérieurement (cf. A.2.B.II). La cellulose de la plupart des plantes est hautement cristalline (environ 70%). Cinq formes cristallines de la cellulose sont référencées (Bertonière, 1993) mais seules seront évoquées ici les morphologies les plus courantes (Pérez, 2000) :

- cellulose I, la forme naturelle de la cellulose donc la plus abondante,
- cellulose II, formée de façon irréversible par mercerisation (bain de soude à 20%) ou régénération à partir d'une solution.

La transition de la cellulose I à la cellulose II est irréversible ce qui implique que la forme II est stable et que la forme I est métastable.

Les microfibrilles de cellulose peuvent se lier aux composés pectiques et aux hémicelluloses par des liaisons hydrogène (Esau, 1977). Les hémicelluloses diffèrent beaucoup selon les types de cellules et les groupes de plantes. Elles sont constituées par un très grand nombre de molécules polyosidiques ramifiées ou non qui forment une véritable matrice autour des microfibrilles de cellulose. Elles se composent de monomères hexoses (glucose, mannose, galactose), pentoses (arabinose, xylose), de dérivés méthylés (rhamnose, fucose) ou d'acides (glucuronique, acérique) (Robert et Roland, 1989). Les xyloglucanes (chaînes glucidiques ramifiées par des xyloses) sont les composants majoritaires des hémicelluloses chez les plantes dicotylédones et les graminées.

Les pectines représentent un ensemble complexe de macromolécules glucidiques dont le squelette est principalement constitué par des chaînes α -D-(1-4) galacturonane. Des unités α -L-(1-2) rhamnose viennent s'intercaler ce qui crée des déviations de la chaîne ou coudes pectiques (Robert et Roland, 1989).

-6-

2. Les composés phénoliques

Les acides phénoliques sont surtout présents dans les parois de graminées. Ces composés intermédiaires précurseurs de la biosynthèse des lignines, notamment les acides p-coumariques et féruliques, sont liés aux lignines (Monties, 1980).

Les lignines sont les molécules végétales les plus abondantes après la cellulose. Ce sont des polymères provenant de la polymérisation radicalaire déshydrogénante de trois unités monomères d'alcools phénylpropénoïques qui diffèrent par leur degré de méthoxylation (cf. figure 2) : alcool coumarylique ($R_1=R_2=H$), alcool coniférilique ($R_1=H$, $R_2=OCH_3$) et alcool sinapylique ($R_1=R_2=OCH_3$), les unités monomères sont respectivement appelées H pour hydroxy-phényle, G pour gaiacyle et S pour syringyle.



Figure 2 : Formule développée de monomères précurseurs des lignines.

Ces unités phénylpropane forment une trame qui interpénètre la matrice glucidique et glycoprotéique pariétale précédemment mise en place et modifient ses propriétés. La lignification est schématisée sur la figure 3.



Figure 3. Lignification des parois de plantes vasculaires (d'après Monties et Fukushima, 2001).

Contrairement à la cellulose dont la composition monomérique est universelle, les lignines présentent une grande variabilité naturelle selon leur origine botanique et leur mode d'extraction industrielle. De plus, cette diversité biologique est accrue par la manipulation génétique des plantes dont les lignines sont issues. L'emploi du pluriel est justifié par la complexité de l'organisation macromoléculaire des lignines due aux nombreuses combinaisons possibles des unités monomères et à la diversité des modes de liaisons intermonomériques (d'après Monties, 1998) (figure 4).



Figure 4. Schéma structural d'un oligomère de lignine montrant les liens intermonomériques les plus fréquents (Monties et Fukushima, 2001).

Sur la figure 4 sont représentés les cinq liens intermonomériques les plus courants numérotés de 1 à 5 par ordre de fréquence décroissante entre différentes unités monomères notées M.

3. Autres constituants pariétaux

L'eau est un des composés des parois végétales. La minéralisation des parois produit une quantité de matière inorganique qui est associée au pourcentage de cendre. Elle est élevée chez les plantes contenant beaucoup de silice. Les parois cellulaires peuvent également contenir des glycoprotéines (protéines structurales), des enzymes ainsi que des toxines. Des substances extractibles sont également présentes dans les parois végétales comme les acides gras, alcools gras, terpènes, stéroïdes, cires. Ces substances existent aussi sous forme de dimères et de polymères comme la cutine et la subérine (hétéropolymères d'acides gras).



La figure 5 (d'après Esau, 1977) montre les différents niveaux d'organisation de la plante et la complexité de l'édifice pariétal.

Figure 5. Niveaux hiérarchiques et complexité de la paroi végétale (adaptée d'après Monties, 2002).

Les constituants pariétaux se retrouvent en quantité variable dans la paroi cellulaire. Celle-ci se divise en plusieurs assises pariétales et l'épaisseur des parois augmente avec l'âge (Jarrige et al., 1995).

II. Architecture pariétale

1. Organisation tridimensionnelle de la paroi

La paroi végétale est composée de trois parties : la lamelle moyenne, la paroi primaire et la paroi secondaire. Elle est schématisée sur la figure 6 :



Figure 6. Vue perspective d'une paroi végétale montrant les différentes assises cellulaires (adapté d'après Robert et Roland, 1989).

La lamelle moyenne est la formation la plus périphérique. Elle est commune aux cellules contiguës et forme un ciment constitué de pectines. Ainsi, les cellules sont entourées par une enveloppe hydrophile polyanionique.

La paroi primaire de 1 à 3 µm d'épaisseur se dépose pendant la croissance de la cellule. Elle est principalement constituée d'eau, de cellulose, d'hémicelluloses mais également de substances pectiques. Elle peut aussi contenir des lignines, de la subérine ou de la cutine. Elle est très hydrophile, contient jusqu'à 90% en poids d'eau. C'est la première paroi formée et la seule pour les cellules indifférenciées (méristèmes).

La paroi secondaire se dépose à l'intérieur de la paroi primaire lorsque celle-ci a cessé de s'agrandir. Elle est rigide et inextensible à cause de l'absence de pectines et surtout grâce à une charpente fibrillaire très compacte due à une cellulose hautement cristalline. Elle est enrichie en lignines (pour renforcer la rigidité), cutine et subérine (pour imperméabiliser). Elle est d'une façon générale peu hydratée (moins de 20% d'eau). La paroi secondaire peut atteindre une épaisseur considérable dans certains tissus de soutien (cf. A.1.A.III). Souvent, elle se compose de trois assises cellulaires distinctes : S_1 (assise fine et externe), S_2 (assise médiane) et S_3 (assise interne). Ces assises diffèrent les unes des autres par l'orientation de leurs microfibrilles de cellulose (Robert et Roland, 1989).

2. Rôle des différents constituants pariétaux

Les fibrilles de cellulose sont dispersées dans une masse amorphe d'hémicelluloses et de pectines formant une matrice isotrope, fortement hydrophile et présentant des propriétés de gonflement. La plasticité de la paroi primaire s'explique par la présence de cette matrice. Le rôle des fibrilles est de transformer la matrice hémicellulosique en un système présentant une résistance mécanique élevée (Robert et Roland, 1989).

Les pectines se caractérisent par leur caractère anionique qui en font des molécules échangeuses de cations pouvant capter les molécules chargées transitant dans la paroi. Elles sont également connues pour leur faculté à former des gels c'est à dire des réseaux stables et rigides à larges mailles retenant de grande quantité de molécules d'eau (Robert et Roland, 1989).

Les lignines contribuent au renforcement mécanique des parois végétales et à leur défense contre des agents pathogènes. Elles jouent également un rôle d'hydrophobisation des parois végétales. La fonction de la cutine, de la subérine et des cires consiste à réduire les pertes d'eau de la plante.

Le schéma de la figure 7 met en évidence le rôle d'assemblage des hémicelluloses dans l'édification de la paroi végétale par association des hémicelluloses avec la cellulose. Puis, la lignification de la paroi intervient après formation de complexes lignine - hémicellulose - cellulose.



Figure 7. Complexe lignine – polyosides (adapté d'après Monties, 2002).

Les parois végétales présentent donc une structure très complexe. Elles diffèrent d'un tissu à l'autre par leur épaisseur, leur lignification et par la nature et les fonctions des cellules (Jarrige et al, 1995).

III. Les différents tissus

Les jeunes cellules d'un végétal (méristèmes) se différencient et se spécialisent pour former différents tissus. Le regroupement de ces tissus en vue d'assurer les différentes fonctions (protection, soutien, conduction de la sève, ...) donneront naissance aux organes : racines, tiges, feuilles et fleurs. Les tissus sont classés selon leur fonction (Robert et Catesson, 1990) :

- Tissus superficiels de protection : l'épiderme, d'épaisseur variable, est une assise continue de cellules qui recouvre les organes aériens et les protège contre la dessiccation et les agressions extérieures tout en permettant de réguler les échanges gazeux avec l'atmosphère. La cutine, substance lipidique, imprègne les parois et forme une couche séparée (cuticule) à la surface externe des cellules. Elle rend l'épiderme imperméable et permet à la plante de conserver son eau.
- Tissus assimilateurs et de réserve : les parenchymes sont des tissus peu différenciés qui sont le siège des fonctions élaboratrices de la plante (photosynthèse et stockage des réserves). Ces réserves peuvent être des lipides, protéines, polyosides (amidon).
- Tissus sécréteurs : certaines cellules élaborent en grande quantité des produits qui peuvent être excrétés (nectar, résine) ou bien stockés à l'intérieur (tanin, latex).
- Tissus conducteurs : chez les Angiospermes (plantes supérieures), la circulation des sèves est assurée par un appareil conducteur composé de deux types de tissus : le xylème et le phloème. Le xylème conduit la sève brute, liquide contenant l'eau et les sels minéraux puisés dans le sol par les racines, vers les feuilles où s'effectue la photosynthèse. Il est constitué d'éléments lignifiés. Le phloème ou liber conduit la sève élaborée, solution de substances organiques riches en glucides, des feuilles vers les autres organes. Les parois de ses cellules sont non lignifiées.
- Tissus de soutien : ils sont caractérisés par des parois épaisses et résistantes, lignifiées ou non. Le collenchyme se forme dans les organes jeunes en croissance, aériens essentiellement. C'est un tissu vivant dont les parois primaires non lignifiées sont épaissies par un dépôt de cellulose, ce qui confère à la plante une grande résistance à la flexion et à la traction, une élasticité et une certaine souplesse. Le sclérenchyme est le tissu de soutien des organes dont l'allongement est achevé. C'est un tissu constitué de cellules mortes dont les parois sont épaissies par un dépôt de lignines qui confère dureté et rigidité à la plante. Les cellules de soutien peuvent être plus ou moins allongées dans le sens de l'axe de l'organe. Lorsqu'elles sont très longues par rapport à leur diamètre, c'est à dire pour un facteur de forme (rapport entre la longueur et le diamètre) élevé, elles sont appelées fibres.

Ces fibres sont principalement constituées de cellulose et de lignines et sont appelées «fibres lignocellulosiques». Lorsque le facteur de forme est faible, le terme de «charge» est plus approprié. C'est le cas, par exemple, de gros vaisseaux conducteurs et de débris des parois cellulaires des parenchymes et des épidermes principalement. Plus généralement, toutes ces cellules et leurs débris sont qualifiées de «matériau lignocellulosique».

B. Variabilité des fibres lignocellulosiques

La variabilité des fibres s'exprime par la diversité des tissus végétaux constitutifs des plantes annuelles et arbres d'où elles sont issues, par leurs propriétés mécaniques ainsi que par leur procédé d'obtention.

I. Origine végétale des fibres lignocellulosiques

1. Définition

Selon le procédé d'obtention, le matériau lignocellulosique issu du bois ou de plantes annuelles ne se trouve pas toujours sous forme de fibres. En vue de son incorporation dans une matrice polymère, il est classé en trois catégories (Sanadi et al., 1997) :

- les farines de bois et de déchets agricoles,
- les fibres de bois et de papier,
- les fibres de plantes annuelles.

Les farines sont considérées comme des charges sous forme de particules et non comme des fibres. Les fibres de bois, de papier et de plantes annuelles sont regroupées sous le terme de «fibres lignocellulosiques». Les fibres de bois utilisées pour la fabrication du papier en Europe sont issues des feuillus (peuplier, charme, bouleau, ...) ou de conifères (pin, épicéa, ...). La majorité des fibres de plantes annuelles (pailles, jute, chanvre, sisal, ...) est produite dans des pays comme l'Inde, la Chine, le Brésil, ... La production mondiale de fibres à partir de bois est très largement supérieure à celle des diverses plantes annuelles qui reste cependant localement intéressante.
2. Disponibilité des fibres lignocellulosiques

Les fibres de plantes annuelles incorporées dans une matrice peuvent être classées selon l'organe de la plante où elles sont prélevées : la tige, la feuille, la graine et le fruit (George et al., 2001). Les plus abondantes sont issues de la tige. Nous pouvons citer les pailles (blé, lin), les fibres issues du phloème (jute, kénaf, chanvre), des bagasses de cannes à sucre, des bambous,... Les fibres de sisal, d'abaca, de hennequin et de banane sont issues des feuilles. Les fibres de noix de coco sont issues de la coque. Les fibres de coton sont extraites de l'enveloppe de la graine du cotonnier. Le bois (feuillus, conifères et bambous) est la source principale de fibres. Le tableau 1 regroupe la production des fibres lignocellulosiques en 1996 au plan mondial et illustre l'importance majeure des bois et pailles comme sources de fibres à finalité papiers et cartons, principalement.

Source de fibres	Milliers tonnes	Principaux pays producteurs
Fibres de bois	1 750 000	Etats-Unis, Canada, Suède, Chine,
Pailles (blé, riz, orge, avoine, seigle, lin)	1 145 000	Union européenne, Canada,
Bagasse de canne à sucre	75 000	Inde, Cuba, Brésil, Chine,
Bambou	30 000	Chine,
Fibres de coton	15 000	Afrique, Brésil,
Jute, kénaf, chanvre	11 000	Asie,
Sisal, abaca, hennequin	4 500	Brésil, Chine, Mexique, Philippines,
Noix de coco	200	Inde, Sri Lanka,

Tableau 1 : Principales fibres végétales sèches disponibles au plan mondial en 1996 (Rowell et al., 1997 ; Li et al., 2000).

3. Composition chimique des fibres lignocellulosiques

Les constituants majoritaires des fibres lignocellulosiques sont les celluloses, hémicelluloses et les lignines. Le tableau 2 regroupe les données de la littérature concernant les principaux constituants pariétaux des fibres de plantes annuelles et de bois.

	cellulose	hémicelluloses	lignine	pectines	cendre
		% matière sèc	he		
Paille de blé	51-54	26-30	16-18	-	7-8
Lin roui	60-70	15-21		2-3	
Jute	55-64	12-18	12-15	0-1	8
Kénaf	55-59	18-20	7-8	5	2-5
Ramie	68	13	2	2	5
Chanvre	67	18	3-4	1	
Bagasse	48	22	20		6
Bambou	34-36	15-16	26-28		3
Sisal	54-66	10-14	10-14	1	7
Abaca	63-65	20	5	1	1
Hennequin	60	28	8		
Banane	64		5		
Noix de coco	36-46	10	31-45	3-4	
Fruit palmier	53	19	22		
Coton ·	83	6			1-1,5
Bois feuillus	38-49	19-26	23-30		< 1
Bois conifères	40-45	7-14	26-34		< 1

Tableau 2. Récapitulatif des données bibliographiques concernant la composition moléculaire de fibres lignocellulosiques (McDougall et al., 1993 ; Khan et Ahmad., 1996 ; Albano et al., 1999 ; Valadez Gonzalez et al., 1999 ; Mohanty et al., 2000a ; Angelini et al., 2000)

D'après le tableau 2, la fibre de coton possède la teneur en cellulose la plus élevée. Les teneurs en lignines sont particulièrement élevées dans les bagasses de canne à sucre, le bambou, l'enveloppe de la noix de coco et la paille de blé. Elles résultent des procédés d'extraction et peuvent beaucoup varier en fonction des techniques choisies. Les dimensions des fibres varient également d'une plante à l'autre comme indiquées dans le tableau 5 de la partie B.III.1.

Les caractéristiques mécaniques des fibres lignocellulosiques dépendent d'un grand nombre de facteurs qui sont présentés dans le chapitre suivant : composition chimique, structure moléculaire (degré de polymérisation, la cristallinité, l'orientation des chaînes, ...) de la cellulose (Bledzki et Gassan, 1999), lignines résiduelles principalement. Elles varient aussi beaucoup en fonction de la teneur en eau et des modalités de déshydratation.

II. Relation structure – propriétés des fibres lignocellulosiques

1. Structure physique

L'orientation des fibres de cellulose est variable selon les couches cellulaires (figure 6) ; elle se caractérise par l'«angle des microfibrilles ou angle de spirale» que fait le faisceau de microfibrilles par rapport à l'axe de la fibre au niveau de la paroi secondaire. Le tableau 3 présente les angles de spirale de plantes annuelles (d'après Mukherjee et Satyanarayana, 1986 ; d'après Bledzki et al., 1996).

Fibre	Cellulose % MS	Lignine % MS	Angle de spirale (°)	Humidité %
Chanvre	78	1	8	8
Ramie	74	4	6	11
Lin	71	2	10	10
Sisal	67	8	20	11
Jute	61	13	8	13
Coco	43	45	45	8

Tableau 3. Angles de spirale de quelques fibres végétales (MS = matière sèche).

D'après le tableau 3, les teneurs en cellulose des fibres de lin, ramie et chanvre sont élevées (71-78 %) et les fibrilles des macromolécules de cellulose sont orientées avec un angle faible (<10°). Le sisal a aussi une forte teneur en cellulose mais l'angle de spirale plus élevé (20°). La structure physique, c'est à dire l'enchaînement des microfibrilles de cellulose, est étroitement liée aux propriétés physiques des fibres (Bledzki et al., 1996; Reiterer et al. 1999). La littérature décrit largement les propriétés mécaniques et physiques des fibres de plantes annuelles utilisées dans l'industrie textile ou la corderie (lin, coton, jute, sisal) et des fibres de bois utilisées en papeterie. Par contre, peu de données bibliographiques concernent les propriétés des plantes annuelles n'ayant pas d'application dans le textile telles que les pailles de céréale, par exemple.

2. Propriétés mécaniques

D'une manière générale, les propriétés mécaniques des fibres de plantes annuelles sont peu présentées au travers de la littérature. Le tableau 4 rassemble les données de rigidité, de résistance et de fragilité de quelques fibres obtenues par analyse de la bibliographie correspondante.

Types	Densité	Module de traction	Résistance en traction	Allongement (%)
		(GPa)	(MPa)	
Paille de blé	<u></u>	4 - 13	50 - 120	
Lin	1,5	28	345-1100	2,7-3,2
Jute	1,45	13-27	350-550	1,2-2,5
Chanvre	1,48	29 - 70	550-900	1,6-3.5
Ramie	1,5	20-70	550-900	1,6 - 4
Kénaf	1,47	6-8	1580	2,7
Abaca	1,35	20	900	3,5
Sisal	1,45	9-20	400-700	2-14
Hennequin	1,5	3-14	200-500	5-10
Banane		32	780	2
Coco	1,15	4-6	130-220	15-40
Coton	1,5	5-12	300-800	3-10
Kapok		19		1-2

Tableau 4. Propriétés mécaniques des fibres naturelles végétales

(Bledzki et al., 1996 ; Hornsby, et al., 1997a ; Bream et al., 1997 ; Caulfield et al., 1999 ; Mwaikambo et Ansell, 1999 ; Bledzki et Gassan, 1999 ; Valadez Gonzalez et al., 1999 ; Canche et al., 1999 ; Kronsberg, 2000 ; Mohanty et al., 2000a ; Wambua et al., 2003 ; Oksman et al., 2003).

D'après le tableau 4, les fibres de lin, ramie, chanvre et kénaf dites «fibres libériennes» issues du phloème sont à la fois les plus rigides et les plus résistantes. Les fibres de sisal, abaca et hennequin dites «fibres dures» plutôt lignocellulosiques (Karmaker et Hinrichsen, 1991) ont un module de traction intermédiaire. Les fibres de paille de blé possèdent la rigidité et la résistance en traction les plus faibles. Toutes ces propriétés sont susceptibles de varier beaucoup en particulier en fonction de la qualité des végétaux récoltés et des procédés d'extraction des fibres.

D'après les tableaux 3 et 4, nous constatons que les propriétés mécaniques sont corrélées avec la teneur en cellulose et l'angle de spirale. Les fibres libériennes présentent l'angle de spirale le plus faible et sont riches en cellulose. Etant donné que la cellulose apporte les propriétés de résistance et de rigidité à la plante, ces fibres ont les propriétés mécaniques les plus élevées. McLaughlin et Tait (1980) ont rapporté que la teneur en cellulose et l'angle des microfibrilles sont les facteurs les plus importants qui gouvernent les propriétés mécaniques des fibres (d'après Lin, 1986). Pour des fibres lignocellulosiques riches en cellulose, plus l'angle de spirale est petit, meilleur sera leur comportement mécanique, le module de traction en particulier. Cependant, la qualité et les propriétés des fibres dépendent de nombreux autres facteurs tels que les dimensions, la maturité du végétal, le procédé de transformation des fibres,... développés dans le paragraphe suivant.

III. Variabilité des fibres lignocellulosiques

1. Fibre technique / fibre élémentaire

La fibre élémentaire des plantes correspond à une cellule tandis que la fibre technique est constituée de plusieurs fibres élémentaires constituant ainsi un «faisceau de fibres». La plupart des fibres libériennes (jute, ramie, lin, ...) se présentent sous la forme de faisceaux et sont utilisées dans les secteurs de la corderie, du tissage,... La figure 8 montre un faisceau de fibres élémentaires observé en microscopie électronique à balayage.



Figure 8. Vue longitudinale d'un brin de ramie montrant un «faisceau de fibres» composé de fibres élémentaires (observations MEB, Angelini et al., 2000).

Le tableau 5 regroupe les dimensions de quelques fibres élémentaires végétales.

Source	Longueur (L)	Diamètre (D)	Facteur de forme
	mm	μm	(L/D)
Jute	2,2-2,5	16	160
Lin	2-40	20-30	90-2000
Ramie	39-150	31	1300-5000
Chanvre	8,5-20	22	400-900
Sisal	2,7-3,4	19-20	140-180
Coton	24-64	18-28	1250
Blé	0,5-1,5	7-30	20-80

Tableau 5. Dimensions de fibres élémentaires (Mc Dougall et al, 1993).

Pour les plantes libériennes (lin, chanvre, ...), il est relativement facile de séparer les fibres du faisceau par rouissage (dégradation des ciments pectiques). Il n'en est pas de même pour toutes les fibres comme pour la paille de blé qui ne contient pas de substances pectiques.

2. Variabilité technique des fibres

Les différentes étapes de transformation de la fibre sont les suivantes (van Dam, 2000) :

- extraction de la fibre : rouissage, décorticage, teillage, ...
- préparation de la fibre : nettoyage, sérançage, peignage, affinage, extrusion, explosion vapeur, traitements chimiques et enzymatiques, ...
- transformation finale de la fibre : filage, tissage, compound, ...

Lors de la récolte du lin, une première étape de rouissage des tiges est nécessaire pour dégrader les substances pectiques. Ensuite, la technique de dégommage (élimination des pectines) des faisceaux de fibres libère les fibres élémentaires avec lesquelles il est possible d'obtenir un effet de renforcement presque aussi performant qu'avec des fibres de verre (Singleton et al., 2003). Cette technique permet d'extraire la fibre élémentaire la plus longue. Plusieurs procédés dits thermomécaniques sont également utilisés pour préparer les fibres. Par exemple, l'explosion à la vapeur permet de rompre les parois cellulaires et fractionne le matériau lignocellulosique en ses principaux composés : cellulose, lignines, hémicelluloses. Les micrographies MEB 9a et 9b montrent l'influence du procédé de transformation sur la structure et l'état de surface des fibres.



Figures 9. Micrographies MEB de fibres de chanvre (www.chanvre-info.ch/info/fr/article 462.html). (a) Séparation mécanique, 20 à 50 fibres élémentaires sont réunies en faisceau de fibres par des substances pectiques (surface rugueuse).

(b) Séparation par explosion à la vapeur, les fibres sont bien isolées grâce à l'élimination de la majeure partie des substances pectiques (surface plus lisse).

Les procédés de transformation (broyage, affinage, extrusion, explosion à la vapeur, ...) affectent les propriétés des fibres comme la capacité d'absorption, la fibrillation, la résistance et les dimensions des fibres (Keller, 2003). Ils ont un impact important sur la qualité du produit final. En effet, la résistance à la traction des fibres est influencée par le raffinage. Plus la fibre est raffinée, plus la résistance à la rupture est élevée (Mukherjee et Satyanarayana, 1986). Pour exploiter au maximum le potentiel de renforcement des fibres, il est préférable d'incorporer les fibres élémentaires dans une matrice. En effet, les fibres techniques de lin ont des propriétés mécaniques (module d'Young 50-60 GPa et résistance à la traction 0,6-0,7 GPa) plus faibles que les fibres élémentaires (module d'Young 80 GPa et résistance à la traction 1,5 GPa)(Singleton et al., 2003). D'après Avella et al. (1995), les dimensions et les propriétés des fibres varient selon le procédé utilisé. Les caractéristiques de fibres de chanvre obtenues selon le procédé d'explosion à la vapeur et par dégommage sont présentées dans le tableau 6.

Caractéristiques	Explosion vapeur	Dégommage
Longueur moyenne des fibres (mm)	8,0	15,2
Diamètre moyen des fibres (µm)	23	25
Facteur de forme	350	600
Résistance en traction (MPa)	900	550
Module d'Young (GPa)	30-90	30-90
Allongement à la rupture	1,6-3,5	

Tableau 6. Influence du procédé d'extraction des fibres de chanvre sur les propriétés mécaniques(Avella et al., 1995).

D'après le tableau 6, les fibres de chanvre obtenues par explosion à la vapeur sont plus courtes mais possèdent une résistance à la traction supérieure par rapport aux fibres obtenues par dégommage.

Eichhorn et al. (2001) ont étudié les propriétés mécaniques de fibres de lin écru et de lin roui. Le tableau 7 présente la résistance à la traction de fibres de lin écru et roui sous forme de faisceaux et de fibre élémentaire en fonction de la longueur de fibre testée.

		Résistance en	traction (MPa)
Longueur de fibre testée (mm)	Type de fibre	Roui	Ecru
3,5	élémentaire	822	446
	faisceau	110	125
8	élémentaire	766	668
	faisceau	157	389

Tableau 7. Comparaison de la résistance à la traction de fibres de lin roui et écru pour différentesIongueurs de fibre testée (d'après Eichhorn et al., 2001).

D'après le tableau 7, quelle que soit la longueur de fibre testée, la fibre élémentaire est plus résistante que le faisceau de fibres. Les fibres de lin roui ont tendance à présenter une meilleure résistance à la traction que les fibres de lin écru.

Selon le procédé d'obtention des fibres, les propriétés mécaniques diffèrent. Cette variabilité peut aussi être d'ordre biologique.

3. Variabilité biologique des fibres

Pour la production de fibres libériennes, la date de la récolte influence considérablement leur composition chimique. Par exemple, la date de récolte pour la fabrication de fibres de chanvre séparées mécaniquement (corderie, textiles grossiers) est habituellement fixée à la maturité technique en raison du rendement important. La teneur en lignines est alors élevée et rend le dégommage de la filasse plus difficile pour la production de fibres élémentaires, utilisées de préférence pour le renforcement des polymères et pour la production des textiles fins.

Outre la composition chimique, les propriétés mécaniques des fibres peuvent aussi varier en fonction de l'âge de la plante. La résistance, la rigidité et la ténacité des fibres de sisal augmentent avec l'âge de la plante (Chand et Hashmi, 1993). En effet, le vieillissement de la

plante permet un accroissement de l'épaisseur des parois végétales, en particulier les parois secondaires et donc de leur lignification ce qui entraîne une variation des propriétés mécaniques. Fahn (1990) a reporté les effets de la variation de la lignification et de la morphologie des fibres cellulosiques sur la production et la qualité des fibres. Cette variation est corrélée avec les conditions de développement génétique.

Selon la date de récolte des plantes, la composition chimique et les propriétés mécaniques des fibres sont donc variables. Les différentes espèces, les conditions climatiques, le sol, la densité des cultures, la mutation génétique... sont autant de facteurs qui étendent la variabilité biologique (Fahn, 1990).

C. Exemple de source de fibre naturelle végétale : la paille de blé

En 2001, l'union européenne a récolté 104 millions de tonnes de blé (rapport général sur l'activité de l'Union Européenne, 2001) sachant que la paille représente environ 30 à 40% du poids du grain récolté (Rizatto et Knight, 1996). Elle est principalement employée comme litière des animaux d'élevage et pour amender les sols de culture en diminuant la quantité d'engrais ajoutée. L'une des voies possibles de valorisation est son utilisation comme charge dans les composites (Avella et al., 1995).

I. La paille de blé

1. Morphologie

La paille est constituée de tiges, de feuilles et de nœuds (figure 10). La section entre-nœuds est un tube creux ayant une épaisseur annulaire de 0,5 mm environ. La longueur de la tige varie d'une espèce à l'autre. Par rapport aux feuilles, la tige est l'organe le plus intéressant pour la production de «fibres». Cependant, lors de la récolte, tiges et feuilles ne sont pas séparées.



Figure 10. Schéma d'un plant de blé

Il est cependant possible de séparer les composants du blé en fractions feuilles, nœuds et entre-nœuds.

2. Séparation des différents organes de la paille de blé

Différentes techniques de fragmentation et de séparation ont été mises au point mais certaines présentent de faibles rendements (Avella et al., 1995). Parmi les plus efficaces, une technique a été développée pour des applications industrielles. Après une étape de découpe de la paille, une séparation des constituants est réalisée par utilisation d'un flux d'air contrôlé. Ce système permet d'éliminer les fractions de feuilles. Ensuite, un broyage suivi d'un fort flux d'air permet d'exclure les fractions nodales, dans l'objectif de conserver les fractions internodales qui contiennent les fibres les plus longues (Rizatto et Knight, 1996). Une séparation mécanique des constituants botaniques à l'aide d'un broyage suivi d'un tamisage à 1 mm permet d'obtenir deux fractions : les éclats (fraction > 1 mm) et la farine. Les éclats sont constitués principalement d'entre-nœuds et la farine de feuilles et de nœuds (Papatheofanous et al., 1998).

3. Structure de la paille de blé

Une coupe transversale (MEB) de paille de blé est présentée sur la figure 11 et montre la complexité de sa structure (Kronbergs, 2000). De l'extérieur vers l'intérieur, elle comprend le sclérenchyme, les cernes de parenchyme et les faisceaux de tissus vasculaires inclus dans du parenchyme.



Figure 11. Micrographie MEB de la coupe transversale d'un brin de paille de blé (communiquée sur www.physics.siu.edu/).

Le parenchyme forme le tissu central, en général non lignifié, donc peu résistant mécaniquement dans lequel sont dispersés de façon plus ou moins régulière les faisceaux vasculaires incorporés dans ce matériel cellulaire composé principalement de cellulose. Ces faisceaux sont impliqués dans le transport de l'eau et des nutriments le long de la tige. Le sclérenchyme, tissu ligneux, forme une couche cylindrique de faible épaisseur autour du parenchyme. Son état de forte lignification contribue à rigidifier la structure de la tige. L'épiderme, riche en cellulose, forme une couche relativement résistante, imperméable à l'eau et rigide qui protège les cellules en croissance (White et Ansell, 1983).

Comme tout organe végétal, la paille est composée de différents tissus qui sont tous constitués de cellules assemblées par la lamelle moyenne. Les parois cellulaires de ces tissus représentent 80 à 90% du poids sec. De plus, la paille contient 5 à 10% de silice et 5 à 15%

d'extractibles dont la plupart sont solubles dans l'eau. En comparaison, la proportion des parois cellulaires du bois représente 95%. La densité apparente est de 0,34 et tient compte de la matière solide et des pores. Elle est toujours plus faible que la densité absolue (Mwaikambo et Ansell, 2001).

II. Composition chimique de la paille de blé

D'un point de vue botanique, la paille a la même composition chimique que le bois. Elle est répertoriée comme une cellule type «bois».

1. Constituants pariétaux

Le constituant principal de la paille de blé est la cellulose qui représente 35 à 40 % de la matière sèche (MS). Les hémicelluloses de paille de blé sont constituées principalement de xylose (70-75 % MS), d'arabinose (10-15 % MS), d'acides uroniques (4-5 % MS). Les autres sucres simples tels que le galactose, le glucose et le mannose sont plus faiblement représentés (Sun et al., 1996). Les acides phénoliques sont liés aux lignines et/ou aux arabinoxylanes par des liaisons ester et éther (Sun et al., 1997). La paille de blé est dépourvue d'une quantité significative de pectines (Hornsby et al, 1997a). La couche épidermique cireuse de la paille peut être extraite par extraction Soxhlet avec un mélange chloroforme / méthanol, 2 : 1 ; v/v (Sun et al., 1996). Les cendres de paille de blé (jusqu'à 12% en poids de matière sèche) sont principalement constituées d'oxyde de silice (36 %) et de potassium (18 %) (Jenkins et al., 1996).

2. Les lignines de paille de blé

D'après Sun et al. (1997), la majorité des lignines de blé serait liée aux hémicelluloses par des liaisons éther. Plusieurs méthodes permettent d'extraire les lignines du matériau lignocellulosique. L'une des méthodes consiste à solubiliser les lignines par «cuisson» du matériau lignocellulosique en milieu alcalin à haute température. Après récupération par filtration de la liqueur noire obtenue, les lignines sont précipitées en milieu acide (Gillaranz et al., 1998). D'autres méthodes existent telles que la solubilisation des lignines en milieu organique, en milieu enzymatique, selon le procédé Kraft, ... Les lignines extraites ont des structures et des poids moléculaires variables selon la méthode d'extraction.

-25-

Les valeurs de la composition chimique de la paille varient beaucoup d'une étude à une autre. Elles diffèrent jusqu'à 12% parfois pour un constituant pariétal suivant la méthode de dosage utilisée. Elles dépendent aussi de la saison de semis (blé d'hiver ou blé d'été), des conditions de croissance et des variétés ; du stade de maturité de la plante, de l'organe où a été prélevé l'échantillon (Vidaud et al., 1982). Certains de ces facteurs de variabilité sont discutés dans la partie suivante.

III. Variabilité des caractéristiques physiques et chimiques

1. Variabilité de la composition chimique

Outre la variabilité des espèces végétales du blé, la composition chimique de la paille varie également en fonction de ses principaux composants (tige, feuille, nœud). Par exemple, d'après les données du tableau 8, les nœuds et les feuilles contiennent moins de constituants pariétaux par rapport aux entre-nœuds.

·	Paille entière	Entre-nœuds
Cellulose	32	35
Hémicelluloses	29	29
Lignines	16	18
Cendre	5	4
Autres	18	14

Tableau 8. Influence de la composition chimique sur l'organe (Papatheofanous et al., 1998).

Cette variabilité s'exprime également au travers de l'organisation moléculaire des lignines de paille de blé. En effet, les quantités et le type d'associations des acides phénoliques dans les fractions de lignines extraites varient selon qu'elles sont issues des feuilles ou des entrenœuds (Billa et Monties, 1995).

2. Variabilité des propriétés mécaniques

L'influence du stade de maturité de l'entre-nœud sur les propriétés mécaniques de la paille de blé a été étudiée. Le tableau 9 présente le comportement mécanique des entre-nœuds en fonction du stade de maturité de la plante (O'Dogherty et al., 1995).

Stade de maturité	Module d'Young
(trimestre)	GPa
Premier	4,8
Deuxième	4,8
Troisième	5,5
Quatrième	6,6

Tableau 9. Influence du stade de maturité sur les propriétés mécaniques.

D'après le tableau 9, plus l'entre-nœud est mature et plus la matière est rigide.

La paille de blé est donc constituée de feuilles, de nœuds et d'entre-nœuds. Elle est moyennement riche en cellulose et l'angle de spirale des microfibrilles est supérieur à 10°. Par conséquent, les propriétés mécaniques sont faibles par rapport aux autres sources de fibres lignocellulosiques (B.II.2). La composition chimique et les propriétés mécaniques de la paille de blé dépendent de l'organe où l'échantillon est prélevé, du stade de maturité de la plante, ...

CONCLUSION DU CHAPITRE

La cellulose est le principal constituant des parois végétales. Sa composition monomérique est universelle contrairement aux lignines qui présentent une grande variabilité naturelle. La paille de blé, co-produit de plante annuelle peu valorisé, est constituée de feuilles, nœuds et entre-nœuds. Elle a une composition chimique et des caractéristiques mécaniques variables en fonction de l'organe de prélèvement, du stade de maturité de la plante,... Cette agro-ressource est une source potentielle de fibres qui peuvent être extraites par des procédés thermomécanochimiques autres que le rouissage puisqu'elles contiennent des pectines en trop faible teneur. Une séparation mécanique des constituants botaniques à l'aide d'un broyage suivi d'un tamisage permet de séparer les entre-nœuds des nœuds et des feuilles. Pour valoriser la paille de blé (bioéthanol, tensioactifs, ...), une étape de fractionnement est nécessaire et génère une fraction insoluble de nature lignocellulosique dont la fraction ligneuse peut, entre autres, être solubilisée en milieu alcalin. r

CHAPITRE 2 :

ETAT DE SURFACE

DES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES

·

INTRODUCTION

L'application principale de l'adhésion est l'assemblage par collage à l'aide d'adhésifs. Cependant, le champ d'application de l'adhésion n'est pas restreint aux assemblages collés mais chaque fois que des solides sont mis en contact. C'est le cas des peintures et vernis, des matériaux multicouches, des mélanges de polymères et des matériaux composites. En effet, les propriétés finales de ces matériaux dépendent de manière significative de la qualité des interfaces. Une meilleure compréhension des phénomènes d'adhésion est requise pour tenter de les améliorer. La complexité de ceux-ci a généré diverses théories et un modèle (Schultz et al., 1996) :

- théorie thermodynamique de l'adhésion
- théorie de la liaison chimique
- modèle de l'ancrage mécanique
- théorie électrique
- théorie des couches de faible cohésion et concept d'interphase
- théorie de la diffusion.

Chacune de ces théories est valable dans un domaine précis dépendant de la nature des solides en contact et des conditions de formation des systèmes. Ainsi, elles ne s'excluent pas l'une et l'autre et leur importance dépend largement du système étudié.

Les propriétés des composites thermoplastiques à base d'une charge végétale dépendent en grande partie des interactions charge - matrice. Les constituants pariétaux des fibres lignocellulosiques comme la cellulose et les hémicelluloses en font des systèmes hydrophiles. Dans une première partie, la théorie thermodynamique de l'adhésion sera développée à travers une définition du mouillage. En effet, les fibres peuvent être caractérisées par leur mouillabilité et les différentes techniques de mesure seront présentées ainsi que diverses approches mathématiques pour accéder à l'énergie de surface. Outre la théorie thermodynamique de l'adhésion à l'interface charge mécanique, permettant aussi d'expliquer les phénomènes d'adhésion à l'interface charge - matrice, seront développés dans la deuxième partie. Quelques méthodes chimiques de modification de l'énergie et de l'état de surface des fibres ainsi que l'influence des traitements sur les fibres seront présentées.

A. Théorie thermodynamique de l'adhésion

La théorie thermodynamique de l'adhésion est attribuée à Sharpe et Schonhorn (1963). Elle est fondée sur le principe que l'adhésion est essentiellement le résultat des forces interatomiques et intermoléculaires existant à l'interface. Les forces interfaciales les plus communes proviennent des interactions de van der Waals et des interactions acide-base de Lewis. L'amplitude de ces forces est reliée à des grandeurs thermodynamiques telle que l'énergie libre de surface des substrats. Dans le cas de matériaux composites, il est donc nécessaire de caractériser l'état de surface de la charge et celui de la matrice pour optimiser l'interface et les propriétés des composites. L'énergie de surface peut être calculée par des mesures de mouillabilité.

I. Mouillage et énergie de surface

1. Définition du mouillage

Le terme mouillage recouvre tous les phénomènes apparaissant quand un liquide est mis en contact avec un liquide immiscible ou un solide. Le mouillage de la surface est le pouvoir qu'aura une surface à former un film homogène lorsqu'elle est en contact avec un liquide. Un film homogène de liquide sur une surface est obtenu quand l'énergie de surface du liquide est inférieure ou égale à celle du solide.

