

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
GORAN TOGONAL

MATERIAUX COMPOSITES À BASE DE FILAMENTS
DE CELLULOSE ET DE POLYÉTHYLÈNE

DÉCEMBRE 2016

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

Ce mémoire a été dirigé par :

<u>Daniel Montplaisir, Ph.D.</u> Directeur de recherche, Grade	<u>Université du Québec à Trois-Rivières</u> Rattachement institutionnel
---	---

<u>Rachida Zerrouki, Ph.D.</u> Codirecteur de recherche, grade	<u>Université de Limoges</u> Rattachement institutionnel
---	---

Jury d'évaluation du mémoire :

<u>Daniel Montplaisir, Ph.D.</u> Prénom et nom, grade	<u>Université du Québec à Trois-Rivières</u> Rattachement institutionnel
--	---

<u>Khalil Jradi, Ph.D.</u> Prénom et nom, grade	<u>Université du Québec à Trois-Rivières</u> Rattachement institutionnel
--	---

<u>Simon Barnabé, Ph.D.</u> Prénom et nom, grade	<u>Université du Québec à Trois-Rivières</u> Rattachement institutionnel
---	---

Avant-propos

L'industrie de la pâte à papier, notamment au Québec, subit actuellement un net déclin. Parmi les différentes causes, il peut être cité la forte concurrence de la part de nouvelles technologies numériques. Ainsi, depuis les années 2000, la demande en papier journal a chuté de plus de 65 % en Amérique du Nord au profit des moyens d'informations numériques. Trouver de nouveaux moyens de valorisation de la pâte à papier ou de ses constituants est donc de mise pour assurer la pérennité de cette industrie.

Kruger, industrie papetière en recherche de produits innovants et partenaire de cette recherche, a pris les devants en mettant au point des filaments de cellulose présentant de fortes propriétés mécaniques. Ces agents de renforcement novateurs, respectueux de l'environnement, devraient permettre à Kruger de s'intégrer dans le secteur, en perpétuelle croissance, des matériaux composites.

Le présent mémoire traite de la valorisation de ces filaments, par réalisation de composites.

Remerciements

Je remercie le Professeur Daniel Montplaisir pour son accueil au sein de son équipe de recherche ainsi que dans son laboratoire. Il m'a permis d'appréhender, au mieux, le monde de la recherche.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à la Professeure Rachida Zerrouki pour l'aide apportée ainsi que pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce stage, dans un pays qui m'était étranger.

Je sais gré aux membres de l'équipe de recherche, notamment les postdoctorants Claire Jahier et Abdou K. Diallo pour m'avoir aidé à approfondir mes travaux.

Mes remerciements vont également à Alain Marchand et à Dan Belosinschi pour leur disponibilité ainsi que pour l'aide apportée.

Et bien sûr, je souhaiterais adresser ma gratitude à toutes les personnes m'ayant aidé et soutenues, de près ou de loin, au cours de cette recherche.

Un merci à Adrien Ratier, collègue et colocataire, durant ces deux années d'aventures au Canada.

Je remercie l'UQTR (Québec), La Faculté des Sciences et Techniques de Limoges (France) ainsi que le CRIBIQ, MITACS et le Conseil Régional de la Creuse et de la Haute-Vienne (France) pour leur soutien financier.

Septembre 2016

Résumé

L'industrie du papier, notamment au Québec, subit un net recul. Ce travail s'inscrit dans un projet plus large qui consiste à développer de nouveaux produits non papetiers, à partir de fibre papetière, afin d'assurer la pérennité de cette industrie.

Afin de répondre à ce contexte, de nombreuses études portent sur l'élaboration de composite entre filaments de cellulose, composant papetier essentiel, et polyéthylène. Cependant, l'interaction de ces deux composés ne saurait être optimale. En effet, la cellulose est hydrophile à la différence du polyéthylène qui lui est hydrophobe. Les composites qui en résultent ne présentent donc pas des propriétés optimales, notamment en terme d'absorption d'eau. La cellulose, au sein même d'un composite, peut interagir avec l'eau, provoquant dès lors un phénomène de gonflement mettant en péril la cohésion, la structure ainsi que la résistance mécanique de ce dernier.

Pour contrer ce phénomène, la cellulose a été chimiquement modifiée, le but étant de remplacer les hydroxyles de surfaces hydrophiles par des chaînes carbonées hydrophobes. Le choix des traitements s'est centré sur les acides gras, molécules amphiphiles possédant un fort caractère hydrophobe.

Le premier traitement étudié met en jeu un chlorure d'acide et le diiode en tant que catalyseur. Ce système réactionnel permet une substitution efficace de la cellulose, lui donnant par la même occasion l'effet hydrophobe recherché. Cependant, il y a une dégradation partielle de la cellulose au cours de la réaction. Ce phénomène provoque l'augmentation de la surface spécifique de la cellulose, ce qui entraîne une augmentation de l'absorption d'eau pour les composites. Ce traitement ne répondant pas aux objectifs, une deuxième méthode de modification de la cellulose a été étudiée.

Celle-ci emploie de l'huile végétale et est donc plus verte. La cellulose qui en résulte présente une bonne affinité pour le polyéthylène. Les composites constitués d'une telle cellulose présentent comparativement des propriétés mécaniques plus faibles que leurs homologues constitués de cellulose native. Pour autant, la cellulose assure toujours un rôle d'agent de renforcement du polyéthylène. De plus, les composites voient leur résistance à

l'eau augmenter. Ces derniers en absorbent peu et leurs propriétés mécaniques ne sont pas significativement modifiées après immersion.

Septembre 2016

Mots Clés

Filaments de cellulose, Polyéthylène, Composite, Absorption d'eau, Acide gras, Huile, chlorure d'acide, Angle de contact, Énergie de surface, RMN, IR, Module de Young, Contrainte de traction.

Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Mots Clés.....	v
Table des Matières	vi
Liste des Figures	x
Liste des Tableaux	xii
Liste des Équations	xiii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Composites	2
1.1.1 Agent de renforcement	3
1.1.1.1 La cellulose	3
1.1.1.2 Filaments de cellulose de Kruger.....	5
1.1.2 Matrice.....	6
1.1.3 Composite.....	7
1.1.4 Objectifs	8
Chapitre 2 - Revue de la littérature	9
2.1 Traitement de la matrice	9
2.2 Traitements physiques de la cellulose	11
2.2.1 Traitements Corona	11
2.2.2 Traitements Plasma	12
2.3 Traitements chimiques de la cellulose.....	12
2.3.1 Mercerisage	13
2.3.2 Benzylation.....	14
2.3.3 Acétylation	15

2.3.4	Greffage de silane.....	16
2.3.5	Greffage d'acide gras	18
2.3.6	Résumé de la littérature	20
Chapitre 3 - Matériels et méthode.....		22
3.1	Matériels	22
3.1.1	Cellulose	22
3.1.2	Polyéthylène	22
3.1.3	Produits chimiques	22
3.1.4	Partie expérimentale	22
3.1.4.1	Acylation de la cellulose par un chlorure d'acide laurique sans catalyseur	22
3.1.4.2	Acylation de la cellulose par un chlorure d'acide (laurique ou oléique) catalysé par du diiode	23
3.1.4.3	Transestérification de la cellulose par un traitement à l'huile de Canola	24
3.1.4.4	Formation des composites.....	25
3.2	Techniques d'analyses liées aux filaments de cellulose	25
3.2.1	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier	25
3.2.2	Résonnance magnétique nucléaire	25
3.2.3	Microscopie électronique à balayage	26
3.2.4	Analyseur de qualité des fibres.....	26
3.2.5	Estimation du degré de substitution	26
3.2.6	Angle de contact	28
3.2.7	Énergie de surface	29
3.3	Matériels et méthodes d'analyses liées aux composites	32
3.3.1	Propriétés mécaniques	32
3.3.2	Densité.....	32
3.3.3	Absorption d'eau	33
Chapitre 4 - Résultats et discussion		34
4.1	Acylation par un chlorure d'acide	34
4.1.1	Acylation par le chlorure d'acide laurique sans catalyseur	34
4.1.2	Acylation par un chlorure d'acide laurique catalysé par du diiode	36

4.1.3	Acylation par un chlorure d'acide oléique catalysé par du diiode	38
4.1.4	Mesure de l'angle de contact de de la cellulose	40
4.1.5	Détermination de l'énergie de surface.....	40
4.1.6	Propriétés et caractérisations des matériaux composite	41
4.1.6.1	Propriétés mécaniques	41
4.1.6.2	Densité	42
4.1.6.3	Absorption d'eau.....	43
4.1.6.4	MEB.....	44
4.1.6.5	FQA.....	45
4.2	Traitement par une huile végétale	47
4.2.1	Choix de l'huile végétale.....	47
4.2.2	Traitement chimique.....	47
4.2.3	Caractérisation de la cellulose	49
4.2.3.1	Analyse IR	49
4.2.3.2	Analyse RMN	49
4.2.3.3	Angle de contact	51
4.2.3.4	Énergie de surface.....	52
4.2.3.5	MEB.....	52
4.2.3.6	FQA.....	53
4.2.4	Caractérisation des composites.....	54
4.2.4.1	Effet du degré de substitution de la cellulose au sein des composites.....	54
4.2.4.2	Propriétés mécaniques	54
4.2.4.3	Densité	56
4.2.4.4	Absorption d'eau.....	57
4.2.4.5	MEB.....	57
4.2.4.6	Test de trempage.....	59
4.2.5	Effets du taux de cellulose au sein des composites	60
4.2.5.1	Densité	60
4.2.5.2	Propriétés mécaniques	61
4.2.5.3	Absorption d'eau.....	63
	Chapitre 5 - Conclusions.....	66

Bibliographie.....68

Liste des Figures

Figure 1.1	Illustration schématique de la structure d'un composite.....	3
Figure 1.2	Liaisons hydrogènes au sein de la cellulose	4
Figure 1.3	Comparaison du rapport longueur/épaisseur des fibres de cellulose avec d'autres types de fibres (Propriété de Kruger) ..	6
Figure 2.1	Interaction de la cellulose envers le polyéthylène maléaté.....	10
Figure 2.2	Réactivité de la cellulose (en gras, carbones réactifs).....	13
Figure 2.3	Réaction de benzylation de la cellulose.....	14
Figure 2.4	Réaction d'acétylation de la cellulose.....	15
Figure 2.5	Illustration schématique du recouvrement de la cellulose par des silanes.....	17
Figure 2.6	Réaction entre silane et cellulose.....	17
Figure 2.7	Structure de l'acide oléique	18
Figure 2.8	Acylation de la cellulose par un chlorure d'acide	19
Figure 3.1	Illustration schématique pour un angle de contact	29
Figure 3.2	Composante de l'énergie de surface	30
Figure 4.1	Acylation par un chlorure d'acide.....	34
Figure 4.2	Spectre IR de l'acylation par un chlorure d'acide laurique (<i>orange : bandes significatives, voir tableau 4.2</i>)	36
Figure 4.3	Réaction type d'estérification catalysé par du diiode.....	37
Figure 4.4	Spectres IR de cellulose acylé avec ou sans catalyseur (<i>orange : bandes significatives, voir tableau 4.2</i>)	38
Figure 4.5	Acylation de la cellulose par un chlorure d'acide oléique	39
Figure 4.6	Spectres IR de cellulose acylé catalytiquement par un chlorure d'acide oléique (<i>orange : bandes significatives, voir tableau 4.2</i>)	39
Figure 4.7	Propriétés mécaniques de composites à base de cellulose et du polyéthylène.....	41
Figure 4.8	Rupture de composite avec de la cellulose acylée.....	42
Figure 4.9	Absorption d'eau des composites.....	43
Figure 4.10	Filaments natifs observés au MEB	44
Figure 4.11	Filaments traités observés au MEB	45
Figure 4.12	Transestérification de la cellulose par une huile végétale	48
Figure 4.13	Spectre IR de la cellulose estérifiée (<i>orange : bandes significatives, voir tableau 4.2</i>).....	49