2. Définition de l'énergie de surface

Pour un système solide - liquide, l'équilibre de mouillage peut être défini par le profil d'une goutte de liquide déposée sur une surface solide plane, présenté sur la figure 12.



Figure 12. Angle de contact à l'équilibre sur une surface solide.

avec γ_{LV} , γ_{SV} et γ_{SL} les tensions interfaciales liquide – vapeur, solide – vapeur, et solide – liquide respectivement. L'équation de Young (1805) reliant l'énergie de surface du solide au point triple (solide, liquide, vapeur) à l'angle de contact à l'équilibre θ s'écrit suivant l'équation 1.

$$\gamma_{\rm SV} = \gamma_{\rm SL} + \gamma_{\rm LV} \,\cos\!\theta \tag{1}$$

Le terme γ_{SV} est sensiblement inférieur à l'énergie libre de surface γ_S du solide. La différence entre ces deux énergies est appelée la pression d'étalement de la vapeur sur le solide. Il est généralement considéré que la vapeur adsorbée est négligeable pour des matériaux de faible énergie de surface comme c'est le cas pour les polymères (Sutherland et Heath, 1998). L'équation de Young prend alors la forme de l'équation 2.

$$\gamma_{\rm S} = \gamma_{\rm SL} + \gamma_{\rm L} \cos\theta \tag{2}$$

L'énergie libre de surface (équation 3) correspond à la variation d'enthalpie libre (G) mise en jeu pour accroître la surface d'une unité d'aire (A).

$$\gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{T,P,n}$$
 à température, pression et nombre de moles fixés. (3)

Pour un solide, on parle généralement d'énergie de surface et pour un liquide de tension superficielle. L'unité est le mJ.m⁻² ou le mN.m⁻¹. Un classement des surfaces solides est effectué en fonction de leur énergie γ :

- surface hydrophobe ne présentant pas ou peu d'adhésivité, $10 < \gamma < 35 \text{ mJ.m}^{-2}$,
- surface hydrophile présentant une bonne adhésivité, $\gamma > 50 \text{ mJ.m}^{-2}$,
- surface amphiphile, $35 < \gamma < 50 \text{ mJ.m}^{-2}$.

Il existe différentes méthodes pour mesurer la mouillabilité d'un substrat et certaines sont présentées dans le paragraphe suivant.

II. Mesures de la mouillabilité

1. Chromatographie gazeuse inverse

La chromatographie gazeuse inverse (CGI) est une technique de caractérisation de surfaces de matériaux sous forme de particules, de fibres, de poudre, ...(Gardner et al., 1999). Des

liquides purs et de composition connue (molécules sondes) sont injectés au travers d'une colonne constituée d'un solide (particules, fibres, poudre) dont les propriétés de surface sont à étudier. Les sondes, une fois injectées sont entraînées par un gaz vecteur et développent des interactions avec la colonne conduisant à l'adsorption des molécules selon leur affinité chimique. En variant la nature des sondes, des paramètres thermodynamiques sont déterminés. Ainsi, les sondes apolaires tels qu'une série d'alcanes permettent d'accéder à la composante dispersive de l'énergie de surface tandis que le chloroforme (accepteur d'électron) et le tétrahydrofurane (donneur d'électron) permettent d'évaluer les propriétés acide - base des substrats. Par exemple, des fibres cellulosiques (Trejo o'Reilly et al., 1998; Tshabalala et Han, 1999), des fibres de bois (Coupas, 1996), de la pulpe thermomécanochimique (Kandem et Riedl, 1991), des lignines (Belgacem et al., 1998) ont été caractérisées par cette technique.

2. Test de flottaison

Le principe est de déposer un morceau de fibre à la surface d'un liquide de densité plus faible que la fibre (van Hazendonk et al., 1993). La fibre flotte si la tension superficielle du liquide est trop élevée. La fibre coule par gravité si elle est totalement mouillée par un liquide. En réalisant des mélanges de deux solvants miscibles appropriés, une gamme de tensions superficielles peut être établie. En testant les mélanges, il est possible de déterminer à quel moment la fibre est à la limite de couler et d'en déduire son énergie de surface.

3. Méthodes d'analyse des angles de contact

Dans le cas d'un solide, il n'existe pas de méthode directe et simple permettant d'accéder à son énergie de surface. La méthode la plus utilisée est la détermination des angles de contact (Gindl et al., 2001). Par définition, un angle de contact supérieur à 90 degrés est obtenu pour un liquide qui ne mouille pas une surface. Par exemple, avec l'eau, une surface mouillante, hydrophile présentera un angle de contact faible alors qu'une surface non mouillante, hydrophobe aura un angle de contact important, voire supérieur à 90°.

- Méthode de l'ascension capillaire

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la capacité d'absorption de fibres (Gassan et al., 2000). Un certain volume de liquide (polaire et apolaire) est absorbé par une

masse connue de poudre ou de fibres contenues dans une colonne. La variation de masse est enregistrée et la vitesse de capillarité est reliée à l'angle de contact (Persin et al., 2002). Selon le même principe de capillarité, la hauteur de liquide absorbée par les particules en fonction du temps est proportionnelle à l'angle de contact (Gardner et al., 1999). Par cette méthode, l'angle de contact peut être déterminé en utilisant l'équation de Washburne.

- Méthode dynamique de la balance de Wilhelmy

C'est une méthode qui permet de mesurer les angles de contact dynamiques moyens à l'avancée et au retrait de solides de géométrie uniforme dans un liquide (van de Velde et Kiekens, 1999). Les deux côtés de l'échantillon doivent avoir les mêmes propriétés. La force de mouillage qui s'exerce sur un solide lorsqu'il est immergé ou émergé d'un liquide de tension superficielle connue est calculée selon l'équation de Wilhelmy (Eq. 4) (Tze et Gardner, 2001). Cette méthode est seulement applicable à de longues fibres (Gardner et al., 1993) mais pas à des fibres courtes ou des particules.

$$\mathbf{F} = \mathbf{P} \ \gamma_1 \cos \theta \tag{4}$$

F est la force mesurée, P le périmètre de la fibre, γ_1 la tension superficielle du liquide test et θ l'angle de contact.

- Méthode de la goutte sessile :

C'est une méthode de mesure optique de l'angle de contact statique pour estimer localement les propriétés de mouillabilité d'un solide. Une goutte d'un liquide déposée sur la surface plane d'un corps solide forme un angle de contact à l'interface entre le liquide et le substrat. Il est important que la goutte soit déposée délicatement sur la surface. En effet, si la goutte est poussée sur la surface, elle s'étale et l'angle de contact est plus faible lorsque la goutte se rétracte sur la surface.

4. Limites des méthodes

La chromatographie gazeuse inverse ne permet pas d'accéder à l'énergie de surface totale mais seulement à une de ses composantes, la composante dispersive. Dans ce cas, un paramètre d'interaction spécifique est défini et représente la contribution des forces autres que dispersives, c'est à dire les liaisons hydrogène et les interactions polaires et acide-base (Gardner et al., 1999). Les tests de flottaison ne sont applicables seulement si la population de fibres ou de particules est homogène.

L'analyse des angles de contact par la méthode de la balance de Wilhelmy n'est applicable que si la fibre est longue. Quant à la méthode de la goutte sessile, elle repose sur un certain nombre d'hypothèses qu'il convient de vérifier :

- le solide doit être rigide, immobile et non déformable,
- le solide doit être lisse et ne pas présenter de rugosité à l'échelle de la goutte de liquide,
- le solide doit être uniforme et homogène en composition chimique et physique,
- l'énergie du liquide doit être connue et stable au cours du temps,
- le solide ne doit pas réagir avec le liquide,
- la vapeur du liquide et le liquide ne doivent pas s'adsorber à la surface du solide,
- le solide doit être rigide et immobile afin que les groupements de surface ne se réorientent pas.

La mesure d'angles de contact de liquides avec un substrat permet de déterminer l'énergie de surface d'un solide en appliquant une des nombreuses théories du mouillage. Après quelques rappels sur le travail d'adhésion, deux grandes théories et un modèle seront développés dans les paragraphes suivants. Ils permettront de définir la nature de la surface du substrat.

III. Théories du mouillage

1. Définition du travail d'adhésion

La détermination de l'énergie de surface d'un matériau peut s'effectuer indirectement par la mesure des angles de contact. La méthode repose sur la relation de Young (équation 2) reliant l'angle de contact θ que fait une goutte de liquide à l'équilibre déposée sur une surface solide, avec les tensions interfaciales au point triple de la jonction solide - liquide - vapeur du liquide. La relation de Dupré (1869) appliquée à une interface solide – liquide permet de relier le travail d'adhésion W_{SL} entre le solide et le liquide à la tension interfaciale γ_{SL} (équation 5).

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$
⁽⁵⁾

avec γ_S l'énergie de surface du solide et γ_L la tension de surface du liquide.

En combinant l'équation 5 avec celle de Young (équation 1), on obtient la relation dite de Dupré-Young reliant le travail d'adhésion à l'angle de contact (équation 6).

$$W_{SL} = \gamma_L \left(1 + \cos \theta \right) \tag{6}$$

A partir de l'équation 6, deux théories et un modèle permettent d'approcher la nature des interactions entre les différentes phases et de calculer le travail d'adhésion. Il s'agit des théories de Fowkes et de Good - van Oss – Chaudhury ainsi que du modèle de Chang.

2. Théorie de Fowkes

La première théorie, théorie de Fowkes (1963), fait appel à la notion de moments dipolaires. D'après Fowkes (1963), la tension de surface du solide γ est la somme des contributions des forces dispersives et non dispersives à la surface (équation 7) avec γ^{d} et γ^{nd} , les composantes dispersives et non dispersives respectivement.

$$\gamma = \gamma^{d} + \gamma^{nd} \tag{7}$$

Fowkes (1963) estime que le travail total d'adhésion entre deux phases de contact est la somme des contributions dues aux interactions de van der Waals :

- forces de dispersion de London
- forces d'orientation de Keesom (interactions dipôle permanent dipôle permanent)
- forces d'induction de Debye (interactions dipôle permanent dipôle induit)
- liaisons hydrogène.

Pour accéder au travail d'adhésion, plusieurs méthodes de calcul sont possibles. Deux méthodes sont présentées ici : la somme géométrique de Owens et Wendt (1969) (équation 8) et la somme des moyennes harmoniques selon Wu (1982) (équation 9) :

$$W_{SL} = 2\left(\gamma_L^d \gamma_S^d\right)^{1/2} + 2\left(\gamma_L^{nd} \gamma_S^{nd}\right)^{1/2}$$
(8)

$$W_{SL} = \frac{4\gamma_L^d\gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} + \frac{4\gamma_L^{nd}\gamma_S^{nd}}{\gamma_L^{nd} + \gamma_S^{nd}}$$
(9)

Wu (1982) indique que la somme des moyennes géométriques peut être remplacée par la somme des moyennes harmoniques quand les solides étudiés sont de faible énergie, comme dans le cas des polymères. Les composantes dispersives et non dispersives d'un solide peuvent alors être déterminées à partir de mesures d'angles de contact de deux liquides tests de nature polaire et apolaire.

3. Théorie de Good - van Oss - Chaudhury (GVOC)

La deuxième théorie fait appel au concept des interactions acide-base de Lewis qui définit l'énergie de surface comme la somme de deux contributions (équation 10).

$$\gamma = \gamma^{\rm LW} + \gamma^{\rm AB} \tag{10}$$

 γ^{LW} résulte des interactions de Lifschitz - van der Waals (forces de dispersion de London, d'orientation de Keesom et d'induction de Debye). γ^{AB} représente les interactions acide-base incluant la liaison hydrogène et tous les types de liaisons chimiques fortes qui mettent en jeu des recouvrements d'orbitales moléculaires ou atomiques (van Oss et al., 1988). Dans ce modèle, les propriétés acide - base d'une surface sont décrites par un caractère acide γ + (accepteur d'électrons) et par un caractère basique γ - (donneur d'électrons) au sens de Lewis. Dans le cas d'un solide, les interactions acide – base (interactions polaires) s'expriment à l'aide de ces deux composantes non additives par l'équation 11 et le travail d'adhésion solide – liquide relatif à ce type d'interactions par la relation 12.

$$\gamma^{AB} = 2 \left(\gamma_{\rm S}^- \gamma_{\rm S}^+ \right)^{1/2} \tag{11}$$

$$W_{SL}^{AB} = 2 \left(\gamma_{S}^{+} \gamma_{L}^{-} \right)^{1/2} + 2 \left(\gamma_{S}^{-} \gamma_{L}^{+} \right)^{1/2}$$
(12)

Quant au travail d'adhésion relatif aux interactions de Lifschitz - van der Waals, il s'exprime par l'équation 13.

$$\mathbf{W}_{\mathrm{SL}}^{\mathrm{LW}} = 2 \left(\gamma_{\mathrm{S}}^{\mathrm{LW}} \gamma_{\mathrm{L}}^{\mathrm{LW}} \right)^{1/2} \tag{13}$$

Le travail total d'adhésion est donc la somme des travaux d'adhésion des interactions de Lifschitz - van der Waals et acide – base (équations 14 et 15).

$$W_{SL} = W_{SL}^{LW} + W_{SL}^{AB}$$
(14)

$$W_{SL} = 2 \left(\gamma_{S}^{LW} \gamma_{L}^{UW} \right)^{1/2} + 2 \left(\gamma_{S}^{+} \gamma_{L}^{-} \right)^{1/2} + 2 \left(\gamma_{S}^{-} \gamma_{L}^{+} \right)^{1/2}$$
(15)

A partir de trois liquides dont deux polaires, il est possible de déterminer l'énergie de surface totale pour des solides.

4. Théorie GVOC modifiée

Della Volpe et Siboni (2000) ont apporté une modification à la théorie GVOC. En effet, ils considèrent que la théorie GVOC accentue le caractère basique des polymères non hydrophiles au détriment du caractère acide. En effet, van Oss et al. (1988) insistent sur le caractère amphotère de l'eau utilisée comme liquide test. Pour modifier la théorie, Della Volpe et Siboni (2000) ont donc proposé de mettre en évidence le caractère accepteur d'électrons de l'eau. Les paramètres thermodynamiques de l'eau sont alors les suivants (tableau 10).

	Tension interfaciale de l'eau (mJ.m ⁻²)		
	Good et al. Della Volpe et Si		
γ ^{LW}	21,8	26,3	
γ +	25,5	48,5	
γĒ	25,5	11,2	
γ^{AB}	51	46,5	
γ	72,8	72,8	

Tableau 10. Valeurs de référence prises pour l'eau par Good et al. et Della Volpe et Siboni (2000).

D'après le tableau 10, les interactions acide-base de l'eau de Della Volpe et Siboni (2000) sont plus faibles. Le caractère acide de l'eau est accentué ce qui permet d'atténuer le caractère basique des substrats à analyser.

5. Modèle de Chang

Le modèle de Chang repose sur la définition d'un paramètre de dispersion P^d et de deux paramètres acide - base, P^a et P^b respectivement (Chang et Chen, 1989; Chen et Chang,

1991). Pour une surface de nature acide (accepteur d'électrons), P^a et P^b sont tous les deux positifs, pour une surface de nature basique (donneur d'électrons), ils sont négatifs. La surface est amphotère si les paramètres P^a et P^b sont de signe opposé. Ainsi, ce modèle prend en compte à la fois les interactions attractives (entre molécules acide et basique) et les interactions répulsives (entre molécules acides ou molécules basiques).

Le paramètre de dispersion est relié à l'énergie dispersive γ^d par la relation 16 et les paramètres acide – base à l'énergie polaire du solide γ^{AB} par la formule 17.

$$P^{d} = (2\gamma_{d})^{1/2}$$
(16)

$$\gamma_{\rm S}^{\rm AB} = -P_{\rm S}^{\rm a} P_{\rm S}^{\rm b} \tag{17}$$

Le travail d'adhésion qui en résulte est présenté par la relation 18.

$$W_{SL} = (P_L^{d} P_S^{d}) - (P_L^{a} P_S^{b}) - (P_L^{b} P_S^{a})$$
(18)

Comme pour appliquer la théorie de GVOC, trois liquides tests sont nécessaires pour déterminer les paramètres du modèle de Chang. Toutes ces approches permettent donc d'accéder à l'énergie de surface du solide au travers de la définition de différents paramètres d'interactions. Quelle que soit l'approche, l'énergie de surface peut être définie par des composantes dispersive et non dispersive.

Les techniques de caractérisation de la surface à travers la détermination des angles de contact sont les seules qui permettent d'appliquer les différentes approches. Aucune des techniques de mesure développée n'est vraiment adaptée pour des fibres courtes. Dans un système composite, les interactions charge – matrice sont essentielles pour obtenir des propriétés performantes. Les phénomènes d'adhésion charge – matrice sont donc favorisés par des énergies de surface proches mais également par un état de surface entraînant un ancrage mécanique des deux phases. La modification chimique et/ou le traitement en milieu alcalin de la matière végétale permettraient d'améliorer les interactions charge – matrice. Le paragraphe suivant a pour objectif de discuter des données rencontrées dans la littérature, relatives aux énergies de surface de la matière végétale déterminées par les techniques de mesure des angles de contact.

B. Energie libre de surface de matériaux lignocellulosiques

Dans la littérature beaucoup d'études sont consacrées à la mouillabilité de fibres de bois (Liu et al, 1994), de fibres de cellulose blanchies (Quilin et al., 1992a) de papier calque (Trejo o'Reilly et al, 1997), de pâte thermomécanochimique (Gellerstedt et Gatenholm, 1999), des coupes microtomes de bois (Gindl et al., 2001), de film de cellulose, ... mais très peu sur la mouillabilité de fibres de plantes annuelles. Pour caractériser la mouillabilité du matériau lignocellulosique, les techniques de mesures des angles de contact sont souvent utilisées.

I. Influence de divers paramètres

1. Influence de la nature des liquides tests

Les propriétés de surface de fibres de jute ont été évaluées par des mesures d'angle de contact dynamiques en utilisant l'équation de la moyenne géométrique (Gassan et al., 2000). Le liquide test apolaire est le diiodométhane. L'influence du liquide test polaire (eau, glycérol, formamide) sur l'énergie de surface a été étudiée (figure 13).



Figure 13. Influence du liquide test polaire pour l'évaluation de l'énergie de surface en utilisant la méthode des moyennes géométriques (d'après Gassan et al., 2000).

Contrairement au formamide qui est moins polaire, l'eau met davantage en évidence l'hydrophilie des fibres de jute à travers une composante polaire plus élevée. Le couple de liquides tests choisi a donc une légère influence sur les valeurs des composantes. Cependant, les énergies de surface sont comparables.

2. Influence de l'extraction

Van Hazendonk et al. (1993) ont réalisé l'extraction successive des cires, des pectines et enfin des hémicelluloses et lignines de fibres de lin roui dans l'eau chaude. Les cires sont extraites à reflux par une extraction Soxhlet dans l'éthanol 96% v/v pendant 6 heures. Puis, les pectines sont extraites dans l'oxalate d'ammonium 1% (w/v). Et enfin, les hémicelluloses et les lignines sont extraites à l'aide d'une solution alcaline. La méthode utilisée pour mesurer la tension de surface est le test de flottaison. Les énergies de surface des fibres extraites ou non traitées sont présentées sur la figure 14.



Figure 14. Influence de l'extraction des cires, des pectines et des hémicelluloses et des lignines de fibres de lin roui sur les composantes de l'énergie de surface (d'après van Hazendonk et al, 1993).

L'énergie de surface des fibres de lin non extraites est faible et représentative d'une surface hydrophobe. Leur composante dispersive est comparable à celle des cires. Par extraction des cires, les fibres de lin deviennent un peu plus hydrophiles. Les extractions suivantes rendent la surface de plus en plus polaire jusqu'à atteindre les valeurs de tensions de surface de la cellulose par extraction des hémicelluloses et des lignines. Pour comparaison, van Hazendonk et al. (1993) ont aussi évalué les caractéristiques de surface de fibres de coton non traitées qui contiennent environ 80 % de cellulose. Leur énergie de surface est similaire à celle des fibres de lin non traitées. On pourrait penser que plus la composition chimique en cellulose est élevée, plus les fibres sont hydrophiles et donc plus l'énergie de surface est élevée. En fait, celle-ci dépend de la composition chimique en surface. Comme la plupart des fibres techniques sont recouvertes d'une couche cireuse d'imperméabilisation, l'énergie de surface est faible. En revanche, dans le cas des fibres élémentaires de coton commerciales donc traitées, les composantes dispersives et non dispersives sont de $14 \pm 4 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $40 \pm 10 \text{ mJ.m}^{-2}$. Ces fibres traitées sont donc rendues hydrophiles (Liu et al., 1994).

D'après Gassan et al. (2000), la teneur en lignines a une influence sur l'énergie de surface. Des fibres fortement blanchies (faible teneur en lignines) sont plus hydrophiles que des fibres non blanchies riches en lignines. La méthode d'obtention ainsi que les différents traitements chimiques ont donc une influence sur l'énergie de surface des fibres. Les pailles possèdent une couche cireuse en surface mais selon le procédé d'obtention et les dimensions des fibres, l'énergie de surface peut varier. Ainsi, la surface peut aussi bien être hydrophobe à cause de la couche cireuse ou hydrophile si la paille a été suffisamment broyée ou traitée.

3. Influence de l'approche utilisée

Gindl et al. (2001) ont mesuré les angles de contact de différents liquides tests sur des copeaux de bois. Le tableau 11 présente l'angle de contact moyen calculé sur 30 gouttes.

	Angle de contact
Diiodométhane	25 ± 4
Formamide	23 ± 3
Eau	51 ± 4
Glycérol	48 ± 2
Ethylène glycol	26 ± 4

 Tableau 11. Exemple d'angles de contact entre le bois et différents liquides tests
 (d'après Gindl et al., 2001).

L'eau est le liquide le moins mouillant. Quel que soit le liquide test utilisé, les écarts type sont élevés car les gouttes s'équilibrent difficilement sur la surface. Les liquides tests les plus souvent utilisés sont les trois premiers cités dans le tableau 11. En utilisant ces angles de contact, les différentes approches de calcul ont été employées pour accéder à l'énergie de surface : moyennes harmoniques et géométriques, GVOC, GVOC revue par Della Volpe et Siboni (DVS) et enfin Chang. Les résultats sont présentés sur le graphique 15.



Figure 15. Influence de l'approche sur l'énergie de surface (d'après Gindl et al., 2001).

Les énergies de surface calculées à partir des moyennes harmoniques (MH) et géométriques (MG) sont les plus élevées. Les approches de GVOC et de Della Volpe-Siboni donnent des énergies de surface proches. En effet, la correction de la théorie de GVOC apportée ne devient intéressante que pour des substrats non hydrophiles (Della Volpe et Siboni., 2000). De plus, les interactions acide – base sont regroupées par le terme de la composante non dispersive.

En conclusion de cette partie, l'eau utilisée comme liquide test donne une composante polaire plus élevée que le glycérol ou le formamide car elle est le solvant le plus polaire. Pour appliquer les différentes approches, deux ou trois liquides test sont nécessaires. L'eau, le formamide et le diiodométhane sont les solvants les plus utilisés. L'influence de l'approche pour accéder à l'énergie de surface a été étudiée. Celle-ci est équivalente d'une approche à l'autre (moyennes harmoniques et géométriques, GVOC, GVOC revue par Della Volpe et Siboni (DVS) et Chang). Par contre, la composante non dispersive présente une variation importante en fonction de l'approche. L'énergie de surface évolue en fonction des différents traitements appliqués au matériel végétal afin d'éliminer les constituants pariétaux. Ainsi, par extraction des cires et des pectines du matériel brut, la surface devient hydrophile. Des substrats fortement cellulosiques comme le coton non traité présentent une faible énergie de surface. En effet, une couche cireuse en surface rend les fibres hydrophobes. Généralement, la transformation du végétal conduit à un matériau lignocellulosique hydrophile, incompatible avec une matrice thermoplastique de nature hydrophobe. Différentes méthodes chimiques existent pour diminuer l'énergie de surface du substrat lignocellulosique tel que le traitement par un agent de pontage à travers la théorie de la liaison chimique.

II. Théorie de la liaison chimique

1. Définition

Les fibres de bois sont classiquement traitées par acétylation avec l'anhydride acétique, par exemple, pour des applications en papeterie (Rowell et al., 1986 ; Liu et al., 1994). Pour une application composite, d'autres méthodes existent. Dans ce type de système, la qualité de l'interface charge - matrice est importante pour assurer le transfert de charge lors de la sollicitation du matériau et obtenir des propriétés mécaniques performantes. Cette interface peut être optimisée par des méthodes physiques (Bledzki et Gassan, 1999) telles que le traitement plasma ou corona (Carlsson et Ström, 1991 ; Dong et al., 1992 ; Felix et al., 1994 ; Malhberg et al., 1998) et chimiques. Ces méthodes ont une efficacité variable quant à l'adhérence charge - matrice. Nous nous intéresserons tout particulièrement aux méthodes chimiques de traitement par voie chimique permet d'augmenter la compatibilité entre une matrice hydrophobe et des fibres lignocellulosiques hydrophiles. La bibliographie relative aux méthodes chimiques de modification est large (Raj et al., 1990 ; Bledzki et Gassan, 1999 ; George et al., 2001). Il existe différents agents de pontage (monomère, oligomère, polymère) responsables de liaisons de plus ou moins forte énergie :

- un agent de couplage, caractérisé par la présence de groupements réactifs, est capable de se lier par des liaisons covalentes avec la matrice et la charge,
- 2) un agent de compatibilisation possède à la fois un groupement réactif pouvant créer une liaison covalente avec la charge et une chaîne hydrophobe capable de se lier de manière non covalente (liaisons intermoléculaires type liaisons de van der Waals) ou de créer des enchevêtrements avec la matrice,

 un agent dispersant va plutôt jouer le rôle d'un tensioactif par formation de liaisons de faible énergie pour favoriser la dispersion de la charge dans la matrice (Quillin et al., 1992b).

La figure 16 illustre ces trois cas.



Figure 16. Schéma de fixation des différents agents de pontage : a- agent de couplage, b- agent de compatibilisation, c- agent dispersant (d'après Joly, 1995).

Certains agents de pontage ont un caractère amphiphile. En effet, ils possèdent une extrémité hydrophile et une autre hydrophobe, souvent constituée d'une longue chaîne alkyle. Les groupements hydroxyle des fibres qui réagissent sont ceux des lignines, des hémicelluloses ainsi que ceux des zones amorphes de la cellulose. En effet, les groupements hydroxyle des zones cristallines sont difficilement accessibles (Zafeiropoulos et al., 2001). Les agents chimiques cités dans les paragraphes suivants sont les plus couramment utilisés pour améliorer l'adhérence interfaciale entre charges lignocellulosiques et matrice polyoléfine lors de la mise en œuvre de matériaux composites.

2. Agents de couplage

Ces agents sont souvent de petites molécules possédant à la fois une fonction capable de réagir avec les fonctions hydroxyle et une autre avec la matrice polyoléfine. Cette dernière est généralement une double liaison. Dans la littérature, les réactifs les plus souvent cités sont de type organosilane. Les organosilanes sont efficaces lors du traitement de fibres de verre. Leur formule générale est représentée sur la figure 17.

$$R-(CH_2)_n Si(OR')_3$$
 avec n comprisentre 0 et 3.



Le groupement organique fonctionnel R doit être judicieusement choisi pour favoriser un pontage avec la matrice (Bledzki et al., 1996). Quant à OR', c'est un groupement alkoxy hydrolysable. Le mécanisme de réaction du silane sur la surface de la fibre est le suivant. Le silane est tout d'abord hydrolysé dans des conditions favorables, puis le silanol réagit avec les groupements hydroxyle du substrat par chauffage. Cependant, une des réactions secondaires qui peuvent se produire est la polymérisation du silanol en polysiloxane.

D'autres agents de couplage sont parfois utilisés comme le dimère d'alkyl cétène (AKD) et l'anhydride succinique porteur d'une chaîne insaturée, de même que les molécules possédant une fonction isocyanate (Quilin et al., 1992b; Joly, 1996). Cependant, certains produits chimiques ou solvants utilisés pour les traitements ne sont pas compatibles avec l'environnement ou la santé.

3. Agent de compatibilisation

L'agent de compatibilisation le plus souvent testé est le polypropylène greffé anhydride maléique (PPgAM). Il est synthétisé par greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène en présence d'un peroxyde. Les produits commerciaux diffèrent par leur taux de greffage (0,5 à 6 % en poids) ou leur poids moléculaire. La formule chimique d'un PPgAM est présentée sur la figure 18.



Figure 18. Formule chimique générale du PPgAM.

Le traitement de fibres cellulosiques avec ce copolymère permet la formation de liaisons covalentes à l'interface avec la matrice. Les groupements succinique sont capables de réagir avec des fonctions hydroxyle (Gauthier et al., 1998) pour former des liaisons ester. Les interactions entre la matrice polyoléfine et ce copolymère sont des enchevêtrements de chaînes (Felix et al, 1993). Le mécanisme réactionnel est divisé en deux étapes. Les cycles anhydride du copolymère sont activés par chauffage à une température de l'ordre de 170°C pendant quelques minutes (Félix et Gatenholm, 1991b). Cette activation permet d'augmenter le degré d'estérification. Ensuite, des groupements hydroxyle du matériau lignocellulosique peuvent être estérifiés soit par traitement en solution par dissolution du PPgAM (Le Thi et al.,

1996), soit directement pendant la mise en œuvre (Le Thi et al., 1996; Karnani et al., 1997; George et al., 2001). Il est à noter que la dissolution du PPgAM nécessite l'utilisation de pxylène ou de toluène (Félix et Gatenholm, 1991a).

4. Agent dispersant

L'acide stéarique, un acide gras, est l'agent dispersant le plus couramment employé. Les fibres cellulosiques sont traitées avec cet agent pour faciliter leur dispersion dans la matrice (Raj et Kokta, 1989a). Dans l'industrie papetière, il est utilisé comme agent «sizing» pour le papier photographique (Zafeiropoulos et al., 2002). Takeyama et Gray (1982) ont mis en évidence le greffage de l'acide stéarique sur la cellulose par spectroscopie électronique. Le groupement carboxylique peut donc réagir avec les groupements hydroxyle de la fibre selon une réaction d'estérification mais ce n'est pas toujours le cas (Zafeiropoulos et al., 2003). Une dissolution de l'acide gras dans un solvant approprié puis par ajout d'un catalyseur permet la création de liaisons covalentes avec la cellulose (Gauthier et al., 1998 ; Chauvelon et al., 1999 ; Jandura et Kokta., 2000) tandis qu'une réaction en phase vapeur est moins efficace (Raj et Kokta, 1989a; Zafeiropoulos et al., 2002). L'avantage d'utiliser ce type d'agent est qu'il n'est pas sensible à l'oxydation à 200°C (Arnson et al., 1989).

L'utilisation d'agents de pontage permet donc d'améliorer l'adhérence entre la charge et la matrice en créant des liaisons de plus ou moins forte énergie. L'interface peut aussi être améliorée par ancrage mécanique, décrit dans le paragraphe suivant.

III. Modèle de l'ancrage mécanique

Le modèle de l'adhésion (ou ancrage) mécanique a été proposé par McBain et Hopkins en 1925. Il considère que l'ancrage de l'adhésif dans les cavités, pores, aspérités de la surface solide est le facteur essentiel contrôlant la résistivité du joint. En effet, le contact entre l'adhésif et le substrat passe par une étape pendant laquelle l'adhésif se trouve dans un état liquide ou visqueux qui sous l'effet des forces capillaires peut pénétrer dans les pores et les aspérités du substrat. Cette pénétration dépend de plusieurs facteurs : tension superficielle et viscosité du liquide, énergie de surface du substrat ainsi que taille et forme des pores (Gent et Schultz, 1972). Cette approche peut s'appliquer au système charge – matrice. Dans ce cas, la

création de rugosités de surface est réalisée lors d'un traitement de la matière lignocellulosique en milieu alcalin par exemple.

1. Principe du traitement alcalin

Le traitement en milieu alcalin consiste à immerger la charge dans une solution de soude plus ou moins concentrée à température ambiante ou à reflux pendant plusieurs dizaines de minutes. La soude est le réactif chimique le plus utilisé pour un blanchiment ou un lavage de la surface des fibres. Pour modifier l'état de surface, un traitement dans la soude à faible concentration (0,1 N) suffit. Cependant, pour éliminer les lignines, une concentration plus importante est nécessaire pour les ioniser et les solubiliser. D'après Mwaikambo et Ansell (1999), des concentrations trop importantes en soude (4 N) réduisent la tenue thermique de la cellulose ; celle-ci risque de se dégrader pendant la mise en œuvre. L'une des réactions chimiques qui a lieu pendant le traitement alcalin est la solubilisation des lignines qui peut être représentée par la réaction globale d'ionisation de la figure 19.

Lignine—OH + NaOH \leftarrow Lignine—O Na⁺ + H₂O

Figure 19. Solubilisation des lignines.

2. Conséquences du traitement alcalin sur les fibres

Les fibres végétales sont traitées en milieu alcalin pour éliminer des constituants pariétaux tels que lignines, pectines, substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire de la fibre. Le traitement favorise la formation de fibrilles et donne une surface rugueuse à la fibre. D'après Albano et al. (2001), un traitement alcalin permet d'extraire les impuretés pour faciliter les interactions physico-chimiques à l'interface charge – polymère. En effet, la matière lignocellulosique aurait tendance à former des agrégats dus à la présence de lignines. De tels agrégats réduiraient l'adhérence à l'interface. Ce traitement permet de séparer les lignines des fibres lignocellulosiques diminuant ainsi le nombre d'agglomérats pour une meilleure dispersion des particules dans la matrice polymérique. Des études concernant le traitement alcalin de fibres de jute montrent que l'élimination des lignines et des hémicelluloses affecte le comportement mécanique en traction des fibres (Prasad et al., 1983).
En effet, lors de l'élimination de la lignine, la lamelle moyenne devient plus plastique (Bledzki et Gassan, 1999).

Une modification du taux de cristallinité peut également se produire lors du traitement alcalin. L'élimination des ciments pariétaux conduit à un meilleur arrangement des chaînes de cellulose (Varma et al., 1984). La soude entraîne un changement de la structure fine de la cellulose native I en cellulose II, selon un procédé de mercerisation ou alcalination (Mwaikambo et Ansell, 1999). En général, elle augmente la proportion de zones amorphes. Ce traitement augmente la résistance de la fibre au niveau des zones faibles et l'accessibilité aux produits chimiques.

3. Traitement alcalin des fibres de paille de blé

Karlsson et al. (1996) ont étudié les phénomènes d'adhésion à travers l'ancrage mécanique. Des fibres cellulosiques de paille de blé ayant subi une fibrillation présentent des fibrilles réparties sur toute la surface (figure 20).



Fibre défibrillée

Figure 20. Ancrage mécanique représenté par un phénomène de fibrillation de la fibre cellulosique (d'après Karlsson et al., 1996).

IV. Influence des traitements de matériaux cellulosiques sur l'énergie de surface

Très peu de travaux de recherche sont consacrés à l'étude de la mouillabilité de fibres de plantes annuelles. Par contre, les propriétés de surface de telles fibres ont été étudiées par différentes techniques telles que la spectroscopie de photoémission et les spectroscopies infrarouges et Raman (Valadez-Gonzalez, 1999, Mwaikambo et Ansell, 1999). Une large bibliographie (Trejo-o'Reilly et al., 1997; Gassan et al., 2000; Tze et al., 2001) est développée sur le traitement de substrat contenant une forte teneur en cellulose (coton, papier calque, fibres de cellulose blanchies).

1. Substrat hautement cellulosique

La mesure d'angles de contact est souvent la technique appliquée lorsque le substrat cellulosique est sous forme de film ou de papier. Trejo-o'Reilly et al. (1997) ont greffé différents réactifs sur du papier calque et ont observé une modification significative des angles de contact avec l'eau. Quillin et al. (1992) ont étudié l'influence du traitement de l'acide stéarique dissout dans le toluène sur les propriétés de surface de fibres de cellulose blanchies par des analyses en chromatographie inverse. L'acide stéarique n'a pas d'effet sur la composante dispersive.

Felix et Gatenholm (1991a) ont traité la surface de fibres cellulosiques de papier par un polypropylène greffé anhydride maléique dissout dans le toluène. La surface traitée est devenue hydrophobe.

Le traitement de poudre de cellulose (Gauthier et al., 1998) avec un chlorure d'acide possédant une longue chaîne (C_{16}) est efficace quant à l'évolution des propriétés de surface déterminées par chromatographie gazeuse inverse. En effet, le paramètre acide diminue et la composante dispersive de l'énergie atteint une valeur proche de celle du polypropylène 32 mJ.m-2 (Sutherland et al., 1998).

2. Sciure de bois

La sciure de bois a été traitée en milieu alcalin par Thiébaud et al. (1997) avec le même chlorure d'acide (C_{16}) que Gauthier et al. (1998) cité ci-dessus. L'angle de contact d'une goutte d'eau avec des films de sciure de bois estérifiée pressée à chaud est de l'ordre de 90°.

La surface est donc devenue hydrophobe. Le traitement de cellulose et de sciure de bois en solution par un chlorure d'acide est donc efficace.

3. Fibres de lin

Les fibres de lin roui dans les champs ont été traitées avec de l'acide stéarique dans un four, sans utilisation de solvant (Zafeiropoulos et al., 2001). La composante dispersive de l'énergie ne varie pas en fonction du traitement (44 mJ.m⁻²). Plusieurs explications sont possibles : soit le traitement n'est pas efficace soit le greffage n'entraîne pas de modification de la composante dispersive de l'énergie. La mouillabilité de fibres de lin roui a été évaluée par des mesures d'angles de contact dynamiques (Cantero et al., 2003). Différents agents ont été testés tels que le PPgAM et le silane A174. La figure 21 montre la variation de la mouillabilité des fibres.



Figure 21. Influence du traitement réalisé sur l'énergie de surface du lin.

Les fibres non traitées sont hydrophiles et les traitements réduisent significativement la composante non dispersive de l'énergie. Le traitement au silane semble moins efficace que le traitement avec le polypropylène greffé (la composante non dispersive est plus élevée). Une augmentation de la quantité de PPgAM ne permet pas de diminuer davantage la polarité des fibres. Le traitement à l'aide du PPgAM semble donc efficace mais le traitement est réalisé en solution dans le xylène (solvant toxique).

Peu de bibliographie est disponible quant à la détermination de la mouillabilité de matériaux lignocellulosiques issus de plantes annuelles traitées ou non. D'après Gassan et al. (2000), le greffage est difficile à vérifier par la méthode de l'ascension capillaire et par la technique de Wilhelmy. Parmi les différentes techniques de mesure des angles de contact, aucune n'est vraiment adaptée. L'efficacité du greffage semble dépendre de plusieurs facteurs tels que l'origine végétale de la matière (lin, coton, ...), le procédé de transformation du végétal, la teneur en cellulose, le milieu de traitement, la technique de mesure de la mouillabilité, ... Ces multiples facteurs combinés rendent parfois difficile l'interprétation des résultats.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Parmi les différents phénomènes d'adhésion (Schultz et al., 1996), deux théories et un modèle permettent d'approcher les interactions charge - matrice dans le cas de matériaux composites à charges végétales : la théorie thermodynamique de l'adhésion, la théorie de la liaison chimique et le modèle de l'ancrage mécanique. Le mouillage est une technique qui permet de caractériser l'état de surface de fibres lignocellulosiques selon la théorie thermodynamique de l'adhésion. Deux techniques d'analyses sont disponibles : la chromatographie gazeuse inverse et la mesure des angles de contact. Cependant, seule la technique de mesure des angles de contact permet d'appliquer les différentes approches du mouillage pour accéder à l'énergie de surface. La somme des moyennes géométriques est souvent utilisée dans la littérature alors que la somme des moyennes harmoniques est adaptée aux surfaces de faible énergie comme les polymères. La théorie de Good - van Oss - Chaudhury revue semble plus appropriée que la théorie originale pour des polymères non hydrophiles. Quant au modèle de Chang, c'est l'approche la plus complète. La mouillabilité des fibres lignocellulosiques dépend aussi du procédé de transformation, des liquides tests choisis pour la mesure des angles de contact, ... Outre la théorie thermodynamique de l'adhésion, la théorie de la liaison chimique a été développée pour modifier la surface des fibres et améliorer l'interface charge - matrice. L'utilisation d'agents de pontage (couplage, compatibilisation et dispersant) permet de créer des liens physiques ou chimiques avec la charge et/ou la matrice. Le greffage est difficile à

mettre en évidence par des mesures de mouillabilité. Le troisième phénomène d'adhésion qui

peut être rencontré dans les systèmes composites est l'ancrage mécanique. Il est favorisé par

une augmentation de la rugosité de surface (fibrillation) qui peut être engendrée par un

traitement alcalin. L'efficacité de ces traitements chimiques a été déterminée par une mesure

de l'évolution de la mouillabilité. Certains traitements appliqués à des fibres fortement

cellulosiques semblent plus efficaces que sur des fibres lignocellulosiques.

CHAPITRE 3 :

COMPOSITES A MATRICE THERMOPLASTIQUE CHARGEE PAR DES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES

.

INTRODUCTION

Les matériaux composites à base de fibres de plantes annuelles sont de plus en plus courants, notamment dans le secteur automobile. Ces fibres conviennent pour renforcer les plastiques en raison de leur résistance à la traction et de leur rigidité élevées. Les propriétés physicochimiques des composites à base de charges végétales doivent être adaptées pour favoriser leur développement.

Dans ce chapitre, une attention particulière sera portée au comportement mécanique des matériaux. La première partie sera consacrée à la présentation des composites thermoplastiques chargés par du matériau lignocellulosique à travers les avantages et les inconvénients d'utiliser de telles charges. Les différents facteurs influençant le comportement mécanique des composites seront décrits.

Ensuite, les caractéristiques des matrices thermoplastiques susceptibles d'accueillir des fibres lignocellulosiques seront présentées. Parmi les données bibliographiques, deux types de matrice ont été sélectionnés : les polymères thermoplastiques synthétiques traditionnels, comme le polypropylène ou le polyéthylène, et les polyesters thermoplastiques biodégradables. Le comportement mécanique des composites sera étudié à travers l'influence de différents paramètres comme l'origine végétale et la granulométrie puis en fonction de la nature de la matrice.

La dernière partie sera consacrée à l'évolution des propriétés mécaniques des composites après compatibilisation des systèmes à matrice polyoléfine par ajout d'un agent de pontage ou traitement de la matière végétale en milieu alcalin.

A. Composites thermoplastiques à base de charges lignocellulosiques

I. Définitions

1. La charge

Les systèmes composites sont issus de l'association d'une matrice et d'une charge, renforçante ou non, telle que des fibres courtes, des fibres longues (tissées ou non), des poudres, des particules sphériques, ... (Chrétien, 1986; Gay, 1997). Le matériel végétal peut se trouver sous ces différentes formes. Selon ses performances mécaniques, il est classé en trois catégories (Sanadi et al., 1997) :

- la sciure de bois et les farines de bois et de déchets agricoles augmentent le module du composite mais ont peu d'effet sur sa résistance,
- les fibres de bois et de papier (journaux recyclés, pâte chimique, ...) ont des facteurs de forme élevés et contribuent à augmenter le module et la résistance du composite quand le transfert de contrainte fibre – matrice est efficace,
- les fibres de plantes annuelles telles que le kénaf, le jute et le lin sont les plus efficaces pour renforcer la matrice car leur module et leur résistance sont très élevés.

Les fibres longues issues de l'industrie textile ou de la corderie (coton, lin, kénaf, chanvre) peuvent être incorporées dans une matrice sous forme tissées ou de mats (Mwaikambo et al., 2000; Krishnan, 2003; Singleton et al., 2003) comme les fibres de verre, carbone, ... Dans l'étude, nous nous intéresserons tout particulièrement aux composites à fibres courtes.

2. La matrice

Les matières lignocellulosiques (farine, sciure, fibres, ...) sont adaptées pour charger tous les polymères structuraux comme les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères (Maldas et Kokta, 1993). Les premières études étaient consacrées à l'association du bois et de polymères thermodurcissables pour la fabrication de panneaux de particules. Par la suite, des composites thermoplastiques à base de bois ont été développés. Actuellement, les thermoplastiques sont les matrices les plus utilisées de par leur facilité et leur faible température de mise en œuvre. Ils sont souvent caractérisés par leur indice de fluidité (NFT 51-016). De nombreux polymères thermoplastiques n'ont pas les propriétés physicochimiques adéquates pour être utilisés comme matrice. Celle-ci doit avoir une température de mise œuvre inférieure à 200°C pour éviter la dégradation thermique des charges/fibres lignocellulosiques. Etant donné le caractère hygroscopique des fibres, la matrice ne doit pas se gonfler en présence d'eau ou d'humidité afin d'éviter une chute trop importante des propriétés des composites. Les thermoplastiques de grande consommation sont les polyoléfines (polypropylène, polyéthylène), le poly(chlorure de vinyle) et le polystyrène. Ils représentent 70 % des thermoplastiques produits par l'industrie plastique. Ces polymères ont une température de mise en œuvre (120 - 200°C) compatible avec l'incorporation de charges/fibres lignocellulosiques.

II. Avantages et limites des charges lignocellulosiques

1. Avantages

Les atouts liés à l'utilisation de charges/fibres lignocellulosiques dans les matériaux composites sont multiples (Joly et al., 1996 ; Sanadi et al, 1997 ; Bledzki et Gassan, 1999 ; George et al., 2001, Netravali et Chabba, 2003). L'un des avantages liés à leurs propriétés est une faible densité (1,5 en moyenne contre 2,5 pour des fibres de verre, cf. tableau 12). Leurs structures creuses et cellulaires conviennent en tant qu'isolants phoniques et thermiques. Les fibres lignocellulosiques présentent une grande résistance à la traction, une rigidité élevée et un allongement à la rupture comparable à celui des fibres de verre (tableau 12). D'après Sanadi et al (1997), les propriétés mécaniques de composites polypropylène chargé avec 50% de fibres de verre sont comparables.

Types	Densité	Module d'Young (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Lin	1,5	28	350	2,5
Jute	1,5	26	570	1,5
Chanvre	1,48	29	810	3,5
Ramie	1,51	22	820	4,0
Kénaf	1,47		1580	2,7
Abaca	1,35	19	900	3,5
Sisal	1,45	17	520	2,8
Fibre de verre	2,5	72	2000-3500	3,0

Tableau 12. Comparaison des propriétés des fibres de verre et des fibres naturelles (d'après Bledzki et al., 1996 ; Rinaudo et Réguant, 2000).

Les avantages environnementaux et socio-économiques sont nombreux. Les charges/fibres lignocellulosiques sont issues de déchets de ressources renouvelables. D'origine végétale diverse, elles sont produites à travers le monde. Les industries du bois sont de grands producteurs de farine, de sciure et de fibres de bois. Dans le cas de fibres agricoles, les récoltes ont lieu une ou plusieurs fois dans l'année ce qui rend les fibres largement disponibles. L'incorporation de telles fibres agricoles comme charge dans une matrice permet de les valoriser en tant que co-produits et de développer des débouchés non alimentaires.

L'utilisation de matrices biodégradables permet de mettre en œuvre des biocomposites complètement biodégradables. Les coûts de transformation des fibres/charges et la consommation d'énergie peuvent être faibles. La mise en œuvre des composites n'entraîne pas une abrasion des machines par rapport aux fibres de verre d'où un coût d'entretien moindre. Leur caractère organique permet la combustion complète des composites dans le cadre d'une stratégie de recyclage thermique des matériaux, sans émission de produits chimiques nocifs. Contrairement aux composites chargés par des fibres de verre, le recyclage mécanique des composites à base de charges/fibres lignocellulosiques n'entraîne pas, dans la plupart des cas, d'abrasion des machines et permet de conserver en partie le rapport de forme. Par rapport à la santé, les charges végétales diminuent la gène respiratoire et l'irritation de la peau lors de la mise en œuvre.

Malgré les nombreux atouts de charger une matrice avec du matériau lignocellulosique, il existe aussi quelques inconvénients (Joly et al., 1996 ; Sanadi et al, 1997 ; Bledzki et Gassan, 1999 ; George et al., 2001).

2. Limites

Le principal inconvénient à l'utilisation de charges/fibres issues de ressources renouvelables est leur sensibilité thermique. En effet, la température de mise en œuvre doit, en général, être inférieure à 200°C, pour éviter une dégradation ce qui limite le type de matrice thermoplastique utilisable. Des traitements permettent d'augmenter légèrement cette limite. Il est cependant possible d'appliquer des températures plus élevées mais pour une courte durée. La forte sorption d'eau est l'autre inconvénient majeur des charges/fibres végétales. En effet, elle peut conduire à leur gonflement et affecter la stabilité dimensionnelle des composites. L'encapsulation du matériau lignocellulosique par la matrice va réduire l'absorption d'humidité. De même, le greffage sur les groupements hydroxyle va aussi diminuer la quantité d'eau sorbée. Cependant, ce traitement entraîne une augmentation du coût de production du composite. Cet inconvénient peut dans certains cas limiter l'utilisation de tels composites à l'extérieur. L'émission de substances volatiles pendant la mise en œuvre peut aussi altérer les propriétés des composites. Enfin, il ne faut pas négliger la variabilité végétale des charges/fibres (origine, maturité, conditions atmosphériques de croissance) utilisées qui entraîne une variabilité des propriétés du composite.

III. Etat des marchés

1. Définition

Sur le marché, il existe deux types de composite à matrice thermoplastique chargée par des charges/fibres lignocellulosiques :

- les composites à base de bois,
- les composites à base de fibres (principalement sisal, lin et chanvre).

Les composites à base de bois sont des thermoplastiques chargés par des fibres ou des particules (sciure ou farine) de bois. Nous évoquerons ces matériaux par l'expression «composites bois – plastiques» utilisée dans l'industrie. La production mondiale de thermoplastiques chargés par des matières lignocellulosiques a représenté 685000 tonnes en 2002 (congrès international, 2003, www.forestprod.org/wpc03morton.pdf). Les composites bois – plastiques sont les plus utilisés (figure 22).



BErry Products Laboratory

Figure 22. Répartition du marché des composites à base de bois et de fibres de plantes annuelles (7ème Congrès International sur les composites plastiques – fibres bois et autres fibres naturelles Madison, 2003).

2. Mise en œuvre

La technologie de production des composites bois – plastiques est celui de la plasturgie. Les procédés de mélange à l'état fondu sont utilisés pour disperser la charge et éventuellement d'autres additifs dans la matrice thermoplastique. Le procédé de mise en œuvre le plus commun dans l'industrie est le système continu d'extrusion bivis, muni de vis parallèles ou coniques. Les mélanges fondus sont extrudés sous forme de granulés ou de profilés massifs

ou creux. D'autres procédés de mise en œuvre sont utilisés tels que l'injection et la compression.

Les principales matières premières sont le polyéthylène et la farine de bois. Le contrôle de l'humidité est un paramètre important lors de la mise en œuvre. Le taux d'humidité de la farine de bois est de l'ordre de 6 à 10%. Pour des conditions d'extrusion optimales, il doit être diminué à 3% et idéalement vers 1%.

3. Marchés

Les composites bois – plastiques tendent à remplacer les produits en bois et présentent différents avantages par rapport au bois : résistance à la compression et à l'abrasion, rigidité, stabilité dimensionnelle, sensibilité moindre à l'humidité, ... Ils sont chargés avec 30 à 70% de farine de bois majoritairement issue de déchets (palettes, vieux meubles, charpentes, ...). Leurs principaux domaines d'application sont la construction (balustrades, planchers, portes, fenêtres, escaliers, ...), l'industrie automobile (panneaux intérieurs, tableaux de bord, ...) et autres (ameublement, pots de fleur, poubelles, ...) qui représentent respectivement 75%, 20% et 5% du marché. Les propriétés mécaniques des composites bois - plastiques fortement chargés peuvent être faibles tant que les applications n'entraînent pas de fortes contraintes. Les fibres telles que l'abaca, le bambou, le lin, l'hennequin, le chanvre, le kénaf, la ramie, le sisal, ... avec de meilleures propriétés mécaniques par rapport au bois sont une alternative à l'utilisation de fibres de verre. Le secteur d'application privilégié des composites

thermoplastiques chargés avec des fibres de plantes annuelles est l'industrie automobile.

IV. Facteurs influençant les performances mécaniques

1. Caractérisation du comportement mécanique

Les propriétés mécaniques sont classées dans trois groupes distincts (Trotignon et al., 1996) :

- propriétés aux faibles déformations associées aux concepts d'élasticité, de rigidité ou de souplesse, de viscoélasticité,
- propriétés limites marquant les frontières du domaine d'utilisation normale,
- propriétés ultimes marquant la résistance ultime aux sollicitations mécaniques au-delà desquelles l'objet sollicité perd son intégrité.

Le comportement mécanique peut être déterminé selon deux types d'essai : essais instantanés à vitesse de sollicitation lente (traction, flexion, compression, torsion) et élevée (impact ou choc). A vitesse de sollicitation lente, les matériaux composites sont souvent caractérisés par des essais de traction et/ou de flexion (Karnani et al, 1997). Les caractéristiques suivantes sont alors déterminées :

- la rigidité (module d'élasticité),
- la résistance à la traction ou à la flexion (contrainte au seuil d'écoulement),
- la ductilité (allongement à la rupture en traction),
- la ténacité (aire sous la courbe contrainte déformation à la rupture en traction).

A vitesse de sollicitation élevée, des essais de choc Izod ou Charpy (Trotignon et al., 1996) sont réalisés sur des éprouvettes entaillées ou non afin de déterminer la résistance à l'impact.

2. Facteurs liés à l'incorporation de fibres courtes

Les facteurs majeurs liés aux fibres courtes et gouvernant les propriétés mécaniques sont (Milewski, 1992) :

- la dispersion,
- la distribution des longueurs,
- l'orientation,
- l'adhérence fibre matrice.

L'association de fibres hydrophiles et d'une matrice de nature hydrophobe entraîne une difficulté de dispersion des fibres dans la matrice (Sanadi et al., 1997). En effet, même si le procédé de mise en œuvre favorise la dispersion (extrusion, mélangeur cinétique, ...), les fibres restent agglomérées ou se regroupent par affinité. La formation d'agrégats est à éviter pour mettre en forme des composites avec des propriétés adaptées. En effet, la qualité d'un composite dépend du transfert de contrainte de la matrice vers les fibres, ce transfert est restreint si les fibres sont agglomérées.

La longueur finale des fibres dépend du procédé de mise en œuvre. En effet, selon l'équipement utilisé, les fibres peuvent être endommagées avec une réduction de leur taille. Les équipements de mise en œuvre les plus souvent utilisés pour mélanger des fibres courtes et une matrice thermoplastiques sont l'extrudeuse monovis (Battacharya et Sembekar, 1995, Rozman et al., 1998) ou bivis (Le Thi et al., 1996 ; Gauthier et al., 1996 ; Albano et al., 1999), le mélangeur cinétique (Karmaker et Youngquist, 1996 ; Mi et al., 1997 ; Rana et al., 1998 ; Caulfield et al., 1999 ; Rozman et al., 2000), la presse à chaud (Karmaker et Hinrichsen, 1991 ; Gassan et Bledzki, 1997) Outre le procédé de mise en œuvre, le temps de séjour, la

température et la viscosité des mélanges peuvent aussi avoir une influence sur la granulométrie finale des fibres.

L'orientation des fibres joue aussi un rôle sur les performances mécaniques. Cette orientation dépend du procédé de mise en œuvre. Le pressage à chaud ne va pas orienter les fibres contrairement à l'injection (Karmaker et Youngquist, 1996). Lors de la caractérisation du comportement en traction, les composites dont les fibres sont orientées dans le sens de la déformation vont présenter de meilleures propriétés à la rupture (Corrêa et al., 1996).

Comme il a été discuté dans le chapitre 2, l'adhérence fibre – matrice est liée à l'ancrage mécanique et à l'affinité chimique entre la charge et de la matrice. Pour des nanocomposites à base de whiskers de cellulose par exemple, plus la surface spécifique entre la fibre et la matrice est élevée, plus l'adhérence est importante (Joly, 1995). De même, la présence de groupements fonctionnels sur une matrice favorise les interactions avec les fibres lignocellulosiques (liaisons hydrogène).

B. Matrices thermoplastiques

Différents types de matrice thermoplastique sont chargés par des charges/fibres lignocellulosiques. Les thermoplastiques courants tels que les polyoléfines représentent la part de marché la plus importante. Ce type de matrice fait l'objet d'une bibliographie abondante qui est développée dans le paragraphe suivant.

I. Thermoplastiques chargés avec des fibres lignocellulosiques

1. Les thermoplastiques de grande consommation

D'après une étude comparative des polymères thermoplastiques menée par van de Velde et Kiekens (2001), les polyoléfines (polypropylène et polyéthylène) semblent les matrices les plus appropriées pour être chargées par des fibres lignocellulosiques. En effet, les polyoléfines possèdent les densités les plus faibles (<1). Ces polymères ne sont pas sensibles à l'absorption d'eau ou d'humidité et ne contribuent donc pas à diminuer les propriétés des composites. Leur température de mise en œuvre est compatible avec la température d'utilisation des fibres lignocellulosiques (< 200°C). D'un point de vue économique, ce sont les polymères les plus disponibles avec une production mondiale de 88 millions de tonnes en

2002 soit 60 % du marché des thermoplastiques (www.cmaiglobal.com) dont 32 millions de tonnes de polypropylène. Leur prix est faible de l'ordre de 0,6 à 0,8 €/kg, (Mohanty et al., 2000a). Caulfield et son équipe (Caulfield et al., 1999; Feng et al., 2001) utilisent des copolymères éthylène – propylène comme matrice de fibres naturelles végétales (kénaf).

Outre les polyoléfines, d'autres thermoplastiques de grande consommation sont utilisés comme matrices de fibres lignocellulosiques, par exemple, le polychlorure de vinyle (Kokta, 1988; Matuana et al., 1998) et le polystyrène (Maldas et al., 1988; Narayan, 1991). Ces polymères représentent aussi une grande part de la production mondiale de thermoplastiques (15 millions de tonnes en 2002) (www.cmaiglobal.com).

La figure 23 présente les parts de marché des composites bois – plastiques. Les composites à base de polyéthylène représentent la plus grande part de marché.



Figure 23. Répartition des thermoplastiques dans les composites à base de bois en Amérique du Nord en 2002 (Congrès Européen sur les composites bois- polymère, Bordeaux, mars 2003).

2. Autres thermoplastiques courants

Des études sont aussi consacrées à l'incorporation de fibres lignocellulosiques dans des matrices de moins grande consommation comme le poly(méthacrylate de méthyle) (Canché-Escamilla, 2002) ou le polyamide (van de Velde et Kiekens, 2001). Des copolymères à base d'éthylène sont aussi utilisés comme le copolymère éthylène – acide acrylique (Karmaker et Hinrichsen, 1991) ou le copolymère éthylène - acétate de vinyle (Stael et al, 2001).

Les polyoléfines sont donc les thermoplastiques les plus utilisées en tant que matrices des charges/fibres lignocellulosiques. Cependant, leur caractère hydrophobe est incompatible avec la nature hydrophile des fibres lignocellulosiques ce qui conduit à une faible adhérence fibre - matrice et donc à de faibles propriétés mécaniques. Un traitement physique ou chimique est

donc indispensable pour tenter d'améliorer l'interface fibre - matrice. De plus, d'un point de vue écologique, le polyéthylène et le polypropylène peuvent être recyclés mais ne sont pas biodégradables. Pour le moment, la part de marché accordée aux composites à base de polymères autres que les polymères de grande consommation est très faible. Les études relatives à l'utilisation de polyesters biodégradables comme matrice sont en augmentation et sont présentées dans le paragraphe suivant.

II. Polyesters biodégradables chargés avec des fibres lignocellulosiques

1. Polymères biodégradables

Les polymères biodégradables ou biopolymères sont définis comme étant des polymères dégradables biologiquement. Confortés par les notions actuelles d'éco-conception, les biopolymères ont pour vocation de remplacer les polymères thermoplastiques de grande diffusion (polyoléfines, PVC, PS, ...) afin de faciliter le recyclage et la gestion de fin de vie des matériaux. En pratique, la substitution reste limitée à cause de propriétés souvent incompatibles avec les applications visées (résistance à l'humidité, tenue en température, propriétés mécaniques) et surtout à cause du coût : les biopolymères commercialisés présentent très souvent des prix supérieurs à 3€/kg. Il existe quatre familles de biopolymère :

- Les biopolymères issus de plantes : cette famille de biopolymère est directement extraite des plantes (amidon, cellulose, lignine, latex naturel). L'amidon est le biopolymère le plus utilisé actuellement. Véritable matériau de structure, la cellulose est modifiée pour obtenir différents matériaux tels que l'acétate de cellulose, l'hydrate de cellulose, ...
- les biopolymères microbiens : cette variété de biopolymère est sécrétée par des microorganismes après fermentation de matières premières naturelles (glucose, …). Les polyhydroxyalcanoates (PHA) et leurs dérivés sont les plus connus et les plus utilisés. Selon la souche et les micro-organismes, les propriétés mécaniques des PHAs vont du comportement caoutchoutique à fragile. Les PHB (polyhydroxybutyrate) présente une excellente résistance en température (> 120°C) et à l'humidité. L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût élevé, proche de 7€/kg.
- Les biopolymères produits par polymérisation chimique d'entités biologiques : ces biopolymères associent l'utilisation de matières premières renouvelables à des procédés industriels de polymérisation maîtrisés. Les polymères polylactiques (PLA) sont les biopolymères les plus connus de cette famille. L'acide lactique est produit par

fermentation de sucres (betteraves, pommes de terres, maïs) mais peut être également synthétisé chimiquement. Le monomère est ensuite utilisé pour créer des polymères polylactiques de masse moléculaire moyenne variable selon la température de réaction, le catalyseur, ... Les PLA sont résistants à l'humidité mais ont une faible stabilité thermomécanique.

les polymères synthétiques : depuis plusieurs années, les producteurs de matières ont développé des gammes de plastiques synthétiques biodégradables. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost. L'intérêt de tels polymères est la maîtrise du procédé de polymérisation et des constituants de base qui permettent de garantir une mise en œuvre aisée ainsi que des propriétés aux produits fabriqués. Ces polymères biodégradables synthétiques sont transformables par extrusion et injection et ont des propriétés mécaniques similaires aux polyoléfines et polyesters saturés.

Les polyesters biodégradables (PEB) sont des biopolymères et se retrouvent dans les trois dernières familles. Les PEB sont des polymères coûteux de par leur faible développement industriel et leur domaine d'application restreint. Cependant, depuis quelques années, les PEB retiennent l'attention des chercheurs. De plus en plus d'études sont menées afin de trouver de nouveaux domaines d'application par le développement de propriétés spécifiques.

2. Marché des polyesters biodégradables

La prise de conscience grandissante pour la protection de l'environnement et les nouvelles lois obligent les industries à proposer des matériaux plus écologiques. Les polyesters biodégradables et donc compostables sont une réponse aux problèmes posés par l'élimination des déchets plastiques Avec une croissance annuelle de la production de près de 40 % entre 1998 et 2003, la consommation des polyesters biodégradables (PEB) est de 150 000 tonnes par an répartie entre les Etats-Unis, l'Europe et le Japon (http://ceh.sric.sri.com). Le défit est de développer de nouveaux domaines d'application de ces polymères pour diminuer les coûts de revient afin qu'ils deviennent compétitifs (Mohanty et al, 2000a). Comme nous l'avons décrit précédemment, les PEB sont classés dans trois familles (la signification des abréviations est donnée dans le tableau 14) et sont synthétisés :

- par des micro-organismes tels que les poly(β-hydroxyalcanoates) (PHB, PHBV, ...),
- à partir de monomères issus de ressources renouvelables tels que le PLA, PGA, ...
- par polymérisation de monomères issus de la pétrochimie (PBT, PCL, PBAT, ...).

La plupart de ces polyesters biodégradables sont faciles à mettre en œuvre pour des applications dans les secteurs alimentaire, agricole, hygiène et sécurité, et dans l'emballage en général (van de Velde et Kiekens, 2002). Cependant, ces polyesters ont un coût supérieur aux polyoléfines (Mohanty et al., 2000). Certains sont produits à fort tonnage comme le polyacide lactique (PLA) commercialisé par Cargill Dow (en 2002, 140000 tonnes; $3 \in /kg$) et le poly(butylèneadipate-co-butylènetéréphtalate) (PBAT) commercialisé par Eastman Chemical (en 2002, 15000 tonnes ; $4 \in /kg$). Le PLA (Kolybaba et al., 2003) est rencontré dans le domaine médical car ce polymère est biorésorbable (systèmes de libération de principes actifs, produits de cicatrisation, systèmes d'implants chirurgicaux). Les secteurs d'application du PBAT sont l'emballage alimentaire, les films pour l'agriculture, … Pour augmenter la diffusion des polyesters biodégradables, l'intérêt est d'incorporer une charge de faible prix. Le défit est de trouver des applications qui consomment suffisamment ces polyesters pour conduire à une baisse des coûts.

3. Propriétés physiques de quelques polyesters biodégradables

Les propriétés thermiques, mécaniques et physiques de quelques polyesters biodégradables commerciaux sont présentées dans le tableau 13. Ces données sont rapportées à titre indicatif car il existe plusieurs grades pour un polymère commercial.

Polyester	Température de	Température de fusion	Module d'Young	Résistance en traction	Allongement à la rupture	Densité
	(°C)	(°C)	(MPa)	(MPa)	(%)	
PLA	60	160	1000	40	5	1,25
PGA	35	230	6000	80	10	1,61
PCL	- 60	60	390	30	500	1,15
PEA	- 30	125-175	180-400	16	400	1,07
PHB	10	170	3500	40	6	1,2
PHBV	-1	153	2400	26	1	1,25
PBSA	- 45	115	500		800	1,20
PBA	-76	58				
PBT	54	226				
PBAT	- 38	110	40		600	1,21

Tableau 13. Caractéristiques thermiques, mécaniques et physiques de polyesters biodégradables (Deschamps et al., 2001 ; Nikolic et Djonlagic, 2001 ; van de Velde et Kiekens, 2002 ; Keller, 2003).

Les caractéristiques physiques (densité, température de fusion, ...) et chimiques des PEB diffèrent. Tous ne peuvent pas être chargés par une matière lignocellulosique. Par exemple, le PBT et le PGA ont des températures de mise en œuvre trop élevées (van de Velde et Kiekens, 2002). Le PLA est adapté mais c'est un polymère rigide et cassant qui peut nécessiter l'utilisation d'un plastifiant (Oksman et al., 2003).

4. Polyesters biodégradables et application composite

L'utilisation de matrices biodégradables pour fabriquer des composites à base de fibres naturelles végétales permet de définir la notion de «biocomposites». Le tableau 14 présente les différents PEB et des exemples de fibres naturelles végétales incorporées.

Abréviation	Nom du polymère	Fibres végétales	Référence
PLA	Poly (acide lactique)	Lin	Levit et al., 1996 ; Oksman et al, 2003
PGA	Poly (acide glycolique)	Lin	van de Velde et Kiekens, 2003
PCL	Poly (caprolactone)	Lin	van de Velde et Kiekens, 2003
PHB	Poly (hydroxybutyrate)	Lin	van de Velde et Kiekens, 2003
PHBV	Poly (hydroxybutyrate-co-	Blé, abaca	Avella et al., 2000; Shibata et al.,
	hydroxyvalérate)		2002; Peterson et al., 2002, Dufresne
			et al., 2003.
РНО	Poly (β-hydroxyoctanoate)	Whiskers	Dufresne, 2000.
PBAT	Poly (butylène adipate-co-		
	butylène téréphtalate)		
PBA	Poly (butylène adipate)		
PBS	Poly (butylène succinate)	Bambou	Kitagawa et al., 2002
PBSA	Poly (butylène succinate	Abaca	Wollerdorfer et Bader, 1998
	adipate)		
PEA	Polyester amide	Jute	Mohanty et al., 2000b
PCL-amidon	Poly (caprolactone)	Sisal	Iannace et al., 2000.

Tableau 14. Liste de quelques polyesters biodégradables chargés par des fibres.

Actuellement, le polyester biodégradable le plus étudié en tant que matrice est le PLA, polyester biodégradable qui connaît le plus fort développement (Martin et al., 2000; Mohanty et al., 2000b; Nishino, 2003, Plackett et al., 2003). Les polymères polylactides sont cassants et l'utilisation de plastifiants est nécessaire pour améliorer l'allongement à la rupture et les

propriétés de résistance à l'impact du PLA. Il est à noter que certains PEB tels que le PBAT sont peu étudiés en tant que matrice de fibres végétales.

Sur le marché, les polyoléfines sont donc les thermoplastiques les plus utilisées comme matrices des fibres lignocellulosiques pour la mise en œuvre de matériaux composites. La bibliographie relative à ce type de matériaux est abondante. Le paragraphe suivant traite de l'étude des propriétés mécaniques de composites à matrices thermoplastiques non traités par un agent de pontage ou en milieu alcalin. D'une part, le comportement mécanique des composites à matrice polyoléfine dépend de paramètres liés aux fibres tels que l'origine végétale, les procédés d'obtention, la granulométrie et le taux d'incorporation. D'autre part, les propriétés mécaniques sont aussi fonction de la nature de la matrice (hydrophobe ou non).

C. Propriétés mécaniques des composites non compatibilisés

I. Influence de paramètres liés aux fibres

1. Influence de l'origine végétale de la fibre

Wambua et al. (2003) ont incorporé 40% en poids de fibres d'origine végétale diverse (kénaf, coir, sisal, chanvre et jute) dans un polypropylène (PP) possédant un fort indice de fluidité (80 g/10 min.). Aucune donnée sur les fibres n'est fournie car c'est une étude relative au potentiel des fibres de plantes annuelles. Cependant, nous rappelons que les fibres libériennes (jute, chanvre, kénaf, ...) sont rigides et résistantes et que le sisal est une source de fibres dures (partie A.1.B.II.2). Des tests de traction et de résistance au choc ont été réalisés sur les composites et les valeurs sont indiquées dans le tableau 15.

	Résistance à l'écoulement MPa	Module d'Young GPa	Résistance au choc KJ.m ⁻²
Kénaf	28	6,9	14
Coco	11	1,3	22
Sisal	35	5,5	27
Chanvre	54	6,8	26
Jute	27	3,7	15

Tableau 15. Propriétés mécaniques de composites chargés avec 40% de fibres(d'après Wambua et al., 2003).

D'après le tableau 15, les matériaux composites à base de chanvre sont à la fois les plus résistants et les plus rigides. Les fibres de coco conduisent à des composites peu rigides. Les fibres les plus performantes (chanvre, sisal) chargées dans une matrice polypropylène permettent la mise en œuvre de composites à la fois rigides et résistants à l'impact.

La sélection des fibres dépend de leur disponibilité locale et des propriétés des composites recherchées pour une application propre (Sanadi et al., 1997). Par exemple, quand une résistance à la traction ou à la flexion des composites est nécessaire, des fibres telles que le lin ou le jute peuvent être utilisées. Pour des applications demandant une ténacité élevée, des fibres comme le hennequin sont appropriées. Les composites à base de kénaf présentent l'avantage d'être faciles à mettre en œuvre pour des taux de charge élevés (Feng et al., 2001). Les propriétés des composites PP - coco sont équivalentes à celles du PP chargé avec des fibres de papier journaux et l'effet renforçant de ces fibres est faible.

2. Influence du procédé de transformation des fibres

Cantero et al. (2003) ont incorporé 30 % en poids de fibres de lin roui et de pulpe de lin dans une matrice polypropylène. La pulpe de lin est obtenue par cuisson des fibres de lin selon un procédé kraft. Le comportement mécanique en traction est présenté (tableau 16).

	Module de traction MPa	Résistance à l'écoulement MPa
Fibres de lin rouies	1700	18
Pulpe kraft de lin	1500	25

Tableau 16. Propriétés mécaniques en traction de composites à base de fibres de lin. (d'après Cantero et al., 2003).

Les composites à base de fibres de lin roui présentent une rigidité plus élevée et une résistance à l'écoulement plus faible que les composites à base de pulpe de lin. Le procédé d'obtention des fibres a donc une influence sur le comportement mécanique des matériaux.

3. Influence de la granulométrie

Chen et al. (1998) ont broyé des copeaux de bambou puis tamisé les fibres de manière à obtenir quatre populations (< 500, 500-850, 850-1000 et 1000-2000 μ m). Ces fibres ont été incorporées à 50% en poids dans une matrice polypropylène. La figure 24 présente l'influence de la granulométrie des fibres sur le module et la résistance à l'écoulement en traction.



Figure 24. Influence de la granulométrie sur la résistance et la rigidité. (d'après Chen et al., 1998).

D'après la figure 24, il apparaît que les matériaux les plus résistants à l'écoulement sont ceux chargés avec des fibres de petites dimensions. Par contre, le module n'évolue pas de manière significative avec la granulométrie dans ce cas là.

4. Influence du taux d'incorporation

Chen et al (1998) ont aussi étudié l'influence du taux d'incorporation de fibres de bambou dans une matrice polypropylène. Des tests de traction et de résistance à l'impact ont été réalisés. Le tableau 17 présente les résultats des essais.

Taux de charge	Module de traction	Résistance à l'écoulement	Résistance à l'impact
%	MPa	MPa	kJ.m ⁻²
15	2,8	18	2,9
30	2,7	16	3,0
40	2,8	17	3,4
48	3,2	15	3,7
58	2,8	13	3,8

Tableau 17. Influence du taux d'incorporation sur le comportement mécanique de composites polypropylène – bambou (d'après Chen et al., 1998).

La rigidité semble indépendante de la quantité de fibres incorporées. La résistance à l'écoulement diminue avec le taux de charge tandis que la résistance à l'impact augmente. Rana et al. (1998) ont chargé une matrice polypropylène avec 30 à 60 % en poids de fibres de jute d'une longueur comprise entre 0 et 10 mm. Les propriétés mécaniques ont été déterminées en traction et choc Izod. L'allongement à la rupture est indépendant du taux de charge. La résistance à la rupture est stable quel que soit le taux de fibres. Les évolutions du module de traction et de résistance à l'impact sont présentées (figure 25).



Figure 25. Influence du taux d'incorporation en fibres de jute sur le comportement mécanique. (d'après Rana et al., 1998).

D'après la figure 25, la rigidité augmente en fonction du taux de charge et est multipliée par 2 quand le taux de charge passe de 30 à 60%. La résistance à l'impact augmente de 70% pour un taux de charge variant de 30 à 60%.

Selon les résultats des différents travaux de recherche référencés ci-dessus, les propriétés mécaniques évoluent avec le taux de charge. Un taux de charge croissant tend à augmenter la rigidité et les résistances à l'écoulement et à l'impact comme dans le cas de composites à base de renfort minéral.

Le comportement mécanique en traction et en choc de composites à base de polypropylène dépend de divers paramètres liés aux fibres tels que l'origine végétale, les procédés de transformation, la granulométrie et le taux d'incorporation. La nature hydrophobe d'une telle matrice est incompatible avec la nature hydrophile des fibres lignocellulosiques. Ainsi, les travaux de recherche sur l'incorporation de fibres végétales dans une matrice autre qu'une polyoléfine se sont multipliés. L'utilisation d'un polyester biodégradable comme matrice présente un double avantage : il est plus en accord avec la polarité des fibres et il permet la mise en œuvre de biocomposites (cf. paragraphe suivant).

II. Influence de la matrice

1. Comparaison de matrice polypropylène d'indices de fluidité variable

L'incorporation de fibres dans une matrice augmente la viscosité à l'état fondu. Plus le polymère a un indice de fluidité élevé, plus la température de mise en œuvre du composite est

faible. Les copolymères éthylène – propylène sont parfois utilisés comme matrices de fibres lignocellulosiques. Caulfield et son équipe (Caulfield et al., 1999; Feng et al., 2001) ont étudié l'incorporation de 50% en poids de fibres de kénaf dans deux copolymères éthylène – propylène d'indices de fluidité différents (2,5 et 20 g/10 min). Le tableau 18 présente le comportement mécanique en traction des deux types de composite.

MFI	Module de traction	Contrainte à l'écoulement	Allongement à la rupture
(g./10 min)	(GPa)	(MPa)	(%)
20	13,0	25,6	0,94
2,5	11,4	23,3	0,9

Tableau 18. Propriétés de traction des composites à base de copolymères éthylène – propylène. (d'après Caulfield et al., 1999 ; Feng et al., 2001).

D'après le tableau 18, le composite à base du copolymère possédant l'indice de fluidité le plus élevé, c'est à dire de plus faible poids moléculaire, a un module de traction et une résistance à l'écoulement supérieurs. Utiliser un polymère d'indice de fluidité élevé possède un double avantage : la facilité de mise en œuvre et une résistance à l'écoulement plus élevée.

2. Comparaison des matrices PP et PPgAM

Chen et al. (1998) ont étudié l'incorporation de 60% en poids de fibres de bambou dans deux types de matrice : une matrice polypropylène commerciale (PP) et cette même matrice greffée par l'anhydride maléique (PPgAM). Le taux d'anhydride maléique de la matrice PPgAM est de 0,5 %. Les propriétés mécaniques des composites ont été déterminées par des essais de traction (tableau 19). Le comportement mécanique des matrices non chargées est similaire : le module d'Young est de 1,7 GPa et la résistance à l'écoulement est de 31 MPa.

	PP / bambou	PPgAM / bambou
Module de traction (GPa)	$2,8 \pm 0,1$	4,4 ± 0,3
Résistance à l'écoulement (MPa)	$13,5 \pm 0,5$	29 ± 1

Tableau 19. Comparaison des propriétés mécaniques de composites à matrice PP et PPgAM. (d'après Chen et al., 1998).

D'après le tableau 19, l'incorporation de fibres de bambou dans les deux matrices a entraîné une amélioration de la rigidité et de la résistance à l'écoulement. De plus, les composites à base de PPgAM présentent des propriétés mécaniques plus élevées que les composites à base de PP. En effet, le renforcement des fibres de bambou est plus efficace pour la matrice PPgAM que pour le PP car le module a doublé. La présence de 0,5 % d'anhydride maléique permet donc d'améliorer significativement les performances mécaniques. L'incorporation de fibres lignocellulosiques dans une matrice moins hydrophobe et plus compatible comme le PPgAM entraîne donc un effet renforçant plus efficace et une résistance à l'écoulement plus élevée.

3. Comparaison des matrices PP et PLA

Les polyesters biodégradables comme le PLA sont aussi moins hydrophobes que le PP donc plus compatibles avec des fibres végétales. Oksman et al. (2003) ont incorporé 30% en poids de fibres de lin roui sous forme de longues mèches dans des matrices PP et PLA. Le comportement mécanique des matériaux a été évalué par des essais de traction. Les caractéristiques sont présentées dans le tableau 20.

	Module d'Young (GPa)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte maximale (MPa)
PP	1,6	> 100	30
PP / 30% lin	5,0	2,7	29
PLA	3,4	2	50
PLA / 30% lin	8,3	1,0	53

Tableau 20. Influence de la nature de la matrice sur le comportement mécanique en traction(d'après Oksman et al., 2003).

D'après le tableau 20, quelle que soit la matrice, l'incorporation de fibres de lin entraîne une augmentation de la rigidité et de la fragilité du composite. Le PLA est un polymère plutôt fragile. L'incorporation de 30% de fibres modifie peu ce comportement grâce à une bonne compatibilité du PLA avec les fibres lignocellulosiques alors que l'incompatibilité du PP avec les fibres naturelles conduit à une très forte diminution de sa ductilité. La présence de fonctions ester dans le PLA favorise la formation de liaisons hydrogène avec les fibres de lin roui. Par contre, le polypropylène, de nature hydrophobe, devient cassant lorsqu'il est chargé avec des fibres hydrophiles. Cette évolution est due à l'interface charge - matrice.

4. Comparaison de deux matrices polyester biodégradable

Keller (2003) a étudié l'incorporation de fibres de chanvre dans deux types de polyesters biodégradables : un copolyester amide (PEA) et un poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV). Les propriétés mécaniques ont été évaluées par des essais de traction et de choc (figure 26).



Figure 26. Influence de la matrice sur les propriétés mécaniques de composites à base de chanvre. (d'après Keller, 2003).