Figure 4.14	Spectre RMN de la cellulose native et estérifiée	50
Figure 4.15	Grossissement du spectre RMN - zone des carbones primaires ..	51
Figure 4.16	Filaments de cellulose natifs observés au MEB	53
Figure 4.17	Filaments de cellulose modifiés (DS = 0,4) observés au MEB ...	53
Figure 4.18	Propriétés mécaniques des composites selon le DS de la cellulose	55
Figure 4.19	Comportement à la rupture des composites selon le DS de la cellulose	56
Figure 4.20	Densité des composites selon le DS de la cellulose	56
Figure 4.21	Absorption de composite selon le DS de la cellulose.....	57
Figure 4.22	Filaments de cellulose natifs au sein d'une matrice de PE observés au MEB	58
Figure 4.23	Filaments de cellulose traités au sein d'une matrice de PE observés au MEB	58
Figure 4.24	Module de Young selon le trempage de composites variant par le DS de la cellulose (<i>jaune : avant trempage, gris : après trempage</i>)	59
Figure 4.25	Densité des composites selon le taux de cellulose	60
Figure 4.26	Module de Young des composites selon le taux de cellulose.....	61
Figure 4.27	Contrainte de traction des composites selon le taux de cellulose	62
Figure 4.28	Comparaison du module de Young de deux composites variant par le taux et la modification de la cellulose.....	62
Figure 4.29	Comportement à la rupture des composites selon le taux de cellulose modifiée (DS=0,04)	63
Figure 4.30	Absorption d'eau selon le taux de cellulose au sein de composites.....	64
Figure 4.31	Comparaison de l'absorption d'eau d'un composites constitués de cellulose native ou modifié	64

Liste des Tableaux

Tableau 3.1	Liste des différents produits utilisés	23
Tableau 4.1	Absorption IR de la cellulose native.....	35
Tableau 4.3	Angle de contact de la cellulose acylée par le chlorure oléique ..	40
Tableau 4.4	Énergie de surface de la cellulose acylée par le chlorure oléique	40
Tableau 4.5	Densité d'un composite constitué de cellulose acylée par le chlorure oléique	43
Tableau 4.6	Résultat de la FQA des filaments acylés	46
Tableau 4.7	Intégration RMN de la cellulose native.....	50
Tableau 4.8	Angle de contact de la cellulose acylée par le chlorure oléique ..	52
Tableau 4.9	Énergie de surface de la cellulose traitée par une huile végétale	52
Tableau 4.10	Résultat de la FQA des filaments estérifiés.....	53

Liste des Équations

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \text{Éq. 1.1} \dots\dots\dots 7$$

$$L_m = \frac{\sum n_i L_i^2}{\sum n_i L_i} \quad \text{Éq. 3.1} \dots\dots\dots 26$$

$$N_{\text{cellulose}} = \frac{m_{\text{cellulose initiale}}}{M_{\text{cellulose}}} \quad \text{Éq. 3.2} \dots\dots\dots 27$$

$$M_{\text{cellulose substituée théorique}} = M_{\text{cellulose}} + M_{\text{substituant}} - M_{\text{groupe partant}} \quad \text{Éq. 3.3} \dots\dots\dots 27$$

$$m_{\text{DS théorique}} = M_{\text{cellulose substituée théorique}} \times N_{\text{cellulose}} \quad \text{Éq. 3.4} \dots\dots\dots 28$$

$$m_{\text{réel gagnée}} = m_{\text{après réaction}} - m_{\text{initiale}}$$

$$m_{\text{DS théorique gagnée}} = m_{\text{DS théorique}} - m_{\text{initiale}}$$

Soit:

$$DS_{\text{réel}} = \frac{m_{\text{réel gagnée}}}{m_{\text{DS théorique gagnée}}} \quad \text{Éq. 3.5} \dots\dots\dots 28$$

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_L \cdot \cos(\theta) \quad \text{Éq. 3.6} \dots\dots\dots 30$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \text{Éq. 3.7} \dots\dots\dots 30$$

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_s^p} \quad \text{Éq. 3.8} \dots\dots\dots 31$$

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad \text{et} \quad y = \frac{\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \quad \text{Éq. 3.9} \dots\dots\dots 31$$

$$\gamma_s^p = a^2 \quad \gamma_s^d = b^2 \quad \text{Éq. 3.10} \dots\dots\dots 32$$

$$\text{Absorption d'eau (\%)} = [(m - m_{\text{initiale}}) / m_{\text{initiale}}] \times 100 \quad \text{Éq. 3.11} \dots\dots\dots 33$$

Liste des Abréviations

DMAc	Diméthylacétamide
DS	Degré de substitution
FC	Filament de cellulose
HDS	Hexadecyltriméthoxysilane
IR	Infrarouge
MAPE	Polyéthylène maléaté
MAPP	Polypropylène maléaté
MEB	Microscope électronique à balayage
PE	Polyéthylène
PNE	Polyoxyéthylène nonylphenyl
PP	Polypropylène
W	Énergie d'adhésion
γ	Énergie de surface de l'élément considéré
γ_{12}	Tension de surface entre l'élément 1 et 2
γ_d	Composante dispersive
γ_l	Énergie d'interface liquide gaz
γ_p	Composante polaire
γ_s	Énergie d'interface solide gaz
γ_{sl}	Énergie d'interface solide liquide
θ	Angle de contact

Chapitre 1 - Introduction

La cellulose, constituant principal du bois, a de tout temps été valorisée par l'homme, notamment quant à la fabrication de papier. Depuis plus de deux millénaires, le papier accompagne l'activité et le développement de l'homme. En dépit de plusieurs inventions d'importance, telles que la typographie de Gutenberg vers 1440, ou encore le cylindre hollandais en 1710, il aura fallu attendre le XIX^e siècle pour que l'industrie papetière prenne son essor.

Industrie maintenant mondiale, la capacité de production de pâte à papier s'élève à plus de 300 millions de tonnes par an. Grand consommateur de matières et d'énergie, ce marché est en plein changement. La forte compétition des technologies numérique, ainsi que la forte concurrence des pays émergents, le Brésil pour exemple, forcent l'évolution de ce marché. Ainsi, au Canada, la production de pâte à papier a presque été divisée par deux, passant de 20 689 milliers de tonnes en 2000 à 12 787 milliers de tonnes en 2010 [1]. Il est donc primordial que cette industrie trouve de nouveaux moyens de valorisation de sa matière première.

Ainsi, l'industriel Kruger, papetier en recherche de nouveaux secteurs et partenaire de ce projet de recherche, a mis au point un procédé permettant de préparer des filaments de cellulose extraits de la fibre de pâte de bois. Ces filaments, très fins, d'une largeur d'environ 80 à 300 nanomètres et d'une longueur allant jusqu'au millimètre, possèdent une résistance mécanique et des propriétés de renforcement des plus élevées [2].

Ces filaments ont donc un grand potentiel comme agent de renforcement pour les matériaux composites. La viabilité économique d'un tel moyen de valorisation semble être des plus prometteuses. En effet, le coût de production ainsi que la densité des fibres cellulose sont bien en deçà de ceux des fibres artificielles (pour exemple, les fibres de cellulose présentent une densité de 1,5 g/cm³ contre 2,6 g/cm³ pour les fibres de verre). En d'autres termes, le composite constitué desdits filaments est des plus légers, facilitant d'autant sa manutention, son transport, ou encore, son emploi dans de nombreux domaines (sportifs, automobile, etc.). De plus, pour des capacités mécaniques analogues, le taux de fibres cellulose intégrées dans les polymères est supérieur au taux de fibres de verre.

Il en résulte une utilisation moindre de matrices, potentiellement polluantes. Enfin, de manière générale, l'utilisation de fibres permet d'améliorer les propriétés acoustiques, notamment en terme d'isolation phonique. Les avantages sont tels que le marché des composites biosourcés est en pleine extension. Pour exemple, en Europe, la production en 2010 de ces composites a été de 2,5 millions de tonne et devrait dépasser les 3,2 millions de tonnes d'ici 2020 [3].

Les domaines d'applications de tels composites sont nombreux. Pour exemple, l'industrie automobile (Daimler Chrysler, Mercedes, Volkswagen, Audi Group, BMW, Ford etc.) où ces matériaux permettent aussi bien de diminuer le coût de production que d'alléger les véhicules, et donc, d'améliorer leurs performances.

Si de nombreuses études ont déjà été menées quant à l'obtention de tels composites, peu ont été menées sur l'utilisation de filaments de cellulose. En outre, plusieurs limites théoriques apparaissent. En effet, les matrices les plus communes, telles que le polyéthylène ou le polypropylène, ont des caractères hydrophobes. À l'inverse, la cellulose a un caractère hydrophile. L'interaction de ces deux composés s'en trouve donc limitée, provoquant alors une diminution des propriétés mécaniques des composites ainsi formés. De plus, la cellulose, de par son caractère hydrophile, est capable d'interagir avec l'eau, même au sein du composite. Il y a alors un risque de gonflement et de diminution de la cohésion ainsi que des propriétés mécaniques de ce dernier.

Le sujet de cette étude porte donc sur les moyens de rendre hydrophobe des fibres de renforcement cellulosique via le traitement chimique de ces dernières. Le but est donc d'améliorer la compatibilité entre la cellulose et la matrice thermoplastique, de diminuer la capacité de la cellulose à absorber l'eau, ainsi que d'assurer le meilleur maintien possible des propriétés des composites après leur mouillage.

1.1 Composites

Un composite correspond à un « matériau formé de plusieurs composants élémentaires dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possède » [4].

Les composants élémentaires constitutifs d'un composite peuvent être classés en deux genres, matrice et agent de renforcement (Figure 1.1). La matrice est une matière jouant un rôle de liant, permettant ainsi le transfert des efforts à l'agent de renforcement (fibres, billes, microsphères, etc.) plus rigide et plus résistant.

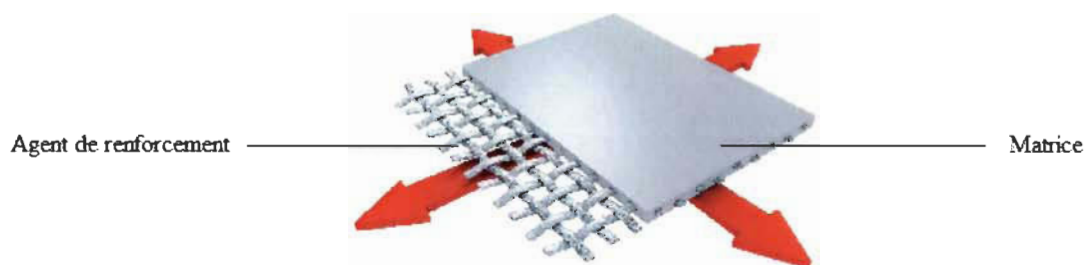


Figure 1.1 Illustration schématique de la structure d'un composite

De surcroît, le terme de « biocomposite », ou « composite biosourcé », est employé lorsque la matrice et/ou l'agent de renforcement est d'origine naturelle, diminuant ainsi son impact environnemental.[5]

1.1.1 Agent de renforcement

Comme énoncé précédemment, les fibres de renforcement utilisées dans cette étude sont des filaments de cellulose.

1.1.1.1 La cellulose

Homopolymère linéaire, la cellulose est constituée uniquement de D-glucopyranose, relié par des liaisons β -1,4. Elle est caractérisée par son degré de polymérisation propre à chaque espèce [6].

La cellulose forme de nombreuses liaisons hydrogènes, intra- et intermoléculaires (Figure 1.2).

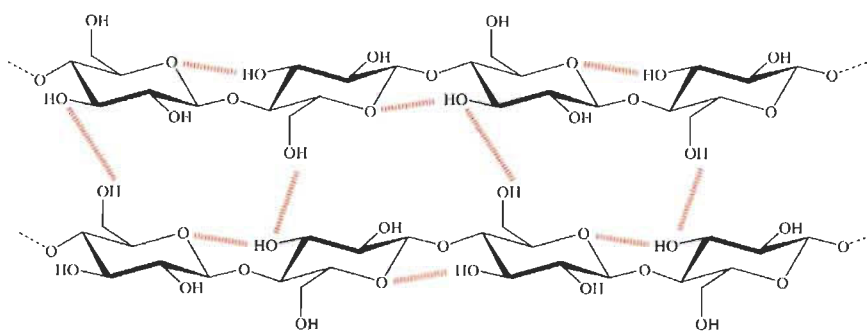


Figure 1.2 Liaisons hydrogènes au sein de la cellulose

Celles-ci lui permettent d'adopter une structure fibrillaire, la rendant insoluble dans l'eau et lui conférant des propriétés mécaniques des plus remarquables. La densité des liaisons hydrogènes de la cellulose est variable, donnant ainsi naissance à deux zones :

- La zone microcristalline où la réactivité chimique est des plus faibles : la densité de liaisons hydrogènes y étant des plus importantes, seuls les hydroxyles externes de la cellulose peuvent réagir.
- La zone amorphe où la densité en liaison hydrogène y est des plus faibles : la majorité des hydroxyles sont alors accessibles, provoquant ainsi un manque de cohésion de la cellulose et facilitant leur réactivité vis-à-vis de leur environnement.