D'après la figure 26, quelle que soit la matrice, l'incorporation de fibres de chanvre entraîne une augmentation de la rigidité et de la résistance à la rupture ainsi qu'une diminution de la ductilité. Par rapport au PHBV, le polyesteramide est plus sensible à l'ajout de fibres. En effet, par addition de 30% en poids de fibres de chanvre, le module d'Young est multiplié par 4 et la matrice perd sa ductilité. L'incorporation de fibres de chanvre dans le PHBV augmente la rigidité et n'entraîne pas de diminution de la ductilité. Le PHBV est donc plus favorable aux concentrations de contrainte imposées par les fibres et le transfert de contrainte est plus efficace. Le PEA et le PHBV sont des polyesters, polymères moins hydrophobes que le PP, et donc plus compatibles avec des fibres lignocellulosiques. De plus, l'incorporation de fibres lignocellulosiques dans le PEA et le PHBV permet la mise en œuvre de biocomposites. Actuellement, de manière générale, il est à noter le faible nombre de communications dans le domaine des polyesters biodégradables chargés avec du matériau lignocellulosique. dans le tableau 21. L'amélioration des intre parenthèses.

Module	Allongement à
d'Young	l'éc oulem ent
(GPa)	(%)
2,7	5,2
2,9 (+ 7%)) 5,6 (+8%)
3,2 (+ 19 %	b) 6,1 (+ 17 %)
2,8	3,0
3,4 (+ 21 %	b) 4,8 (+ 60 %)
4,3 (+ 54 %	5 ,0 (+ 67 %)
3,0	2,6
4,1 (+ 37 %	5) 3,3 (+ 27 %)
) 5,1 (+ 70 %	b) 4,2 (+ 62 %)

ns le mélange sur les propriétés mécaniques 21 al., 1997).

ante, plus les propriétés mécaniques sont porées. Plus la fraction en fibres est élevée, L'ajout de PPgAM permet donc d'améliorer s et le polypropylène. D'après la description é débarrassé de l'anhydride maléique (AM) · avec les fibres de kénaf pendant la mise en mécaniques.

pylène - fibres de jute évaluée sur des ar ajout de PPgAM. Des taux croissants de (Rana et al., 1998, Rozman et al., 2000).

i l'interface, les groupements succinique du ents hydroxyle en surface des fibres ride maléique greffé est présentée dans le Le greffage d'anhydride maléique sur du po fibres lignocellulosiques. En effet, par rappo mécaniques des composites à matrice PPgA quantité de ce polymère modifié à une mat d'agent de compatibilisation. La bibliographi matrice polypropylène avec un polypropylè Myers et al., 1991 a et b ; Coutinho et Cost Colom et al., 2003). Cependant, dans le cadre méthodes nécessitant l'utilisation de so l'environnement ne seront pas décrites dan composé (agent de pontage) va favoriser 1 interactions charge – charge (Raj et Kokta, traitées montrent une meilleure dispersion efficace des fibres par la matrice et une meil al., 1985 ; Félix et, Gatenholm, 1991).

D. Propriétés mécaniques des con

I. Polypropylène greffé avec l'a

Le polypropylène greffé avec l'anhydride ma rencontré dans la littérature pour compatibili Son utilisation est largement développée d utilisé pour améliorer l'adhérence entre les l'utilisation d'un solvant, le PPgAM peut « œuvre des composites par extrusion (Karna) pour traiter les fibres est variable et dépend d

1. Influence du taux de PPgAM util

Karnani et al. (1997) ont utilisé une extrudeus de kénaf en présence de PPgAM. Le polypri une résistance de 28,4 MPa et un allongemen

2. Influence de la quantité d'anhydride maléique

Joly (1995) et Coupas (1996) ont montré dans leurs travaux de thèse que le taux de greffage d'anhydride maléique sur le polypropylène est un facteur. Chen et al (1998) ont greffé 0,5% d'anhydride maléique sur du polypropylène. Ils ont montré que les propriétés mécaniques de matériaux comportant 50% en poids de fibres étaient optimisées pour une quantité d'anhydride maléique dans le mélange de 0,12%. Leur étude morphologique a montré qu'en présence de PPgAM, les interactions fibre – matrice réduisent les agrégats de fibres.

Des fractions croissantes de PPgAM (0 à 4% en poids) ont été ajoutées lors de la mise en œuvre de composites PP - sisal par Caulfield et al. (1999). Aucune donnée concernant le taux de greffage d'anhydride maléique n'est indiquée. Le tableau 22 regroupe les valeurs du module d'Young et de la résistance en traction. L'ajout de 1% de PPgAM n'a pas d'influence sur le module d'Young contrairement à la résistance à l'écoulement qui augmente de 75%. Des quantités en PPgAM supérieures à 1% améliorent peu les propriétés mécaniques.

			······································
	AM dans le mélange %	Module d'Young (GPa)	Résistance à l'écoulement (MPa)
0	0	$5,5 \pm 0,6$	$37,1 \pm 1,2$
1 %	0,0025	$5,9 \pm 0,5$	$64,8 \pm 1,5$
2 %	0,005	$6,0 \pm 0,4$	$65,7 \pm 2,0$
4 %	0,01	5,9 ± 0,7	$67,2 \pm 0,6$

Tableau 22. Influence de la quantité d'anhydride maléique dans le mélange sur le comportementmécanique en traction de composites PP / sisal (d'après Caulfield et al., 1999).

L'influence du taux de greffage d'anhydride maléique a été étudiée par Le Thi et al (1996) sur le comportement mécanique de composites sisal - PP (tableau 23). Deux PPgAM commerciaux ont été testés, l'un contenant 0,16% d'anhydride maléique (AM) et l'autre 4%. La quantité de PPgAM additionnée reste constante à 3% par rapport aux fibres.

% AM dans le PPgAM	0	0,16	4
% AM par rapport aux fibres	0	0,0048	0,12
Contrainte à la rupture (MPa)	33	39	39
Résistance à l'impact (kJ.m ⁻²)	6,6	13,2	19,8

Tableau 23. Influence du taux de greffage d'anhydride maléique sur les propriétés mécaniques decomposites PP - PPgAM - fibres de sisal (d'après Le Thi et al., 1996).

L'ajout du PPgAM greffé avec seulement 0,16% d'anhydride maléique permet de doubler la résistance à l'impact et d'augmenter la contrainte à la rupture de 20%. Une quantité d'anhydride greffée multipliée par 25 ne modifie pas la contrainte à la rupture mais la résistance à l'impact augmente de 50%. Il faut néanmoins remarquer que les deux PPgAM ne proviennent pas du même fournisseur et que des paramètres autres que le taux d'anhydride greffé peuvent varier (masse moléculaire, lieu de greffage, ...).

En conclusion, le taux d'incorporation en PPgAM et la quantité d'anhydride maléique greffée ont une influence sur le comportement mécanique des composites. D'après les études discutées ci-dessus, il n'est pas possible de conclure sur l'optimisation des propriétés par variation de ces deux paramètres. Cependant, pour une quantité de PPgAM, plus le taux d'anhydride maléique greffé est élevé, meilleure est la résistance à l'impact. D'autres agents de pontage ont été testés et leur efficacité sur les propriétés mécaniques a été étudiée.

II. Traitement par un organosilane

1. Les organosilanes disponibles

La bibliographie relative à la modification des fibres cellulosiques par des organosilanes dans les composites bois - polyoléfine est très dense (Bataille et al., 1989; Kokta et al., 1989; Coutinho et al, 1997; Matuana et al., 1998; Ichazo et al., 2001; Colom et al., 2003). Les silanes les plus couramment utilisés sont les suivants (les références sont celles de Crompton Corporation):

- (γ-méthacryloxypropyl)triméthoxysilane : silane A174 (Gauthier et al., 1998 ; Bledzki et al., 1996 ; Rozman et al., 2000)

$$H_2C = C - CO_2 - (CH_2)_3 - Si(OCH_3)_3$$

vinyltris(2-méthoxyéthoxy) : silane A172 (Valadez-Gonzalez, 1999, Bledzki et al., 1996 ;
 Cantero et al, 2003)

$$H_2C = CH - Si (OCH_2CH_2OCH_3)_3$$

- (3-(2-aminoéthyl)aminopropyl)triméthoxysilane (Karnani et al., 1997)

$$H_2N-(CH_2)_2NH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$$

γ-aminopropyltriéthoxysilane : silane A1100 (Beshay et al., 1985 ; Hornsby et al., 1997b ;
 Rozman et al., 2000).

$$NH_2 - (CH_2)_3 - Si(OCH_2 - CH_3)_3$$

D'après plusieurs auteurs (Rozman et al., 2000 ; Bledzki et al., 1996), l'utilisation des silanes A174 et A172 est conseillée pour traiter des fibres incorporées dans une matrice polyoléfine. Les effets suivants sont observés quand la charge est modifiée par un silane :

- interactions entre les fonctions hydroxyle des silanols et celles de la charge par la formation de liaisons covalentes Si-O-C,
- interactions entre le silane et les chaînes de polymère par formation de ponts van der
 Waals qui facilite le transfert de contrainte entre la charge et la matrice.

2. Protocole de traitement

Un exemple de protocole est proposé par Valadez-Gonzalez et al. (1999). Des fibres de hennequin sont traitées par une solution aqueuse de silane A172 (1% en poids de silane + dicumylpéroxyde 0,05%) qui transforme les groupements alkoxysilane en silanol. Le pH est ajusté à 3,5 avec de l'acide acétique pour éviter la polymérisation du silane en polysiloxane. Après agitation pendant 10 minutes, les fibres sont immergées dans la solution puis le mélange est agité pendant 1h. Les fibres sont ensuite séchées à 60°C pendant 24 heures.

3. Propriétés mécaniques

Le traitement des fibres de kénaf avec 2% en poids d'amino-éthyl amino-propyl triméthoxysilane a permis d'améliorer le module de 22%, la résistance de 58% et la déformation à l'écoulement de 23% (Karnani et al., 1997). Valadez-Gonzalez et al. (1999) ont observé une baisse de 10% de la résistance à la rupture en traction de matériaux polyéthylène / fibres de hennequin traitées par le vinyltri(2-méthoxy-éthoxy) silane. Par modification chimique de la charge avec un silane, la formation d'interactions favorise le transfert de contrainte entre la charge et la matrice (Albano et al., 2001).

-77-

III. Acide stéarique

Dans certaines conditions opératoires, l'acide stéarique peut se lier de manière covalente avec les fibres (cf. partie A.1.B.II.4). Raj et Kokta (1989) ont utilisé cet agent dispersant pour traiter de la pulpe de peuplier. La dispersion des fibres cellulosiques dans la matrice a été améliorée et l'acide stéarique a diminué le nombre d'agrégats de pulpe. Des études sont consacrées à la modification chimique de fibres lignocellulosiques par des acides gras (Chauvelon et al., 1999; Jandura et Kokta, 2000) mais peu discutent de l'évolution du comportement mécanique suite à l'incorporation de fibres modifiées. Dans la partie E., l'efficacité de l'acide stéarique sera discutée.

IV. Traitement alcalin

Différents traitements sont proposés par les auteurs. Les fibres brutes peuvent être immergées dans une solution aqueuse de soude (18% en poids) à 80°C pendant 30 minutes. Ce traitement permet d'éliminer 24% des substances pectiques qui agissent comme une couche de faible cohésion (Le Thi et al., 1996). En général, les fibres sont lavées à l'eau distillée pour atteindre la neutralité. L'influence de la concentration en soude a aussi été étudiée par Mwaikambo et Ansell (1999) qui déconseillent l'utilisation d'une solution alcaline trop concentrée (4N) qui réduit la stabilité thermique des fibres. Ce type de traitement a été testé par Valadez-Gonzalez et al. (1999) pour modifier la surface de fibres de hennequin. Il apparaît que ce traitement élimine partiellement les lignines et d'autres constituants solubles en milieu alcalin et augmente le nombre de sites réactifs sur la surface de la fibre. De plus, un phénomène de fibrillation favorise l'ancrage mécanique des fibres dans la matrice.

V. Comparaison des traitements

Albano et al (2001) ont incorporé 20% en poids de fibres de sisal dans une matrice polypropylène (faible indice de fluidité égal à 7g/10min). Différents traitements des fibres avec un silane (vinyltris(2-méthoxy-éthoxy) silane), un PPgAM et une solution alcaline ont été réalisés. Dans le tableau 24, les propriétés mécaniques des composites à base de polypropylène chargé avec des fibres traitées ou non sont comparées.

	Module d'Young (GPa)	Résistance en traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Résistance à l'impact (J.m ⁻¹)
	1,7	34	5,8	17
PPgAM	2,1	39	4,2	32
NaOH	2,3	45	4,7	43
Silane	2,0	39	4,9	37

Tableau 24. Comportement mécanique de composites à base de fibres de sisal(d'après Albano et al., 2001).

Tous les traitements réalisés ont amélioré le comportement mécanique des composites sauf l'allongement à la rupture qui est plus faible. Les composites à base de fibres de sisal traitées par la soude présentent les meilleures propriétés mécaniques. En effet, ces matériaux sont à la fois plus rigides et plus résistants à la rupture. Le traitement à la soude est donc celui qui a améliore au mieux l'adhérence entre fibre et matrice.

Karnani et al (1997) ont traité des fibres de kénaf avec 2% de (3-(2aminoéthyl)aminopropyl)triméthoxysilane et 5% de PPgAM. Les fibres ont été incorporées dans une matrice polypropylène et l'évolution des propriétés mécaniques a été la suivante : amélioration de la résistance à la rupture en traction et diminution de l'allongement au seuil d'écoulement.

Valadez-Gonzalez et al. (1999) ont couplé deux traitements chimiques sur des fibres de hennequin. Ils ont d'abord traité les fibres dans la soude à 2% puis réalisé une modification chimique avec le silane vinyltri(2-méthoxy-éthoxy)silane. La résistance à la rupture en traction des composites a été améliorée de 15%.

Rozman et al. (2000) ont testé l'efficacité de deux types d'agent de pontage le (γ méthacryloxypropyl)triméthoxysilane et le PPgAM sur les composites polypropylène / fibres de palmier à huile. Pour des traitements de 3%, le PPgAM est plus efficace que le silane.

Le PPgAM est l'agent de pontage le plus utilisé et peut être ajouté directement pendant la mise en œuvre. Il apporte une réelle amélioration du comportement mécanique des composites polyoléfine - charge végétale. L'évolution des propriétés mécaniques de composites traités est variable : elle dépend de la matrice, des procédés de mise en œuvre, des fibres, de l'agent de couplage, ... L'efficacité d'un agent de couplage est propre à un système donné.

E. Composites à base de paille de blé

Les recherches sur l'utilisation de la paille de blé comme charge dans les plastiques sont restreintes (Hornsby et al., 1997b; Bream et al., 1997; Johnson et al., 1997; Avella et al., 2000). Des études ont été réalisées sur l'incorporation de paille de blé dans deux types de matrice : une matrice polyoléfine et une matrice polyester biodégradable.

I. Matrice polyoléfine

1. Marché

En Amérique du Nord et au Japon, les composites à base de bois et de plastique trouvent leurs principales applications dans la substitution du bois (balustrades, terrasses, ...). Les thermoplastiques sont chargés jusqu'à 70% de bois. Cependant, la déforestation et la diminution de l'habitat des animaux créent des pressions politiques croissantes pour réduire l'exploitation du bois.

Les résidus issus de plantes de grande culture (ex. : pailles de céréales) sont donc une alternative à l'utilisation du bois comme charge dans les polyoléfines en considérant que la paille (blé, riz, orge, ...) est une agro-ressource actuellement peu valorisée. Les résidus agricoles sont utilisés comme charges dans les plastiques et peuvent remplacer les charges minérales traditionnelles (talc, mica, ...). Les composites paille – polyoléfine offre donc un nouveau débouché pour la paille de blé autre que la litière pour animaux d'élevage, l'amendement des sols et la production d'énergie. Le marché des plastiques est suffisamment étendu pour utiliser des quantités significatives de biomasse si la technologie correspondante est suffisamment développée.

La société Epiplast (Dieulouard, France) industrialise des compounds polyoléfines - fibres naturelles. Intégrant jusqu'à 40% de paille de céréales, le produit développé, Epitex®, se substitue au polypropylène chargé par des minéraux. De densité plus faible, il présente de bonnes propriétés de rigidité et de renfort à un coût avantageux. Outre ses propriétés mécaniques, ce composite d'un nouveau type apporte un aspect «naturel» aux pièces injectées ou extrudées par la présence de fibres visibles en surface (Source : Composites n°41).

2. Mise en œuvre



Le procédé de fabrication, comparable à celui des composites bois - plastique, est schématisé

Figure 27. Schéma de mise en œuvre des agro-composites (d'après Johnson et al., 1997).

La dispersion uniforme des fibres dans la matrice est favorisée par un fort cisaillement pendant la mise en œuvre des composites à l'état fondu. Cependant, de telles conditions entraînent un endommagement des fibres et un faible renforcement des composites. Il est important d'optimiser à la fois la dispersion et la dégradation des fibres.

3. Comportement mécanique

Johnson et al. (1997) ont incorporé 30 et 40% de paille de blé dans une matrice polyéthylène et polypropylène, respectivement. Des additifs sont utilisés pour favoriser une distribution homogène. Les propriétés mécaniques des composites compatibilisés ont été évaluées par des tests de traction (figure. 28).



Figure 28. Comportement mécanique en traction de composites polyoléfine – paille de blé. (d'après Johnson et al., 1997).

D'après la figure 28, l'incorporation de paille de blé et d'additifs dans les matrices polyoléfines entraîne une augmentation de la rigidité des composites. Seuls les composites à base de PP présentent une résistance au seuil d'écoulement supérieure.

Hornsby et al. (1997) ont incorporé 25% en poids de fibres de paille de blé dans du polypropylène. Pour favoriser les interactions charge – matrice, différents agents de pontage ont été utilisés tels que des silanes (γ -amino-propyl---triéthoxysilane, 3-glycidoxy-propyl-triméthoxysilane et le vinyl-triméthoxysilane)), l'acide stéarique et un polypropylène greffé avec l'anhydride maléique. Le comportement mécanique des composites a été évalué par des tests de traction et de choc (figure 29).



Figure 29. Influence d'un agent de pontage sur le comportement mécanique de composites polypropylène - paille de blé (d'après Hornsby et al., 1997b).

D'après la figure 30, les agents de pontage utilisés n'améliorent pas de manière significative le comportement mécanique des composites paille de blé – polypropylène sauf le PPgAM qui entraîne une augmentation de la résistance à l'écoulement. Le PPgAM favorise donc en partie les interactions charge – matrice.

L'incorporation de paille de blé dans une matrice hydrophobe ductile entraîne une augmentation de la rigidité et une diminution de la ductilité. La résistance au choc reste constante. L'ajout d'un agent de pontage n'améliore pas l'interface charge – matrice.
II. Matrice polyester biodégradable

1. Marché

Les composites à matrice thermoplastique biodégradable chargée avec des fibres agricoles sont peu développés. Ces composites sont mis en œuvre sous forme de films. Les différents secteurs industriels sont l'emballage, l'agriculture et en particulier les films de paillage agricole. La consommation globale de films agricoles est estimée à 60000 tonnes en France en 2000 dont 18000 tonnes pour les films de paillage. Aujourd'hui, les films de paillage sont en polyéthylène ou en PVC. Le recyclage des films n'est pas organisé.

2. Comportement mécanique

Avella et al. (2000) ont incorporé des fibres de paille de blé dans une matrice biodégradable, le poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)(PHBV). La paille de blé a été soumise à un traitement d'explosion à la vapeur. D'après les auteurs, cette transformation a éliminé une grande partie des composés non fibreux (lignines et hémicelluloses). Les fibres de paille de blé (2-3 mm) ont été mélangées à la matrice sous forme de poudre puis le mélange a été moulé par compression. Le comportement mécanique des composites chargés à 10, 20 et 30% en poids ont été évaluées par des essais de traction (figure 30).



Figure 30. Comportement mécanique du PHBV chargé avec 10, 20 et 30% de fibres de paille de blé (d'après Avella et al., 2000).

D'après la figure 30, l'incorporation de fibres de paille de blé dans une matrice biodégradable rigide et fragile n'entraîne pas d'augmentation significative de la rigidité. Par contre, le matériau devient plus fragile et moins résistant à la rupture. Les fibres qui ont subi un traitement d'explosion à la vapeur sont très hydrophiles car les lignines et les hémicelluloses ont été éliminées. Leur association avec une matrice moins hydrophobe que le PP ne conduit pas à une diminution de l'allongement à la rupture aussi importante qu'avec le PP.

CONCLUSION DU CHAPITRE

L'incorporation de fibres naturelles végétales dans une matrice thermoplastique présente certains avantages comme la valorisation des agro-ressources. L'inconvénient majeur est la faible stabilité thermique des fibres qui peuvent entraîner une coloration brune et une diminution de la rigidité. Pour palier à cet inconvénient, les polyoléfines semblent les polymères les plus appropriés pour une application composite à condition d'utiliser un agent de couplage efficace qui favorise les interactions charge – matrice et diminue l'hydrophilie des fibres. Le polypropylène greffé avec l'anhydride maléique est le promoteur d'adhésion le plus utilisé mais son efficacité est variable et dépend du système étudié. Même si le composite mis en œuvre est plus «écologique», le problème de recyclage n'est pas résolu. Une autre alternative est d'utiliser une matrice polyester biodégradable thermoplastique qui conduit à la mise en œuvre de «biocomposites». Ce type de matrice est moins hydrophobe que le polypropylène et présente une meilleure compatibilité avec les fibres naturelles végétales.

BILAN DES TRAVAUX ANTERIEURS ET CHOIX DES MATRICES, PROCEDES, AGENTS DE PONTAGE

Le polypropylène est le polymère thermoplastique hydrophobe qui a été sélectionné car c'est un polymère de grande diffusion qui est largement utilisé en tant que matrice du matériel végétal (Karmaker et Hinrichsen, 1991 ; Sanadi et al., 1996 ; Le Thi et al., 1996 ; Karnani et al., 1997 ; Hornsby et al., 1997b ; Chen et al., 1998 ; van der Oever et al., 1999). Le secteur d'application visé pour le composite est l'industrie automobile. Le polypropylène doit avoir un indice de fluidité élevée pour favoriser d'une part le moulage par injection et d'autre part l'ancrage mécanique. Parmi les polypropylènes commerciaux, certains copolymères éthylène – propylène possèdent cette caractéristique. De plus, des propriétés mécaniques plus performantes sont obtenues avec ce type de copolymère à fort indice de fluidité (Caulfield et al., 1999 ; Feng et al., 2001).

Le poly(butylène adipate-co-butylène téréphtalate) est le polyester biodégradable qui a été sélectionné. En effet, ses caractéristiques physico-chimiques sont compatibles avec une charge végétale de faible stabilité thermique. Ce polymère est produit par Eastman et possède des propriétés filmogènes pour une application dans l'emballage. De plus, il porte un cycle aromatique comme les lignines ce qui devrait favoriser la compatibilité charge - matrice. En effet, c'est l'un des polymères le plus compatible avec les lignines avec le polystyrène (Pouteau, 2002). A notre connaissance, aucune étude où le poly(butylène adipate-co-butylène téréphtalate) est associé à une charge lignocellulosique n'a été publiée.

Quel que soit le procédé de mise en œuvre, des fibres hydrophiles se dispersent difficilement dans une matrice hydrophobe (Sanadi et al., 1997). L'extrusion est le procédé le plus développé industriellement. Lors d'essais préliminaires aux travaux de thèse, c'est ce type de procédé qui a été utilisé. Le moulage d'éprouvettes haltères par injection permet d'étudier le comportement mécanique des matériaux en traction et en choc.

Les différents agents de pontage choisis pour diminuer l'hydrophilie de la matière végétale ne doivent pas être toxiques ou requérir l'utilisation de produits ou solvants nocifs pour la santé ou l'environnement.

Le polypropylène greffé par l'anhydride maléique, agent de couplage le plus couramment rencontré dans la littérature, peut être ajouté directement dans le mélange RLC – polypropylène avant extrusion (Karnani et al., 1997; Rana et al., 1998; Rozman et al., 2000,...).

Les silanes choisis sont au nombre de deux, il s'agit du A174 (γ -méthacryloxypropyl) triméthoxysilane (Gauthier et al., 1998 ; Bledzki et al., 1996 ; Rozman et al., 2000) et du A1100 (γ -aminopropyl)triéthoxysilane (Hornsby et al., 1997b ; Rozman et al., 2000).

Le troisième type d'agent de pontage, l'acide stéarique, favoriserait la dispersion de la charge dans la matrice hydrophobe (Raj et Kokta, 1989).

Pour modifier l'état de surface et la composition chimique du matériel végétal, le traitement en milieu alcalin est également choisi (Valadez-Gonzalez et al., 1999; Mwaikambo et Ansell, 1999; Albano et al., 2001).

Afin d'appliquer les différentes approches du mouillage telles que la théorie de Fowkes (1963), la théorie Good – van Oss – Chaudhury (van Oss et al., 1988) ou le modèle de Chang (Della Volpe et Siboni, 2000), une méthode de détermination des angles de contact a été choisie. L'angle de contact est un des paramètres principaux qui contrôle le comportement mécanique final des composites (Da Silva et Al-Qureshi, 1999). La méthode de la balance de Wilhelmy n'est pas adaptée pour la caractérisation de fibres courtes (Gardner et al., 1993). C'est la méthode de la goutte sessile qui a été adoptée (Gindl et al., 2001).

PARTIE B.

MATERIELS, PROCEDES ET METHODES DE CARACTERISATION

.

CHAPITRE 1 :

MATERIAUX

A. Le résidu lignocellulosique

I. Contexte de l'étude

La paille de blé est constituée principalement de cellulose, de lignines mais également d'hémicelluloses (tableau 25). Un procédé a été développé par ARD (Pomacle, France) pour extraire les sucres issus de ces hémicelluloses. Il repose sur l'hydrolyse en milieu acide de la paille de blé. Le procédé industriel a été mis au point lors des travaux de thèse de Roller (1999). Le produit de l'hydrolyse est un mélange soluble de sucres simples (jus) qui est ensuite couplé à un alcool gras pour la synthèse de tensioactifs. Le sous-produit insoluble issu de l'hydrolyse est le résidu lignocellulosique de paille de blé (RLC). Ce résidu doit être valorisé afin d'augmenter la rentabilité de l'ensemble du procédé de production.

Teneur (% matière sèche)	Paille de blé	RLC
Cellulose	39	58
Hémicelluloses	26	2
Lignines	13	19
Autres	23	21

Tableau 25. Teneur en constituants pariétaux de la paille de blé et du RLC (Roller, 1999).

II. Hydrolyse de la paille de blé

Pour s'affranchir de la variabilité de la matière végétale (fournisseur de paille, conditions opératoires,...), il a été décidé de recueillir le RLC lors d'une campagne de production de sucres simples en unité industrielle. Ainsi, 240 kg de paille de blé (éléments de 10-15 cm) ont été hydrolysés dans un réacteur fermé de 1 m³ en trois fois. L'hydrolyse a eu lieu en milieu acide sulfurique 0,01 N sous pression (3,5 bars) à une température de 130°C pendant 1h30. Le jus a été séparé du résidu par filtration sur filtre presse. Le RLC a ensuite été neutralisé, lavé pour éliminer les sels puis séché par un turbo sécheur Alpha Vomm (Italie). A l'issue de ces différentes étapes, 80 kg de RLC brut d'une granulométrie inférieure à 1cm ont été recueillis. La paille a donc subi une dégradation dimensionnelle pendant l'hydrolyse et le séchage. Afin de faciliter l'incorporation du RLC dans la matrice lors de la mise en œuvre des composites il

a été nécessaire de tamiser le RLC brut. Nous avons choisi une taille de maille de 1 mm. Le tamisage a conduit à deux lots de RLC : 65 kg de RLC 0-1 mm et 15 kg de RLC 0,1-1 cm (figure 32).



Figure 32. Procédé d'obtention du RLC.

B. Matrices thermoplastiques synthétiques

Pour cette étude, deux types de matrice thermoplastique ont été sélectionnés : une matrice polyoléfine (polypropylène) et une matrice polyester biodégradable (poly(butylène adipateco-butylène téréphtalate)).

I. Choix de la matrice polyoléfine

Il existe un très grand nombre de polymères commerciaux regroupés sous le nom de polypropylène. Outre l'arrangement des monomères (tacticité) du polypropylène, celui-ci peut se trouver sous la forme d'un homopolymère ou d'un copolymère constitué majoritairement d'unités propylène.

Un copolymère à bloc éthylène – propylène (polypropylène PPC 9760, Atofina) contenant 7% en poids d'éthylène, noté PP, a été sélectionné. Sa formule développée est représentée sur la figure 33. Les caractéristiques données par le fournisseur sont les suivantes. La masse

moléculaire moyenne en nombre est de l'ordre de 27000. Les températures de transition vitreuse et de fusion sont respectivement de -5° C et 165°C. Son indice de fluidité (230°C, 2,16 kg) est de 25 g/10 min et sa densité de 0,905.



Figure 33. Structure schématique du copolymère éthylène – propylène.

II. Choix de la matrice polyester biodégradable

Un thermoplastique polyester biodégradable synthétique, le poly(butylène)adipate-co-(butylène)téréphtalate (Eastar Bio Ultra Copolyester 14766, Eastman), noté PBAT a été sélectionné. Il est synthétisé par polycondensation du butanediol avec d'une part, l'acide adipique, formant le poly(butylène adipate) noté PBA et d'autre part, l'acide téréphtalique, formant le poly(butylène téréphtalate) noté PBT. Sa formule développée est donnée sur la figure 34. Les raisons qui ont motivé le choix de ce polyester biodégradable sont sa disponibilité commerciale, sa structure chimique et ses caractéristiques physico-chimique.



Figure 34. Structure schématique du poly(butylène)adipate-co-(butylène)téréphtalate).

Les données du fournisseur indiquent que sa masse moléculaire moyenne est de l'ordre de 70000. Ses températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion sont respectivement de - 38° C, 70° C et 105° C. Son indice de fluidité (190° C, 2,16 kg) est de 13 g/10 min. et sa densité de 1,22. Cette résine est souple à température ambiante. Aucune indication n'est donnée par le fournisseur quant à la quantité et à la répartition des monomères. Cependant, une température de transition vitreuse (Tg) unique nous indique que le PBAT est un copolymère statistique ou alterné (si x = y). En effet, d'après la littérature, les Tg du PBT et du PBA déterminées par calorimétrie différentielle à balayage sont

respectivement de l'ordre de 31°C et de -50°C (Chang et Tsai, 1994). Or, la Tg d'un copolymère statistique ou alterné peut être calculée selon l'équation de Fox (Equation 19).

$$\frac{1}{Tg_{c}} = \frac{W_{1}}{Tg_{1}} + \frac{W_{2}}{Tg_{2}}$$
(19)

avec Tg₁ et Tg₂, les Tg des polymères 1 et 2 et w₁ et w₂, les fractions massiques des polymères 1 et 2 dans le copolymère statistique ou alterné (si x=y). Connaissant la Tg du PBAT qui est de -38°C, il est possible d'accéder à la fraction massique de chaque copolyester PBA et PBT. Le PBAT sélectionné semble donc constitué d'environ 75-80 % de poly (butylène adipate) et de 20-25 % de poly (butylène téréphtalate) en se basant sur les Tg déterminées par Chang et Tsai (1994).

C. Type d'agents de pontage

Différents agents de pontage ont été utilisés pour améliorer la compatibilité charge – matrice polyoléfine (Maldas et Kokta, 1993 ; Sanadi et coll., 1997 ; Gauthier et coll., 1998 ; Bledzki et Gassan, 1999 ; Eichhorn et al. 2001).

I. Organosilanes

Les agents de pontage utilisés sont deux organosilanes fournis par Crompton Corporation (Etats-Unis):

le γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, plus connu sous le nom de A174 (figure 35),



Figure 35. Formule chimique du silane A174.

et le γ-aminopropyltriéthoxysilane, plus connu sous le nom de A1100 (figure 36).

$$NH_2 - (CH_2)_3 Si(O - CH_2 - CH_3)_3$$

Figure 36. Formule chimique du silane A1100.

II. Copolymères greffés

Deux polymères greffés avec l'anhydride maléique Orevac® et Lotader® ont été fournis par Atofina (France). Ils se caractérisent par une réactivité et une fluidité qui leur confèrent une bonne compatibilité avec les matrices. Leur réactivité est due à la présence de groupements anhydride succinique.

L'Orevac® CA 100 est un polypropylène fonctionnalisé par 1% d'anhydride maléique (figure 37). Il a été sélectionné pour ses caractéristiques (cf. chapitre 3.F.III). Son indice de fluidité (190°C, 325 g) est de 10 g/10 min, sa densité de 0,909 et sa température de fusion de 161°C.



Figure 37. Formule du polypropylène greffé anhydride maléique.

Le Lotader® est un terpolymère statistique éthylène – acrylate de méthyle - anhydride maléique (figure 38). Il contient 3% d'anhydride maléique. L'ester acrylique apporte une polarité à la chaîne macromoléculaire par rapport à l'Orevac® et diminue la cristallinité du polymère. Ces deux caractéristiques apportent mouillabilité et souplesse.



Figure 38. Formule du terpolymère éthylène – acrylate de méthyle - anhydride maléique.

III. Acide stéarique

L'acide stéarique a aussi été utilisé comme agent de compatibilisation. Il est fourni par Aldrich (France) sous forme de paillettes. Sa formule chimique est donnée sur la figure 39.

$$CH_3 - (CH_2)_{16} COOH$$

Pour les différentes analyses et caractérisations, différents solvants et réactifs (Aldrich, France) ont été utilisés sans étape de purification. Le diiodométhane et le formamide utilisés pour les mesures de mouillabilité sont de grade chromatographie gazeuse (pureté 99%).

CHAPITRE 2

PROCEDES

. . .

A. Protocoles expérimentaux de traitement du RLC

I. Traitement par un agent de pontage

Il est courant de favoriser le greffage de la matière végétale en milieu liquide ou gonflant. Par exemple, le PPgAM est souvent solubilisé dans un solvant tel que le xylène. De même, la solubilisation de l'acide stéarique requiert l'utilisation d'éther. Etant donné les quantités de matière lignocellulosique à traiter, l'utilisation de tels solvants est impossible à l'échelle industrielle.

1. Traitement du RLC avec un organosilane

Le protocole de traitement a consisté à solubiliser le silane (A174 ou A1100) en milieu aqueux pour transformer ses groupements alkoxy en fonctions hydroxyle. Suivant les groupements portés par le silane (méthacrylate ou amine), nous avons plus ou moins acidifié (pH 3-5) la solution aqueuse avec de l'acide acétique glacial pour éviter la polymérisation du silane en polysiloxane.

Le traitement du RLC a été effectué selon le protocole suivant : des solutions à 2 et 5 % de silane ont été réalisées par solubilisation de 2 et 5 g de ce réactif dans 100 ml d'eau. Dans le cas du silane A1100 possédant une fonction amine, il a été nécessaire d'ajouter quelques millilitres d'acide acétique glacial pour atteindre un pH compris entre 3 et 5, pour l'autre silane A174, quelques gouttes ont suffit. Les solutions ont été agitées pendant 30 minutes à température ambiante. Ensuite, selon la méthode employée par Boquillon (2001) lors de ses travaux de thèse, la solution a été pulvérisée sur la matière lignocellulosique sèche à l'aide d'un pistolet. Puis, la réaction a été favorisée par un étuvage à 80°C pendant 4 heures.

La matière lignocellulosique traitée a été incorporée dans la matrice sans avoir été préalablement lavée pour éliminer le surplus de réactif. En effet, lors du procédé d'extrusion, il est envisageable que la réaction entre le silane et le RLC se poursuive. Aucune méthode spécifique d'analyse n'a été utilisée pour mettre en évidence le greffage.

2. Autres traitements du RLC

Les différents agents utilisés (PPgAM, PEgAM et acide stéarique) ont été additionnés au mélange RLC - matrice avant extrusion. Les cycles anhydride des granulés de PPgAM et de

-93-

PEgAM ont été activés par un chauffage à 160°C pendant 5 minutes. Puis, les granulés ont été réduits sous forme de poudre à l'aide d'un broyeur cryogénique et mélangés au RLC sec de manière à le traiter avec 0,2% d'anhydride maléique. L'acide stéarique (8% en poids par rapport au RLC) a été réduit sous forme de poudre à l'aide d'un mortier puis additionné au mélange PP - RLC avant extrusion.

II. Traitement alcalin

Un traitement alcalin du RLC a été réalisé pour créer des rugosités de surface, favoriser l'ancrage mécanique et diminuer la teneur en lignines. La concentration de la solution de soude a été fixée à 2N pour fractionner le RLC.

1. Protocoles de fractionnement du RLC

Dans le cadre de cette étude, trois fractionnements du RLC 0-1 mm ont été réalisés pour obtenir des fractions à teneur variable en lignines. Ces fractions insolubles sont appelées «fractions cellulosiques». Selon le fractionnement, le milieu et la température de réaction ont été modifiés. Les conditions opératoires des trois traitements sont les suivantes :

1) milieu aqueux à température ambiante,

2) milieu aqueux à reflux,

3) milieu organique (éthanol 48%) à reflux.

Quel que soit le fractionnement, 400 g de RLC ont été additionnés sous agitation mécanique à 3 litres de solution de soude 2N contenus dans un ballon de 6 litres. La fraction cellulosique insoluble a été filtrée sur Büchner puis lavée deux fois par de la soude 2N pour éliminer les lignines solubilisées. Ensuite, la fraction a été neutralisée par une solution d'acide sulfurique, lavée à l'eau distillée jusqu'à une conductivité proche de l'eau de rinçage puis lavée à l'éthanol 40%. Enfin, la fraction a été séchée en étuve ventilée jusqu'à humidité constante. Les particules des différentes fractions cellulosiques étant agglomérées, il a été nécessaire de les tamiser et de disperser manuellement les agrégats.

2. Détermination du temps de réaction

Nous avons décidé de fixer un temps de réaction unique pour les trois fractionnements. Celuici a été déterminé par un suivi cinétique de la solubilisation des lignines du RLC à température ambiante par spectrophotométrie UV - visible. En effet, ce suivi cinétique est possible par la présence de cycles aromatiques. La longueur d'onde d'absorption de la lignine est située aux alentours de 280 nm.

Ainsi, 50 g de RLC a été mis en suspension dans une solution de soude 2N à température ambiante sous agitation mécanique. Des prélèvements de solution de lignines solubilisées ont été effectués régulièrement. Cette solution a été diluée 50 fois avant de réaliser une mesure par spectrophotométrie. Les résultats de cette expérience sont présentés dans la partie C.1.B.I.2.

B. Procédés de mise en œuvre des thermoplastiques

Parmi les nombreux procédés permettant l'élaboration de composites à matrice thermoplastique chargée de fibres courtes (cf. partie A.3.C.II), l'extrusion est le procédé qui a été choisi. Des éprouvettes ont été moulées par injection pour l'évaluation des propriétés mécaniques.

I. Procédé d'extrusion

L'extrusion est une des techniques de transformation des matières thermoplastiques. Elle est utilisée pour la fabrication de granulés, de compounds et de produits semi-finis (plaques, feuilles, films, tubes,...). Le principe de fonctionnement de l'extrudeuse (figure 40) est le suivant : la matière brute sous forme de granulés ou de poudre (1) est entraînée par les filets d'une vis sans fin de type Archimède qui tourne dans un fourreau équipé d'un dispositif de régulation en température. La matière passe de l'état solide à l'état fondu (2) par plastification puis traverse la filière en tête d'extrudeuse (3). L'extrudeuse SCAMIA (France) utilisée est équipée d'une monovis à ogive de cisaillement (figure 40) dont le fourreau n'est pas cylindrique mais épouse la forme de l'ogive de manière à générer un cisaillement important et homogénéiser le mélange.



Figure 40. Extrudeuse monovis à ogive de cisaillement utilisée (échelle $1/8^e$).

Les principaux paramètres à régler pour la mise en œuvre sont les températures et la vitesse de vis.

II. Procédé d'injection

L'injection plastique est un procédé de mise en œuvre des thermoplastiques. Elle consiste à ramollir la matière plastique pour l'amener à l'état fondu, à l'injecter dans un moule pour la mettre en forme. Pendant la phase de plastification, la vis de la presse à injecter tourne pour faire fondre la matière et homogénéiser les granulés qui arrivent de la trémie. Elle achemine la matière vers l'avant de la vis pour la stocker. Au fur et à mesure du dosage, la vis recule. Pendant la phase d'injection, la vis avance et joue le rôle de piston. La matière est injectée dans l'empreinte du moule. La matière est ensuite compactée, maintenue sous pression puis refroidie et la pièce est éjectée. Pendant le refroidissement, un nouveau cycle d'injection commence. La presse à injecter utilisée est une presse de 50 tonnes, DK Codim (France). Un schéma du système d'injection de la presse est représenté sur la figure 41.



Figure 41. Système d'injection de la presse utilisée.

Les qualités d'une pièce dépendent d'un grand nombre de paramètres à déterminer :

- température des zones de chauffage
- vitesse d'injection
- pression de maintien
- temps de maintien
- temps de refroidissement
- température du moule
- ...

Les dimensions des éprouvettes moulées sont les suivantes : largeur 10 mm et épaisseur 4 mm (Norme NFT 51-0.34, 1981). Elles sont relevées lors des essais.

C. Elaboration des composites

I. Mise en œuvre des mélanges par extrusion

La matière lignocellulosique (RLC et fractions cellulosiques) étant hygroscopique, il a été nécessaire de la sécher avant extrusion dans une étuve ventilée pendant 4 heures à 80°C. La quantité d'eau résiduelle dans la matière lignocellulosique était alors de 3% au lieu de 6-7% avant séchage. Les matrices ont également été étuvées à 80°C pendant une heure. Des formulations charge – matrice ont été réalisées par un simple mélange. Le taux de charge varie de 10 à 30% pour les deux matrices et n'excède pas 30% pour des raisons techniques de

dispersion de la charge. La matière a été récupérée en sortie de filière sous forme de joncs. Quelle que soit la matrice (PP ou PBAT), la vitesse de vis est de 30 rpm. Quant à la température de mise en œuvre, elle est de 165°C et 135°C pour le PP et le PBAT, respectivement. Après refroidissement à l'air ambiant, les joncs sont tronçonnés en granulés à l'aide d'un broyeur à couteaux muni d'une grille de 1 mm.

Pour permettre l'étude du comportement mécanique des matériaux, les granulés sont injectés sous forme d'éprouvettes haltères à l'aide d'une presse à injecter.

II. Mise en œuvre des éprouvettes moulées par injection

Les granulés extrudés de composites ont été séchés pendant 4 heures à 80°C. Il a été nécessaire d'optimiser les paramètres d'injection (tableau 26) : les températures des quatre zones de chauffage dépendent de la matrice thermoplastique. La vitesse d'injection à été fixée à 50 mm.s⁻¹. La pression de maintien était de 70 bars. Le temps de maintien dépend du taux de charge. Le temps de refroidissement dépend de la matrice et la température du moule a été réglée à 30°C.

	Zones de température	Temps de refroidissement	Temps de maintien			
	(°C)	(s)	(\$)			
Taux de charge			0 %	10 %	20 %	30 %
PP	175-180-185-190	5	12	12	14	16
PBAT	115-120-125-130	10	12	14	14	14

Tableau 26. Paramètres d'injection utilisés

Les éprouvettes ainsi injectées ont été conditionnées à une température de 23°C avec une humidité relative de 50 %.

CHAPITRE 3.

METHODES DE CARACTERISATION

A. Dosage chimique de la matière lignocellulosique

Deux méthodes de dosage ont été utilisées pour déterminer la teneur en constituants pariétaux : la méthode de van Soest et la méthode de Klason couplée à une analyse en chromatographie liquide haute pression (HPLC).

I. Dosage selon la méthode de van Soest

La méthode van Soest (1963) permet de déterminer la teneur en parois végétales d'un composé après attaque à l'aide d'une solution détergente neutre puis acide, suivie d'un traitement à l'acide sulfurique 72%. Ces traitements successifs conduisent à l'obtention de trois résidus appelés : fibres au détergent neutre (NDF), fibres au détergent acide (ADF) et lignine sulfurique (ADL). Le NDF, l'ADF et l'ADL sont respectivement l'estimation des fibres totales insolubles (cellulose, hémicelluloses, lignines), du complexe ligno-cellulosique et des lignines. Ces différentes fractions ne sont généralement pas des entités biochimiques pures. L'ADF peut être contaminé par des hémicelluloses et/ou des composés azotés. La différence NDF-ADF donne une approximation de la teneur en hémicelluloses. La différence ADF-ADL est une approximation de la teneur en cellulose.

La méthode utilisée est décrite dans la norme NFV18-122, 1997. Une autre méthode est envisageable : le dosage de la lignine par la méthode de Klason couplé au dosage des sucres par HPLC.

II. Dosage de la lignine selon la méthode de Klason

La méthode de Klason pour le dosage de la lignine (KL) a été employée. Le protocole est similaire à celui utilisé par Effland (1977) : 300 mg de chaque échantillon a été pesé précisément (M) dans un bécher de 10 ml. Chaque essai a été triplé. L'acide sulfurique 72% (3 ml) a été additionné aux échantillons afin de détruire les parois végétales. Le mélange a été incubé pendant 2 heures à 20°C puis transvasé dans des erlens à col rodé. Il a ensuite été dilué par addition de 40 ml d'eau désionisée. Le mélange a été porté à reflux pendant 3 heures. Les échantillons ont ensuite été filtrés à chaud sur des verres frittés de porosité 1 munis d'un filtre

fibre de verre préalablement séchés et pesés. Les erlens ainsi que le résidu ont été rincés à l'eau désionisée (100 ml). jusqu'à la neutralité du filtrat. Les résidus ont été séchés à 100°C pendant 20 heures puis pesés (P1). Ils ont ensuite été calcinés à 500°C pendant 3h30 puis pesés (P2). Le taux de cendres a été déduit et la teneur en lignine est (équation 20) :

$$\% \text{ KL} = (P1 - P2)/M \times 100$$
 (20)

III. Dosage des sucres

Les teneurs en cellulose et hémicelluloses du RLC ont été déterminées par un dosage des sucres par chromatographie liquide haute performance (HPLC) comme il a été décrit par Lequart et al., (2000). L'essai a été triplé. Le protocole utilisé est le suivant : une masse d'échantillon (10 à 15 mg) a été pesée précisément. 125 μ l d'acide sulfurique (72%) ont été additionnés, ainsi que 1 ml d'eau et 500 μ l de fucose, sucre simple absent des constituants pariétaux qui sert de référence. Le mélange a été incubé 1h puis la réaction se poursuit 2 heures dans un bain d'huile à 110°C. Le mélange a été dilué avec 48 ml d'eau désionisée. Puis, il a été filtré à 0,45 μ m. Le filtrat a ensuite été analysé par chromatographie liquide haute performance. L'appareil utilisé est muni d'une colonne de type dionex (colonne échangeuse d'anions). Pendant l'analyse, les sucres du filtrat sont ionisés en milieu alcalin par de la soude 0,1N (phase mobile). Selon leur affinité avec la colonne, leur temps de rétention varie.

Les hémicelluloses de paille de blé ne sont pas constitués d'unité glucose. La teneur en glucose de l'échantillon est donc représentative de la teneur en cellulose. Les sucres (xylose, arabinose,...) issus de l'hydrolyse des hémicelluloses ont aussi été quantifiés.

B. Caractérisations physiques de la matière lignocellulosique

I. Profil granulométrique

Un granulomètre laser permet d'établir la répartition des tailles de particules. Le granulomètre MATSERSIZER 2000 utilisé a permis d'établir le profil de particules d'une dimension comprise entre 20nm et 2mm. La longueur des particules de matière végétale a été évaluée. Aucune indication n'est obtenue sur le diamètre ou la largeur des particules par cette méthode. Pour qu'une mesure soit valable il faut que la quantité de particules passant devant le faisceau soit comprise entre 3 et 30%. Les paramètres ont donc été optimisés dans ce sens.

II. Microscopie optique

Le principe est le suivant : la préparation est éclairée par une lampe. L'échantillon va interagir avec la lumière de plusieurs façons :

- soit en absorbant certaines longueurs d'onde de la lumière. C'est la microscopie en lumière directe,
- soit en provoquant un déphasage des rayons lumineux. C'est la microscopie en contraste de phase,
- soit en émettant de la lumière à une longueur d'onde autre que celle d'origine. C'est la microscopie à fluorescence.

En microscopie en lumière directe, les structures à observer sont colorées naturellement ou par marquage. Le phloroglucinol acidifié est le révélateur utilisé dans cette étude car il permet de mettre en évidence les composés phénoliques (lignines) en les colorant en rouge.

La microscopie à fluorescence exploite la capacité qu'ont certaines molécules d'émettre de la lumière quand on les éclaire avec une lumière de longueur d'onde supérieure. La lumière émise par une source de lumière blanche est filtrée pour isoler la longueur d'onde qui va exciter l'échantillon puis est focalisée sur la zone d'observation par l'objectif. L'image obtenue est l'inverse de celle obtenue en lumière directe, les objets observés se détachent en lumineux sur fond sombre, le contraste final étant alors plus élevé. Dans cette étude, les molécules de l'échantillons qui fluorescent sont les dérivés phénoliques.

Les échantillons ont été observés par microscopies en lumière directe et à fluorescence à l'aide d'un microscope Zeiss (Germany).

III. Microscopie électronique à balayage

Son principe ressemble à celui de la microscopie optique en lumière directe. Lorsque le faisceau d'électron est focalisé sur l'échantillon, une partie des électrons la traverse et le reste est réémis. Le résultat est une représentation en pseudo tridimensionnel de la surface de l'objet étudié. Cette technique a été utilisée pour observer le résidu lignocellulosique et pour illustrer la compatibilité charge – matrice dans les composites.

L'appareillage utilisé est le microscope électronique à balayage JEOL JSM 5400 LV (Japon). Les échantillons ont été métallisés par dépôt d'une couche d'or. Les échantillons de composites ont été obtenus par rupture cryogénique d'éprouvettes chargées à 20 et 30% en poids de composites à base des matrices PP et PBAT. Dans les deux cas, les micrographies ont été obtenues en appliquant un courant de 3 kV.

IV. Détermination de la densité du RLC 0-1 mm

La densité du RLC a été déterminée par pycnométrie à partir d'éprouvettes de composites à matrice poly(butylène adipate téréphtalate). En effet, la densité du PBAT étant supérieure à 1, l'eau distillée a été utilisée comme liquide d'immersion en évitant ainsi l'évaporation du solvant. Des éprouvettes chargées à différents taux (0, 10, 20 et 30% en masse) ont été immergées. Nous admettrons que ces taux sont réels et également l'absence de porosité. Le volume d'eau déplacé est égal au volume de l'éprouvette. L'équation 23 est obtenue à partir des expressions de la densité (équation 21) et de la fraction volumique (équation 22) :

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_1 \mathbf{V}_1 + \mathbf{d}_2 \mathbf{V}_2 \tag{21}$$

$$V_1 = \frac{w_1/d_1}{w_1/d_1 + w_2/d_2}$$
(22)

$$\frac{1}{d} = \frac{d_2 - d_1}{d_1 d_2} w_1 + \frac{1}{d_2}$$
(23)

Le PBAT et le RLC sont symbolisés par 1 et 2, respectivement avec V₁, V₂, w₁ et w₂, fractions volumique et massique ; d₁ et d₂, densité des matières et d, densité du composite. La densité du composite a été calculée sur une moyenne de trois mesures. La droite $1/d = f(w_1)$ a été tracée et la densité du RLC a été déterminée par extrapolation de cette droite à w₁=0.

V. Stabilité thermique du RLC

La stabilité thermique du RLC a été évaluée afin de fixer la température maximale d'utilisation du RLC. L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'appareil utilisé est le TGA 2950 (WATERS TA Instruments). Quelques grammes de l'échantillon sont déposés dans une capsule puis chauffés à 10°C.min⁻¹ jusqu'à calcination. L'évolution de la masse de l'échantillon est suivie en fonction de la température.

C. Mouillabilité des matières premières

La mouillabilité des matériaux est déterminée par des mesures d'angles de contact à l'aide d'un goniomètre Krüss G40 (Allemagne) muni d'une caméra. Une goutte de liquide test de composantes dispersive et non dispersive connues est déposée à l'aide d'une microseringue sur la surface solide à analyser. Le traitement est réalisé par analyses d'images.

Dans cette étude, les liquides tests sélectionnés pour appliquer les différentes théories de mouillage sont l'eau distillée, le formamide et le diiodométhane, de polarité décroissante. Le diiodométhane est apolaire. Pour faciliter les mesures et favoriser l'homogénéité de surface, les échantillons de matière lignocellulosique ont été broyés finement à l'aide d'un broyeur à billes. Ils ont ensuite été pressés (10 t) sous forme de pastilles. Dans le cas des matrices, la goutte de liquide test a été déposée sur la partie centrale d'une éprouvette injectée. Il est admis que les surfaces des substrats sont planes. L'angle de contact θ a été estimé par extrapolation de la courbe $\theta = f(t)$ à t=0. Pour chaque liquide, il a été déterminé à partir d'une moyenne de 10 gouttes déposées sur le substrat.

D. Caractérisation des composites

I. Comportement mécanique

Les propriétés mécaniques sont classées dans trois groupes distincts :

- propriétés aux faibles déformations associées aux concepts d'élasticité, de rigidité ou de souplesse, de viscoélasticité,
- propriétés limites marquant les frontières du domaine d'utilisation normale,
- propriétés ultimes marquant la résistance ultime aux sollicitations mécaniques au-delà desquelles l'objet sollicité perd son intégrité.

Le comportement mécanique a été déterminé selon deux types d'essai : essai instantané à vitesse de sollicitation lente (traction) et élevée (choc).

1. Essai de traction

L'essai de traction uniaxial consiste à étirer à vitesse constante une éprouvette normalisée fixée entre deux mors. Les tests ont été réalisés sur l'appareil Instron (modèle 4204, Royaume Uni) équipé de mors de traction et muni d'un capteur de 50 kN. Ils ont été menés à une vitesse de déformation de 50 mm.min⁻¹ en accord avec la norme NFT 51-034 1981 correspondant à un allongement à la rupture des matériaux entre 10 et 200%. Plusieurs caractéristiques du matériau ont été évaluées :

- le module d'élasticité ou module d'Young a été calculé à partir de la pente de la tangente au début de la courbe contrainte – déformation,
- dans le cas de matériaux viscoélastiques, la contrainte (MPa) et l'allongement au seuil d'écoulement (mm) sont respectivement la force appliquée rapportée à la section initiale et la déformation au seuil d'écoulement.

les contrainte et allongement à la rupture qui correspondent aux mêmes définitions que les contrainte et allongement au seuil d'écoulement mais cette fois-ci à la rupture.

- les contrainte et allongement à la rupture qui correspondent aux mêmes définitions que les contrainte et allongement au seuil d'écoulement mais cette fois-ci à la rupture.
- l'énergie à la rupture qui correspond à l'aire située sous la courbe contrainte déformation au moment de la rupture.

Ces caractéristiques sont déterminées à partir d'une moyenne sur dix éprouvettes.

2. Essai de choc Charpy

Cet essai consiste à lâcher le marteau d'un pendule qui vient frapper un barreau normalisé NFT 51-035 1983, entaillé ou non, en appui sur ses deux extrémités. Les essais ont été réalisés sur un appareil de résistance à l'impact JPS (France) équipé d'un pendule de 4 J. Les échantillons sont des éprouvettes de traction dont les extrémités ont été coupées. Les dimensions du barreau ont été relevées lors de chaque essai. Les mesures ont été effectuées sur des éprouvettes non entaillées. La résistance au choc est caractérisée par l'énergie absorbée par l'éprouvette rapportée à la section droite. Elle est mesurée sur une moyenne de dix échantillons.

II. Caractérisation thermique

Les échantillons ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage.

1. Principe de la calorimétrie différentielle à balayage

Cette technique est utilisée pour étudier les différentes transitions thermiques des polymères lorsqu'ils subissent une variation de température. Son principe de fonctionnement est de mesurer la différence d'énergie entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence, en fonction de la température. Lorsqu'une différence de température est générée entre l'échantillon et la référence, le calorimètre ajuste la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence. Un signal proportionnel à la puissance fournie à l'échantillon (ou à la référence) est enregistré.

2. Méthode

Le calorimètre différentiel à balayage utilisé est l'appareil DSC 2920 (TA Instruments - Etats-Unis). Une masse d'échantillon comprise entre 10 et 15 mg a été déposée dans un creuset en aluminium puis scellé. Un flux d'azote de 45 ml. min⁻¹ a balayé le four en permanence. La vitesse de montée en température est programmée à 10°C.min⁻¹.tandis que celle de descente en température n'est pas maîtrisée (5 à 10°C.min⁻¹). Les échantillons ont été analysés trois fois. Les cycles de température suivants ont été programmés. Pour les matériaux à base de polyester, l'échantillon a été chauffé jusqu'à 175° C, refroidi jusqu'à -50° C puis chauffé une deuxième fois à 175° C. Pour les matériaux à base de polypropylène, selon le même principe, les limites de températures étaient 200° C et -20° C. Le premier balayage a permis d'effacer l'histoire thermique de l'échantillon. Les phénomènes observés et relevés étaient la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion :

- la transition vitreuse correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique et s'accompagne d'une diminution du flux de chaleur. Elle a été caractérisée par une température de transition vitreuse (Tg) correspondant à la Tg «onset» lors du second cycle de chauffage.
- la cristallisation, phénomène exothermique, a été observée lors du cycle de refroidissement. Sa température (Tc) a été déterminée au sommet du pic et la chaleur latente (ou enthalpie) de cristallisation est proportionnelle à l'aire de pic et à la masse d'échantillon.
- La fusion, phénomène endothermique, a été définie lors de la seconde montée en température. Elle est associée à une température Tm (sommet du pic) et à une chaleur latente de fusion (ΔH_m).

Le taux de cristallinité a aussi été évalué. Dans la littérature, dans le cas de systèmes composites, ce taux est parfois exprimé en calculant le rapport de l'enthalpie de fusion sur l'enthalpie de fusion du même échantillon 100% cristallin. Cependant, plus le taux de charge est élevé, plus la quantité de matrice est faible. Le taux de cristallinité étant dépendant de la fraction massique en polymère (w), il a donc été rapporté à la quantité de matrice présente dans le composite selon l'équation 24 (Amash et Zugenmaier, 2000).

$$X_{c} = \frac{\Delta H_{m}}{\Delta H_{m}^{0}} \times \frac{100}{w}$$
(24)

Cependant, aucune indication de l'enthalpie de fusion correspondant à un échantillon 100% cristallin (ΔH_{nn}^{0} n'a été trouvée dans la littérature. Un paramètre de cristallinité P_{xm} a donc été défini pour suivre l'évolution de la cristallinité en fonction du taux de charge (équation 25).

$$P_{xm} = X_c \times \Delta H_m^0 = \Delta H_m \times \frac{100}{w_1}$$
(25)

. .

PARTIE C.

RESULTATS ET DISCUSSION

- North Street of

CHAPITRE 1 :

LA MATIERE LIGNOCELLULOSIQUE
INTRODUCTION

Nous avons recueilli le résidu lignocellulosique de paille de blé (RLC) lors d'une campagne de production de sucres simples à l'échelle industrielle. En effet, pour étudier l'influence de divers paramètres sur les propriétés des matériaux, il est nécessaire de s'affranchir de la variabilité de la matière végétale (approvisionnement de paille, conditions d'hydrolyse,...). Une quantité suffisante de RLC a donc été recueillie.

A. CARACTERISATIONS DU RLC

Avant d'incorporer le RLC dans une matrice, il est nécessaire de le caractériser afin de comprendre l'évolution des propriétés mécaniques des composites. Plusieurs méthodes physiques sont utilisées pour identifier la taille et la forme des particules. La densité du RLC est mesurée. La teneur en constituants pariétaux du RLC est déterminée. Enfin, une étude de la mouillabilité est réalisée.

I. Répartition de la taille des particules de RLC

L'hydrolyse de la paille de blé (10-15 cm), effectuée en réacteur de 1m3 sous fort cisaillement, provoque une réduction granulométrique de la matière végétale insoluble. Après séchage, le RLC brut a une granulométrie comprise entre 0 et 1 cm. Ses particules sont tamisées à 1 mm pour faciliter son incorporation et sa dispersion dans la matrice (figure 42). Nous rappelons que le RLC brut est constitué de 80 % en masse de particules 0-1 mm et de 20 % de particules d'une taille supérieure à 1 mm (partie B.1.A.II).



Figure 42. Granulométrie du RLC brut.

1. Profil granulométrique du RLC 0-1 mm

Le profil granulométrique du RLC 0-1 mm est représenté sur la figure 43.



Figure 43. Profil granulométrique du RLC 0-1 mm.

Le profil du RLC 0-1 mm présenté sur la figure 43 révèle qu'il est composé de deux populations : une population centrée sur 50 μ m et l'autre sur 700 μ m. Les dimensions des particules ayant une influence sur le comportement mécanique des composites à charge végétale (Chen et al., 1998), le RLC 0-1 mm est donc tamisé sur un tamis de maille 100 μ m afin de séparer les deux populations.

2. Profils granulométriques après tamisage du RLC 0-1 mm

Après tamisage du RLC à 100µm, deux populations de particules sont obtenues : une dénommée RLC 0-100µm et l'autre 0,1-1mm. Selon une observation à l'œil nu, le RLC 0-100µm est principalement constitué de particules sphériques (poudre) brunes tandis que dans le RLC 0,1-1mm des éclats brillants sous forme fibreuse sont visibles. Dans le but d'approfondir cette observation, une étude morphologique du RLC est présentée dans la partie II. Le profil granulométrique des deux populations de RLC est comparé sur la figure 44.



Figure 44. Profils granulométriques des RLC 0-100µm et 0,1-1mm.

D'après la figure 44, les profils granulométriques des RLC 0-100µm et 0,1-1mm montrent que le tamisage a été efficace : une population est centrée sur 50 µm et l'autre sur 600 µm. Les conditions d'hydrolyse de la paille de blé et de séchage du RLC ont donc produit des particules de granulométrie variable. Rappelons que la paille de blé est constituée de nœuds, d'entre-nœuds et de feuilles. Les organes les plus fragiles étant les feuilles et les entre-nœuds, nous supposons que ceux-ci seraient à l'origine des particules de RLC de plus faible granulométrie. De plus, la tige de blé est constituée de différents tissus (figure 45) plus ou moins résistants. Ainsi, le parenchyme est en général plus aisément pulvérisable tandis que des tissus de type soutien (sclérenchyme et faisceau de fibres) résistent mieux.



Figure 45. Coupe transversale d'une tige de blé.

-109-

En vue d'incorporer dans la matrice l'autre fraction de RLC brut, c'est à dire le RLC > 1 mm, et pour faciliter l'extrusion des composites, un broyage de ce RLC est réalisé avec un broyeur à marteaux muni d'une grille de 1 mm.

3. Profil granulométrique de RLC > 1 mm broyé

Le RLC > 1 mm est broyé à 1 mm pour la mise en œuvre des mélanges RLC – matrice. Son profil est établi et comparé au profil du RLC 0,1-1mm (figure 46).



Figure 46. Comparaison des profils du RLC 0,1-1 mm et RLC broyé à 1 mm.

Les profils des RLC 0,1-1mm et broyé à 1mm sont donc proches si on compare les longueurs des plus grandes particules. En revanche, les fines particules sont nettement plus nombreuses dans le RLC broyé à 1 mm. Nous rappelons qu'aucune information sur les dimensions de la section n'est obtenue en analysant ce type de particules par granulométrie laser.

4. Schéma récapitulatif

Le schéma (figure 47) résume les différentes populations de RLC obtenues (0-1mm; 0-100µm; 0,1-1mm et broyé 1mm) à partir du RLC brut.



Figure 47. Schéma explicatif des différents RLC.

Ces 4 populations de RLC feront l'objet d'une étude sur l'influence de la granulométrie dans le chapitre «propriétés mécaniques des matériaux composites».

II. Observations au microscope

1. Microscopie optique à lumière directe

Les RLC 0-100µm et 0,1-1mm sont observés en microscopie optique à lumière directe. Ils sont représentés respectivement sur les figures 48 et 49.





Figure 49. RLC 0,1-1mm (×5).

La figure 48 met en évidence l'aspect poudreux majoritaire du RLC tandis que la figure 49 montre un RLC sous la forme d'une fraction fibreuse. L'hydrolyse de la paille de blé et le séchage du RLC ont donc produit des particules de géométrie variable (fractions poudreuse et fibreuse).

Après coloration au phloroglucinol acidifié (révélateur des composés phénoliques de type lignines), les micrographies des RLC (figure 51 et 52) sont comparées à celles de la paille de blé sur les figures 50.



Figure 50. Paille de blé (×20)



Figure 51. RLC 0-100µm (×20).



Figure 52. RLC 0,1-1mm (×20).

Les groupements aldéhyde des lignines sont les fonctions qui réagissent avec le phloroglucinol. La quantité de lignines portant des fonctions aldéhyde est d'autant plus grande que la coloration est intense. D'après les figures 51 et 52, les RLC 0-100µm et 0,1-1mm se colorent plus ou moins en rouge par ajout de phloroglucinol ce qui traduit la présence de composés phénoliques de type lignines en faible quantité. Par contre, la coloration de la paille (figure 50) est beaucoup plus intense par rapport à celle des RLC. La paille contient donc davantage de fonctions aldéhyde que le RLC. L'hydrolyse de la paille de blé en milieu acide a donc conduit à une réaction chimique (oxydation) de ces groupements.

2. Microscopie optique à fluorescence

Dans notre cas (paille de blé), les molécules qui émettent un rayonnement visible sont les dérivés de type acides phénoliques. Les figures 53 a et b montrent la fluorescence de la paille de blé et du RLC.



a Figure 53. Fluorescence des dérivés d'acides phénoliques (x10) de paille de blé et de RLC.

La fluorescence des dérivés phénoliques de paille de blé est intense alors qu'après hydrolyse, ils sont nettement moins fluorescents. Pendant la réaction d'hydrolyse en milieu acide faible (0,01N), les composés phénoliques sont donc modifiés ou solubilisés, après rupture des liaisons esters (principalement) des autres composés de la paroi végétale.

3. Microscopie électronique à balayage

Les micrographies suivantes (figure 54) permettent de montrer la structure des RLC 0-100µm (a et b) et 0,1-1mm (c, d, e et f) :



(a)



(c)

(d)



(e) (f) Figure 54. Micrographies des RLC 0-100 µm (a et b) et 0,1-1 mm (c, d, e et f).

Les micrographies a et b de la figure 54 montre la structure granulaire du RLC 0-100 μ m (fraction poudreuse) comme elle a déjà été observée en microscopie optique. La structure fibreuse du RLC 0,1-1 mm (fraction fibreuse) est mise en évidence sur les micrographies c, d, e et f. Etant donné la différence de structure des particules de RLC 0,1-1 mm, nous supposons qu'elles sont issues de divers tissus et organes de la paille. Nous pouvons constater la présence de fibres élémentaires, correspondant aux cellules végétales isolées, et de faisceaux de fibres sur les micrographies c, d et f. Les particules ont peut-être subi une défibrillation pendant l'hydrolyse ou le séchage. Une structure tubulaire creuse est observée sur la micrographie (e).

Le RLC est aussi caractérisé chimiquement par un dosage des constituants pariétaux selon la méthode de van Soest comparée à la méthode de dosage de la lignine Klason couplée au dosage des sucres simples par chromatographie.

III. Composition chimique du RLC

1. Comparaison des méthodes de dosage

La figure 55 représente la répartition des constituants pariétaux du RLC 0-1mm selon les deux méthodes de dosage utilisées.



Figure 55. Détermination des constituants pariétaux du RLC par les méthodes de dosage de van Soest et de lignine Klason (LK) / sucres.

D'après la figure 55, quelle que soit la méthode de dosage, le RLC contient encore une quantité non négligeable d'hémicelluloses alors que dans les travaux de thèse de M. Roller (1999), l'absence d'hémicelluloses avait été observée. La réaction d'hydrolyse de la paille de blé pour recueillir le RLC utilisé dans l'étude a donc été incomplète. D'après le dosage des sucres par HPLC, les teneurs en hémicelluloses et en cellulose sont plus faibles alors que la quantité de lignines est plus élevée que selon la méthode de van Soest. Les différences des valeurs obtenues entre les deux méthodes semblent plutôt cohérentes puisque les traitements du dosage selon van Soest sont successifs et les fractions ne sont généralement pas des entités biochimiques pures. En effet, la paroi végétale est assimilée à un matériau composite où les lignines associées aux hémicelluloses constituent une matrice renforcée par des fibres de cellulose. Il est alors possible que des lignines de faible masse moléculaire se retrouvent solubilisées en même temps que les hémicelluloses lors de la deuxième étape du dosage de van Soest (détergent acide). De même, l'étape suivante de ce dosage pourrait solubiliser à la fois la totalité de la cellulose et quelques lignines.

La méthode de dosage de la lignine Klason est plus facile à mettre en œuvre que le dosage selon van Soest et semble mieux adapté. Les constituants pariétaux seront désormais déterminés par dosage Klason.

2. Comparaison des constituants pariétaux des différents RLC

La composition chimique des parois végétales des différents RLC (cf. figure schéma RLC) est représentée sur la figure 56.



Figure 56. Influence de la granulométrie du RLC sur les constituants pariétaux

D'après la figure 56, la composition chimique des RLC varient. En effet, les différences de valeurs sont significatives puisque l'incertitude des mesures est de l'ordre de 0,2 - 0,4 %. Il paraît cohérent de trouver que la composition en constituants pariétaux du RLC 0-1 mm est intermédiaire entre celles des RLC 0-100 μ m et 0,1-1 mm. Le RLC 0,1-1 mm et le RLC broyé 1 mm ont des teneurs en constituants pariétaux proches.

Tous les RLC ont des teneurs en lignines et cellulose très proches. Par contre, les taux d'hémicelluloses et de cendres varient d'un RLC à l'autre :

- le RLC 0-100 μm est le plus riche en minéraux. Il est probable qu'il provienne de l'hydrolyse des feuilles, ces organes étant abondants en minéraux, principalement en silice (Hornsby et al., 1997a),
- le RLC broyé 1mm est le plus riche en hémicelluloses ce qui signifierait que pendant l'hydrolyse, ces polyosides sont les moins accessibles étant probablement situés dans les entre-nœuds de paille. En effet, l'entre-nœud est l'organe de la plante qui présente la rigidité la plus importante étant donné sa plus forte teneur en cellulose (Papatheofanous, 1998). Il serait susceptible de libérer plus difficilement ses hémicelluloses face à une attaque chímique.
- le RLC 0,1-1 mm a une composition très proche du RLC broyé 1mm puisqu'il serait également issu des entre-nœuds de paille. Leur profil granulométrique et leur structure d'éclats fibreux sont comparables.

D'après son aspect granulaire et sa teneur élevée en cendres, le RLC 0-100µm semble majoritairement issu de l'hydrolyse des feuilles de paille de blé. D'après les caractérisations physiques et chimiques, les RLC 0,1-1 mm et broyé 1 mm ont un aspect fibreux et la même composition chimique ; ils proviennent probablement des entre-nœuds de paille.

IV. Détermination de la densité du RLC

La densité du RLC est déterminée par des mesures de pycnométrie (partie B.3.B.IV) dans l'eau distillée à partir d'éprouvettes de composites à matrice poly(butylène adipate téréphtalate)(PBAT). La figure 57 représente la droite d'équation 23 avec le PBAT et le RLC symbolisés par 1 et 2, respectivement, avec V_1 , V_2 , w_1 et w_2 , fractions volumique et massique, d_1 et d_2 , densité des matières et d, densité du composite. Par extrapolation de cette droite à $w_1=0$, il est donc possible d'accéder à la densité du RLC en supposant l'absence de porosité.



Figure 57. Représentation graphique de la droite d'équation 23.

La densité du RLC est donc de 1,45. Cette valeur est cohérente puisque la densité absolue (densité des parois cellulaires, sans les pores) des fibres naturelles végétales issues des tiges est située entre 1,3 et 1,5 (tableau 4).

V. Stabilité thermique

La stabilité thermique du RLC 0-1 mm est déterminée par analyse thermogravimétrique. L'échantillon, chauffé à $0,5^{\circ}$ C.min⁻¹ et à 2° C.min⁻¹, se dégrade sous air à partir de 193 et 204°C, respectivement. Hornsby et al. (1997a) ont étudié la stabilité thermique de la paille de blé puis l'ont comparé à celle de la cellulose α . Pour une vitesse de chauffe de 5° C.min⁻¹, la dégradation principale a lieu vers 210°C et celle de la cellulose α vers 250°C. Au delà de 200°C, la paille de blé et le RLC ne sont pas stables thermiquement. La température de mise en œuvre des composites à base de RLC ne doit donc pas excéder 200°C et la durée d'extrusion doit être la plus courte possible pour éviter une quelconque dégradation.

VI. Mesures de mouillabilité

La surface des différents substrats lignocellulosiques est caractérisée par une étude de la mouillabilité grâce à la mesure d'angles de contact. Les liquides tests choisis, d'énergie de surface connue, sont au nombre de trois pour pouvoir appliquer et confronter plusieurs théories du mouillage. Il s'agit de l'eau distillée, du formamide et du diiodométhane. La goutte ne s'équilibre pas sur le RLC mais est complètement absorbée en surface. La durée d'absorption de la goutte dépend du liquide test.

1. Influence de la polarité du liquide test

La figure 58 est un exemple de l'évolution de l'angle de contact d'une goutte de trois liquides tests sur une pastille de RLC 0-1 mm.



Figure 58. Evolution de l'angle de contact d'une goutte de liquide sur une pastille de RLC 0-1 mm.

Dans le cas de l'eau et du formamide, le temps d'absorption est de quelques secondes et il varie jusqu'à quelques dizaines de secondes dans le cas du diiodométhane. L'angle de contact est estimé en prolongeant la partie linéaire de la droite, avant le début de l'absorption, à t=0. Pour chaque liquide, l'angle de contact est précisé sur la courbe. Pour l'eau, la partie linéaire est très courte d'où une incertitude plus importante sur la valeur de l'angle de contact. En théorie, l'angle est déterminé une fois que la goutte a atteint l'équilibre. Cependant, pour tous les substrats cellulosiques, la même méthode de détermination de l'angle de contact initial (Schreiber, 1992) a été utilisée afin de pouvoir comparer les angles.

2. Influence de la granulométrie

La figure 59 présente les angles de contact avec les trois liquides tests déterminés pour les différents RLC. Les valeurs sont comparées à un échantillon de cellulose de feuillus, pure à 99%. Les incertitudes sont évaluées sur une moyenne de dix mesures d'angle.



Figure 59. Angles de contact des différentes RLC comparés à ceux de la cellulose.

Les trois populations de RLC présentent des angles de contact similaires avec les trois liquides étant donné l'incertitude des valeurs. Ils ont quasiment la même affinité pour le diiodométhane (apolaire) et le formamide (moyennement polaire). Par contre, la cellulose a une grande affinité avec le formamide puisque l'angle de contact est le plus faible. Globalement, le RLC paraît donc plus hydrophobe que la cellulose. En effet, il semble que la présence de 30% de lignines diminue son hydrophilie.

CONCLUSIONS

Le fractionnement chimique de la paille de blé a été accompagné d'un fractionnement physique. En effet, les conditions opératoires d'hydrolyse et de séchage ont provoqué la rupture des brins et des feuilles de la paille. Pour obtenir une certaine homogénéité granulométrique, le RLC brut a été tamisé à 1mm. L'étude de la morphologie par granulométrie laser et microscopie ont mis en évidence l'existence de deux populations de RLC : sous forme d'une fraction poudreuse (0-100 μ m) et sous forme d'une fraction fibreuse (0,1-1mm). Dans cette étude, 4 types de RLC ont été répertoriés et étudiés : RLC 0-1 mm, 0-100 μ m, 0,1-1mm et broyé à 1mm. Les dosages de la lignine et des sucres simples ont permis de déterminer des teneurs en constituants pariétaux variables selon le type de RLC. D'après le dosage du RLC par HPLC, il semble que la totalité des hémicelluloses n'a pas été hydrolysée ou une certaine quantité n'a pas été éliminée pendant le fractionnement industriel. La densité du RLC 0-1 mm est de 1,45. La stabilité thermique du RLC n'excède pas 200°C et le temps moyen de séjour dans l'extrudeuse doit être le plus faible possible. Les différents RLC présentent une mouillabilité comparable vis à vis des liquides tests et sont plus hydrophobes que la cellulose.

B. FRACTIONS CELLULOSIQUES : OBTENTION ET CARACTERISATIONS

Pour favoriser les interactions charge lignocellulosique - matrice hydrophobe, l'approche utilisée est le traitement en milieu alcalin de la matière végétale en vue d'éliminer les composés phénoliques qui peuvent se solubiliser. L'extraction de certains constituants pariétaux comme les lignines permet d'augmenter la quantité relative de cellulose (renfort) et aussi les rugosités de surface (fibrillation) en créant des sites d'ancrage mécanique pour accroître les zones de contact. Le résidu lignocellulosique est traité par la soude 2N pour obtenir des fractions cellulosiques avec des teneurs variables en lignines et le temps de réaction est déterminé.

I. Détermination du temps de réaction

Trois traitements en milieu alcalin (soude 2N) sont réalisés. Nous rappelons les conditions opératoires :

- 1) milieu aqueux à température ambiante,
- 2) milieu aqueux à reflux,
- 3) milieu organique (éthanol 48%) à reflux.

Pour fixer un temps de réaction qui soit identique pour les trois traitements, la solubilisation des lignines est suivie par spectrophotométrie UV - visible. Des prélèvements sont effectués à des temps compris entre 50 et 240 min. La figure 60 représente l'évolution de l'absorbance de la solution de lignines solubilisées après dilution.



Figure 60. Spectres d'absorbance à différents temps de prélèvement.

D'après la figure 60, la longueur d'onde d'absorption maximale se situe à 280 nm et une autre, secondaire, autour de 320 nm. Plus le temps de réaction est élevé, plus l'absorbance est importante. La figure 61 représente l'évolution de l'absorbance en fonction du temps de réaction (solubilisation des lignines).



Figure 61. Cinétique de la réaction de solubilisation des lignines.

D'après la figure 61, la quantité de composés phénoliques et de lignines solubilisées semble être maximale au bout de 2 heures (plateau). Il est donc inutile de poursuivre la réaction plus longtemps au risque de «dégrader» la matière végétale.

Ce suivi cinétique a permis de fixer le temps du traitement alcalin à 2 heures quel que soit les conditions opératoires. Les fractions cellulosiques sont préparées (partie B.2.A.II.2) en milieu aqueux à température ambiante, en milieu aqueux à reflux, en milieu organique (éthanol 48%) à reflux et sont appelées FC1, FC2 et FC3 respectivement.

II. Caractérisations des fractions cellulosiques

1. Teneur en lignines des différentes fractions cellulosiques

Les fractions cellulosiques FC1, FC2 et FC3 sont caractérisées par un dosage de la lignine selon la méthode de Klason. La figure 62 représente les teneurs en lignines de chaque fraction comparée à celle du RLC.



Figure 62. Teneur en lignines des différentes fractions cellulosiques comparées à celle du RLC.

D'après la figure 62, les teneurs en lignines du RLC au FC2 sont décroissantes. Par contre, la teneur de FC3 est plus élevée que celle de FC2. Le fractionnement dans le mélange eau / éthanol n'a pas favorisé la solubilisation des lignines. Cependant, il a peut être entraîné la solubilisation de lignines de structures différentes ou liées à d'autres molécules.

Le RLC et les fractions FC1, FC2 et FC3 contenant respectivement 24 %, 15 % et 20 % de lignines sont aussi caractérisées par leur profil granulométrique.

2. Profils granulométriques

La répartition granulométrique des fractions cellulosiques préparées est évaluée par des mesures de granulométrie laser. La figure 63 rassemble ces données qui sont comparées au profil granulométrique du RLC 0-1 mm.



Figure 63. Profils granulométriques des fractions cellulosiques.

Le traitement alcalin a réduit la taille des longues particules et a éliminé les plus fines par rapport au RLC. Plus les conditions de réaction sont sévères, plus la population de particules longues diminue. Les conditions de traitement et de filtration ont donc entraîné une modification des profils granulométriques. Cependant, cette variation est considérée suffisamment faible pour pouvoir négliger l'effet de la granulométrie lors de l'incorporation des fractions dans la matrice thermoplastique pour l'étude de l'influence du traitement alcalin.