La cellulose est donc un matériau dit semi-cristallin étant donné que sa structure alterne zone cristalline et amorphe. Les zones microcristallines sont très importantes. En effet, le potentiel de renforcement des fibres est directement relié à ces zones. Une perte en cohésion de ces dernières entraînera une diminution des propriétés mécaniques desdites fibres ainsi qu'une hausse de l'absorption d'eau. En effet, les hydroxyles, qui étaient alors internes à la cellulose, se trouveront en contact avec l'environnement. Les zones amorphes, quant à elles, jouent un tout autre rôle. Par définition, ces dernières possèdent peu de liaisons hydrogènes, ses hydroxyles interagissent donc avec l'environnement. Le comportement chimique de la cellulose est donc lié aux zones amorphes. Vouloir modifier la cellulose revient donc globalement à agir sur ces zones.

Il est également à noter, qu'employer de la cellulose exige un contrôle précis des conditions opératoires de travail afin d'éviter/limiter au maxima la détérioration des fibres. Pour

exemple, un chauffage trop important ou trop long entraîne une dégradation irréversible de cette dernière, interdisant alors son emploi comme agent de renforcement.

1.1.1.2 Filaments de cellulose de Kruger

Les filaments de cellulose employés dans cette étude sont fournis par le partenaire industriel, Bioproducts Kruger, qui est une industrie papetière en recherche et en développement de produits innovants.

Ces filaments sont produits par pelage mécanique de fibre Kraft sans qu'aucun agent chimique ou enzymatique ne soit requis. Le procédé est à haut rendement, une fibre Kraft pouvant donner jusqu'à mille filaments de cellulose. Ces filaments sont issus de résineux et donc présentent des longueurs supérieures à celles générées par des feuillus. Ils présentent les caractéristiques physiques suivantes :

- Longueur : 500-1000 μm
- Largeur : 80-300 nm
- Épaisseur : 40-100 nm

Ces filaments possèdent donc un rapport longueur sur largeur tout à fait exceptionnel, se démarquant nettement des autres fibres cellulosiques présentes sur le marché (Figure 1.3).

Or, la capacité de renfort mécanique d'une fibre est directement proportionnelle à sa longueur et inversement proportionnelle à sa largeur. Ces filaments sont donc d'excellents candidats en tant qu'agent de renforcement.

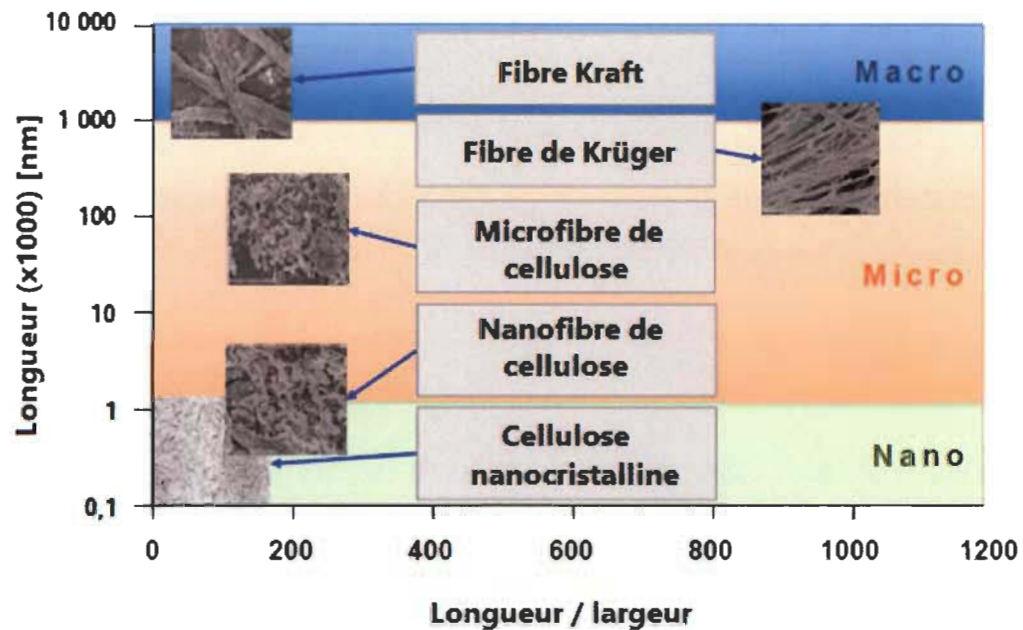


Figure 1.3 Comparaison du rapport longueur/épaisseur des fibres de cellulose avec d'autres types de fibres (Propriété de Kruger)

1.1.2 Matrice

Comme énoncé précédemment, un composite est un matériau constitué d'une matrice et d'un agent de renforcement. Au sein de cette étude, la matrice d'intérêt est le polyéthylène, d'origine pétrochimique. Sa faible densité ainsi que son faible coût de production en font un choix des plus judicieux comme polymère pour la synthèse de composites. L'association de fibres naturelles et de matrices artificielles permet d'équilibrer le coût écologique et économique des composites ainsi formés.

Le polyéthylène est dit thermoplastique. Cela signifie qu'il se ramollit d'une façon répétée lorsque ce dernier est chauffé au-dessus d'une certaine température et redevient dur en dessous de cette dernière. Les composites d'intérêt sont réalisés en jouant sur cette capacité.

1.1.3 Composite

Pour réaliser le composite, il suffit donc de faire fondre la matrice et d'y incorporer les agents de renforcement. Dans le cadre de cette étude, un mélangeur Brabender est utilisé. Ce dernier est équipé de deux rouleaux chauffants permettant le mélange intime des constituants. Cependant, comme évoquées précédemment, les matrices pétrochimiques ont un caractère hydrophobe, alors que les agents de renforcement de nature cellulosique sont hydrophiles. Il est donc difficile de disperser correctement ces agents au sein de la matrice, à cause de leur incompatibilité.

Ce phénomène peut être modélisé par l'énergie d'adhésion, W , de deux éléments en utilisant la loi de Young Dupré (Eq.1.1) :

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \text{Éq. 1.1}$$

W_{12} = énergie d'adhésion entre les deux éléments considérés

γ = énergie de surface de l'élément considéré (1 ou 2)

γ_{12} = tension de surface entre les deux éléments

De manière succincte, W_{12} est le plus grand quand γ_{12} est le plus petit. Pour exemple, un matériau possède pour lui-même une énergie d'adhésion maximale. Dans ce cas, γ_{12} est alors égale à zéro, tandis que γ_1 égale γ_2 . En résumé, W_{12} est maximale quand : $\gamma_{12} = 0$ et que $\gamma_1 = \gamma_2$.

En d'autres termes, pour obtenir la meilleure adhésion possible entre une matrice de polyéthylène et de la cellulose, il est nécessaire d'effectuer des modifications de ces dernières, afin d'avoir des énergies de surfaces pour ces deux composantes les plus proches possible. En effet, sans modification, la cellulose va préférer interagir avec elle-même plutôt qu'avec la matrice. Ce qui signifie que les filaments risquent de ne pas se disperser de manière optimale au sein de la matrice. Une dispersion non homogène desdits filaments risquerait donc d'entraîner des propriétés, notamment mécaniques, non égale en tout point du composite, donnant ainsi naissance à des failles structurelles. De plus, la cellulose contenue dans les composites peut absorber l'eau et se gonfler. Effet néfaste étant donné que cette absorption risque de faire perdre la cohérence des filaments par rupture des liaisons

hydrogènes de la cellulose qui seront alors remplacées par des liaisons hydrogènes entre la cellulose et l'eau.

Il est donc nécessaire d'effectuer un traitement des fibres qui permettra d'augmenter la compatibilité entre la matrice et l'agent de renforcement.

1.1.4 Objectifs

L'objectif principal de cette recherche consiste en la réalisation de composites de cellulose et de polyéthylène. Outre la problématique de compatibilité entre cellulose hydrophile et polyéthylène hydrophobe, le composite doit être résistant à l'eau. En d'autres termes, il doit en absorber le moins possible tout en gardant ces propriétés mécaniques.

Pour parvenir au résultat visé, la cellulose doit être traitée de manière à abaisser son énergie de surface de manière à l'approcher de celle du polyéthylène. L'énergie de surface est principalement constituée de la polarité et de la dispersivité (liée à la porosité). Vouloir abaisser l'énergie de surface de la cellulose revient donc principalement à diminuer la polarité de cette dernière, diminuant par la même occasion la possibilité de l'eau d'interagir avec la cellulose et donc avec le composite.

Pour cela, le but des traitements est de dériver la surface des filaments de cellulose en y positionnant des atomes apolaires, dissimulant ainsi les hydroxyles responsables de sa polarité.

Chapitre 2 - Revue de la littérature

De nombreuses études ont déjà été réalisées sur des moyens d'assurer la compatibilité entre matrice et agent de renforcement de nature cellulosique. De manière globale, certains traitements sont spécifiques de la matrice tandis que d'autres cherchent à modifier la cellulose, que cela soit physiquement (procédé corona, plasma etc.) ou chimiquement (mercerisage, benzylation, acétylation etc.). Ces traitements tendent à former des composites dont les propriétés mécaniques sont améliorées et à assurer leur pérennité face à l'environnement (résistance à la pluie, par exemple).

2.1 Traitement de la matrice

Pour résoudre le problème de compatibilité entre la matrice et les filaments, l'une des solutions étudiées consiste à améliorer l'affinité de celle-ci avec la cellulose. Cette stratégie a été décrite de nombreuses fois dans la littérature, notamment en incorporant un agent de couplage au sein de la matrice de polyéthylène (PE), tel que de l'anhydride maléique, donnant ainsi naissance à du polyéthylène maléaté (MAPE) (Figure 2.1). Il y a deux réactions possible concernant la liaison cellulose et maléate soit les forme I et II. Le but de cette méthode n'est pas de donner un caractère hydrophobe aux fibres, mais à l'inverse, d'augmenter le caractère hydrophile des matrices [7,8].

- L'utilisation de polymère maléaté permet : d'améliorer la dispersion des fibres dans le polymère,
- d'améliorer les propriétés mécaniques du polymère, par création de liaisons entre les hydroxydes des fibres cellulosiques et les carbonyles des maléates intégrés à la matrice.

Les composites qui en découlent voient leurs propriétés mécaniques améliorées. Ainsi, Mohanty et Nayak ont réussi à synthétiser un composite constitué de 30 % de fibres de lin, de 0,5 % de polypropylène maléaté (MAPP) et de 69,5 % de polypropylène (PP) [7]. Grâce au maléate, la force de tension dudit composite a alors été améliorée de 72,3 %. Cependant, le taux de matrices maléatées incorporées doit rester faible, de l'ordre de quelques pourcent. L'emploi de plus de maléate entraîne une diminution drastique des

propriétés du composite. Ce phénomène est dû à une interaction du maléate sur lui-même via des liaisons hydrogènes, conduisant à la formation d'amalgame au sein du composite. Ces derniers agissent dès lors comme des failles structurales, expliquant ainsi l'affaiblissement du composite. Il est également possible d'utiliser, en plus d'un polymère maléaté, des agents de couplage, permettant d'améliorer l'affinité des fibres pour la matrice. C'est le cas notamment de l'isocyanate, et de l'éther de polyoxyéthylène nonylphenyl (PNE). Ces agents vont réagir sur la cellulose via ses hydroxyles pour augmenter son affinité avec la matrice maléatée.