3. Mesures de mouillabilité des fractions cellulosiques

Chaque fraction est broyée finement puis conditionnée sous forme de pastille, comme il a déjà été procédé avec le RLC. La figure 64 présente les angles de contact avec les trois liquides tests des fractions cellulosiques comparés à ceux de la cellulose et du RLC 0-1 mm.



Figure 64. Comparaison des angles de contact entre les trois liquides et les matières végétales.

L'incertitude des angles de contact de l'eau distillée, du formamide et du diiodométhane avec les fractions cellulosiques et les RLC 0-1 mm sont de l'ordre de \pm 8°C, \pm 5°C et \pm 2°C respectivement. Alors que la quantité de lignines diminue (FC2 < FC1 < RLC), les angles de contact avec l'eau et le formamide augmentent ce qui signifie que la surface devient plus hydrophobe. Quant à FC3, l'angle de contact avec l'eau est proche de 90°C. Le traitement alcalin dans l'éthanol a donc conduit à une «hydrophobisation» de la surface. Des réarrangements entre constituants pariétaux ou des réactions chimiques ont peut-être eu lieu. Par exemple, des composés phénoliques ionisés pourraient réagir avec la cellulose ou les hémicelluloses, rendant ainsi les parois cellulaires plus hydrophobes.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Le RLC est issu d'un procédé industriel de fractionnement de la paille de blé en milieu acide qui hydrolyse les hémicelluloses. Son analyse granulométrique a révélé l'existence de deux populations : une fraction poudreuse et une fraction fibreuse. D'après deux méthodes de dosage chimique, la totalité des hémicelluloses de paille de blé n'a pas été hydrolysée ou éliminée pendant le fractionnement industriel. La composition chimique en constituants pariétaux des différentes populations de RLC varie légèrement ce qui laisse supposer que la poudre proviendrait des feuilles et les particules fibreuses des entre-nœuds. D'après l'étude de la mouillabilité, quelle que soit la fraction de RLC, celle-ci est moins hydrophile que la cellulose.

Plusieurs protocoles de fractionnement du RLC en milieu alcalin ont été mis au point de manière à obtenir une gamme de fractions cellulosiques plus ou moins riches en lignines. Ainsi, nous avons obtenu trois fractions contenant 15, 20 et 24% de lignines. Leur étude granulométrique a montré que l'effet de la granulométrie pouvait être négligé. Le traitement alcalin du RLC a permis de rendre la surface plus hydrophobe avec une teneur en lignines plus faible.

Les différentes populations de RLC et les trois fractions cellulosiques vont être incorporées dans des matrices thermoplastiques pour l'élaboration de matériaux composites. Ainsi, l'influence de la granulométrie du RLC et de la teneur en lignines sur le comportement mécanique des matériaux sera étudiée.

CHAPITRE 2 :

PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES

.

.

INTRODUCTION

Les différentes populations du résidu lignocellulosique ainsi que les fractions cellulosiques répertoriées et caractérisées dans le chapitre précédent ont été incorporées dans les matrices polypropylène et poly(butylène adipate-co-butylène téréphtalate). Les matériaux ont été extrudés puis moulés sous forme d'éprouvettes haltères selon les conditions opératoires décrites dans le chapitre «procédés» de la partie B. Les composites ainsi mis en œuvre ont été caractérisés par une étude de leur comportement mécanique en traction et en choc. Rappelons le schéma d'obtention des différentes populations de RLC (Figure 47) :



Figure 47. Schéma d'obtention des différents RLC.

A. PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES A BASE DE POLYPROPYLENE

Différents facteurs susceptibles d'influencer le comportement mécanique des composites à base de polypropylène sont examinés. Tout d'abord, pour les systèmes composites non compatibilisés, l'influence de la granulométrie du RLC est étudiée à travers l'incorporation des différentes populations de RLC. Ensuite, le comportement mécanique est évalué en fonction de la variation du taux d'incorporation du RLC 0-1 mm dans le polypropylène. Puis, l'action d'un agent de pontage pour améliorer l'interface charge - matrice est considérée. Les fractions cellulosiques sont également incorporées dans la matrice. Enfin, le traitement alcalin est couplé à l'ajout d'un agent de pontage.

I. Matériaux composites non compatibilisés

1. Comportement mécanique du polypropylène

Les caractéristiques mécaniques en traction et en choc de la matrice polypropylène ont été déterminées (tableau 27).

E	σ _e	Ee	σ _r	Er	R
MPa	MPa	%	MPa	%	kJ.m ⁻²
860	11,3	10,5	-	> 600	> 100

T 11 37	a	<i>,</i> .	7 7	1 0770
	(aracteristian	es mecaniaies	h n n h v n r h n	viene y/nii
Increan w/.	Cur actor istiga	co mecamques	an poryprop	<i>y i c i c c i c c c i c c c c c c c c c c</i>

Les symboles utilisés pour désigner les caractéristiques mécaniques sont :

E, module d'Young,

 σ_e , contrainte au seuil d'écoulement,

ε_c, allongement à l'écoulement,

 σ_r , contrainte à la rupture,

 ε_r , allongement à la rupture,

R, résistance au choc.

Etant donné son indice de fluidité élevé, ce polypropylène est une matrice souple. Son allongement à la rupture est caractéristique d'un polymère de type élastomère.

Le comportement type en traction de la matrice PP chargé avec 9 % de RLC 0-1 mm est représenté par la courbe contrainte – déformation (figure 65).



Figure 65. Courbe contrainte – déformation du PP chargé avec 9% de RLC 0-1 mm.

Certains auteurs (Klason et al., 1984) ont montré que la dispersion des fibres dans la matrice pendant l'extrusion était améliorée en réalisant une double extrusion des mélanges. Le RLC 0-1 mm est incorporé jusqu'à 30% en poids dans le polypropylène et l'influence de deux extrusions successives est étudiée dans le paragraphe suivant.

2. Effet d'une seconde extrusion sur le comportement mécanique

Pour favoriser la dispersion du RLC 0-1 mm dans la matrice, les mélanges sont extrudés deux fois. La figure 66 montre l'influence d'une double extrusion sur le comportement mécanique de composites chargés avec 9, 17, 23 et 30% en poids de RLC. Cette partie n'a pas pour objectif de montrer l'influence du taux d'incorporation. Celui-ci sera discuté dans un prochain paragraphe 4.



Figure 66. Influence d'une double extrusion sur le comportement mécanique en traction de composites PP / RLC.

D'après la figure 66, une double extrusion n'a pas d'influence significative sur le module sauf pour les composites chargés avec 30% de RLC. Par contre, le comportement à la rupture, notamment l'allongement, est fortement amélioré grâce à une seconde extrusion. Cette amélioration se traduit par une augmentation très nette de l'énergie à la rupture. Pour les prochaines expériences, étant donné l'apport d'une double extrusion, tous les mélanges charge – matrice seront extrudés deux fois.

Le paragraphe suivant traite de l'influence de la taille de particules de RLC (0-1 mm, 0-100µm, 0,1-1mm, broyé 1 mm) sur le comportement mécanique des composites PP - RLC.

3. Influence de la granulométrie

L'influence de la taille des particules de RLC sur le comportement mécanique des composites à base de PP a été étudiée par incorporation des quatre populations de RLC (cf. figure 67). Le taux de charge est de 9%. Les caractéristiques mécaniques des composites sont rassemblées sur la figure 67.



Figure 67. Comportement mécanique du PP chargé avec 9 % de RLC.

En général, le module de matériaux composites dépend de la granulométrie. Plus les fibres sont longues, plus la rigidité augmente (Avérous et al., 2001). D'après la figure 67, les composites à base de RLC 0,1-1 mm ne présentent pas la plus forte rigidité. Ce sont les

fractions de RLC hétérogènes (0-1 mm et broyés 1 mm) qui sont les plus rigides. Nous pouvons supposer que l'association des plus fines particules (0-100 μ m) et des plus longues (0,1-1 mm) conduit à un module plus élevé. Chen et al. (1998) ont observé l'influence de la granulométrie sur le comportement de composites PP – bambou. Les fines particules de bambou apportaient la rigidité aux matériaux.

Les contraintes à l'écoulement et à la rupture évoluent de la même manière que le module. Par contre, les déformations à l'écoulement et à la rupture diminuent avec la granulométrie. Les résultats sont donc cohérents puisque plus un matériau est rigide, plus sa capacité de déformation sera faible.

Les composites ont une faible résistance au choc et la matrice a perdu sa ductilité même après incorporation d'un faible taux de charge. Nous pouvons conclure que les matériaux chargés avec les RLC hétérogènes (0-1 mm et broyé 1 mm) ont des comportements mécaniques en traction et en choc proches et cohérents.

L'évolution des caractéristiques des composites en traction peut être reliée à la teneur en cellulose des RLC (figure 68).



Figure 68. Comparaison de l'allongement à la rupture et du module d'Young avec la teneur en cellulose.

D'après la figure 68, nous pouvons remarquer que l'allongement à la rupture ainsi que le module d'Young des composites sont dépendants de la teneur en cellulose. Le matériau à base du RLC le plus pauvre en cellulose (RLC 0-100µm) est le plus ductile et le plus souple. En effet, les chaînes cellulosiques sont en partie responsables de la rigidité des parois végétales. Pour obtenir un composite à la fois rigide et résistant à la rupture, il faut incorporer le RLC 0-1 mm. Nous avons donc sélectionné ce RLC pour les études suivantes.

4. Influence du taux d'incorporation sur le comportement mécanique

Le comportement mécanique des matériaux a été étudié en fonction du taux d'incorporation en RLC 0-1 mm. La quantité maximale de RLC additionnée est limitée à 30% car au-delà, la mise en œuvre par extrusion n'est pas réalisable (filière bouchée et débit nul). La figure 69 représente le module ainsi que le comportement à la rupture, à l'écoulement et au choc des matériaux chargés.



Figure 69. Comportement mécanique des matériaux en fonction du taux d'incorporation en RLC.

En général, la rigidité des matériaux composites augmente avec le taux de charge renforçante (Clemons et al., 1997, Rana et al., 1998). C'est aussi notre cas avec le RLC qui est une charge renforçante (Le Digabel et al., 2003). Les contraintes à l'écoulement et à la rupture passent par un maximum puis diminuent comme l'ont observé Rozman et al. (1998) pour des composites PP – fibres de fruits issues de l'extraction de l'huile de palme. Les déformations au seuil d'écoulement et à la rupture semblent décroître de manière à tendre vers un plateau.

Avec le taux de charge, le matériau est donc de moins en moins ductile, tenace et résistant à l'impact malgré une double extrusion. Le manque de compatibilité entre la matrice hydrophobe et le RLC est en partie responsable de ce comportement. Par une étude de la

morphologie des composites, Klason et al. (1984) ont observé la présence d'agrégats de fibres de 1,5 à 3 mm de diamètre dans les éprouvettes moulées par injection pour un taux de fibres supérieur à 20%. Par augmentation du taux de charge, les particules de RLC ont tendance à s'agglomérer et donc à provoquer une rupture rapide des composites. Avant incorporation, les particules de RLC sont bien séparées grâce au mode de séchage employé (turbo sécheur) qui favorise l'individualisation des particules. Nous pouvons supposer que c'est lors de la mise en œuvre que les particules s'agglomèrent favorisant la fragilisation du matériau. Cette hypothèse a été vérifiée lors de l'observation des faciès de rupture d'éprouvettes. En effet, celle-ci montre la formation d'agrégats de RLC. Malgré une double extrusion et un taux de charge limité à 30%, la dispersion du RLC n'est pas totale. Une des solutions pour améliorer l'interface charge – matrice est d'ajouter un agent de pontage qui favorise les interactions RLC – matrice. L'objectif est d'améliorer les caractéristiques à la rupture et au choc. Dans le paragraphe suivant, plusieurs agents ont été testés et leur effet sur les propriétés mécaniques a été estimé.

II. Influence de l'ajout d'un agent de pontage

Les agents de pontage suivants ont été utilisés, créant ainsi des liaisons plus ou moins fortes entre le RLC et la matrice (partie B.II.1.C) :

- organosilanes,
- polymères greffés avec l'anhydride maléique,
- acide gras.

Les protocoles de traitement des différents agents de pontage ont été décrits dans la partie B.2.A.I. Rappelons que les agents de pontage choisis sont :

- le silane A174 possédant un groupement méthacrylate,
- le silane A1100 possédant une fonction amine,
- le polypropylène modifié avec 1% d'anhydride maléique noté PPgAM,
- le terpolymère à base d'anhydride maléique (3%) noté PEgAM,
- l'acide stéarique noté AS.

Les quantités d'agents utilisées pour traiter le RLC 0-1 mm, précisées en pourcentage en poids par rapport à la matière lignocellulosique, sont les suivantes :

Propriétés mécaniques des composites

- silane A174 : 2 %,
- silane A1100 : 2 % et 5 %,
- PPgAM : 20 %,
- PEgAM : 7 %,
- AS : 8 %.

Les quantités de PPgAM et de PEgAM ont été choisies pour que le taux d'anhydride maléique dans les mélanges à base de PPgAM et de PEgAM soit égal. Les mélanges compatibilisés à base de PP et 9% de RLC sont extrudés puis injectés selon le même procédé que les matériaux non compatibilisés (cf., partie B.2.C). Les éprouvettes de matériaux compatibilisés sont ensuite testées en traction et en choc pour étudier l'influence de la présence d'un agent de pontage. Les graphiques (figure70) résument l'évolution des caractéristiques mécaniques obtenue par l'ajout d'un agent de pontage.



Figure 70. Propriétés mécaniques des matériaux compatibilisés.

D'après la figure 70, nous remarquons que, pour tous les matériaux, l'ajout d'un agent s'accompagne d'une diminution faible mais significative du module d'Young. Les PPgAM et PEgAM sont des polymères plus souples que le PP et peuvent contribuer à la baisse du module. Par contre, aucune hypothèse valide n'a pu être retenue pour les autres agents si ce n'est un effet de dilution/gonflement. La présence de PPgAM améliore nettement les contraintes au seuil d'écoulement (+12%) et à la rupture (+14%) alors que les autres agents ne n'entraînent pas de variations significatives par rapport aux matériaux non compatibilisés. Aucun des agents de pontage ne conduit à une amélioration combinée de l'allongement au seuil d'écoulement (ε_e) et à la rupture (ε_r) étant donné les écarts types.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Hornsby et al. (1997b) qui ont étudié la compatibilisation de matériaux polypropylène / paille de blé avec plusieurs agents de pontage dont des silanes, l'acide stéarique et un polypropylène greffé anhydride maléique. Aucun des agents de couplage n'a apporté d'amélioration importante des propriétés mécaniques étant donné les écarts types (cf. partie A.3.E.I.3).

III. Influence du traitement alcalin et de l'ajout d'un agent de couplage

1. Influence du traitement alcalin

Le traitement en milieu alcalin du RLC 0-1 mm (30 % lignines) deux heures à reflux a permis de produire une fraction cellulosique FC2 moins riche en lignines (15 %). Par des mesures de mouillabilité (cf. C.1.B.II.3), nous avons montré que cette fraction possédait une surface moins hydrophile que le RLC (les angles de contact étaient plus élevés). A priori, la fraction cellulosique FC2 est donc plus compatible avec une matrice hydrophobe que le RLC. Dans le but de vérifier cette hypothèse, cette fraction cellulosique a été incorporée dans le polypropylène. Des matériaux à base de fibres cellulosiques (300µm) pures à 99% (Arbocell®) ont également été élaborés. La figure 71 représente l'évolution des caractéristiques mécaniques des matériaux chargés à 9% en RLC, en FC2 et en cellulose.



Figure 71. Influence de la teneur en lignines sur le comportement mécanique de matériaux.

D'après la figure 71, certaines caractéristiques des composites à base de FC2 sont meilleures que celles des matériaux à base de RLC. En effet, ils sont plus rigides car la teneur en cellulose est plus importante. Ils présentent des contraintes plus élevées au seuil d'écoulement et à la rupture. Ceci est en accord avec les travaux d'Albano et al., 2001. L'incorporation de fibres traitées en milieu alcalin dans une matrice polypropylène avait amélioré significativement la résistance à l'écoulement.

Par contre, ces évolutions se traduisent par des allongements au seuil d'écoulement et à la rupture plus faibles. Enfin, bien que la cellulose Arbocell® soit plus hydrophile que le RLC, son incorporation dans le polypropylène donne des propriétés mécaniques en traction comparables à celles des composites à base de RLC. Seul le comportement au choc a largement progressé.

Le traitement alcalin, par modification de l'état de surface et de la teneur en lignines a donc globalement amélioré les propriétés mécaniques des composites. De plus, nous pouvons supposer que la qualité de l'interface charge - matrice ne dépend pas seulement de la mouillabilité des substrats mais aussi des phénomènes d'adhérence mis en jeu par ancrage mécanique.

2. Influence du traitement alcalin couplé à l'ajout d'un agent de pontage

L'utilisation d'un agent de pontage a été couplée au traitement alcalin. La fraction cellulosique FC2 a donc été modifiée par l'organosilane A174 (2%). L'incorporation de PPgAM (20%) dans le mélange a aussi été testée. Les protocoles de traitement sont les mêmes que pour les composites à base de RLC. La figure 72 présente les propriétés mécaniques de quatre matériaux composites à matrice polypropylène à base de :

- FC2,
- FC2 traité par l'organosilane A174 (2%),
- FC2 et PPgAM (20%)



- FC2 traité avec A174 (2%) et PPgAM (20%).

Figure 72. Influence du traitement à la soude couplé à l'ajout d'un agent de pontage.

D'après la figure 72, les caractéristiques en traction des matériaux compatibilisés par un agent de pontage ne sont pas améliorées. L'ajout d'un agent de couplage a entraîné une baisse de la rigidité des composites PP – FC2. Les contraintes et allongements à l'écoulement et à la rupture sont stables ou ont diminué. Par contre, le couplage du traitement alcalin et d'un agent de pontage semble avoir une influence favorable sur le comportement au choc des matériaux. En effet, la résistance au choc est améliorée de manière significative de 20 à 30%.

Valadez-Gonzalez et al. (1999) ont également remarqué une amélioration des propriétés mécaniques en combinant deux traitements chimiques sur des fibres de hennequin, les interactions entre les fibres et la matrice étant plus fortes. Ils ont d'abord traité les fibres dans la soude à 2% puis réalisé une modification chimique avec le silane vinyltri(2-méthoxy-éthoxy)silane. La résistance à la rupture en traction des composites a été améliorée de 15%.

CONCLUSIONS

Le comportement mécanique en traction et en choc de composites PP – RLC varient en fonction de différents paramètres que nous avons définis. Ainsi, une double extrusion favorise la dispersion du RLC dans le polypropylène. L'influence de la granulométrie a révélé que les matériaux chargés avec les RLC 0-1 mm et broyé 1 mm ont les caractéristiques mécaniques en traction et en choc les plus élevées par rapport aux composites à base de RLC 0-100 μ m et 0,1-1mm. Le comportement mécanique varie aussi en fonction du taux de charge. Les composites deviennent de plus en plus rigides. Ils atteignent une résistance à l'écoulement optimale qui décroît pour un taux de charge supérieur à 17% en poids de RLC. Plus le taux de charge augmente, plus les composites sont fragiles et moins résistants à l'impact. Parmi les différents agents de pontage, l'ajout de PPgAM accroît significativement les résistances à la rupture et au seuil d'écoulement. Le traitement du RLC en milieu alcalin entraîne également l'amélioration de ces caractéristiques. Des matériaux plus résistants à l'impact sont obtenus par un traitement alcalin du RLC couplé à l'ajout de PPgAM ou de silane.

B. PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES A BASE DE POLYESTER BIODEGRADABLE

Il existe de nombreux polyesters biodégradables et certains sont produits à fort tonnage comme le polyacide lactique commercialisé par Cargill Dow. L'utilisation de telles matrices pour fabriquer des composites à base de fibres naturelles végétales permet d'obtenir des «biocomposites». Cependant, malgré un besoin qui augmente chaque année, ces polyesters ont un coût supérieur aux polyoléfines. L'intérêt est d'incorporer une charge de faible prix. Le défit est de trouver des applications qui consomment suffisamment ces polyesters pour conduire à une baisse des coûts. Le résidu lignocellulosique 0-1 mm issu de l'hydrolyse industrielle de la paille de blé a été incorporé dans le poly(butylène adipate téréphtalate) pour étudier l'évolution du comportement mécanique des composites PBAT - RLC.

I. Incorporation du RLC 0-1 mm dans le PBAT

1. Influence du taux d'incorporation

Le RLC 0-1 mm a été incorporé dans la matrice poly(butylène adipate téréphtalate) selon des taux de charge de 10, 20 et 30%. Les éprouvettes ont été testées en traction et en choc. Seuls les résultats relatifs aux essais de traction sont présentés. En effet, nous avons constaté que quel que soit le taux d'incorporation, les éprouvettes ne montraient pas de rupture lors des essais de choc avec un marteau de 4 joules. La figure 73 présente l'évolution de la contrainte relative en fonction de la déformation imposée au matériau.



Figure 73. Courbes contrainte – déformation du PBAT pur et chargé avec 10, 20 et 30% de RLC.

D'après la figure 73, nous observons que la matrice PBAT pure est très ductile et que la déformation à la rupture atteint les limites de l'appareil (> 450mm soit 600%). Jusqu'à un taux d'incorporation de 20%, la matrice conserve ses propriétés de ductilité. Par contre, pour un taux de charge de 30%, une majorité d'éprouvettes présente un allongement à la rupture de l'ordre de (50%) ; les autres de 240mm (330%).



La figure 74 montre les caractéristiques mécaniques de traction des composites PBAT / RLC.

Figure 74. Comportement mécanique en traction du PBAT chargé avec le RLC 0-1 mm.

D'après la figure 74, la rigidité des matériaux augmente avec le taux de charge. L'effet renforçant est important puisque l'incorporation de 30% en poids de RLC entraîne une amélioration du module d'Young de 300%. Elle s'accompagne d'une diminution de l'allongement au seuil d'écoulement. Le matériau devient de plus en plus rigide et cassant.

Contrairement à la matrice PP, l'ajout de 10% de RLC dans le PBAT ne modifie pas les propriétés de ductilité de la matrice. Le matériau reste souple et résistant à l'allongement à la rupture. Plus le taux de charge est élevé, plus les particules de RLC ont tendance à s'agglomérer et à former une zone de fragilisation de l'éprouvette. En effet, par observation des faciès, la rupture a lieu dans la zone de l'éprouvette où les particules de RLC forment un agrégat. Concernant les matériaux chargés à 30%, la variabilité des valeurs d'allongement à la rupture des éprouvettes (de 50 à 330%) indique une mauvaise dispersion du RLC. Dans certains échantillons, les particules de RLC seraient en partie agglomérées. Ceci conduit à une rupture précoce des éprouvettes lors de l'essai de traction uniaxial. Néanmoins, pour un taux de charge de 30%, l'allongement à la rupture des matériaux à base de PBAT reste dans tous les cas supérieur à celui des matériaux à base de PP (4%).
2. Influence de la granulométrie du RLC

La matrice PBAT a été chargée avec les RLC 0-1 mm, 0-100 μ m et 0,1-1 mm. Afin de permettre l'étude du comportement des matériaux à la rupture, le taux de charge a été fixé à 30%. La figure 75 représente l'évolution des propriétés mécaniques en traction en fonction de la granulométrie du RLC.



Figure 75. Comportement mécanique en traction des composites à base de PBAT en fonction de la granulométrie du RLC.

D'après la figure 75, les matériaux à base de RLC 0,1-1 mm sont les plus rigides. Ce RLC contient davantage de longues particules et l'effet renforçant est plus important. Par contre, les allongements au seuil d'écoulement et à la rupture sont plus faibles. Ce sont les composites à base de RLC 0-100 μ m qui sont les plus ductiles. Les particules semblent mieux réparties dans la matrice du fait de leur taille et les interactions charge – matrice sont favorisées. Comparés aux composites PP – RLC (fig. 67), les particules les plus longues des matériaux à base de PBAT ont une influence importante sur la rigidité, la résistance à l'écoulement et la ductilité des composites PBAT – RLC.

II. Incorporation des fractions cellulosiques dans le PBAT

Afin d'étudier l'influence des traitements en milieu alcalin du RLC 0-1mm sur les propriétés mécaniques des composites, les trois fractions cellulosiques obtenues par hydrolyse dans la soude 2N (partie B.2.A.II) ont été additionnées à la matrice PBAT. Rappelons que les hydrolyses ont été réalisées à température ambiante et à reflux en solvants aqueux et organique. Les teneurs en lignine des fractions cellulosiques FC1, FC2 et FC3 sont respectivement de 24, 14 et 20 %.

1. Influence de la température de réaction

Les fractions cellulosiques FC1 et FC2, issues de l'hydrolyse en milieu alcalin du RLC à température ambiante et à reflux respectivement, ont été incorporées dans le PBAT. Le comportement mécanique en traction de ces matériaux a été comparé à celui des composites PBAT – RLC 0-1mm (figure 76).



Figure 76. Influence de la température d'hydrolyse dans la soude en milieu aqueux du RLC sur le comportement mécanique des composites à base de PBAT.

D'une part, le matériel végétal incorporé (fractions cellulosiques ou RLC) a une influence sur le comportement mécanique en traction des composites. L'hydrolyse du RLC dans la soude semble donc améliorer certaines performances des matériaux à base de PBAT : augmentation de la rigidité et de la contrainte au seuil de plasticité. L'incorporation des fractions cellulosiques dans le PBAT entraîne un renfort plus important. L'augmentation de la rigidité s'accompagne d'une diminution de l'allongement à la rupture. D'autre part, la teneur en lignines des fractions cellulosiques n'a pas d'influence significative sur les propriétés mécaniques. En effet, étant donné les écarts types des valeurs, le fractionnement à reflux permet seulement d'améliorer la contrainte à l'écoulement des matériaux par rapport au fractionnement à température ambiante. Cependant, la diminution de la teneur en lignines ne permet pas d'améliorer davantage les propriétés mécaniques des composites PBAT – FC2 par rapport à PBAT – FC1. Une réaction à température ambiante suffit pour éliminer une partie des lignines et des constituants pariétaux tels que les hémicelluloses qui diminuent la compatibilité matrice - matière lignocellulosique. Nous pouvons supposer que cette réaction permet d'extraire les lignines situées en surface du RLC, liées le moins fortement à la cellulose.

2. Influence du milieu de réaction

La fraction cellulosique FC3 a été obtenue par une hydrolyse dans la soude en milieu organique (éthanol 50%) à reflux. La teneur en lignines est alors de 20%. Par rapport au fractionnement en milieu aqueux, le fractionnement dans l'éthanol a vraisemblablement solubilisé des lignines de structure différente ou liées à d'autres molécules. La fraction cellulosique FC3 a été incorporée dans le PBAT et le comportement mécanique en traction a été évalué (figure 77).





Figure 77. Influence du milieu réactionnel sur le comportement mécanique en traction de composites à base de PBAT.

Nous avons remarqué précédemment (figure 76) que l'incorporation des fractions FC1 et FC2 dans la matrice PBAT permet d'obtenir des composites avec des propriétés mécaniques très proches et plus importantes que celles des composites à base de RLC (amélioration de la rigidité et de la contrainte à l'écoulement). D'après la figure 77, l'incorporation de la fraction FC3 apporte un gain supplémentaire au comportement mécanique en traction. En effet, par rapport à FC2, l'allongement à la rupture est nettement plus élevé même s'il reste inférieur à celui du RLC. Le fractionnement dans l'éthanol a provoqué d'autres modifications chimiques ou physiques du RLC par rapport à FC2.

Le tableau 28 résume les variations des propriétés des composites à base des fractions cellulosiques par rapport aux caractéristiques des composites à base de RLC.

	E	σε	ε _e	σ _r	ε _r
FC1	++	++		-	
FC2	+++	+++		-	
FC3	+++	++		-	

 Tableau 28. Evolution des propriétés des composites PBAT – FC par rapport

 aux composites PBAT – RLC.

L'incorporation de la fraction FC3 dans le PBAT correspond à un compromis qui conduit à des matériaux rigides et résistants à l'écoulement mais moins ductiles que les composites PBAT – RLC.

C. COMPARAISON DES PROPRIETES MECANIQUES DES DEUX MATRICES

I. Composites à base de RLC

L'incorporation du RLC ou des fractions cellulosiques dans le PP ou le PBAT conduit à des comportements mécaniques très différents :

- d'une part, quel que soit le taux de charge, les éprouvettes de composites à base de PBAT sont résistantes à l'impact, contrairement à celles à base de PP qui se rompent même avec une faible proportion de RLC,
- d'autre part, pour un taux de charge de 10% et 20% en poids, les matériaux à base de PBAT restent très résistants à l'allongement à la rupture (> 500 %).

Ce chapitre met en évidence les différences de comportement mécanique en traction des deux types de matrice chargées avec le RLC ou les fractions cellulosiques.

1. Effet renforçant

L'effet renforçant du RLC a été évoqué pour les deux matrices (parties C.2.A.I.3 et C.2.B.I.1) par augmentation du module d'Young avec le taux d'incorporation. Cet effet peut être exprimé après la normalisation des modules (rapport du module d'Young du composite sur celui de la matrice non chargée). Son importance est variable d'un polymère à l'autre. La figure 78 représente l'évolution de l'effet renforçant du RLC en fonction de la matrice.



Figure 78. Rapport des modules d'Young du composite et de la matrice non chargée.

D'après la figure 78, nous pouvons remarquer que l'effet renforçant du RLC est plus marqué pour les composites à base de PBAT. En effet, pour un taux de charge de 30%, la rigidité du

PBAT est multipliée par 4 tandis que celle du PP est multipliée seulement par 2. Ces résultats montrent que le RLC est une charge renforçante plus efficace pour la matrice polyester étudiée. Le PBAT, moins hydrophobe que la matrice polyoléfine, a une meilleure affinité avec le RLC.

2. Contrainte au seuil d'écoulement

Pour les composites à matrices PP et PBAT, la contrainte au seuil d'écoulement (σ_e) normalisée (rapport σ_e du composite sur σ_e de la matrice) est représentée sur la figure 79.



Figure 79. Rapport des contraintes au seuil d'écoulement du composite et de la matrice non chargée.

D'après la figure 79, la contrainte normalisée des matériaux à base de PP augmente jusqu'à une fraction volumique d'environ 0,06 en RLC puis diminue. Par contre, celle du PBAT augmente avec le taux de charge.

3. Allongement à la rupture

Les deux matrices non chargées ont un allongement à la rupture qui atteint les limites de l'appareil de traction (600%). L'une et l'autre réagissent différemment quand elles sont chargées avec le RLC. La figure 80 représente l'évolution de l'allongement à la rupture normalisé du PP et du PBAT pour différentes fractions volumiques. Nous avons tenu compte d'un allongement à la rupture des matrices de 600% (limites de l'appareil).



Figure 80. Rapport des allongements à la rupture du composite et de la matrice non chargée.

Nous rappelons que les composites PBAT chargés à 10% en RLC ont un allongement à la rupture qui atteint les limites de l'appareil, le rapport est donc de 1. Comme il a été indiqué précédemment, l'incorporation d'une faible quantité de RLC dans le polypropylène (5% poids) provoque une fragilisation considérable de la matrice alors que le PBAT conserve ses propriétés de ductilité. Par contre, des taux de charge plus élevés conduisent à la rupture des éprouvettes de PBAT.

II. Composites à base de la fraction cellulosique FC2

La variation du comportement mécanique des matériaux à base de PP et de PBAT chargés avec la fraction cellulosique FC2 a été reportée sur la figure 81 en prenant comme référence les matériaux à base de RLC.



Figure 81. Variation des propriétés mécaniques des composites à base de la fraction cellulosique FC2 rapportée à celles des composites à base de RLC en fonction de la matrice.

Globalement, pour les composites à base de PP, l'incorporation de la fraction cellulosique FC2 ne modifie pas significativement le comportement mécanique en traction. En effet, les variations des propriétés n'excèdent pas 10 %. Même si la teneur en lignines est plus faible, le traitement à la soude du RLC ne modifie pas les caractéristiques mécaniques des composites à base de PP.

Par contre, pour les composites à base de PBAT, la charge (RLC ou fraction cellulosique) a une influence sur les propriétés mécaniques. Il est évident que le comportement mécanique des matériaux à base de FC2 est différent de celui des matériaux à base de RLC. La rigidité est nettement supérieure (+38%) ce qui entraîne une diminution de l'allongement à la rupture (-57 %). Le traitement à la soude a donc suffisamment modifié le RLC pour présenter une variation du comportement mécanique des composites.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Les composites à base de PP présentent un faible allongement à la rupture, même pour un faible taux de charge (5 % en poids). La rupture des composites à base de PBAT survient pour un taux de charge est beaucoup plus élevé. La rupture se produit à cause de la formation d'agrégats de RLC que ce soit pour les composites à base de PBAT. Dans les composites à base de PBAT, l'agglomération des particules de RLC survient pour un taux de charge plus élevé grâce aux interactions charge – matrice.

L'ajout d'un agent de pontage ne permet pas d'améliorer les propriétés mécaniques des composites à matrice PP. En effet, les interactions charge – charge sont toujours prépondérantes. La diminution de la teneur en lignines de la charge végétale a peu d'influence sur le comportement mécanique des composites à base de PP. Par contre, pour les matériaux à base de PBAT, elle entraîne une nette augmentation de la rigidité.

Le RLC est une charge renforçante plus efficace pour le PBAT par rapport au PP. Les composites à base de PBAT sont plus ductiles. Ces deux constatations sont en partie dues à la nature moins hydrophobe du PBAT qui favorise la formation de liaisons intermoléculaires faibles avec le RLC. L'évaluation de la compatibilité charge - matrice va peut être permettre de comprendre et d'expliquer les comportements mécaniques des composites.

CHAPITRE 3 :

EVALUATION DE LA COMPATIBILITE

CHARGE – MATRICE

INTRODUCTION

Les différentes techniques de caractérisation de la compatibilité entre la charge et la matrice utilisées dans cette étude, outre les propriétés macroscopiques telles que le comportement mécanique, sont au nombre de trois. Une des conditions pour obtenir un bon renforcement est l'adhérence entre matrice et charge. L'évaluation des propriétés de surface, par étude de la mouillabilité et notamment par le calcul de la tension interfaciale, permet de mettre en évidence la compatibilité ou la non compatibilité entre deux matériaux. La caractérisation thermique par analyse enthalpique différentielle permet d'étudier l'influence de la charge sur la matrice au travers de ses différentes transitions thermiques et de conclure sur l'existence éventuelle d'interactions charge - matrice. Enfin, une étude de la morphologie permet d'illustrer la compatibilité charge - matrice.

A. PROPRIETES DE SURFACE

Pour tenter de comprendre la différence de comportement mécanique entre le polypropylène et le polyester aromatique chargés, la surface des différents substrats a été caractérisée par des mesures de mouillabilité par détermination d'angles de contact avec un liquide.

I. Détermination de l'énergie de surface

1. Mesure des angles de contact

Les angles de contact avec les liquides tests choisis sont présentés dans le tableau 29 en fonction du substrat. Parmi les différentes fractions cellulosiques, seule la fraction FC2 a été chargée dans les deux types de matrice. Seuls les résultats relatifs à cette fraction sont présentés. Quant au RLC, quelle que soit sa granulométrie, les angles de contact sont comparables (cf. figure 59). Les valeurs du RLC 0-1 mm sont uniquement proposées. L'angle de contact de la cellulose (feuillu, pure à 99,5%) a aussi été mesuré afin de comparer ses propriétés de surface avec les autres matières végétales.

	Eau (°)	Diiodométhane (°)	Formamide (°)
RLC 0-1 mm	62 (8)	45 (1)	51 (4)
FC2	69 (5)	52 (2)	70 (6)
Cellulose	47 (2)	31 (2)	16 (2)
PP	96 (2)	53 (2)	78 (2)
PBAT	65 (2)	30 (2)	45 (2)

Tableau 29. Angles de contact de différents substrats avec les trois liquides tests.

Il est difficile d'interpréter les résultats obtenus. D'après le tableau 29, comme prévu, l'eau présente un angle de contact supérieur à 90° avec le polypropylène, substrat hydrophobe. Nous pouvons noter que les mouillabilités du RLC et du PBAT sont proches.

Dans la littérature, peu de données bibliographiques concernant les angles de contact de fibres de plantes annuelles sont répertoriées. Pour la cellulose, l'angle de contact avec l'eau de l'ordre de 28 à 35° (d'après Gassan et al., 2000). Il dépend de la morphologie, du procédé d'extraction de la cellulose,... (Gunnells et al., 1994). Les données relatives à l'énergie de surface de fibres lignocellulosiques sont plus abondantes.

Plusieurs théories et un modèle permettent d'accéder à l'énergie de surface (partie A.2.A.III). Dans le paragraphe suivant, nous avons comparé les valeurs obtenues selon les différentes approches.

2. Comparaison des méthodes de Owens / Wendt et Wu

D'après Fowkes, l'énergie de surface est la somme des contributions dispersives et non dispersives (partie A.2.A.III.2).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{nd}$$

Pour accéder à ces composantes, Owens et Wendt proposent de combiner les trois équations présentées (équation 24) par la méthode des moyennes géométriques :

$$\begin{cases} \gamma_{L} \cos \theta = \gamma_{S} - \gamma_{SL} \\ W_{SL} = \gamma_{S} + \gamma_{L} - \gamma_{SL} \\ W_{SL} = 2 \left(\gamma_{L}^{d} \gamma_{S}^{d} \right)^{1/2} + 2 \left(\gamma_{L}^{nd} \gamma_{S}^{nd} \right)^{1/2} \end{cases}$$
(24)

avec γ_S l'énergie de surface du solide et γ_L la tension de surface du liquide.

La détermination des composantes dispersives et non dispersives peut aussi s'effectuer en résolvant le système d'équations 25 par la méthode des moyennes harmoniques (Wu) :

$$\begin{cases} \gamma_{L} \cos \theta = \gamma_{S} - \gamma_{SL} \\ W_{SL} = \gamma_{S} + \gamma_{L} - \gamma_{SL} \\ W_{SL} = \frac{4 \gamma_{L}^{d} \gamma_{S}^{d}}{\gamma_{L}^{d} + \gamma_{S}^{d}} + \frac{4 \gamma_{L}^{nd} \gamma_{S}^{nd}}{\gamma_{L}^{nd} + \gamma_{S}^{nd}} \end{cases}$$
(25)

Ces deux méthodes (moyennes harmoniques et géométriques) ont été appliquées pour calculer les composantes dispersives et non dispersives de l'énergie de surface. La figure 82 représente la répartition des contributions dispersives et non dispersives de l'énergie de surface des substrats cellulosiques et thermoplastiques selon la méthode de Owens / Wendt ainsi que celle de Wu.



Figure 82. Energies de surface calculées d'après la méthode de Owens / Wendt (O) et Wu (W).

Nous pouvons remarquer que quel que soit le substrat analysé, les deux méthodes aboutissent aux mêmes valeurs de composantes. Dans la littérature, les deux méthodes sont employées. Wu (1982) suggère d'utiliser la méthode des moyennes harmoniques pour des substrats de faible énergie comme les polymères. Le polypropylène possède la composante dispersive la plus faible de l'ordre de 32 mJ.m⁻² en accord avec les valeurs de Sutherland et al. (1998). Les autres substrats ont une valeur se situant entre 35 et 40 mJ.m⁻² qui ne permet pas de les classer selon leur polarité. La composante non dispersive (polaire) est beaucoup plus variable d'un substrat à l'autre. Comme prévu, celle du polyester est nettement supérieure à celle du polypropylène. En comparant les différents substrats cellulosiques, le RLC et FC2 semblent posséder un caractère moins hydrophile que la cellulose. 3. Application de la théorie Good - van Oss - Chaudhury et dérivé.

Comme il a déjà été précisé dans la partie bibliographique (partie A.III.3), cette théorie fait appel au concept des interactions acide-base de Lewis qui définit l'énergie de surface comme la somme de deux contributions :

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

 γ^{LW} résultant des interactions de Lifschitz - van der Waals (forces de dispersion de London, d'orientation de Keesom et d'induction de Debye) et γ^{AB} représentant les interactions acidebase incluant la liaison hydrogène et tous les types de liaisons chimiques fortes qui mettent en jeu des recouvrements d'orbitales moléculaires ou atomiques.

La figure 83 représente la répartition des interactions Lifschitz - van der Waals et interactions acide-base de Lewis selon la théorie de GVOC.