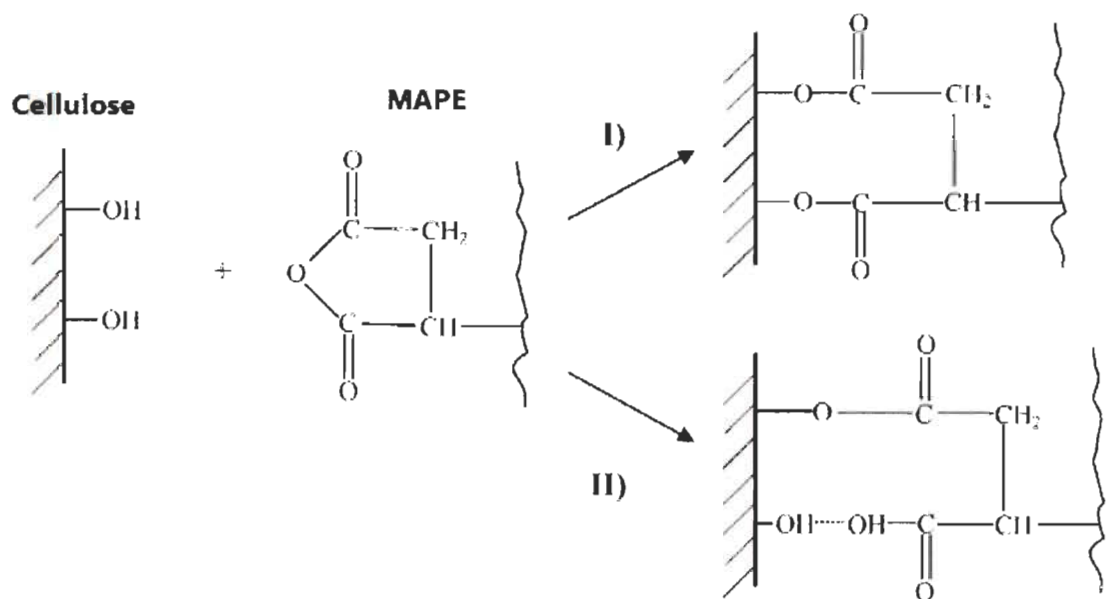


Figure 2.1 Interaction de la cellulose envers le polyéthylène maléaté

Ainsi, Iwamoto et ses collaborateurs ont synthétisé un composite MAPP/microfibres de cellulose recouvert de PNE [9]. Le composite, constitué de 80 % de PP, de 10 % de MAPP et de 10 % de micro fibrille de cellulose recouvert par du PNE, présente alors un module de Young renforcé de 45 % et une limite d'élasticité augmentée de 50 % en rapport à un polymère uniquement constitué de polypropylène. De même, la cellulose ayant réagi avec l'isocyanate présente une meilleure affinité avec une matrice de MAPP/PP [10].

Cependant, le taux d'absorption d'eau d'un composite maléaté ne saurait être négligeable. En effet, la matrice gagne en caractère hydrophile, facilitant d'autant plus l'interaction et donc l'absorption avec l'eau. En d'autres termes, le composite résultant est capable d'absorber une quantité d'eau des plus importantes. Cela risque de provoquer, comme pour la cellulose, un phénomène de gonflement dudit composite, affaiblissant d'autant plus ce dernier. De plus, la matrice reste l'agent le plus important quantitativement, au sein d'un composite. Vouloir employer une matrice modifiée par de l'anhydride maléique revient à utiliser massivement un composant présentant un coup économique des plus importants. Pour ces raisons, le traitement au maléate, et plus globalement de la matrice, ne sera pas étudié au sein de ce document. L'ensemble des traitements qui s'ensuivent est donc spécifique à la cellulose.

Il existe deux types de traitements permettant la modification de la cellulose, les traitements physiques et chimiques. Les traitements physiques modifient la structure et la propriété des fibres, sans modifier fondamentalement leurs compositions chimiques [11]. À l'inverse, les traitements chimiques cherchent à changer la composition de la cellulose afin d'obtenir de nouvelles propriétés.

2.2 Traitements physiques de la cellulose

Les deux principaux traitements physiques sont le traitement Corona et le plasma.

2.2.1 Traitements Corona

Le traitement Corona modifie l'énergie de surface des fibres cellulosiques, pouvant ainsi augmenter par la même occasion l'affinité entre fibres et matrice [11]. Le procédé consiste à traiter la cellulose par des décharges électriques à haute fréquence et bas voltage. Pour cela, la cellulose est simplement positionner entre deux électrodes. Suite au traitement, la cellulose présente une rugosité plus importante liée à la présence de fosse et de microcavité, permettant de favoriser le piégeage et l'interaction envers la matrice [12]. Les composites constitués de cellulose ainsi modifiée présentent des propriétés mécaniques améliorés. Pour exemple, après un tel traitement, le module de Young, ou module d'élasticité,

d'un composite constitué de polypropylène et de 20 % de cellulose peut être augmenté jusqu'à 30 % [13].

2.2.2 Traitements Plasma

Le traitement au plasma permet l'obtention d'effets analogues au traitement Corona, à savoir, l'augmentation de l'affinité entre la matrice et l'agent de renforcement [14]. Les propriétés du plasma sont utilisées de manière à transformer les surfaces réactionnelles des fibres de cellulose, et donc leur réactivité. À noter qu'avec la variété des traitements disponibles, et selon le gaz utilisé, différentes modifications sont envisageables (augmentation ou diminution de l'énergie de surface, activation de liaison carbone-carbone via des radiations UV...) [15]. Des composites constitués de cellulose ainsi traités présentent un module de Young pouvant être amélioré jusqu'à 20%. Pour autant, les composites ont également une résistance à la rupture plus faible et se déforment de manière plus importante sous l'effet de stress mécanique. En d'autres termes, le composite devient ductile.

Cependant, ces deux traitements, Corona et Plasma, sont notamment employés dans le but d'augmenter le caractère hydrophile de la cellulose, afin, par exemple, de former des papiers absorbants. De plus, les conditions opératoires ont tendance à entraîner une détérioration de la cellulose. Les traitements physiques n'ont donc pas été retenus pour la suite de cette étude.

Il ne reste donc plus qu'une voie pour assurer la compatibilité entre la cellulose et la matrice : les traitements chimiques.

2.3 Traitements chimiques de la cellulose

Les modifications chimiques ont pour rôle de modifier la composition de la cellulose de manière à augmenter son affinité pour la matrice, notamment en dérivant la surface des filaments de cellulose. Le but est alors de positionner des atomes apolaires, dissimulant ainsi les hydroxyles responsables du manque d'affinité avec la matrice et de l'absorption d'eau. Cependant, la modification de la cellulose se révèle être des plus difficiles en raison

d'une faible accessibilité de cette dernière. L'accessibilité représente la facilité de mettre en contact les groupements, ici les hydroxyles de cellulose avec un réactif ou un solvant. Par sa structure dite semi-cristalline les hydroxyles de la cellulose sont liés par des liaisons hydrogènes, limitant ainsi leur accessibilité et donc leur réactivité. L'ordre de réactivité théorique de la cellulose est alors $\text{OH}(2) > \text{OH}(6) > \text{OH}(3)$ (Figure 2.2) [16].

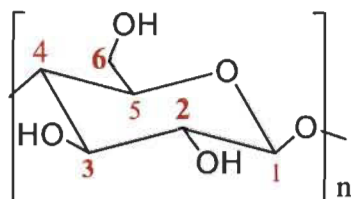


Figure 2.2 Réactivité de la cellulose (en gras, carbones réactifs)

Certaines méthodes cherchent à solubiliser la cellulose de manière à augmenter au maximum sa surface d'échange avec le milieu réactionnel. Solubiliser la cellulose par un traitement thermique est impossible, sa température de dégradation étant plus basse que son point de fusion. Un système des plus répandus au sein de la littérature est le couple chlorure de lithium/N,N-diméthylacétamide (DMAc) [17]. Ce dernier permet d'obtenir une solution limpide de cellulose, mais requiert une série d'échanges de solvants ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ et MeOH/DMAc) ainsi qu'une température maintenue à $70\text{ }^\circ\text{C}$. Si un tel système ne conduit pas à la dégradation de la cellulose, il présente l'inconvénient de solubiliser cette dernière, entraînant ainsi la perte des liaisons hydrogènes et donc des zones cristallines à forte résistance. En d'autres termes, suite à un traitement en milieu homogène, la cellulose perd en propriétés mécaniques, effet au combien délétère étant donné que le but final est l'obtention de composite.

Pour cette raison, l'ensemble des traitements présentés au sein de ce document porte sur le traitement hétérogène de la cellulose.

2.3.1 Mercerisage

Le mercerisage, ou mercerisation fut découvert par John Mercer en 1844. Le concept fut repris et amélioré par Horace A. Lowe en 1890. Ce procédé permet d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques des fibres, de leur donner un aspect lustré et d'optimiser

l'absorption de la teinture, ce qui explique sa large utilisation dans le domaine du textile [18].

La mercerisation est provoquée par un traitement à base de soude [6]. Celle-ci permet d'augmenter la proportion de cellulose résiduelle en diminuant la quantité de lignine et d'hémicellulose. De plus, la mercerisation provoque la modification de la morphologie de la cellulose. En effet, les chaînes de glucose de la cellulose native sont orientées parallèlement et passent à une configuration antiparallèle suite au mercerisage. Ce phénomène favorise la formation de liaisons hydrogènes, améliorant ainsi les propriétés mécaniques de la cellulose.

L'hydrophilie de la cellulose n'est donc aucunement modifiée. À l'inverse, cette dernière peut se trouver exacerbée par l'élimination d'éléments hydrophobes, tels que la lignine. Cependant, les filaments de celluloses employés au sein de cette étude sont composés exclusivement de cellulose, qui se trouvent de plus être obtenus à partir de fibres Kraft. Ils ont donc déjà subi un traitement à la soude et ont donc déjà été mercerisés. La mercerisation n'a donc pas été retenue pour la suite de cette étude.

2.3.2 Benzoylation

L'ajout de groupement benzyle permet de donner un caractère particulièrement hydrophobe à la cellulose [8]. La benzoylation est généralement réalisée en milieu basique par action à chaud du chlorure de benzyle sur la cellulose (Figure 2.3).

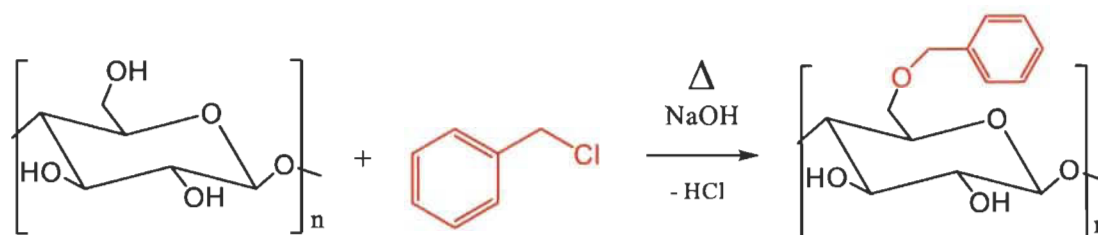


Figure 2.3 Réaction de benzoylation de la cellulose

La température et le temps de réaction jouent un rôle important quant aux degrés de substitution. Cependant, un tel traitement entraîne la diminution du taux de cristallinité de la

cellulose. En effet, la benzoylation insère des espaces libres au sein de la cellulose modifiant, par la même occasion, la suprastructure de celle-ci. Ceci a pour effet de diminuer le nombre de liaisons hydrogènes et, donc, d'affaiblir le comportement mécanique des fibres ainsi traitées, sans pour autant diminuer la viscosité de la cellulose [19].

Ainsi, un substituant présentant un encombrement stérique trop important risque d'influencer négativement les propriétés mécaniques de la cellulose.

2.3.3 Acétylation

L'acétylation permet de modifier les fibres naturelles pour augmenter leur caractère hydrophobe. Le principe consiste, comme pour la benzoylation, à estérifier les hydroxydes responsables du caractère hydrophile et donc à donner un caractère hydrophobe à la cellulose. L'affinité des fibres pour la matrice hydrophobe se trouve donc améliorée.

L'acétylation de la cellulose, tout comme sa mercerisation, n'est pas une découverte récente. L'acétate de cellulose a été synthétisé pour la première fois, en 1865. Sa première utilisation, à un niveau industriel, remonte au début des années 1900, en tant que film pour la photographie et en tant que vernis utilisé dans l'aviation.

Les travaux plus récents réalisés sur l'acétate de cellulose semblent des plus prometteurs quant à l'emploi de cette méthode. De manière générale, l'acétylation de la cellulose est réalisée en employant de l'anhydride acétique en milieu acide [20] (Figure 2.4). Il existe également certains systèmes réactionnels plus particuliers, employant des catalyseurs tels que le diiode [21].

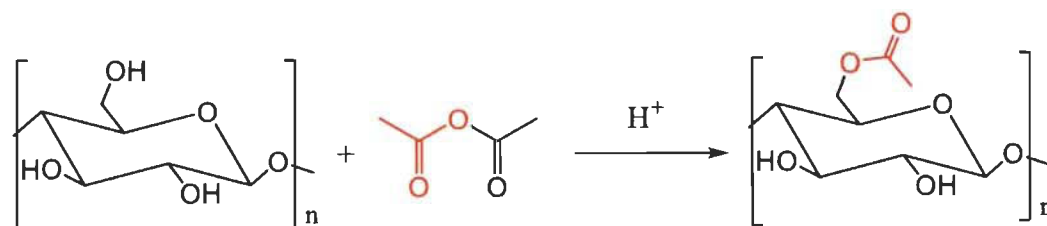


Figure 2.4 Réaction d'acétylation de la cellulose

Ainsi, A. K. Bledzki et ses collaborateurs ont réussi à démontrer qu'un composite constitué de polyéthylène et de fibres de lin acétylées présente de meilleures caractéristiques mécaniques et thermiques que son homologue non acétylé [20]. Ainsi, les composites ont été renforcés de 20 à 30 % (en terme de tension) selon le degré d'acétylation. De plus, la quantité d'eau absorbable par ce type de polymère est diminuée par la présence des acétyles. Par exemple, le taux d'absorption d'eau a été diminué de 42 % dans des fibres de lin acétylé à 34 %. À noter que pour un taux d'acétylation dépassant les 18 %, le degré de polymérisation et de cristallisation de la cellulose diminue. On assiste, dès lors, à une dégradation de cette cellulose, liée au caractère acide du milieu de réaction et au temps de réaction trop long pour atteindre le DS désiré.

D'autres chercheurs, tels que Rachel Ernest-Saunders et ses collaborateurs ont poussé la compréhension de l'effet de l'acétylation sur des microfibrilles de cellulose [22]. Les premiers hydroxyles acétylés sont les hydroxyles à la surface des microfibrilles. Une diminution significative de l'hydrophilie de la cellulose est obtenue par une substitution de 15 % des hydroxyles. Les parties amorphes de la cellulose étant les premières touchées par la dégradation, il en résulte une augmentation rapide de la cristallinité des fibres. L'effet qui en découle est un meilleur transfert des stress mécaniques, mais une moins bonne dispersion de l'énergie. De plus, la densité des microfibrilles diminue avec un taux d'acétylation supérieur à 15 % (substitution des hydroxyles internes, donc, perte des liaisons hydrogènes), ce qui laisse présager une diminution de la cohésion et donc des propriétés mécaniques. Néanmoins, ces deux effets se compensent et permettent aux microfibrilles de cellulose de garder une résistance similaire en termes de tension. À noter que les microfibrilles ainsi acétylées perdent en plasticité et deviennent cassantes.

2.3.4 Greffage de silane

Le silicium présente une bonne affinité pour l'atome d'oxygène. Le choix d'utiliser des dérivés de silanes, de structure $R-Si-(X)_3$, où X est un groupe hydroxyalkyle et R une fonction organique, est donc des plus intéressants pour espérer modifier la cellulose efficacement. L'ajout d'unités silanes à la cellulose permet de protéger les groupes fonctionnels des fibres cellulosiques, vulnérables aux attaques chimiques, et donc, de protéger la

cellulose face à son environnement (Figure 2.5). De plus, grâce à la fonction R portée par le silane, l'affinité des fibres pour la matrice peut être améliorée [23].

Les silanes sont adsorbés à la surface de fibres cellulosiques, par chauffage ou traitement acide, dans un milieu constitué généralement d'eau et d'éthanol. Le traitement par chauffage permet la formation de liaisons covalentes entre la cellulose et les silanes (Figure 2.6) [24].

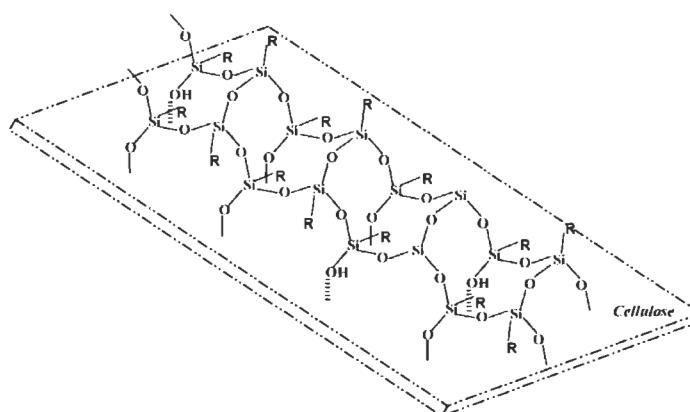


Figure 2.5 Illustration schématique du recouvrement de la cellulose par des silanes

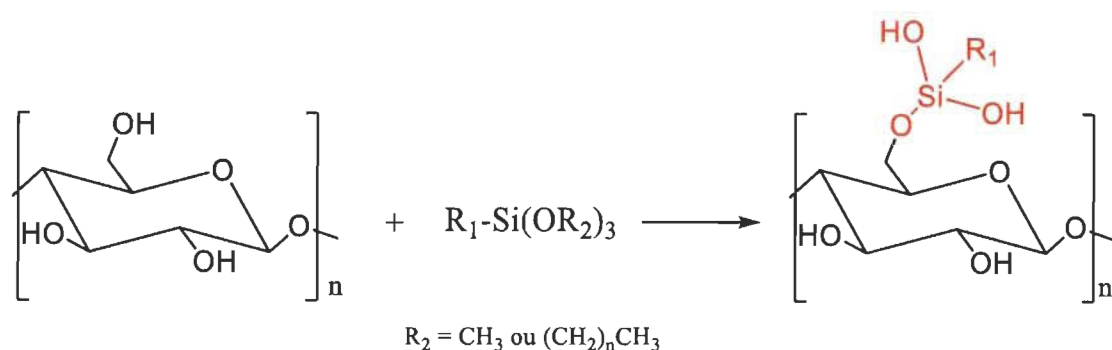


Figure 2.6 Réaction entre silane et cellulose

Les caractéristiques mécaniques des composites constitués de cellulose couplée avec des silanes semblent des plus prometteuses. En effet, Hinsuke Ifuku et son collaborateur ont

obtenu un composite d'acide acrylique/fibre de cellulose/silane avec un module de Young, ou module d'élasticité, renforcé de plus de 70 % [25]. Quant à la capacité d'absorption d'eau, elle est directement reliée au silane employé. Ainsi, Melki et ses collaborateurs ont prouvé que seulement certains silanes permettaient de diminuer significativement l'absorption d'eau [26]. C'est le cas notamment de l'hexadecyltriméthoxysilane (HDS), ou de la γ -methacryloxypropyltriméthoxysilane. A savoir que pour cette dernière, la présence de triéthylamine permet une meilleure adsorption des silanes sur la cellulose. A noter que les silanes avec une fonction amine (silane de type APS) possèdent une affinité accrue pour la cellulose. Cependant, la présence d'amine disponible chimiquement augmente la capacité d'absorption d'eau de la cellulose ainsi traitée.

Si le groupement R présent sur le silane est trop imposant, il y a risque que ce dernier induise un encombrement stérique entraînant la rupture de liaisons hydrogènes, provoquant une diminution des caractéristiques mécaniques de la cellulose (effet analogue à celui obtenu lors de la benzylation). Ce phénomène peut être observé pour le HDS.

2.3.5 Greffage d'acide gras

Un acide gras est une molécule dite amphiphile. Elle présente une fonction acide carboxylique, hydrophile, couplée à une longue chaîne carbonée, hydrophobe. De plus, les acides gras peuvent être insaturés, ce qui signifie qu'ils possèdent des fonctions alcènes. Pour exemple, l'acide oléique est un acide gras de 18 carbones, possédant une insaturation (figure 2.7).

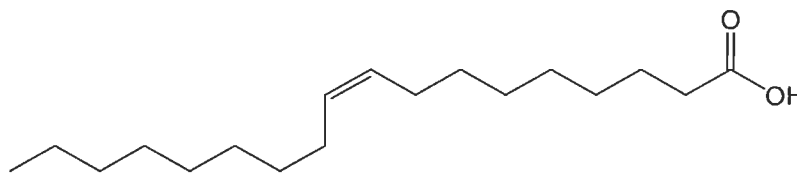


Figure 2.7 Structure de l'acide oléique

Fondamentalement, la fonction acide carboxylique manque de réactivité et doit donc être modifiée afin de pouvoir substituer efficacement la cellulose. Une des possibilités, abondamment employée dans la littérature, consiste à employer des acides halogénés. (Figure 2.8).

L'action des chlorures d'acides sur la cellulose produit de l'acide chlorhydrique qui doit être impérativement éliminé ou neutralisé. Sans cela, l'acide produit risque de dégrader la cellulose. Ainsi, dans de nombreuses publications est employé un système mettant en concert le chlorure de tosylo, permettant de positionner un bon groupe partant sur l'acide gras, avec un solvant de type pyridine, tel que le 4-Diméthylaminopyridine, piégeant l'acide chlorhydrique dès sa formation.

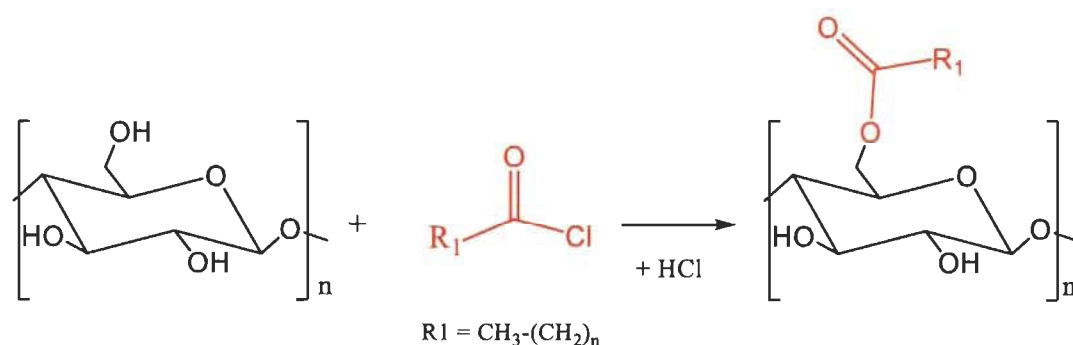


Figure 2.8 Acylation de la cellulose par un chlorure d'acide

Il existe plusieurs possibilités permettant l'élimination de l'acide, allant de l'utilisation de solvant ou de gaz permettant de le neutraliser, jusqu'à l'emploi du vide permettant ainsi de transformer ledit acide en vapeur et ainsi de le drainer facilement hors du milieu de réaction, ce dernier ayant une température d'ébullition de 48°C [27]. Certains procédés utilisent du vide ou du gaz, de manière à vaporiser les chlorures d'acides gras avant de les faire réagir sur la cellulose [28,29]. À noter que la réactivité de l'acide gras (même modifié chimiquement) est directement corrélée à la longueur de sa chaîne carbonée et à la présence d'insaturations (doubles liaisons). Plus la chaîne est longue et le nombre d'insaturations important, moins l'acide gras est réactif [30].

Il existe également d'autres voies de synthèse d'ester gras de cellulose. Pour exemple, l'action d'enzymes, telles qu'une lipase, permet d'obtenir, des degrés de substitution (DS) de glucose pouvant atteindre 1, cependant, la cellulose, polymère de glucose, présente une réactivité chimique moins importante [31].

Le traitement par acide gras permet d'améliorer l'hydrophobicité de la cellulose [32]. Pour exemple, Carmen S.R. Freire et ses collaborateurs ont effectué le greffage d'un acide à 12 carbones (C12) sur de la cellulose (DS de 0,6) avant son incorporation dans une matrice de polyéthylène. Cela a permis de diminuer l'absorption d'eau à moins de 0,5% (masse prise par le composite), contre 3,5% pour un composite dont la cellulose est non modifiée. De plus, il est théoriquement possible que les insaturations des acides gras greffées sur la cellulose puissent réagir de manière radicalaire avec la matrice du composite. Il en résulterait très certainement l'amélioration des propriétés mécaniques étant donné que cellulose et matrice seraient alors liées de manière covalente.

De plus, les acides gras présentent l'avantage d'être des molécules biosourcées et non toxiques (tant que non chimiquement modifiés). Leurs abondances naturelles en font des candidats idéaux quant à la substitution de la cellulose. Ils ont donc été retenus pour la suite de l'étude.