Figure 83. Energie de surface des substrats en appliquant la théorie GVOC. Répartition des interactions Lifschitz - van der Waals et interactions acide-base de Lewis.

Globalement, l'allure du diagramme 83 est la même que sur la figure 82. Cependant, la partie «polaire» du RLC est plus réduite ce qui diminue l'écart d'énergie de surface entre PP et RLC. Ils peuvent paraître plus compatibles qu'avec les méthodes précédentes. La fraction cellulosique a une énergie de surface plus faible que le RLC par la théorie GVOC.

La répartition du caractère acide-base des substrats dû aux interactions polaires est représentée sur la figure 84. Le caractère acide (accepteur d'électrons) est symbolisé par γ + et le caractère basique (donneur d'électrons) par γ -.



Figure 84. Répartition des interactions polaires selon le caractère acide-base des substrats.

D'après la figure 84., le caractère donneur d'électrons des substrats est prépondérant en utilisant la théorie GVOC. Le PP possède les interactions polaires les plus faibles étant donné sa nature hydrophobe connue. Les substrats cellulosiques semblent avoir un caractère basique $(\gamma$ -) très marqué par la présence en surface de groupements ou d'atomes donneur d'électrons. En comparant les caractères polaires, il apparaît que le PBAT a plus d'affinités avec le RLC et la fraction cellulosique qu'avec la cellulose.

La théorie GVOC a été corrigée par Della Volpe et Siboni (2000) qui estiment que dans la théorie originale, le caractère γ - (donneur) du substrat est beaucoup trop élevé par rapport au caractère γ + (accepteur) à cause des valeurs de référence prises pour l'eau (partie A.2.A.III.4). La figure 85 montre les propriétés acide-base des substrats selon Della Volpe et Siboni.



Figure 85. Interactions acide-base selon la théorie GVOC corrigée par Della Volpe et Siboni (DVS).

Le caractère acide de tous les substrats est accentué sur la figure 85 par rapport à la figure 84. Selon la théorie corrigée, le RLC semble avoir des propriétés amphotères alors que dans la théorie originale, son caractère basique était fortement prépondérant. Le RLC est la seule espèce amphotère, les autres substrats ont un caractère fortement basique, surtout FC2.

La théorie corrigée semble donc mieux tenir compte des propriétés acide-base des substrats car l'eau possède un caractère acide selon la définition de Lewis plutôt qu'un caractère amphotère. Les propriétés de surface selon la théorie de GVOC (interactions acide - base (γ + - γ -) et interactions de Lifschitz - van der Waals (γ ^{LW})) peuvent être résumées par la figure 86.



Figure 86. Représentation de l'énergie de surface selon la théorie de GVOC corrigée (la composante polaire n'étant pas la somme des interactions γ + et γ -, l'axe des ordonnées n'a pas d'échelle).

Nous pouvons conclure que, selon la théorie GVOC corrigée, les propriétés de surface du PBAT sont intermédiaires entre celles du PP et de la cellulose. La matrice PBAT est donc un polymère moyennement polaire. Elle a des propriétés de surface plus proches du RLC que le PP, les composantes polaires du PP étant très faibles. Les propriétés acide-base de la fraction cellulosique FC2 sont intermédiaires entre celles du RLC et de la cellulose et sont proches de celles du PBAT, malgré un caractère acide négligeable.

4. Application du modèle de Chang

Le modèle de Chang repose sur la définition d'un paramètre de dispersion P^d et de deux paramètres acide - base, P^a et P^b respectivement (cf. partie A.2.A.III.5). Ce modèle prend en compte à la fois les interactions attractives (entre un groupement acide et un groupement basique) et les interactions répulsives (entre groupements acides ou groupements basiques).



La figure 87 montre la répartition des paramètres de dispersion et acide-base.

Figure 87. Paramètres de dispersion et acide-base des différents substrats selon le modèle de Chang.

D'après la figure 87, les surfaces des substrats sont toutes amphotères. Par rapport à la théorie de GVOC, le caractère acide est aussi marqué que le caractère basique, sauf pour la fraction cellulosique dont le caractère acide est beaucoup plus marqué. Le paramètre acide du PP est négligeable par rapport aux autres substrats. Ce sont les paramètres du PBAT qui semblent les plus proches de ceux du RLC.

L'énergie dispersive est reliée au paramètre de dispersion et l'énergie polaire aux paramètres acide – base par les équation 16 et 17, respectivement.

$$\gamma_{d} = \frac{(p^{d})^{2}}{2}$$
(16)

$$\gamma_{\rm S}^{\rm AB} = -P_{\rm S}^{\rm a} P_{\rm S}^{\rm c} \tag{17}$$

L'énergie de surface est alors représentée sur la figure 88.



Figure 88. Energie de surface des différents substrats d'après le modèle de Chang.

Comme pour les théories appliquées précédemment, le RLC présentent des composantes dispersive et non dispersive de l'énergie plus proches du PBAT que du PP.

CONCLUSIONS

D'après les différentes théories, les énergies de surface du RLC et de FC2 sont proches et plus faibles que celle de la cellulose qui apparaît comme le substrat le plus hydrophile. La matrice PBAT a un caractère intermédiaire entre le PP et le RLC.

Le modèle de Chang est le seul qui semble montrer un caractère dispersif plus important des matrices par rapport aux substrats cellulosiques. Ce modèle paraît donc le plus adapté pour définir notre système.

Quand à la composante polaire, le caractère hydrophobe connu du PP est davantage mis en évidence par application du modèle de Chang.

Parmi tous les substrats, c'est le RLC qui possèdent les propriétés de surface les plus proches du PBAT. En effet, une hypothèse pourrait être que les similitudes des structures chimiques par la présence de cycles aromatiques et de groupements hydroxyles favorisent les interactions qui peuvent être aussi bien d'origine dispersive que polaire.





II. Evaluation du travail d'adhésion et de la tension interfaciale

1. Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion caractérise le travail fournit pour séparer deux phases. Plus il est élevé, plus les substrats sont compatibles et l'adhérence est forte. Le travail d'adhésion entre une matrice (m) et une matière végétale (f) est calculé d'après les différentes approches déjà utilisées :

- moyennes géométriques :
$$W_{fm} = 2 \left(\gamma_f^d \gamma_m^d\right)^{1/2} + 2 \left(\gamma_f^{nd} \gamma_m^{nd}\right)^{1/2}$$
(26)

- movennes harmoniques : $W_{fm} = \frac{4\gamma_f^d \gamma_m^d}{\gamma_f^d + \gamma_m^d} + \frac{4\gamma_f^{nd} \gamma_m^{nd}}{\gamma_f^{nd} + \gamma_m^{nd}}$ (27)

- GVOC:
$$W_{fm} = 2 \left(\gamma_m^{LW} \gamma_f^{LW} \right)^{1/2} + 2 \left(\gamma_m^+ \gamma_f^- \right)^{1/2} + 2 \left(\gamma_m^- \gamma_f^+ \right)^{1/2}$$
(28)

- Chang
$$W_{fm} = (P_f^d P_m^d) - (P_f^a P_m^b) - (P_f^b P_m^a)$$
 (29)

Le tableau 30 présente les données relatives au travail d'adhésion de différents couples matrice / charge :

	Géométrique	Harmonique	GVOC	GVOC revue	Chang
PBAT / Cellulose	111 (1)	106 (1)	50 (1)	50 (1)	94 (1)
PBAT / RLC	95 (2)	95 (2)	43 (2)	43 (2)	82 (2)
PBAT / FC2	92 (2)	93 (2)	41 (2)	40 (2)	72 (3)
PP / Cellulose	80 (4)	77 (4)	42 (2)	40 (2)	63 (4)
PP / RLC	72 (5)	72 (5)	38 (5)	35 (5)	61 (4)
PP / FC2	68 (5)	69 (5)	36 (5)	34 (5)	54 (6)

Tableau 30. Travail d'adhésion de différents composites

(le classement des valeurs est donné entre parenthèses pour chaque approche).

D'après le tableau 30, le composite à matrice PBAT à base de cellulose présente le travail d'adhésion le plus élevé quelle que soit l'approche. Le travail d'adhésion des composites PP / RLC et PP / FC2 est le plus faible. Celui calculé à partir de la moyenne harmonique est très proche de celui calculé à partir de la moyenne géométrique, de même que celui de la théorie GVOC originale et revue par Della Volpe et Siboni (2000).

D'après ces remarques, la figure 90 rassemble les données du travail d'adhésion calculé à partir de la moyenne harmonique, de la théorie GVOC originale et du modèle de Chang.



Figure 90. Comparaison des travaux d'adhésion de différents couples matrice / charge selon la méthode de calcul utilisée.

Quelle que soit l'approche utilisée, le classement des couples charge / matrice selon leur travail d'adhésion est le suivant :

PP / RLC = PP / FC2 < PP / cellulose < PBAT / RLC = PBAT / FC2. < PBAT / cellulose.

Les composites à matrice PP possèdent les valeurs de travail d'adhésion les plus faibles et les composites à matrice PBAT les plus élevées.

Pour la détermination des composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface, les différentes approches donnent des valeurs dispersées (cf tableau 30). Par contre, pour l'évaluation du travail d'adhésion, toutes les méthodes de calcul entraînent les mêmes conclusions. La partie suivante est consacrée à la détermination de la tension interfaciale.

2. Tension interfaciale

La tension interfaciale est déterminée selon la formule 7 :

$$\gamma_{\rm fm} = \gamma_{\rm f} + \gamma_{\rm m} - W_{\rm fm} \tag{7}$$

Elle a été calculée à partir du travail d'adhésion déterminé par l'équation des moyennes harmoniques car pour toutes les approches, les résultats évoluent dans le même sens.



Figure 91. Tension interfaciale déterminée à partir de l'équation de la moyenne harmonique du travail d'adhésion.

La détermination de la tension interfaciale permet d'évaluer la compatibilité des matériaux composites. D'après la figure 91, le PBAT et le RLC sont donc les substrats qui ont le plus d'affinité puisque la tension interfaciale PBAT / RLC est la plus faible. La cellulose est le substrat hydrophile et son incorporation dans le PBAT conduit à un système moins compatible que PBAT / RLC et PBAT /FC2. Le même raisonnement est tenu avec le système PP / cellulose où les caractères sont nettement plus opposés. Le classement suivant établit un ordre de compatibilité des matériaux.

La tension interfaciale du couple PBAT / RLC est proche de zéro, le PBAT est donc une des matrices qui convient le mieux au RLC. Par contre, la fraction FC2 est un peu moins compatible avec le PBAT. Le traitement à la soude qui a permis d'éliminer une partie des lignines, les hémicelluloses et autres constituants pariétaux n'a donc pas amélioré la compatibilité interfaciale avec le PBAT.

Quand aux composites PP / RLC, une tension interfaciale supérieure traduit une diminution de la compatibilité et le traitement à la soude augmente cette incompatibilité.

Les propriétés de surface déterminées par mouillabilité peuvent être reliées aux caractéristiques mécaniques, notamment au comportement à la rupture en traction. Le tableau 31 rassemble les données concernant l'allongement à la rupture des composites chargés avec 10% et 30% de matière végétale.

		PBAT / RLC	PBAT / FC2	PP / RLC	PP / FC2
100/	\int Tension interfaciale (mJ.m ⁻²)	1	-	7	9
10%	Allongement à la rupture (%)	> 600	· -	11,4 ± 0,5	9,8 ± 0,5
200/	$\int Tension interfaciale (mJ.m-2)$	1	2	7	-
30% {	Allongement à la rupture (%)	50	22	11	-

Tableau 31. Propriétés de surface / propriétés mécaniques des composites chargés à 10%.

D'après le tableau 31, plus l'allongement à la rupture est élevé, plus la tension interfaciale est faible, plus la charge et la matrice sont compatibles. Le calcul de la tension interfaciale pourrait donc permettre de prévoir l'affinité entre la charge et la matrice et être relié à l'allongement à la rupture des composites.

CONCLUSIONS

L'étude de la mouillabilité permet d'expliquer en partie la compatibilité charge – matrice et le comportement mécanique des composites. En effet, l'ancrage mécanique participe aussi aux propriétés de surface d'un matériau. Les différents constituants pariétaux du RLC, en particulier les lignines, font que sa surface est moins hydrophile que FC2 ou la cellulose. Les groupements du PBAT, en particulier les cycles aromatiques, diminuent l'hydrophilie du polyester. Avec une tension interfaciale proche de 1 mJ.m⁻², nous pouvons conclure que le PBAT est une des matrices les plus compatibles avec le RLC.

B. PROPRIETES THERMIQUES DES MATERIAUX

Les propriétés thermiques des matrices et des composites ont été évaluées par analyse enthalpique différentielle. L'évolution des caractéristiques thermiques des composites, en particulier, la transition associée à la fusion pour des matériaux semi-cristallins, permet aussi de mettre en évidence la présence d'interactions charge - matrice. L'influence du taux d'incorporation de RLC dans les matrices PP et PBAT a été étudiée ainsi que l'incorporation de la fraction cellulosique FC2 afin de pouvoir comparer avec les valeurs de tensions interfaciales.

I. Caractérisations thermiques des composites à base de PP

1. Thermogramme du PP

Le thermogramme montrant les transitions associées à la cristallisation et la fusion est représenté sur la figure 92. Le fournisseur indique une température de transition vitreuse du copolymère de l'ordre de -10° C. Cependant, cette transition n'a pas été détectée par DSC. Plusieurs auteurs ont déjà remarqué l'absence de saut de capacité calorifique par DSC pour un tel polymère.



Figure 92. Thermogramme du copolymère PP pendant le cycle de température.

Pour la fusion et la cristallisation, une double transition est observée. En effet, nous rappelons que le polypropylène utilisé est un copolymère à bloc propylène – éthylène contenant 6 % d'éthylène. Le pic endothermique de fusion principal (165° C) est attribué au bloc polypropylène tandis que le décrochement (120° C) correspond au bloc polyéthylène. De même pour la cristallisation, une transition exothermique principale est rapportée au polypropylène (115° C) et l'autre (100° C) au polyéthylène.

Afin de comparer les caractéristiques des matériaux (température et enthalpie) associées à la fusion, les valeurs seront relevées lors du second balayage. Le paragraphe suivant compare les données du PP non chargé et des composites à base de RLC pour la transition associée à la cristallisation.

2. Transition associée à la cristallisation du PP et de ses composites

Les courbes exothermiques de cristallisation du PP non chargé et chargé avec 10, 20 et 30 % de RLC sont présentées sur la figure 93.



Figure 93. Courbes de cristallisation du PP et des composites PP / RLC.

L'addition d'une faible quantité de RLC (10 %) dans le PP entraîne une augmentation de la température de cristallisation de la matrice polymère. Cette évolution n'est pas significative pour des taux de charge plus élevés. Les valeurs des températures et enthalpies de cristallisation (Tc et Δ Hc) du PP et des composites PP / RLC sont présentées dans le tableau 32.

Echantillon	Tc (°C)	$\Delta H_{c} (J.g^{-1})$
РР	115,1 ± 0,3	99,6 ± 0,2
PP-10%	$118,1 \pm 0,2$	$84,8\pm0,7$
PP-20%	$119,1 \pm 0,5$	$79,7 \pm 0,7$
PP-30%	$119,3 \pm 0,1$	$65,0 \pm 2,0$

Tableau 32. Température et enthalpie de cristallinité (Tc et Δ Hc) associés à la cristallisation du PP.

La température de cristallisation du PP est de l'ordre de 115 °C et passe à 118,2°C pour le PP chargé avec 10% de RLC. Un taux de charge plus élevé entraîne un faible déplacement de température vers 119°C. Le même comportement a été observé par Amash et Zugenmaier (2000) sur des composites PP – microfibres de cellulose. Comme la cristallisation est observée uniquement lors du refroidissement, l'incorporation de RLC induit une cristallisation avancée du PP. Le RLC agit comme un agent nucléant en favorisant la

cristallisation du PP. Les valeurs de l'enthalpie (Δ Hc) sont décroissantes à cause de la diminution de la fraction massique en PP. En effet, le RLC agit comme un diluant de la matrice PP.

3. Transition associée à la fusion des matériaux à base de PP

Les courbes endothermiques de fusion du PP non chargé et chargé avec 10, 20 et 30 % de RLC sont présentées sur la figure 94.



Figure 94. Courbes de fusion du PP et des composites PP / RLC.

Quel que soit le taux de charge, l'incorporation de RLC dans le PP n'a pas d'influence significative sur la température de fusion (167°C). Dans la littérature, différents auteurs (Amash et Zugenmaier, 2000 ; Avérous et al., 2001) ont aussi observé ce comportement avec du polypropylène chargé avec des fibres cellulosiques. L'enthalpie de fusion ainsi que le paramètre de cristallinité de chaque composite à base de PP sont présentés dans le tableau 33.

Echantillon	Tf (°C)	$\Delta H_{f}(J.g^{-1})$	$P_{xf}(J.g^{-1})$
PP	167,3 ± 0,3	98,9 ± 0,2	99 ± 1
PP-10%	$167,2 \pm 0,3$	$85,7 \pm 0,6$	95 ± 1
PP-20%	$167,5 \pm 0,2$	81,7±0,8	102 ± 1
PP-30%	$166,7 \pm 0,3$	67,0 ± 2,0	96 ± 3

Tableau 33. Caractéristiques thermiques de fusion du PP et de ses composites.

D'après les données du tableau 33, l'enthalpie de fusion diminue avec le taux de charge. En comparant avec le tableau 32, les enthalpies de fusion et de cristallisation sont du même ordre de grandeur et varient dans le même sens avec le taux de RLC. D'après les valeurs du paramètre de cristallinité, il semblerait que celles-ci soient indépendantes du taux de charge, compte tenu de la marge d'erreur. En effet, le RLC agit comme un diluant dans la matrice. D'après les résultats obtenus, Le RLC induit la cristallisation du PP à une température plus faible mais n'augmente pas le taux de cristallinité.

II. Caractérisations thermiques des composites à base de PBAT

1. Thermogramme du PBAT

Un échantillon injecté de PBAT a été analysé et son thermogramme est représenté sur la figure 95.



Figure 95. Thermogramme d'un échantillon de PBAT injecté.

En comparant les deux courbes de montée en température des premier et deuxième balayages, les transitions ne sont pas identiques : le premier balayage met en évidence un plus grand nombre de transitions qui, d'après le fournisseur, sont liées à l'histoire thermique de l'échantillon comme la transition endothermique à 50°C. Vers 100°C, la seconde transition endothermique est associée à la fusion et est liée à la réorganisation des chaînes de polymère pendant la fusion. Aux alentours de 115°C, c'est la transition endothermique de l'échantillon comme les transitions de 115°C, c'est la transition endothermique de fusion. Lors du deuxième balayage, toutes les transitions associées à l'histoire thermique de l'échantillon

ont disparu. La température de transition vitreuse est de l'ordre de -39°C. La transition associée à la fusion est située vers 115°C.

La température de transition vitreuse est déterminée lors du second balayage. Les caractéristiques thermiques relatives à la cristallisation et à la fusion (températures et enthalpies) sont obtenues respectivement lors du refroidissement et du second balayage.

2. Transition vitreuse

Le tableau 34 résume les caractéristiques (Tg et saut de capacité calorifique) associées.

Echantillon	T _g (°C)	$\Delta Cp (W.g^{-1})$
PBAT	$-39,3 \pm 0,3$	$0,038 \pm 0,001$
PBAT-10%	$-38,2 \pm 0,2$	$0,\!028\pm0,\!002$
PBAT-20%	$-36,6 \pm 0,2$	$\textbf{0,030} \pm \textbf{0,001}$
PBAT-30%	$-35,7 \pm 0,2$	$0,010 \pm 0,001$

Tableau 34. Caractéristiques associées à la transition vitreuse du PBAT et de ses composites à basede RLC.

Nous observons une faible variation de la température de transition vitreuse. En effet, l'incorporation d'une quantité croissante de RLC semble provoquer une augmentation significative de la Tg étant donné les écarts types. La présence d'interactions intermoléculaires entre les groupements hydroxyle du RLC et les groupements carbonyle des fonctions ester du PBAT pourrait diminuer la mobilité des chaînes de polymères. Avella et al. (2000) ont obtenu ce même comportement avec un polyester et de la paille de blé : la formation de liaisons hydrogène entre la matière végétale diminue la mobilité et donc augmente la Tg.

Les sauts de capacités calorifiques sont donnés à titre indicatif pour montrer que la transition est de faible amplitude. L'amplitude du saut diminue avec le taux de charge. Ce phénomène est en partie lié à l'effet de dilution.

3. Transition associée à la cristallisation du PBAT et de ses composites

Les courbes de cristallisation du PBAT non chargé et des composites sont représentées sur la figure 96.



Figure 96. Courbes de cristallisation du PBAT non chargé et des composites PBAT/RLC.

D'après l'observation des courbes, le pic exothermique de cristallisation du PBAT non chargé est gaussien. Plus le taux de charge est élevé, plus le pic devient dissymétrique. La cristallisation s'effectue donc progressivement. Le tableau 35 rassemble les données relatives aux caractéristiques thermiques du PBAT et des composites liées à la cristallisation.

Echantillon	T _c (°C)	T _a (°C)	$\Delta H_{c} (J.g^{-1})$	ΔH_c ' (J.g ⁻¹)
PBAT	68,0 ± 1,0	84 ± 1	$13,5 \pm 0,2$	$13,5 \pm 0,2$
PBAT-10%	68,0 ± 0,4	87 ± 1	$11,3 \pm 0,1$	$12,6 \pm 0,1$
PBAT-20%	71,0 ± 0,3	90 ± 1	$11,4 \pm 0,2$	$14,2 \pm 0,3$
PBAT-30%	70,7 ± 0,3	91 ± 1	$9,3 \pm 0,5$	$13,3 \pm 0,7$

Tableau 35. Caractéristiques thermiques liées à la cristallisation du PBAT non chargé et des composites PBAT / RLC.

D'après les données du tableau 35, la température de cristallisation a tendance à augmenter en fonction du taux de charge. La température de début de cristallisation notée Ta pour température d'amorçage augmente quand la fraction massique de RLC augmente. Lors du refroidissement, le RLC amorcerait donc la cristallisation du PBAT en favorisant la formation de sites de nucléation.

L'enthalpie de cristallisation diminue avec le taux de charge selon un effet de dilution. L'enthalpie rapportée à la fraction massique en polyester se situe entre 13 et 14 J.g⁻¹. 4. Transition associée à la fusion du PBAT et de ses composites

Les courbes associées à la fusion du PBAT non chargé et des composites PBAT / RLC sont présentées sur la figure 96.



Figure 96. Courbes de fusion du PBAT et de ses composites.

La température de fusion est indépendante du taux de charge et les données rassemblées dans le tableau 36. le confirment.

Echantillon	T _f (°C)	$\Delta H_{f}(J.g^{-1})$	$P_x (J.g^{-1})$
PBAT	113,9 ± 0,5	13,9±0,3	14
PBAT-10%	$113,2 \pm 0,7$	$11,7 \pm 0,2$	13
PBAT-20%	113,8 ± 0,5	$11,2 \pm 0,4$	14
PBAT-30%	$114,2 \pm 0,6$	$10,0 \pm 0,3$	14

Tableau 36. Caractéristiques associées à la fusion du PBAT et de ses composites.

Les composites à base de PBAT et de RLC ne montrent pas de variation significative de leur température de fusion étant donné les écarts types. Ces résultats sont en accord avec ceux de Avella et al. (2000). L'enthalpie liée à la fusion du polyester diminue avec le taux de charge selon un effet de dilution. Le paramètre de cristallinité est indépendant de la quantité de RLC. En effet, c'est le même comportement que celui observé précédemment avec l'enthalpie de cristallisation rapportée à la fraction massique de matrice. Ces deux paramètres sont comparables puisque tout le polyester cristallisable est cristallisé lors du refroidissement (il n'y pas de cristallisation partielle lors de la montée en température). La chaleur dissipée lors de la formation des cristaux est égale à celle absorbée par l'échantillon lors de la fusion.

III. Caractérisations thermiques des composites à base de FC2

L'influence de la teneur en cellulose sur les caractéristiques thermiques des composites a été étudiée par analyse des composites à base de PP et de PBAT chargés respectivement avec 10 et 30 % de fraction cellulosique FC2.

1. Composites PP / FC2

Les caractéristiques thermiques des composites à base de PP chargé avec 10 % de RLC ou de FC2 sont rassemblées dans le tableau 37.

Echantillon	T _c (°C)	$\Delta H_c (J.g^{-1})$	T _f (°C)	$\Delta H_{f} (J.g^{-1})$	Px _f
Non chargé	115,1	99,6 ± 0,2	167,3 ± 0,3	98,9 ± 0,2	99 ± 1
RLC	118,2	84,8 ± 0,7	167,2 ± 0,2	$85,7 \pm 0,6$	95 ± 1
FC2	123,2	88,1 ± 0,6	167,6 ± 0,1	93,7 ± 0,8	104 ± 1

Tableau 37. Comparaison des caractéristiques thermiques des composites PP / RLC et PP / FC2.

D'après le tableau 37, la température de fusion des composites est indépendante de la charge. Par contre, la température de cristallisation de composites PP – RLC et PP – FC2 varie et semble être fonction de la quantité de cellulose. La fraction la plus riche en cellulose induit une cristallisation avancée lors du refroidissement de l'échantillon. L'enthalpie de fusion est aussi plus élevée et la cellulose favoriserait la cristallisation du PP comme l'ont déjà observé Quilin et al. (1993) avec du PP chargé par des fibres cellulosiques.

2. Composites PBAT / FC2

Le tableau 38 compare les caractéristiques thermiques des composites à matrice PBAT chargé avec 30 % de matière cellulosique (RLC et FC2).

Echantillon	Tg	T _c	ΔH_{c}	T _f	ΔH_{f}	Px _f
Non chargé	$-39,3 \pm 0,3$	68 ± 1	$13,5 \pm 0,2$	113,9 ± 0,5	13,9 ± 0,3	14
RLC	$-36,7 \pm 0.2$	$70,7\pm0,3$	$9,3 \pm 0,5$	112,2 ± 0,6	10,0 ± 0,3	14,
FC2	$-36,4 \pm 0,2$	73,0 ± 0,1	9,2 ± 0,2	$114,2 \pm 0,1$	10,6 ± 0,1	15

Tableau 38. Caractéristiques thermiques des composites à matrice PBAT.

D'après le tableau 38, parmi les différentes caractéristiques thermiques, seules les températures de fusion et de cristallisation semblent varier de manière significative en fonction de la teneur en cellulose. Une variation de la température de cristallisation avait déjà été observée pour les composites à base de PP. L'évolution de la température de fusion est peut être due à des interactions mécaniques ou physico-chimiques entre la charge et le PBAT.

CONCLUSIONS

Le comportement thermique des composites à base de PP et de PBAT chargés par le RLC présente des similitudes. Etant donné les écarts type, les composites ne présentent pas de variation de leur température de fusion en fonction du taux d'incorporation ou de leur paramètre de cristallinité. Par contre, la température de cristallisation semble augmenter en fonction du taux de charge pour les deux types de composite. Pour les composites à base de PBAT, l'incorporation d'une quantité croissante de RLC entraîne une augmentation significative de la Tg liée à la présence d'interactions intermoléculaires probables entre les groupements hydroxyle du RLC et les groupements carbonyle des fonctions ester du PBAT. Ces liaisons faibles diminuent la mobilité des chaînes de polymère.

La teneur en cellulose de la charge cellulosique semble avoir une influence sur la température de cristallisation des composites.

C. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES COMPOSITES A BASE DE RLC

Une fracture cryogénique des composites à base de PP et PBAT chargé avec 30% de RLC a été réalisée afin d'observer la surface de rupture en microscopie électronique à balayage. Les micrographies (cf. figure 97) représentent le faciès de rupture des deux types de composite. Elles permettent d'illustrer la différence de compatibilité entre PP / RLC et entre PBAT / RLC.



(a)

(c)



Figure 97. Micrographies MEB du faciès de rupture des composites : (a et b) Polypropylène chargé avec 30 % en poids de RLC. (c et d) Polyester chargé avec 30 % en poids de RLC.

Les micrographies (a et b) montrent le déchaussement des particules fibreuses du RLC de la matrice PP (indiqué par des cercles). Ce type d'observation est représentatif d'un matériau composite de faible cohésion. La fracture observée est une rupture cohésive.

Les micrographies (c et d) montrent une rupture plus nette des particules du composite à matrice PBAT en particulier sur la micrographie c. En effet, les particules de RLC semblent s'être rompues au niveau du faciès. Cette observation est représentative d'un matériau composite de forte cohésion. En effet, la rupture est adhésive, elle a lieu au niveau de la matrice. La qualité de l'interface charge – matrice est mise en évidence.

L'observation des faciès de rupture par MEB apporte des informations supplémentaires sur la caractérisation de l'interface charge – matrice. Les résultats obtenus sont corrélés avec les propriétés de surface et les propriétés mécaniques précédemment décrites.

CONCLUSION DU CHAPITRE

L'application de la théorie thermodynamique de l'adhésion par des mesures de mouillabilité permet de caractériser l'interface charge – matrice. Parmi les différentes approches utilisées, le modèle de Chang, par l'intermédiaire des paramètres acide – base et de dispersion, semble définir au mieux les substrats amphotères.

Quelle que soit l'approche, le classement des systèmes charge –matrice selon l'importance du travail d'adhésion est le même. Les composites à base de PBAT présentent des valeurs de travail d'adhésion plus élevées que les matériaux à base de PP.

Pour chaque matrice, l'évaluation des valeurs de tension interfaciale permet de classer les différentes matières végétales entre elles. Le résidu lignocellulosique semble la charge la plus adaptée pour le PP et le PBAT. Sa forte teneur en lignines le rend plus hydrophobe que les autres matériels et plus compatible avec le PBAT (présence de cycles aromatiques). La tension interfaciale peut être reliée au comportement mécanique en traction, en particulier l'allongement à la rupture.

La caractérisation thermique en DSC permet de mettre en évidence la présence d'interactions entre le PBAT et le RLC. L'augmentation de la température de transition vitreuse avec le taux de charge indique une diminution de la mobilité des chaînes de polymère. Par contre, aucune variation de la Tg n'est observée en fonction de la teneur en lignines de la charge.

L'étude de la morphologie des composites par MEB permet de confirmer certains points précédemment énoncés.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de l'étude était de valoriser le co-produit issu de l'hydrolyse en milieu acide de la paille de blé afin de rentabiliser le procédé global de production de tensioactifs d'origine agricole. Dans ce sens, des matériaux composites innovants à matrice thermoplastique chargée par ces matières lignocellulosiques ont été élaborés.

Dans l'industrie, la priorité est donnée à l'étude du comportement mécanique des matériaux à travers les essais de traction et de choc. Nous nous sommes également intéressés aux relations charge – matrice qui gèrent les propriétés macroscopiques. Dans cet objectif, deux types de matrice ont été considérés : une matrice polypropylène de nature hydrophobe (copolymère éthylène – propylène) et une matrice polyester biodégradable plus hydrophile (poly(butylène adipate-co-butylène téréphtalate). Outre la matrice, l'influence de la charge a également été étudiée à travers l'incorporation de différentes fractions lignocellulosiques.

Le procédé industriel de fractionnement, mis au point lors de travaux antérieurs, permet d'extraire les sucres simples de la paille de blé (brins de 10-15cm) par hydrolyse des hémicelluloses. La réaction génère un co-produit insoluble, le résidu lignocellulosique (RLC) qui a alors une teneur en hémicelluloses et une granulométrie plus faibles que la paille de blé. Un tamisage du RLC à 1mm est réalisé en vue de son incorporation dans la matrice. Pour mieux appréhender le système charge - matrice, une étape de caractérisation préalable de cette matière végétale est nécessaire. Différents tamisages et analyses granulométriques du RLC distinguent trois fractions lignocellulosiques principales : le RLC 0-100µm (fraction poudreuse), le RLC 0,1-1mm (fraction fibreuse) et le RLC 0-1mm, qui rassemble les deux fractions précédentes. Une étude de mouillabilité montre que les fractions de RLC en surface sont moins hydrophiles que des fibres cellulosiques (pureté : 99%) commerciales de feuillus. Il semblerait que la présence de 30% de lignines et d'autres constituants pariétaux dans le RLC diminue son hydrophilie. Un fractionnement du RLC 0-1mm en milieu alcalin a été mis au point pour extraire une partie des lignines et modifier l'état de surface de la matière végétale. Un mélange RLC 0-1mm -soude 2N est porté à reflux pendant 2 heures. La teneur en lignines de la fraction de RLC enrichie en cellulose (fraction cellulosique) ainsi obtenue est de 14%.

Des matériaux composites à matrice polypropylène et polyester ont été élaborés par extrusion avec des taux de RLC compris entre 0 et 30% massique. L'étude du comportement mécanique des systèmes en traction et en choc a été réalisée à partir d'éprouvettes moulées par injection. De meilleures propriétés mécaniques sont obtenues avec une seconde extrusion car elle favorise la dispersion du RLC dans la matrice. Pour les matériaux à base de polypropylène, le RLC 0-1mm conduit à un meilleur effet renfort ainsi qu'à une résistance à la traction plus élevée. Par contre, pour les composites polyester – RLC, c'est la fraction poudreuse 0-100µm qui a apporté ces meilleures caractéristiques. L'incorporation de 30% de RLC dans la matrice polyester permet de conserver les propriétés de ductilité du polymère même si l'allongement à la rupture est plus faible. L'effet renforçant de la charge est plus efficace avec la matrice polyester qu'avec la matrice polypropylène.

Pour tenter d'améliorer la compatibilité charge – polypropylène, deux approches ont été envisagées : l'ajout d'agents de pontage pour favoriser la formation de liaisons chimiques charge – matrice et le traitement alcalin décrit ci-dessus pour éliminer certains constituants (lignines,...), créer des rugosités de surface et ainsi faciliter l'ancrage mécanique entre charge et matrice. Plusieurs agents de pontage ont été directement additionnés dans le mélange avant extrusion (polyoléfines greffées avec l'anhydride maléique, acide stéarique) ou greffés auparavant sur le RLC (silanes). Cependant, malgré les différents traitements appliqués (agent de pontage et réaction en milieu alcalin), il n'y a pas eu d'amélioration significative de la rigidité, de la ductilité ou de la résistance au choc des composites à matrice polypropylène. Par contre, l'incorporation de la fraction enrichie en cellulose (issue du traitement alcalin) à la matrice polyester conduit à une nette amélioration de la rigidité (+38%) par rapport au composite polyester – RLC mais à une diminution de la ductilité.

Pour expliquer ces différences de comportement mécanique des matrices vis à vis du RLC et de la fraction cellulosique, la mouillabilité des matières premières (polyester, polypropylène, RLC, fraction cellulosique et fibres cellulosiques de bois), a été évaluée en utilisant la théorie thermodynamique de l'adhésion. Les angles de contact ont été mesurés par la méthode de la goutte sessile avec trois liquides tests. Différentes approches ont été appliquées : la théorie de Fowkes, la théorie de Good – van Oss – Chaudhury (GVOC) et dérivé et enfin le modèle de Chang. Chacune de ces approches a permis de calculer l'énergie de surface et le travail d'adhésion. Selon une énergie de surface croissante, quelle que soit l'approche, l'ordre est le suivant : polypropylène, RLC et fraction cellulosique, polyester puis fibres cellulosiques de bois. Le travail d'adhésion est caractérisé par le travail réversible fourni pour séparer deux
Conclusion générale

substrats. Il doit être élevé pour un système charge – matrice compatible. Les composites à base de polyester présentent un travail d'adhésion plus important que ceux à base de polypropylène quelle que soit la charge (RLC, fraction cellulosique et cellulose) et l'approche utilisée. Finalement, le calcul de la tension interfaciale a permis de caractériser au mieux la compatibilité du système. D'après la théorie de Fowkes, la matrice polyester apparaît plus adaptée pour des systèmes à base de RLC que le polypropylène. De plus, une tension interfaciale de l'ordre de 1 mJ.m⁻² indique que le polyester est un polymère très compatible avec le RLC (7 pour le polypropylène).

Les valeurs de tension interfaciale ont été reliées au comportement mécanique, notamment à la ductilité des composites. Plus la tension interfaciale augmente, plus l'allongement à la rupture diminue pour différents systèmes à taux de charge égal. Pour les composites polyester – RLC, le transfert de contrainte est assuré par la qualité de l'interface et la compatibilité RLC - matrice moyennement hydrophile. Des différences de tension interfaciale ont aussi été notées en fonction du substrat (RLC et fraction cellulosique). En effet, pour les composites polypropylène – fraction cellulosique, elle est de l'ordre de 16 (7 pour le RLC) ce qui indique une incompatibilité du polypropylène plus importante qu'avec le RLC. Pourtant, le comportement mécanique des deux types de composites sont comparables. La théorie thermodynamique de l'adhésion seule ne suffirait donc pas à expliquer la non-compatibilité de systèmes à matrice hydrophobe. La plus forte hydrophilie de la fraction cellulosique par rapport au RLC serait compensée par un ancrage mécanique avec la matrice hydrophobe plus important. Pour les composites à base de polyester, matrice compatible avec le RLC, la théorie thermodynamique de l'adhésion permet de donner des éléments de compréhension des valeurs mécaniques obtenues pour les différents matériaux.

Les propriétés thermiques des composites ont été étudiées par analyse enthalpique différentielle (DSC). Les différentes transitions associées à la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion ont été déterminées. La cristallisation est observée lors du refroidissement et la fusion lors de la seconde montée en température. Les composites à base de polyester ont une température de transition vitreuse (Tg) qui augmente avec le taux de charge. Ceci est lié à la diminution de la mobilité des chaînes due aux interactions charge - matrice. La température de transition vitreuse du polypropylène n'a pas été détectée par DSC. Les deux types de composite ont une température de cristallisation et de fusion qui ne varie pas de manière significative avec le taux de charge. Les enthalpies de cristallisation et de fusion diminuent mais cette baisse est liée à l'effet de dilution de la matrice polymère. En

tenant compte de la fraction massique en polymère, l'enthalpie corrigée ne varie pas de manière significative avec le taux de charge.

L'incorporation de la fraction cellulosique entraîne un changement des températures des différentes transitions. Pour les deux types de composite, la cristallisation, observée lors du refroidissement, a lieu plus tôt. La température de cristallisation augmente de manière significative en passant du RLC à la fraction cellulosique. Cette fraction induirait une cristallisation avancée. La température de fusion des composites à base de polypropylène est indépendante de la charge et celle des matériaux à base de polyester augmente. La présence d'une teneur plus importante en cellulose aurait peut-être une influence sur la fusion du polyester, moyennement compatible avec la fraction cellulosique. Quant à la température de transition vitreuse du polyester, elle n'évolue pas.

APPLICATIONS ENVISAGEES ET PERSPECTIVES :

L'incorporation de co-produits de paille de blé dans la matrice polypropylène permet d'élaborer des composites rigides et fragiles. Ce type de composites pourrait être développé dans le secteur automobile, pour la fabrication de garnitures, en fonction du cahier des charges.

La matrice polyester biodégradable chargée par des co-produits de paille de blé conduit à des composites souples et ductiles. L'application envisagée est entre autre l'élaboration de films pour le paillage agricole et l'emballage.

Au niveau des perspectives, plusieurs aspects peuvent être considérés, comme la valorisation d'un co-produit autre que le RLC de paille de blé. En effet, la société ARD industrialise un procédé d'hydrolyse de co-produits du blé (paille et son) qui génère un résidu insoluble. Or, pendant l'étude, nous nous sommes intéressés à la valorisation du résidu lignocellulosique de paille de blé uniquement. Il serait donc envisageable d'élaborer des matériaux à base du résidu lignocellulosique de son de blé.

Du point de vue du procédé de mise en œuvre, l'étude du comportement mécanique des composites pourrait être étudiée pour des taux de charge plus importants, en utilisant un autre type de mélangeur que l'extrusion monovis. Des plaques thermoformées ou des films pourraient être mis en œuvre dans le but de se rapprocher d'une application industrielle.

Pour améliorer l'interface charge – matrice et donc les propriétés mécaniques des composites polypropylène – RLC, la synthèse d'agents de compatibilisation par polymérisation du polypropylène en présence de cellulose modifiée telle que l'acétate de cellulose, par exemple, pourrait être possible. Toujours dans une perspective de compatibilité entre la charge et la matrice, il serait envisageable d'incorporer les co-produits de paille de blé dans d'autres matrices.