2.3.6 Résumé de la littérature

Induire un effet hydrophobe sur la cellulose a déjà été étudié par grand nombre de chercheurs. De manière globale, les modifications chimiques de la cellulose ont pour but de positionner des groupements sur la surface de la cellulose induisant l'effet souhaité. Succinctement, plus le groupement greffé possède une chaîne carbonée longue et un nombre d'insaturations important, meilleur sera l'effet hydrophobe induit sur la cellulose. Pour ces raisons, les traitements retenus, quant à cette recherche, se sont concentrés sur les acides gras.

Pour autant, il ne faut en aucun cas oublier que des groupements de tailles trop importants et/ou des DS trop élevés de la cellulose risquent d'entraîner une diminution des caractéristiques mécaniques de la cellulose, la rendant inapte à jouer un rôle optimal d'agent de renforcement au sein de composites.

Chapitre 3 - Matériels et méthode

3.1 Matériels

3.1.1 Cellulose

Les filaments de cellulose sont obtenus après traitement mécanique des fibres de pâte de résineux. Chaque fibre est épluchée en 1000 filaments de cellulose, d'une longueur comprise entre 500-1000mm et une largeur de 80-300mm. Les filaments de cellulose, de nom commercial *FiloCell^{mc}*, ont été fournis par l'usine précommerciale Kruger inc. à Trois-Rivières, QC, Canada et ont été utilisés tel que reçus.

3.1.2 Polyéthylène

Le polyéthylène basse densité a été fourni par Plastiques Lausa International, Inc., Canada. Il possède un débit de fonte de 1,0 g/10 min ainsi qu'une densité de 0.92 g/cm³

3.1.3 Produits chimiques

Les produits chimiques employés sont présentés au tableau 3.1.

3.1.4 Partie expérimentale

3.1.4.1 Acylation de la cellulose par un chlorure d'acide laurique sans catalyseur

Les filaments de cellulose sont immergés dans une solution contenant du chlorure d'acide. Au bout de 30 minutes de réaction, la réaction est stoppée par ajout d'éthanol sous agitation mécanique puis par filtration sur fritté (de porosité 3). Le produit est alors lavé, toujours sur fritté, à l'éthanol à deux reprises puis à l'heptane, permettant ainsi le retrait de toute trace de réactif n'ayant pas réagi et d'acide produit au cours de la réaction. Les filaments sont alors placés à l'étuve à 65 °C.

Tableau 3.1 Liste des différents produits utilisés

Solvant	Pureté	Origine
Acétone	99 %	Sigma-Aldrich
Chlorure d'acide oléique	98 %	Sigma-Aldrich
Chlorure de Lauroyle	98 %	Aldrich
Diode	99 %	Sigma-Aldrich
Ethanol Absolu	100 %	VWR Chemicals
Heptane	99 %	Aldrich
Huile de canola	100	Canolina
Hydroxyde de sodium	98 %	Sigma-Aldrich
Thiosulfate de sodium	98,5 %	Acros organics

3.1.4.2 Acylation de la cellulose par un chlorure d'acide (laurique ou oléique) catalysé par du diode

Obtention d'un DS de 0,3 : les filaments de cellulose sont immergés dans une solution contenant un excès du chlorure d'acide d'intérêt et 0,05 mmol/l de diode. Après 30 mn, la réaction est arrêtée par ajout d'une solution de thiosulfate de sodium saturé, sous agitation mécanique, permettant ainsi de neutraliser le diode. Suite à la perte de couleur du milieu lié à la disparition du diode, le tout est filtré sur Büchner. Le produit est alors lavé, toujours sur Büchner, à l'éthanol, à deux reprises, puis à l'heptane, permettant ainsi le retrait de toute trace de réactifs n'ayant pas réagi et d'acide produit au cours de la réaction. Les filaments sont alors placés à l'étuve à 65 °C.

Obtention d'un DS de l'ordre de 0,07 – cellulose préparée au vu de la réalisation de composite : les filaments de cellulose sont immergés dans une solution contenant 0,07 mol de chlorure d'acide pour chaque mol de cellulose ainsi que 0,05 mmol/l de diiode. Le niveau de la solution est complété avec de l'heptane pour assurer l'immersion des filaments de cellulose. Après 30 min, la réaction est arrêtée par ajout d'une solution saturée de thiosulfate de sodium sous agitation mécanique. Le tout est ensuite filtré sur Büchner, pour être abondamment lavé avec de l'éthanol puis avec de l'heptane. Les filaments sont alors placés à l'étuve à 65 °C.

3.1.4.3 Transestérification de la cellulose par un traitement à l'huile de Canola

Les filaments de cellulose sont placés dans un ballon pour ensuite être immergés dans une solution d'huile et d'acétone. Le tout est alors mis à sécher à l'évaporateur rotatif pour assurer l'élimination de l'acétone. Ce solvant est employé uniquement pour assurer la meilleure interpénétration de l'huile au sein de la cellulose. Par la suite, le tout est placé au four.

Deux conditions de réactions ont été retenues :

- Chauffage à 130 °C pendant 2 heures, conduisant à un DS faible, de l'ordre de 0,04,
- Chauffage à 130 °C pendant 4 heures, conduisant à un DS fort, de l'ordre de 0,4

À noter qu'un traitement thermique plus faible ne permet pas d'effectuer une substitution significative de la cellulose. Si le traitement est plus important, il y a un effet de dégradation de cette dernière, lui interdisant tout emploi comme agent de renforcement.

Suite au traitement thermique au four, la cellulose est lavée sur Büchner à l'aide d'acétone et d'heptane afin de retirer toute trace d'huile n'ayant pas réagi sur la cellulose.

3.1.4.4 Formation des composites

Les composites ont été fabriqués en deux étapes à l'aide de deux rouleaux Thermotron-C.W Brabender (modèle T-303 ; South Hackensack, New Jersey, É.-U.). Dans un premier temps, le polyéthylène est mis à fondre sur lesdits rouleaux à 170 °C. Dans un deuxième temps, les filaments de cellulose sont ajoutés et mélangés à 50 tr/min pendant 7 min. Le composite est alors retiré pour être repositionné perpendiculairement aux rouleaux. Au bout de 3 min, le composite est de nouveau repositionné. Ce procédé est recommencé quatre fois. Les composites ainsi rendus homogènes sont alors retirés des rouleaux pour être coupés en lanières selon la taille du moule. Les spécimens ont été moulés dans des plaques (ASTM D638-type VASTM pour traction) sous 15 MPa de pression pendant 15 mn à 170°. La presse est ensuite refroidie par circulation d'eau froide jusqu'à 90 °C. Les composites sont alors démoulés.

3.2 Techniques d'analyses liées aux filaments de cellulose

3.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

Les spectres IR sont réalisés sur un appareil Perkin Elmer 1000. Les spectres présents dans ce document résultent de seize numérisations consécutives. Les échantillons sont sous forme de pastilles obtenues avec la presse de 160 mg de KBr à partir de de 2 à 3 mg du produit à analyser. Le nombre d'ondes est exprimé en cm^{-1} .

3.2.2 Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN solide ^{13}C présentés au sein de ce document ont été réalisés à l'aide d'un Bruker Avance 600. La vitesse de rotation était de 14 kHz. Les expériences CPMAS ont été réalisées avec des temps de contact de 1.5 ms et un temps de répétition de 3 s. La température réelle de l'échantillon était de 35 °C environ.

3.2.3 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour étudier la morphologie des filaments de cellulose ainsi que leur distribution au sein des composites. Les éprouvettes ont été gelées à l'aide d'azote liquide pour être ensuite cassées. Les surfaces de rupture des éprouvettes ont été métallisées et ensuite analysées. L'appareillage employé est un SEM JEOL JSM-5500 (Japon) avec une tension de 15,0 keV.

3.2.4 Analyseur de qualité des fibres

La taille ainsi que la population des filaments de cellulose ont été mesurées à l'aide d'un FQA OpTest Equipement Inc. Cet appareil possède une résolution l'autorisant à décompter les fibres jusqu'à une taille minimale de 0,05 mm.

À partir des résultats fournis, la longueur moyenne pondérée est calculée. Cette valeur est généralement employée pour comparer différents échantillons. Les fibres fines possèdent un effet mineur sur le résultat.

$$L_m = \frac{\sum n_I L_I^2}{\sum n_I L_I} \quad \text{Éq. 3.1}$$

$I = 1, 2, \dots, N$

n = population de fibres considérée

L = longueur des filaments au sein de la population considérée

Il est également à noter que l'appareil discrimine les fibres. Toute fibre dont la taille est inférieure à 0,2 mm est considérée comme fine.

3.2.5 Estimation du degré de substitution

Au sein de ce document, un DS de un correspond à la fixation d'une molécule sur un hydroxyle de la cellulose. En d'autres termes, le DS maximum de la cellulose est donc de trois.

La détermination du DS a été réalisée en se basant sur le gain de masse des échantillons.

« ... car rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération; que la qualité et la quantité des principes sont la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications. » [28]

En partant du principe que la perte de cellulose est nulle au cours du traitement chimique, il est possible d'estimer son degré de substitution à partir du gain de masse. En effet, il y a relation directe entre le gain de masse de la cellulose traitée et sa fonctionnalisation. Cependant, ce résultat reste purement indicatif.

Pour réaliser le calcul, il est nécessaire d'estimer le nombre de moles initiales de cellulose (Éq. 3.2). En posant comme hypothèse qu'il y a peu de perte, ce nombre de moles est équivalent en fin de réaction.

$$N_{\text{cellulose}} = \frac{m_{\text{cellulose initiale}}}{M_{\text{cellulose}}} \quad \text{Éq. 3.2}$$

N = nombre de moles du produit considéré en mol
 m = masse du produit considéré en g
 M = masse molaire du produit considéré en g/mol

Il est ensuite nécessaire d'estimer la masse molaire théorique de la cellulose substituée pour un DS de 1 (Éq. 3.3).

$$M_{\text{cellulose substituée théorique}} = M_{\text{cellulose}} + M_{\text{substituant}} - M_{\text{groupe partant}} \quad \text{Éq. 3.3}$$

M = masse molaire du produit considéré (g/mol)

Avec « groupe partant » représentant les atomes retirés lors de la fixation réciproque des atomes (pour exemple, l'atome de chlore lors de la réaction de la cellulose sur le chlorure d'acide).

Dès lors, il suffit de calculer la masse théorique obtenue si la réaction a atteint un DS de un (Éq. 3.4).

$$m_{DS \text{ théorique}} = M_{\text{cellulose substituée théorique}} \times N_{\text{cellulose}} \quad \text{Éq. 3.4}$$

$m_{DS \text{ théorique}}$ = masse théorique du produit considéré pour un DS de 1
 $M_{\text{cellulose substituée théorique}}$ = masse molaire théorique de la cellulose substitué pour un DS de 1 en g/mol
 N = nombre de mole du produit considéré en mol

Enfin, il suffit de comparer le gain de masse réel et théorique de manière à estimer le DS par gain de masse (Éq. 3.5).

$$m_{\text{réel gagnée}} = m_{\text{après réaction}} - m_{\text{initiale}}$$

$$m_{DS \text{ théorique gagnée}} = m_{DS \text{ théorique}} - m_{\text{initiale}}$$

Soit:

$$DS_{\text{réel}} = \frac{m_{\text{réel gagnée}}}{m_{DS \text{ théorique gagnée}}}$$

Éq. 3.5

m = masse du produit considéré en g
 $DS_{\text{réel}}$ = degré de substitution de la cellulose

3.2.6 Angle de contact

Lorsqu'une goutte d'un liquide assez petite donc négligeant les forces de gravité, est déposée sur une surface, elle prend la forme d'une calotte sphérique. L'angle au bord de la goutte θ (point triple) est appelé angle de contact (Figure 3.1). Comme énoncé précédemment, il est communément admis que pour un angle de contact inférieur à 90° , le matériau est hydrophile. En effet, plus θ est proche de 0° et plus le liquide est étalé sur la surface. A l'inverse, pour un angle de contact supérieur à 90° , la surface étudiée est considérée comme hydrophobe. Pour exemple, c'est le cas du mercure pour le verre.

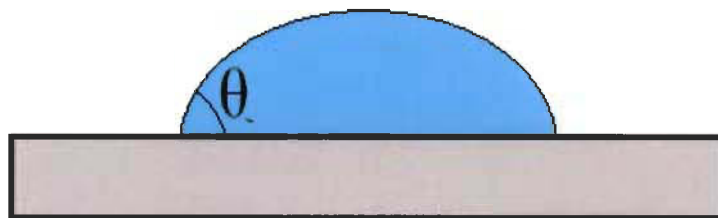


Figure 3.1 Illustration schématique pour un angle de contact

L'angle de contact des filaments de cellulose a été étudié par l'emploi d'un Tensiomètre Kruss K14, appareillage permettant de prendre en compte la porosité desdits filaments quant à la mesure de l'angle de contact.

L'angle de contact du polyéthylène a été mesuré à l'aide d'un FTA4000 Microdrop, spécifique quant à l'étude des surfaces plates et non poreuses.

L'ensemble des angles de contact présentés dans la partie « résultats et discussion » ont été réalisés avec de l'eau. Pour autant, un autre solvant a été testé, le chloroforme. L'étude d'un second solvant est nécessaire pour déterminer l'énergie de surface.

3.2.7 Énergie de surface

Lors de la mesure de l'angle de contact, au niveau des interfaces, la discontinuité des forces moléculaires qui règnent au sein des matériaux implique l'existence d'une énergie de surface où tension de surface influencée par l'énergie des interfaces (solide gaz γ_s , solide liquide γ_{sl} , liquide gaz γ_l) (Figure 3.2). En mN/m ou en mJ/m², elle correspond à l'énergie nécessaire en mJ pour accroître la surface de l'interface de 1 m².

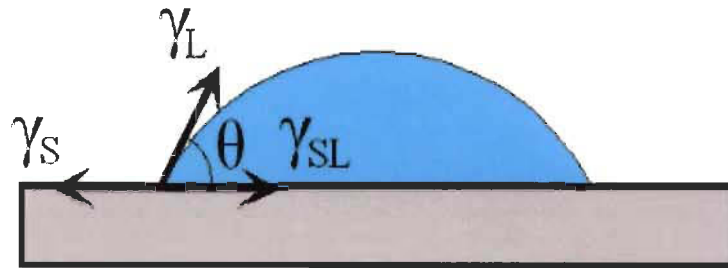


Figure 3.2 Composante de l'énergie de surface

L'équation d'Young permet de mettre en relation l'angle de contact et énergies de surface des trois interfaces (Éq. 3.6).

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos(\theta) \quad \text{Éq. 3.6}$$

- γ_S = énergie d'interface solide gaz en mJ/m^2
- γ_{sl} = énergie d'interface solide liquide en mJ/m^2
- γ_l = énergie d'interface liquide gaz en mJ/m^2
- θ = angle de contact en degré

Dès lors, l'étude d'une surface par la technique des angles de contact consiste à trouver l'énergie de surface du solide γ_s ou de ses composantes à partir de mesures de l'angle de contact de différents liquides. Cependant, l'énergie d'interaction de surface de l'interface solide liquide (γ_{sl}) n'est en général pas connue. Il est alors nécessaire de se servir de modèle afin de l'estimer.

Les énergies de surfaces ont été calculées en se basant sur le modèle d'Owens Wendt (Éq. 3.7). Pour ce modèle, les énergies de surfaces des liquides et du solide sont séparées en deux composantes, l'une dite dispersive γ^d et l'autre polaire γ^p . Les phases liquide et solide possèdent alors respectivement une énergie de surface totale de :

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad \gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad \text{Éq. 3.7}$$

- γ_l = énergie d'interface liquide gaz en mJ/m^2
- γ_s = énergie d'interface solide gaz en mJ/m^2
- γ^d = composante polaire de l'interface correspondant en mJ/m^2
- γ^p = composante dispersive de l'interface correspondant en mJ/m^2

Owens Wendt se fait alors par moyenne géométrique (Éq. 3.8) :

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p} \quad \text{Éq. 3.8}$$

- γ_l = énergie d'interface liquide gaz en mJ/m^2
- γ_s = énergie d'interface solide gaz en mJ/m^2
- γ^d = composante polaire de l'interface correspondant en mJ/m^2
- γ^p = composante dispersive de l'interface correspondant en mJ/m^2
- θ = angle de contact en degré

Cependant, les composantes polaire et dispersive de la phase solide ne sont pas connues. Propres à l'échantillon à analyser, elles sont calculées à partir de mesures d'angle de contact réalisées à l'aide d'au moins deux solvants dont les composantes polaires et dispersives sont connues.

Par transformation de l'équation d'Owen Wendt, il est possible de calculer les points en abscisse et en ordonnée pour chaque liquide respectif (Éq. 3.9):

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad \text{et} \quad y = \frac{\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \quad \text{Éq. 3.9}$$

- γ_l = énergie d'interface liquide gaz en mJ/m^2
- γ_s = énergie d'interface solide gaz en mJ/m^2
- γ^d = composante polaire de l'interface correspondant en mJ/m^2

- γ^p = composante dispersive de l'interface correspondant en mJ/m^2
 θ = angle de contact en degré

Dès lors, il suffit de tracer la droite correspondante puis de définir sa régression linéaire, permettant ainsi d'obtenir une équation de type $y = ax + b$.

La régression de la dite droite conduit à la détermination de l'énergie de surface du solide (Éq. 3.10).

$$\gamma_s^p = a^2 \quad \gamma_s^d = b^2 \quad \text{Éq. 3.10}$$

Au sein de cette étude, les deux solvants ayant été employés sont l'eau et le chloroforme.

3.3 Matériels et méthodes d'analyses liées aux composites

3.3.1 Propriétés mécaniques

Tous les spécimens ont été conditionnés pendant 24 h à 23 ° C et 50 % d'humidité relative. Ils ont également été mesurés avec un micromètre avant le test. Les mesures mécaniques ont été effectuées sur un testeur Instron (modèle 4201; Norwood, Massachusetts, USA). Les spécimens possèdent une largeur approximative de 0,28-0,30 cm et une épaisseur de l'ordre de 0,32-0,34 cm. Un minimum de cinq échantillons a été testé dans chaque série. Les études mécaniques se sont concentrées sur le module de Young ainsi que la contrainte à la traction [29].

3.3.2 Densité

Les éprouvettes ont été découpées de façon rectangulaire, de manière à obtenir des pavés présentant en moyenne les dimensions suivantes : 21 x 9,5 mm x 2,9 mm. La densité des composites a été déterminée par le rapport entre la masse des échantillons et leurs volumes respectifs. Elle est exprimé en g/cm^3 .

3.3.3 Absorption d'eau

Le protocole permettant de déterminer l'absorption d'eau s'est inspiré de la norme ISO 62:2008.

Les composites ont été découpés de façon à obtenir des pavés présentant en moyenne les dimensions suivantes : 21 x 9,5 mm x 2,9 mm. Ces échantillons ont été immergés dans de l'eau distillée pour être ensuite sortis à des temps déterminés de 20, 48, 72 et 96 heures. Ils ont été essuyés avec du papier filtre et séchés avec de l'air comprimé. Les échantillons ont été pesés avec une balance de précision possédant une résolution de 0,1 mg. L'absorption d'eau a été calculée comme suit (Éq. 3.11) :

$$\text{Absorption d'eau (\%)} = [(m - m_{\text{initiale}}) / m_{\text{initiale}}] * 100 \quad \text{Éq. 3.11}$$

Chapitre 4 - Résultats et discussion

Dans un premier temps, l'acylation de la cellulose via un chlorure d'acide a été étudiée. Le but était ainsi de mimer les réactions les plus classiques de la bibliographie en simplifiant le système au maximum. Pour exemple, l'association chlorure de tosylo/acide gras, si commun à la bibliographie, a été remplacée par un chlorure d'acide.

4.1 Acylation par un chlorure d'acide

Comme énoncé dans la bibliographie, un acide gras à longue chaîne carbonée voit sa réactivité diminuée avec la longueur de sa chaîne carbonée. Une réaction entre un acide gras à 12 carbones, l'acide laurique, et la cellulose a donc été réalisée afin d'évaluer la réactivité des composés.

4.1.1 Acylation par le chlorure d'acide laurique sans catalyseur

Les filaments de cellulose ont été immergés dans une solution de chlorure d'acide laurique pour être finalement lavés avec de l'acétone (Figure 4.1).

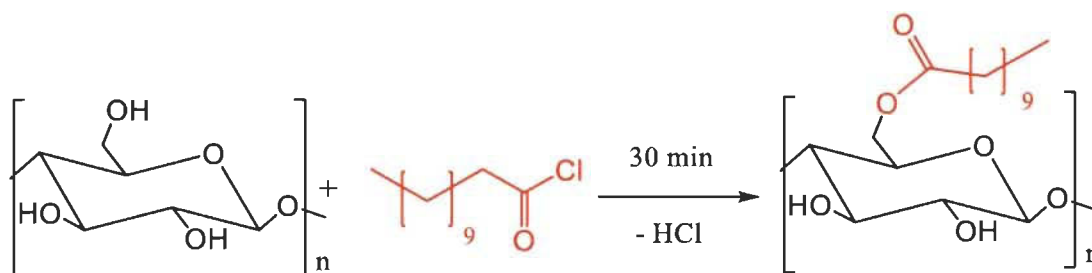


Figure 4.1 Acylation par un chlorure d'acide

La cellulose résultante subit alors un lavage au bicarbonate de sodium, puis un abondant lavage à l'eau et un lavage final à l'éthanol. Le produit est ensuite placé à l'étuve de manière à être séché. Le gain de poids de la cellulose ainsi traitée est nul.

L'analyse infrarouge de la cellulose a alors été réalisée, le but étant de vérifier si cette dernière est chimiquement modifiée (Figure 4.2). Les bandes caractéristiques de la cellulose ont été étudiées (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 Absorption IR de la cellulose native

Nombre d'onde cm^{-1}	Fonctions chimiques	Vibrations
3347	O-H	Valence
2950	CH_2 (asymétrique)	Déformation
2850	CH_2 (symétrique)	Déformation
1640	C = O (aldéhyde, lié à l'oxygène dans le cycle)	Valence
1427	C – O – H	Déformation
1112	C – O (carbone 2)*	Valence
1059	C – O (carbone 3)*	Valence
1034	C – O (carbone 6)*	Valence

* voir Figure 2.2

Le spectre IR de la cellulose traitée présente comparativement trois bandes significativement différentes (Tableau 4.2). Elles sont spécifiques à l'acide gras ajouté. En effet, ce dernier apporte les carbonés et la liaison ester responsables de ces absorptions.

Tableau 4.2 Bandes IR modifiées de la cellulose suite à la réaction avec un acide gras

Nombre d'onde cm^{-1}	Fonctions chimiques	Vibrations
2950	CH_2 (asymétrique)	Déformation
2850	CH_2 (symétrique)	Déformation
1740	C = O (ester)	Valence

Pour autant, l'intensité des bandes liées à l'acide gras est faible. Cette information, couplée au gain de masse nul, signifie que la cellulose est des plus faiblement substituées.

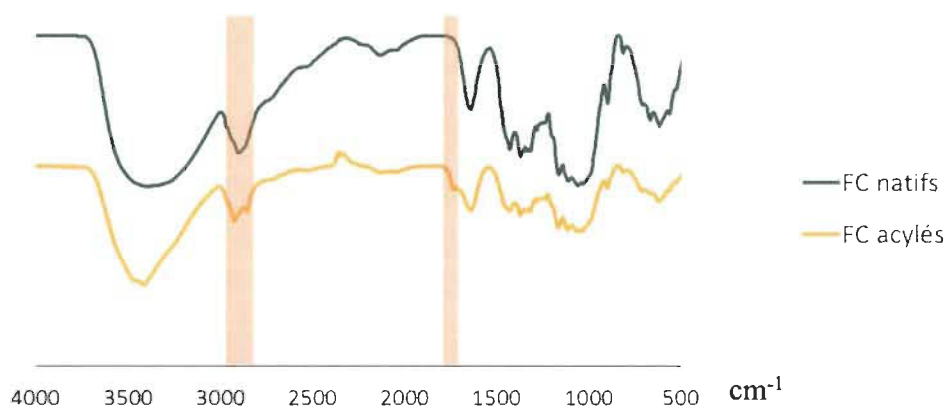


Figure 4.2 Spectre IR de l'acylation par un chlorure d'acide laurique (orange : bandes significatives, voir tableau 4.2)

Deux possibilités pourraient être étudiées afin d'obtenir une substitution plus significative de la cellulose. La première serait d'augmenter le temps de réaction. Cependant, un temps de réaction plus long amplifierait le temps de contact avec l'acide chlorhydrique, sous-produit de la réaction, provoquant dès lors une dégradation des plus significatives de la cellulose [27]. La seconde possibilité serait d'employer un catalyseur, méthode permettant par définition de limiter le temps de réaction, et donc, par conséquent, la dégradation acide. Cette méthode a donc été retenue pour la suite de l'étude.