D'un point de vue écologique, un bilan de l'écotoxicité des résidus issus de la biodégradation des composites à base de polyester pourrait être réalisé.

-177-

Albano C., Gonzalez J., Ichazo M., Kaiser D. (1999)

Thermal stability of blends of polyolefins and sisal fiber *Polym. Degrad. Stab.*, **66**, 179-190, 1999.

Albano C., Ichazo M., Gonzalez J., Delgado M., Poleo R. (2001)

Effect of filler treatment on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber *Mat. Res. Innovat.*, **4**, 284-293, 2001.

Amash A., Zugenmaier P. (2000)

Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites *Polymer*, **41**, 1589-1596, 2000.

Angelini L.G., Lazzeri A., Levita G., Fontanelli D., Bozzi C. (2000)

Ramie and spanish Broom fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties *Ind. Crops Prod.*, **11**, 145-161, 2000.

Angles M. N., Salvado J., Dufresne, A. (1999)

Steam-exploded residual softwood-filled polypropylene composites. J. Appl. Polym. Sci., 74(8), 1962-1977, 1999.

Arnson T., Crouse B., Griggs W. (1989)

The sizing of paper Reynolds WF, Atlanta $(2^{nd} Edition)$, 1989.

Avella M., Bozzi C., Dell'Erba R., Boànaventura F., Marzetti A., Martuscelli E. (1995)

Steam-exploded wheat straw fibers as reinforcing material for polypropylene-based composites : characterization and properties

Angew. Makrom. Chem., 233, 149-166, 1995.

Avella M., La Rota G., Martuscelli E., Raimo M., Sadocco P., Elegir G., Riva R. (2000)

Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fiber composites : thermal, mechanical properties and biodegradation behaviour *J. Mater. Sci*, **35**, 829-836, 2000.

Avérous L., Fringant C., Moro L. (2001)

Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide *Polym.*, **42(15)**, 6565-6572, 2001.

Balasuriya P.W., Ye L., Mai Y.-W. (2001)

Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. Part I: effects of processing methods and matrix flow behaviour *Compos. Part A-Appl. Sci. Manufact.*, **32**, 619-629, 2001.

Belgacem M.N., Blayo A., Gandini A. (1996)

Surface characterization of polysaccharides, lignins, printing ink pigments, and ink fillers by inverse gas chromatography *J. Colloid. Interf. Sci.*, **182**, 431-436, 1996.

Bertoniere N.R. (1993)

Encyclopedia of chemical technology John Wiley & sons (4th Edition), vol. 7, 1993.

Beshay A.D., Kokta B.V., Daneault C. (1985)

Use of wood fibers in thermoplastics composites. II: Polyethylene *Polym. Comp.*, 6 (4), 261-271, 1985.

Bhattacharya S.K., Shembekar V.R. (1995)

Study of transcrystalline morphology of polypropylene in composites containing polypropylene and jute fibres *Macromol. Rep.*, **32** (4), 485-498, 1995.

Billa et Monties (1995)

Molecular variability of lignin fractions isolated from wheat straw *Res. Chem. Intermed.*, **3-5**, 303-311 (1995).

Bledzki A.K., Gassan J. (1999)

Composites reinforced with cellulose based fibers *Prog. Polym. Sci.*, 24, 221-274, 1999.

Bledzki A.K., Reihmane S., Gassan J. (1996)

Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites J. Appl. Polym. Sci., 59, 1329-1336, 1996.

Boquillon N. (2001)

Développement de matériaux à base de ressources agricoles renouvelables: étude du comportement d'une résine thermodurcissable obtenue à partir d'une huile végétale. *Thèse de doctorat de l'Université de Reims – Champagne Ardenne*, 2001.

Bream C.E., Hinrichsen E., Hornsby P.R., Tarverdi K., Williams K.S. (1997)

Integrated compounding technology for the preparation of polymer composites containing waste materials

Polymer Process Engineering, , 202-213, 1997.

Canché-Escamilla G., Cauich-Cupul J.I., Mendizabal E., Puig J.E., Vazquez-Torres H., Herrera-Franco P.J. (1999)

Mechanical properties of acrylate-grafted henequen cellulose fibers and their application in composites

Compos. Part A-Appl. Sci. Manufact., 30, 349-349, 1999.

Cantero G., Arbelaiz A., Llano-Ponte R., Mondragon I. (2003)

Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites

Compos. Sci. Technol., 63, 1247-1254, 2003.

Carlsson G.C.M., Ström G. (1991)

Adhesion between plasma-treated cellulosic materials and polyethylene *Surf. Interf. Anal.*, 17, 511-515, 1991.

Caulfield D.F., Feng D., Prabawa S., Young R.A., Sanadi A.R. (1999)

Interphase effects on the mechanical and physical aspects of natural fiber composites *Angew. Makrom. Chem.*, **272**, 57-64, 1999.

Chand N., Hashmi S.A.R. (1993)

Mechanical properties of sisal at elevated temperatures J. Mater. Sci., 28, 6724-6728, 1993.

Chang S.-J., Tsai H.B. (1994)

Copolyesters. VII. Thermal transitions of poly(butylene terephtalate-co-adipate)s J. Appl. Polym. Sci., 51, 999-1004, 1994.

Chauvelon G., Saulnier L., Buleon A., Thibault J-F., Gourson C., Benhaddou R., Granet R., Krausz P. (1999)

Acid activation of cellulose and its esterification by long-chain fatty acid J. Appl. Polym. Sci., 74, 1933-1940, 1999.

Chang W.V., Chen F. (1989)

A new approach to quantity acid-base interactions in adhesion *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **61**, 607-613, 1989.

Chen F., Chang W.V. (1991)

Applicability study of a new acid-base interaction model in polypeptides and polyamides *Langmuir*, **7(10)**, 2401-2404, 1991.

Chen X., Guo Q., Mi Y. (1998)

Bamboo fiber reinforced polypropylene composites : a study of mechanical properties J. Appl. Polym. Sci., 69, 1891-1899, 1998.

Chrétien G. (1986)

Matériaux composites à matrice organique : polymères et renforts type, caractéristiques, technologies de mise en forme, applications. *Lavoisier, Paris*, 1986.

Clemons C.M., Giacomin A.J., Koutsky J.A. (1997)

Dynamic fracture toughness of polypropylene reinforced with cellulose fiber *Polym. Eng. Sci.*, **37 (6)**, 1012-1018, 1997.

Colom X., Carrasco F., Pagès P., Cañavate J. (2003)

Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 161-169, 2003.

Corrêa R.A., Nunes R.C.R., Franco Filho W.Z. (1996)

Effect of injections on the orientation of short fibre composites. An optical microscopic analysis

Polym. Test., 15, 467-475, 1996.

Coupas A.-C. (1996)

Modification superficielle de fibres de bois pour application composites : caractérisation du greffage par un polypropylène modifié anhydride maléique. *Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard, Lyon I* (1996).

Coutinho F.M.B., Costa T.H.S. (1999)

Performance of polypropylene-wood fiber composites *Polymer Testing*, **18**, 581-587, 1999.

Coutinho F.M.B., Costa T.H.S., Carvahlo D.L. (1997)

Polypropylene-wood fiber composites : effects of treatment and mixing conditions on mechanical properties

J. Appl. Polym. Sci., 65 (6), 1227-1235, 1997.

Da Silva J.L.G., Al-Qureshi H.A. (1999)

Mechanisms of wetting systems of narural fibers with polymeric resin J. Mater. Process. Technol., 92-93, 124-128, 1999.

Dalväg H., Klason C., Strömwall H.-E. (1985)

The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part II. Filling with processing aids and coupling agents. *Intern. J. Polymeric Mater.*, **11**, 9-38, 1985.

Della Volpe C., Siboni S. (2000)

Acid-base surface free energy of solids and the definition of scales in the Good-van Oss-Chaudhury theory J. Adhesion Sci. Technol, 14 (2), 235-272, 2000.

Deschamps A. A., Grijpma D. K., Feijen J. (2001)

Poly(ethylene oxide)/poly(butylene terephthalate) segmented block copolymers : the effect of copolymer composition on physical properties and degradation behavior *Polym.*, **42**, 9335-9345, 2001.

Dixon H.F. (1950)

Wood adhesives Canad.Chem. Process. Ind., 34, 991-995, 1950.

Dong S., Sapieha S., Schreiber H.P. (1992)

Rheological properties of corona modified cellulose / polyethylene composites *Polym. Eng. Sci.*, **32 (22)**, 1734-1739, 1992.

Dufresne A. (2000) Dynamic mechanical analysis of the interphase in bacterial polyester / cellulose whiskers natural composites *Compos. Interf.*, **7 (1)**, 53-67, 2000.

Dupré A. (1869)

Théorie mécanique de la chaleur Gauthier-Villars, Paris (1869).

Effland M.J. (1977)

Modified procedure to determine acid insoluble lignin in wood and pulp *Tappi*, **60**, 143-144, 1977.

Eichhorn S.J., Baillie C.A., Zafeiropoulos N., Mwaikambo L.Y., Ansell M.P., Dufresne A., Entwistle K.M., Herrera-Franco P.J., Escamilla G.C., Groom L., Hughes M., Hill C., Rials T.G., Wild P.M. (2001)

Review : current international research into cellulosic fibres and composites *J. Mater. Sci.*, **36**, 2107-2131, 2001.

Esau K. (1977)

Anatomy of seed plants John Wiley & sons (2nd Edition), 1977.

Fahn A. (1990)

Plant anatomy Pergamon Press, Oxford (4th Edition), 1990.

Felix J.M., Gatenholm P. (1991a)

The effect of compatibilizing agents on the interfacial strength in cellulose-polypropylene composites *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **64**, 123-124, 1991.

Felix J.M., Gatenholm P. (1991b)

The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene J. Appl. Polym. Sci., 42, 609-620, 1991.

Felix J.M., Gatenholm P., Schreiber H.P. (1993)

Controlled interactions in cellulose-polymer composites. I : effect on mechanical properties *Polym. Compos.*, **14** (6), 449-457, 1993.

Felix J.M., Gatenholm P., Schreiber H.P. (1994)

Plasma modification of cellulose fibers : effects on some polymer composite properties *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 285-295, 1994.

Feng D, Caulfield D.F., Sanadi A.R. (2001)

Effect of compatibilizer on the structure-property relationships of kenaf fiber/polypropylene composites

Polym. Compos., 22 (4), 506-517, 2001.

Flandin, L.; Hiltner, A.; Baer, E. (2001)

Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black-filled ethylene-octene elastomer. *Polvm.* **42(2)**, 827-838; 2001.

Fowkes F.M. (1963)

Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids *J. Phys. Chem.*, 67 (12), 2538-2541, 1963.

Gardner D.J., Tze W.T., Shi S.Q. (1999)

Surface energy characterization of wood particles by contact angle analysis and inverse gas chromatography *Advances in lignocellulosics characterization*, 263-293, 1999.

Gassan J., Bledzki A.K. (1997)

The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites *Compos. Part A-Appl. Sci. Manufact.*, **28A**, 1001-1005, 1997.

Gassan J., Gutowski V.S., Bledzki A.K. (2000)

About the surface characteristics of natural fibres *Macrom. Mater. Eng.*, 283, 132-139, 2000.

Gauthier R., Joly C., Coupas A.C., Gauthier H., Escoubes M. (1998)

Interfaces in polyolefin / cellulosic fiber composites : chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging moisture *Polym. Compos.*, **19 (3)**, 287-300, 1998.

Gay D. (1997)

Matériaux composites Hermès, Paris (4^{ème} édition), 1997.

Gellerstedt F., Gatenholm P. (1999)

Surface properties of lignocellulosic fibers bearing carboxylic groups *Cellulose*, **6**, 103-121, 1999.

Gent A.N., Schultz J. (1972)

Effect of wetting liquids on the strength of adhesion of viscoelastic materials J. Adh., 3 (4), 281-294, 1972.

George J., Sreekala M.S., Thomas S. (2001)

A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites

Polym. Eng. Sci., 41 (9), 1471-1485, 2001.

Gilarranz M.A., Rodriguez F., Oliet M., Revenga J.A. (1998)

Acid precipitation and purification of wheat straw lignin Separ. Sci. Technol., 33 (9), 1359-1377, (1998).

Gindl M., Sinn G., Gindl W. Reiterer A., Tschegg S. (2001)

A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements Coll. Surf. A- Physicochem. Eng. Aspects, 181, 279-287, 2001.

Gonzalez-Sanchez C., Exposito-Alvarez L.A. (1999)

Micromechanics of lignin $\overline{/}$ polypropylene composites suitable for industrial applications Angew. Makrom. Chem., 272, 65-70, 1999.

Han J.S., Rowell J.S. (1996)

Paper and composites from agro-based resources in "Chemical composition of fibres" Rowell R.M., Young R.A., Rowell J.K., New York, 1996.

Hornsby P.R., Hinrichsen E., Tarverdi K. (1997a)

Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibers. Part I Fiber characterization J. Mater. Sci., 32, 443-449, 1997.

Hornsby P.R., Hinrichsen E., Tarverdi K. (1997b)

Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibers. Part II : Analysis of composite microstructure and mechanical properties J. Mater. Sci. 32, 1009-1015, 1997

Iannace S., Raed A., Nicolais L., Cyras V.P., Vasquez A., Kenny J.M. (2000)

Fragmentation and disgradation of sisal fibers in thermoplastics biodegradable composites 21st SAMPE Europe International Conference, 2000.

Ichazo M.N., Albano C., Gonzalez J., Perera R., Candal M.V. (2001)

Polypropylene / wood flour composites : treatments and properties Compos. Struct. 54, 207-214, 2001.

Jandura P., Kokta B.V. (2000)

Thermal degradation behavior of cellulose fiber partially esterified with some long chain fatty organic acids. Polym. Degrad. Stab., 70(3), 387-394, (2000).

Jarrige R., Grenet E., Demarquilly C., Besle J.-M. (1995)

Constituents of the vegetative organs of forage plants Nutrition des ruminants domestiques, , 25-81, (1995).

Jenkins B.M., Bakker R.R., Wei J.B. (1996)

On the properties of washed straw Biom. & Bioen., 10 (4), 177-200, (1996).

Johnson D.A, Jacobson R., Maclean W.D. (1997)

Wheat straw as a reinforcing filler in plastic composites The fourth international conference on woodfiber-plastic composites, Forest products society, Madison, 1997.

Joly C. (1995)

Greffage de fibres cellulosiques et localisation des agents de greffage dans la microstructure : conséquences sur les propriétés adhésives d'un composite à matrice polypropylène Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard – Lyon I (1995).

Joly C., Kofman M., Gauthier R. (1996)

Polypropylene / cellulosic fiber composites : chemical treatment of cellulose assuming compatibilization between the two materials

J. Macromol. Sci. Part A. 33 (12), 1981-1996, 1996.

Kandem D.P., Riedl B. (1991)

IGC characterization of PMMA grafted onto CTMP fiber J. Wood. Chem. Technol., 11 (1), 57-91, 1991.

Karlsson J.O., Blachot J.-F., Peguy A., Gatenholm P. (1996)

Improvment of adhesion between polyethylene and regenerated cellulose fibers by surface fibrillation *Polym. Compos.*, **17 (2)**, 300-304, 1996.

Karmaker A.C., Hinrichsen G. (1991)

Processing and characterization of jute fiber reinforced thermoplastic polymers *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **30** (5&6), 609-629, 1991.

Karmaker A.C., Youngquist J.A. (1996)

Injection molding of polypropylene reinforced with short jute fibers J. Appl. Polym. Sci., 62, 1147-1151, 1996.

Karnani R., Krishnan M., Narayan R. (1997)

Biofiber-reinforced polypropylene composites *Polym. Eng. Sci.*, **37(2)**, 476-483, 1997.

Keller A. (2003)

Compounding and mechanical properties of biodegradable hemp fibre composites *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1307-1316, 2003.

Khan F., Ahmad S.R. (1996)

Chemical modification and spectrosocpis analysis of jute fibre *Polym. Degrad. Stab*, **52**, 335-340, 1996.

Kitagawa K., Shimamura T., Semba T., Okumurah H., Takashima S., Mizumachi M., Nakai N., Hameda H. (2002)

Development of bamboo fiber reinforced biodegradable polymer composites International Symposium on Biodegradable polymer composites, Kyoto (Japon), 2002.

Klason C., Kubat J., Strömwall H.-E. (1984)

The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part I. Filling without processing aids or coupling agents. *Intern. J. Polymeric Mater.*, **10**, 159-187, 1984.

Kokta B.V. (1988)

Bonded composites of cellulose-based fibers in vinyl chloride polymer with a silane bonding agent. $P_{i} = UK P_{i} + A_{i} + A_{i}$

Brit. UK Pat. Appl. (1988).

Kokta B.V., Maldas D., Daneault C., Béland P. (1990)

Composites of polyvinyl chloride-wood fibers. III: effect of silane as coupling agent J. Vinyl Tech., 12 (3), 146-153, 1990.

Kokta B.V., Raj R.G., Daneault C. (1989)

Use of wood flour as filler in polypropylene: studies on mechanical properties *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **28** (3), 247-259, (1989).

Kolybaba M., Tabil L.G., Panigrahi S., Crear W.J., Powell T;, Wang B. (2003).

Biodegradable polymer : past, present and futur. Annual Intersectional Meeting, Fargo (USA), 2003.

Krishnan J. (2003)

Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation *Compos. Sci. Technol.*, **63 (3-4)**, 367-374, 2003.

Kronbergs E. (2000)

Mechanical strength testing of stalk materials and compacting energy evaluation *Ind. Crops Prod.*, 11, 211-216, (2000).

Le Digabel F., Boquillon N., Dole P., Monties B., Avérous L. (2004)

Properties of thermoplastic composites based on wheat straw lignocellulosic fillers. J. Appl. Polym. Sci., 93(1), 428-436, 2004.

Le Thi T.T., Gauthier H., Gauthier R., Chabert B., Guillet J., Luong B.V., Nguyen V.T. (1996)

Realization of polypropylene / sisal fiber composites by reactive extrusion J. Macromol. Sci. Part A-Pure appl. chem., 33 (12), 1997-2004, 1996.

Lequart C., Ruel K., Lapierre C., Pollet B., Kurek B. (2000)

Abiotic and enzymatic degradation of wheat straw cell wall: a biochemical and ultrastructural investigation

J. Biotechnol., 80, 249-259, 2000.

Levit M. R., Farrel R.E., Gross R.A., McCarthy S.P. (1996)

Composites based on poly(lactic acid) and cellulosic : mechanical properties and biodegradability

Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers, 54th (vol 2), 1387-1391, 1996.

Li Y., Mai Y.-W., Ye L. (2000)

Sisal fibre and its composites : a review of recent developments *Compos. Sci. Technol.*, **60**, 2037-2055, 2000.

Lin, T.-H. J. (1986)

Some properties of fiber reinforced polyester-based composites, made with coir, jute and sisal fibers

Thèse de l'Université de Washington (1986).

Liu F.P., Rials T.G., Simonsen J. (1998)

Relationship of wood surface energy to surface composition *Langmuir*, **14**, 536-541, 1998.

Liu F.P., Wolcott M.P., Gardner D.J., Rials T.G. (1994)

Characterization of the interface between cellulosics fibers and a thermoplastic matrix *Compos. Interf.*, **2** (6), 419-432, 1994.

Mahlberg R., Niemi H.E.-M., Denes F., Rowell R.M. (1998)

Effect of oxygen plasma and hexamathyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polypropylene and lignocellulosics *Int. J. Adh. Adhesives*, **18**, 283-267, 1998.

Maldas D., Kokta B.V. (1993)

Interfacial adhesion of lignocellulosic materials in polymer composites : an overview *Compos. Interf.*, **1** (1), 87-108, 1993.

Maldas D., Kokta B.V., Raj R.G., Daneault C. (1988)

Improvement of the mechanical properties of sawdust wood fiber-polystyrene composites by chemical treatment *Polymer*, **29**(7), 1255-1265, 1988.

Martin O., Avérous L. (2001)

Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems *Polym.*, **42 (14)**, 6209-6219, 2001.

Matuana L.M., Woodhams R.T., Balatinecz J.J., Park C.B. (1998)

Influence of interfacial interactions on the properties of PVC / celulosic fiber composites *Polym. Compos.*, **19 (4)**, 446-455, 1998.

Mc Bain J.W., Hopkins D.G. (1925)

adhesives and adhesive action J. Phys. Chem., 29, 188-204, 1925.

McDougall G.J., Morrison I.M., Stewart D., Weyers J.D.B., Hillman J.R. (1993)

Plant fibers: Botany chemistry and processing for industrial use *J. Sci. Food Agric.*, **62** (1), 1-20, 1993.

McHenry E., Stachurski Z.H. (2003)

Composite materials based on wood and nylon fibre Compos. Part A., 34, 171-181, 2003.

McLaughlin E.E., Tait R.A. (1980)

Fracture mechanisms of plants fibers *J. Mater. Sci.*, **15**, 89-95, 1980.

Mi Y., Chen X., Guo Q. (1997)

Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites : crystallization and interfacial morphology J. Appl. Polym. Sci., 64 (7), 1267-1273, 1997.

Milewski J.V. (1992)

Whisker and short fiber technology *Polym. Compos.*, **13**, 223, 1992.

Mizumachi H. (2001)

Wood-polymer composites, dans "Wood and cellulosic chemistry" *Marcel Dekker, New York (2nd Edition)* (2001).

Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G. (2000a)

Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites : An overview *Macrom. Mater. Eng.*, **276-277**, 1-24, 2000.

Mohanty A.K., Khan M.A., Hinrichsen G. (2000b)

Influence of chemical jute fabrics-polyesters amide composites Compos. Part A-Appl. Sci. Manufact., **31**, 143-150, 2000.

Monties **B.**, (1980)

Les polymères végétaux. Polymères pariétaux et alimentaires non azotés. *Costes*, (1980).

Monties B., (1998)

Novel structures and properties of lignins in relation to their natural and induced variability in ecotypes, mutants and transgenic plants. *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 53-64 (1998).

Monties B., Fukushima K. (2001)

Occurence, function and biosynthesis of lignins in Biopolymers. vol. 1. Lignin, Humic Substances and Coal *Steinbüchel, New York* (2001).

Monties B. (2002)

La paroi végétale : une structure composite modèle. Réunion plénière de l'action Ecrin "Nouvelles valorisations industrielles des agroressources", Reims, 2002.

Mukherjee P.S., Satyanarayana K.G. (1986)

An empirical evaluation of structure-property relationships in natural fibers and their fracture behavior *J. Mater. Sci.*, **21**, 4162-4168, 1986.

J. Muler. Sci., *21*, 4102-4108, 1980.

Mwaikambo L.Y., Ansell M.P. (1999)

The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement *Angew. Makrom. Chem.*, 272, 108-116, 1999.

Mwaikambo L.Y., Martuscelli E., Avella M. (2000)

Kapok / cotton fabric-polypropylene composites *Polym. Test.*, **19 (8)**, 905-918, 2000.

Mwaikambo L.Y., Ansell M.P. (2001)

The determination of porosity and cellulose content of plants fibers by density methods *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 2095-2096, 2001.

Myers G.E., Chahyadi I.S., Gonzalez C, Coberly C.A., Ermer D.S. (1991)

Wood Flour and polypropylene or high density polyethylene composites : Influence of maleated polypropylene concentration and extrusion temperature on properties *Intern. J. Polymeric Mater.*, **15**, 171-186, 1991.

Narayan R. (1992)

Compatibilization of lignocellulosics with plastics ACS syposium series, 476(Emerging Technol. Mater. Chem. Biomass), 57-75, 1992.

Netravali A.N., Chabba S. (2003)

Composites get greener Materialstoday, Avril 2003.

Nikolic M. S., Djonlagic J. (2001)

Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s *Polym. Degrad. Stab,* **74**, 263-270, 2001.

Nishino (2003)

Kenaf reinforced biodegradable composite Compos. Sci. Technol., 63 (9), 1281-1286, 2003.

Nitz H., Reichert P., Römling H., Mülhaupt R. (2000)

Influence of compatibilizers on the surface hardness water uptake and the mechanical properties of poly(propylene) wood flour composites prepared by reactive extrusion *Macrom. Mater. Eng.*, **276-277**, 51-58, 2000.

O'Dogherty M.J., Hubert J.A., Dyson J., Marshall C.J. (1995)

A study of the physical and mechanical properties of wheat straw J. Agric. Engng. Res., 62, 133-142, 1995.

Oksman K., Skrifvars M., Selin J. -F. (2003)

Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1317-1324, 2003.

Owens D.K., Wendt R.C. (1969)

Estimation of the surface free energy of polymers J. Appl. Polym. Sci., 13 (8), 1741-1747, 1969.

Papatheofanous M.G., Billa E., Koullas D.P., Monties B., Koukios E.G. (1998)

Optimizing multisteps mechanical-chemical fractionation of wheat straw components *Ind. Crops Prod.*, 7, 249-256, 1998.

Pérez S. (2000)

La cellulose dans "Initiation à la chimie et physico-chimie macromoléculaires : les polymères naturels : structure, modifications et applications" *Ed. GFP*, *vol 13*, 2000.

Persin Z., Stana-Kleinschek K., Kreze T. (2002)

Hydrophilic/hydrophobic characteristics of different cellulose fibres monitored by tensiometry

Croat. Chem. Acta, 75 (1), 271-280, 2002.

Peterson S., Jayaraman K., Bhattacharya D. (2002)

Forming performance and biodegradability of wood/Biopol composites *Compos.*, *Part A*. **33(8)**, 1123-1134, 2002.

Pinto E.H. (1946)

Wood adhesives. Synthetic-resin cements. The urea-formaldehydes *Wood*, **11**, 261-263, 1946.

Plackett D., Logstrup-Andersen T., Batsberg Pedersen W., Nielsen L. (2003)

Biodegradable composites based on L-polylactide and jute fibres *Compos. Sci. Technol.*, **63 (9)**, 1287-1296, 2003.

Pouteau C. (2002)

Etude du comportement antioxydant des lignines dans une matrice polypropylène : relation structure / propriétés.

Thèse de doctorat de l'université de Reims – Champagne Ardenne (2002).

Prasad S.V., Pavithran C., Rohatgi P.K. (1983)

Alkali treatment of coir fibers for coir-polyester composites J. Mater. Sci., 18(5), 1443-1454, 1983.

Quillin D.T., Caulfield D.F., Koutsky J.A. (1992a)

Surface energy compatibilities of cellulose and polypropylene *Mat. Res. Soc., Proc.*, **266**, 113-126, 1992.

Quillin D.T., Caulfield D.F., Koutsky J.A. (1992b)

Cellulose / polypropylene composites : the use of AKD and ASA sizes as compatibilizers *Intern. J. Polymeric Mater.*, **17**, 215-227, 1992.

Quillin D.T., Caulfield D.F., Koutsky J.A. (1993)

Crystallinity in the polypropylene / cellulose system.I. Nucleation and crystalline morphology *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1187-1194, 1993.

Raj R.G., Kokta B.V., Dembele F., Sanschagrain B. (1989a)

Compounding of cellulose fibers with polypropylene : effect of fiber treatment on dispersion in the polymer matrix L_{4mrl} R_{5} km Sei 28 1087 1006 1080

J. Appl. Polym. Sci., 38, 1987-1996, 1989.

Raj R.G., Kokta B.V. Daneault C. (1989b)

Polypropylene-wood fiber composites : effects of fiber treatment on mechanical properties *Intern. J. Polymeric Mater.*, **12**, 239-250, 1989.

Raj R.G., Kokta B.V., Grouleau G., Daneault C. (1990)

The influence of coupling agent on mechanical properties of composites containing cellulosic fillers

Polym. Plast. Technol. Eng., 29 (4), 339-353, 1990.

Rana A.K., Mandal A., Mitra B.C., Jacobson R., Rowell R., Banerjee A.N. (1998)

Short jute fiber reinforced polypropylene composites : effect of compatibilizer J. Appl. Polym. Sci., 69, 329-338, 1998.

Reiterer A., Lichtenegger H., Tschegg S., Fratzl P. (1999)

Experimental evidence for a mechanical function of the cellulose microfibril angle in wood cell walls

Philosophical Magazine A, 79 (9), 2173-2184, 1999.

Riedel U., Nickel J. (1999)

Natural fibre-reinforced biopolymers as construction materials - new discoveries *Angew. Makrom. Chem.* 272, 34-40, 1999.

Rinaudo M., Reguant J. (2000)

Les fibres lignocellulosiques dans "Initiation à la chimie et physico-chimie macromoléculaires : les polymères naturels : structure, modifications et applications" Ed. GFP, vol 13 (2000).

Rizzato E., Knight A. (1996)

A study of techniques for segregating previously disconnected botanical fractions of cereal straw

Ind. Crops Prod., 5, 107-118, 1996.

Robert D., Roland J.-C. (1989)

Biologie végétale. Tome 1. Caractéristiques et stratégie évolutive des plantes Doin editeurs 1989.

Robert D., Catesson A.M. (1990)

Biologie végétale. Tome 2. Organisation végétative *Doin editeurs*, 1990.

Roller M. (1999)

Valorisation non alimentaire des co-produits du blé : contribution à l'extraction et à la purification d'hexoses et de pentoses en vue de la synthèse de polyglycosides d'alkyles. *Thèse de doctorat de l'Institut National Agronomique Paris Grignon* INA P.-G.: P 2002/24, 214p (1999).

Rowell R.M., Tillmann A.-M., Simonson R. (1986)

Flakeboards made from aspen and southern pine wood flakes reacted with gaseous ketene. J. Wood Chem. Technol., 6 (3), 427, 1986.

Rowell R.M., Sanadi A.R., Caulfield D.F., Jacobson R.E. (1997)

Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities *Lignocellulosic-Plastics Composites*, (based on the International Symposium on Lignocellulosic-Plastics Composites), 1st, Sao Paulo, Mar. 13-15, 1996 (1997).

Rozman H.D., Lai C.Y., Ismail H., Mohd Ishak Z.A. (2000)

The effect of coupling agents on the mechanical and physical properties of oil palm empty fruit bunch-polypropylene composites *Polym. Int.*, **49**, 1273-1278, 2000.

Rozman H.D., Peng G.B., Mohd Ishak Z.A. (1998)

The effect of compounding techniques on the mechanical properties of oil palm empty fruit bunch-polypropylene composites J. Appl. Polym. Sci., 70, 2647-2655, 1998.

Sanadi A.R., Young R.A., Clemons C., Rowell R.M. (1994)

Recycled newspaper fibers as reinforcing fillers in thermoplastics : Part I : analysis of tensile and impact properties in poylpropylene. J. Reinf. Plasctics and Compos., 13, 54-697, 1994.

Sanadi A.R., Caulfield D.F., Jacobson R.E. (1997)

Agro-fiber thermoplastic composites Paper and composites from agro-based resources, 377-401, 1997.

Schultz J., Vallat M.-F., Haidara H., Nardin M. (1996)

Etat de surface et adhésion dans "Initiation à la chimie et physico-chimie macromoléculaires : physicochimie des polymères" *Ed. GFP, vol 10.,* 1996.

Sharpe L.H., Schonhorn H. (1963)

Surface energetics, adhesion, and adhesive joints *Advances in Chemistry Series*, **43**, 189-201, (1963).

Shibata M. Takachiyo K.-E., Ozawa K., Yosomiya R., Takeishi H. (2002)

Biodegradable polyester composites reinforced with short abaca fiber J. Appl. Polym. Sci., 85, 129-138, 2002.

Silva J.L.G., Al-Qureshi H.A. (1999)

Mechanics of wetting systems of natural fibres with polymeric resin *J. Mater. Process Technol.*, **92-93**, 124-128, 1999

Singleton A.C.N., Baillie C.A., Beaumont P.W.R., Peijs T. (2003)

On the mechanical properties, deformation and fracture of natural fibre/recycled polymer composite Campage Bart B = 34, 519-526, 2003

Compos. Part B., 34, 519-526, 2003.

Stael G.C., Tavares M.I.B., d'Almeida J.R.M. (2001)

Impact behavior of sugarcane bagasse waste - EVA composites *Polym. Test.*, **20**, 869-872, 2001.

Sun R., Lawther JM, Banks W.B. (1996)

Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses *Carbohyd. Polym.*, **29**, 325-331, 1996.

Sun R., Lawther J.M., Banks W.B. (1997)

A tentative chemical structure of wheat straw lignin *Ind. Crops Prod.*, **6**, 1-8, 1997.

Sun Y., Cheng J. (2002)

Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review *Biores. Technol.*, **83**, 1-11, (2002).

Sutherland I., Heath R.J. (1998)

Application of contact angle measurement to wettability, surface energy and adhesion properties of polymers *Progress Rubber and plastics technology*, **14 (3)**, 151-173, 1998.

Takase S., Shiraishi N., Takahama M. (1989)

Studies on composites of wood / Polypropylene II J. Appl. Polym. Sci., 37, 645-659, 1989.

Takeyama S., Gray D.G. (1982)

An ESCA study of the chemisorption of stearic acid vapor on cellulose *Cellul. Chem. Technol.* 16 (1) 133-142, 1982.

Thiebaud S., Borredon M.E., Baziard G., Senocq F. (1997)

Properties of wood esterified fatty acid chlorides *Biores. Technol.*, **59(2 & 3)**, 103-107, 1997.

Trejo-O'Reilly J.-A., Cavaillé J.-Y., Belgacem N.M., Gandini A. (1997)

The surface chemical modification of cellulosic fibres in view of the use in composite materials

Cellulose, 4, 305-320, 1997.

Trejo-O'Reilly J.-A., Cavaillé J.-Y., Gandini A. (1998)

Surface energy and wettability of modified cellulosic fibers for use in composite materials *J. Adhesion*, **67**, 359-374, 1998.

Trotignon J.-P., Verdu J., Dobracginsky A., Piperaud M. (1996)

Propriétés mécaniques dans "Précis des matières plastiques : structures-propriétés mise en oeuvre, normalisation Eds Nathan, Paris, 1996.

Tshabalala M.A. (1997)

Determination of acid-base characteristics of lignocellulosic surfaces by inverse gas chromatrography

J. Appl. Polym. Sci., 65 (5), 1013-1020, 1997.

Tshabalala M.A., Han J.S. (1999)

Effect of solvent extraction on surface energy of kenaf powder in "Kenaf properties, processing and products", chap 12, 1999.

Tze W., Gardner D.J. (2001)

Contact angle and IGC measurements for probing surface-chamical changes in the recycling of wood pulp fibers J. Adh. Sci. Tech., 15 (2), 223-241, 2001.

Valadez-Gonzales A., Cervantes-Uc J.M., Olayo R., Herrera-Franco P.J. (1999)

Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent *Compos. Part B-Eng.*, **30**, 321-331, 1999.

Van Dam J.E.G. (2000)

Optimisation of methods of fibre preparation from agricultural raw materials *www.ienica.net/fibresseminar/vandam.pdf*, 2000.

Van de Velde K., Kiekens P. (1999)

Wettability of natural fibres used as reinforcement for composites *Angew. Makrom. Chem.*, **272**, 87-93, 1999.

Van de Velde K., Kiekens P. (2001)

Thermoplastic polymers : overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites *Polym. Testing*, **20**, 885-893, 2001.

Van de Velde K., Kiekens P. (2002)

Biopolymers : overview of several properties and consequences on their applications *Polym. testing*, **21**, 433-442, 2002.

Van der Oever M.J.A., Bos H.L., Molenveld K. (1999)

Flax fiber physical structure and its effect on composite properties : impact strength and thermo-mechanical properties *Angew. Makrom. Chem.*, **272**, 71-76, 1999.

Van Hazendonk J.M., van der Putten J.C., Keurentjes J.T.F., Prins A. (1993)

A simple experimental method for the measurement of the surface tension of cellulosics fibres and its relation with chemical composition *Coll. Surf. A.*, **81**, 251-261, 1993.

Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. (1988)

Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems *Chem. Rev.*, **88**, 927-941, 1988.

Van Soest P.J. (1963)

Use of detergents in the analysis of fibrous feeds J. Assoc. Off. Agr. Chem, 46, 825, 1963.

Varma D.S., Varma M., Varma I.K. (1984)

Coir fibers. Part I. Effect of physical and chemical treatments on properties *Textile Research J.*, **54 (12)**, 827-832, 1984.

Vidaud C., Roussos S., Raimbault M., Deschamps F. (1982)

Effet de divers prétraitements sur l'accessibilité de la cellulose de la paille de blé aux cellulases de trichoderma harzanium *Cah. O.R.S.T.O.M., sér, Biol.*, **45**, 17-23, 1982.

Wambua P., Ivens J., Verpoest I. (2003)

Natural fibres : can they replace glass in fiber reinforced plastics ? *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1259-1264, 2003.

Westerlind B.O, Berg J.C. (1988)

Surface energy of untreated and surface-modified cellulose fibers J. Appl. Polym. Sci, 36, 523-534, 1988.

White N.M., Ansell M.P. (1983)

Straw-reinforced polyester composites *J. Mater. Sci.*, **18**, 1549-1556, 1983.

Wielage B., Lampke Th., Marx G., Nestler K., Starke D. (1999)

Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene

Thermochim. Acta, 337, 169-177, 1999.

Wollerdorfer M., Bader H. (1998)

Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers *Ind. Crops Prod.*, **8**, 105-112, 1998.

Wu S. (1982)

Polymer interface and adhesion Marcel Dekker, New York (1982).

Zafeiropoulos N.E., Baillie C.A., Matthews F.L. (2001)

A study of transcristallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials

Compos. Part A-Appl. Sci. Manufact., A 32, 525-543, 2001.

Zafeiropoulos N.E., Williams D.R., Baillie C.A., Matthews F.L. (2002)

Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments *Compos. Part A-Appl. Sci. Manufact.*, **33**, 1083-1093, 2002.

Résumé

Le blé est une des ressources agricoles de la région Champagne Ardenne et ses co-produits (son, paille,...) sont valorisés par des entreprises pour des applications non alimentaires.

L'objectif de mes travaux était de valoriser un co-produit lignocellulosique, issu d'un procédé industriel d'hydrolyse de paille de blé. Dans cette perspective, des matériaux composites innovants à matrice thermoplastique chargée par ces matériaux lignocellulosiques ont été élaborés par extrusion. Deux types de matrice ont été considérés : une matrice polypropylène de nature hydrophobe pour des applications en automobile et une matrice polyester biodégradable moins hydrophobe pour des applications dans les secteurs agricole ou de l'emballage.

Les composites élaborés à partir de polypropylène sont rigides et cassants même avec une incorporation de seulement 10% en poids de matériaux lignocellulosiques. L'ajout d'un agent de pontage n'a pas permis de modifier ce comportement. Par contre, l'incorporation d'un taux de charge de 30% dans le polyester permet de conserver ses propriétés de ductilité avec un très bon effet renforçant. Pour expliquer ces différences de comportement mécanique, les propriétés de surface ont été évaluées à travers l'étude de la mouillabilité des différentes matières premières. Ainsi, le polyester apparaît être la matrice la plus adaptée pour être chargée par les co-produits de paille de blé étudiés car la tension interfaciale de ces systèmes est proche de zéro. Ces composites présentent donc une bonne compatibilité charge – matrice contrairement aux composites à base de polypropylène.

<u>Mots clés</u> : charge lignocellulosique – co-produits de paille de blé – valorisation – thermoplastique – polyoléfine – polyester biodégradable – biocomposites – compatibilité.

Summary

Wheat is one of main agricultural resources of Champagne-Ardenne (French region). Some by-products such as bran or straw are given an added value by local firms for non food applications. The objective of this work was to develop some outlets for lignocellulosic materials which are produced from an industrial hydrolysis process of wheat straw. At this prospect, new composites based on these fillers have been made by extrusion followed by injection moulding. Two types of matrices have been used: hydrophobic polypropylene for automotive applications and biodegradable polyester for agricultural or packaging applications.

Composites based on polypropylene are rigid and brittle even at low lignocellulosic contents (10% wt). Unfortunately, the addition of coupling agents did not modify this mechanical behaviour. On opposite, matrix ductility is preserved for reinforced polyester till 30% wt of filler. To try to explain these two different mechanical behaviours, surface properties have been investigated by contact angle measurements. Result is that polyester seems to be the most suited matrix for the studied lignocellulosic fillers, because in this case determined interfacial tensions are close to zero. This material shows better filler – matrix compatibility compared to composites based on polypropylene.

<u>Keywords</u> : Lignocellulosic filler – wheat straw by-products – added value – thermoplastic – polyolefin – biodegradable polyester – biocomposites – compatibility.