4.1.2 Acylation par un chlorure d'acide laurique catalysé par du diiode

La réaction a été réalisée comme précédemment en présence de diiode. Ce dernier permet de catalyser la réaction de la manière suivante (Figure 4.3).

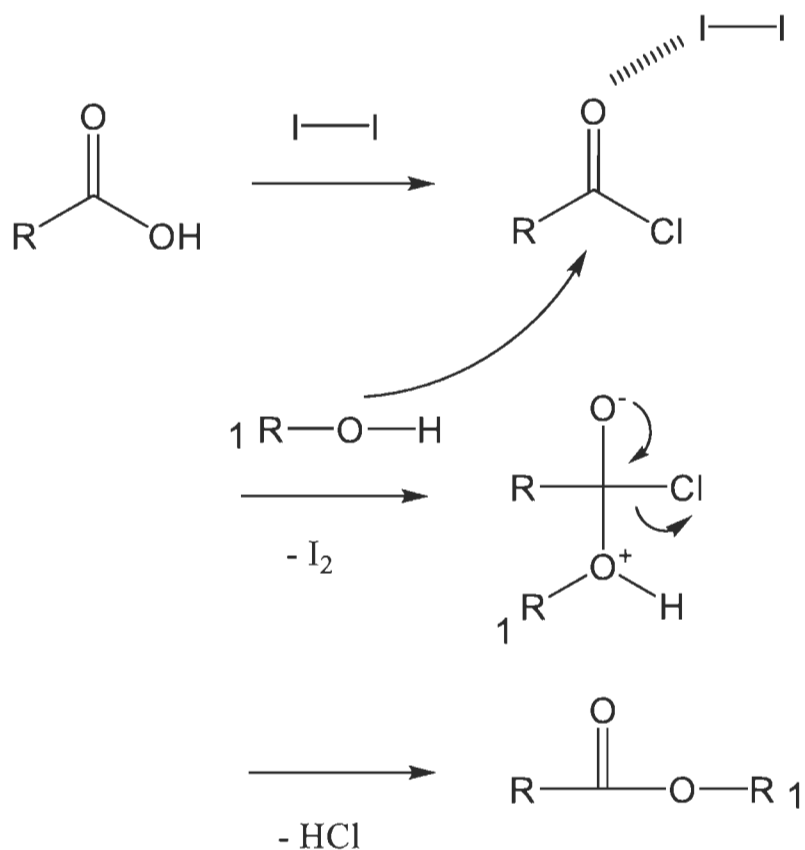


Figure 4.3 Réaction type d'estérification catalysé par du diiode

Le traitement en fin de réaction a nécessité une étape supplémentaire de lavage au thio-sulfate afin de neutraliser le catalyseur. Le spectre IR (Figure 4.4) montre les mêmes évolutions que précédemment citées, à savoir une bande à 1739 cm^{-1} , spécifique de la liaison carbonyle, mais également des bandes à 2854 et 2924 cm^{-1} liées au carbone de l'acide. De plus, on remarque une augmentation de l'intensité desdites bandes suite à la catalyse de la réaction. Cette dernière est donc une réussite. Le gain de masse de la cellulose permet de calculer un DS d'environ 0,3.

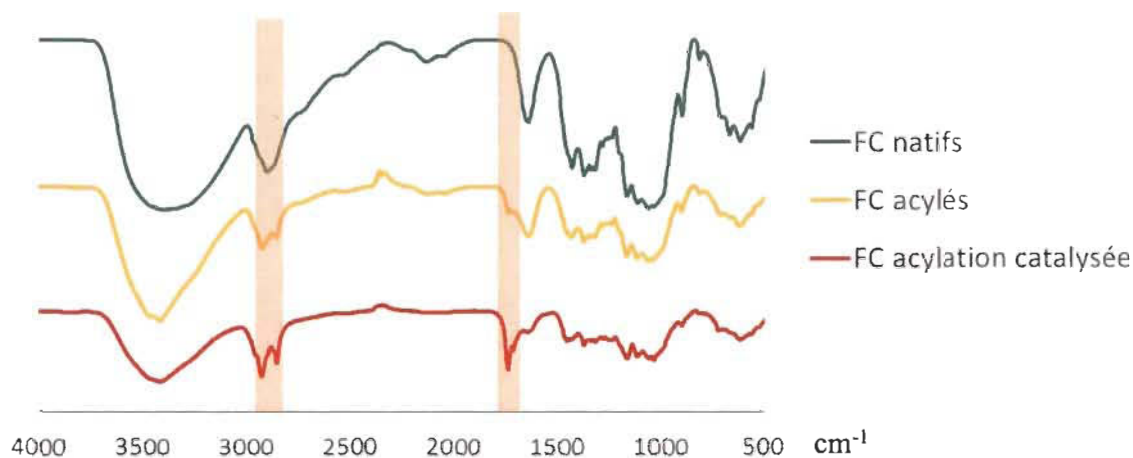


Figure 4.4 Spectres IR de cellulose acylé avec ou sans catalyseur
(orange : bandes significatives, voir tableau 4.2)

La présence de diiode est donc nécessaire quant au succès de la réaction. À noter que le degré de substitution maximum atteint est de 0,3. Un DS plus important signifierait certainement que la cellulose serait des plus dégradées, augmentant dès lors sa surface d'échange pour le milieu, expliquant par la même occasion l'obtention d'un DS plus important.

Il a ensuite été question de savoir si le diiode possède une activité catalytique suffisante pour assurer la réaction d'acylation avec un chlorure d'acide oléique, molécule présentant une chaîne carbonée plus longue, ainsi qu'une insaturation. Bien que moins réactive, cette molécule permettrait d'exacerber d'autant plus le côté hydrophobe de la cellulose.

4.1.3 Acylation par un chlorure d'acide oléique catalysé par du diiode

Les fibres de cellulose ont été immergées dans une solution de chlorure d'acide oléique et de diiode pendant 30 mn (Figure 4.5). La réaction est arrêtée par ajout d'éthanol et de thiosulfate de sodium, sous agitation mécanique puis filtration sur fritté. La cellulose subit alors un lavage au bicarbonate de sodium, puis un abondant lavage à l'eau et un lavage

final à l'éthanol. Le produit final est placé à l'étuve pour finalement passer dans un mélangeur, permettant ainsi de disperser les agglomérats.

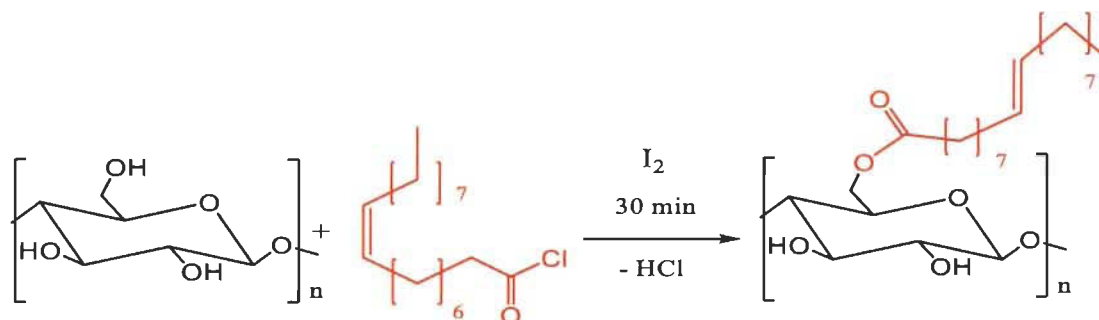


Figure 4.5 Acylation de la cellulose par un chlorure d'acide oléique

Le spectre infrarouge (Figure 4.6) montre la présence de la bande imputable au carbonyle à 1727 cm^{-1} . Le gain de poids de la cellulose permet de calculer un DS de 0,3.

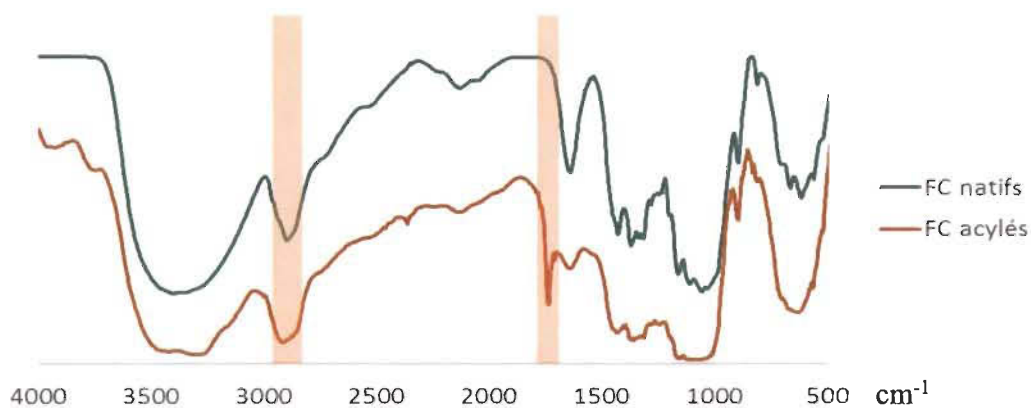


Figure 4.6 Spectres IR de cellulose acylé catalytiquement par un chlorure d'acide oléique (*orange : bandes significatives, voir tableau 4.2*)

Par la suite, la même réaction a été réalisée, à nouveau, mais en employant une quantité moindre de chlorure d'acide. Le but étant d'obtenir une cellulose ayant un plus faible degré de substitution et présentant, en accord avec l'observation globale la bibliographie, de meilleures propriétés mécaniques [27]. La cellulose ainsi obtenue présente un DS de l'ordre de 0,07.

Ainsi, le système chlorure/diiodure permet une substitution efficace de la cellulose. Il reste cependant à déterminer l'effet dudit traitement sur les propriétés de cette dernière.

4.1.4 Mesure de l'angle de contact de la cellulose

L'angle de contact de la cellulose ainsi traitée a été étudié (Tableau 4.3). Pour rappel, l'angle de contact représente la mouillabilité d'un matériau.

Tableau 4.3 Angle de contact de la cellulose acylée par le chlorure oléique

Angle de contact de la cellulose native	Angle de contact de la cellulose modifiée
58°	90°

Hors, il est communément admis que :

- pour un angle de contact inférieur à 90°, le matériau est hydrophile,
- pour un angle de contact supérieur à 90°, le matériau est hydrophobe.

Il y a donc, bel et bien, gain d'hydrophobicité suite au traitement [30].

4.1.5 Détermination de l'énergie de surface

L'angle de contact est modifié, ce qui signifie que l'énergie de surface est également affectée. L'étude de cette énergie permet de mettre en évidence que le traitement provoque sa diminution (Tableau 4.4).

Tableau 4.4 Énergie de surface de la cellulose acylée par le chlorure oléique

Énergie de surface de la cellulose native	Énergie de surface de la cellulose modifiée	Énergie de surface du Polyéthylène
45,59 mJ/m ²	23,7 mJ/m ²	24,1 mJ/m ² .

De plus, il y a rapprochement des niveaux d'énergies de la cellulose traitée et du polyéthylène. Le traitement permet donc, bel et bien, d'améliorer la compatibilité entre matrice et agent de renforcement.

Il ne reste donc qu'à définir l'effet de la cellulose ainsi substituée au sein d'une matrice de polyéthylène.

4.1.6 Propriétés et caractérisations des matériaux composite

La cellulose ainsi traitée a été incorporée à hauteur de 20 % massique au sein d'une matrice de polyéthylène. Les caractéristiques du composite résultant ont été étudiées.

4.1.6.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du composite ainsi obtenu se trouvent relativement analogues à celles d'un composite constitué de 20 % de cellulose native (Figure 4.7). De plus, l'effet de renforcement des filaments de cellulose, modifiés ou non, se trouve démontré. En effet, un matériau constitué exclusivement de polyéthylène (PE) présente un module de Young de l'ordre de 220 MPa contre 390 MPa pour un composite constitué de filaments de cellulose (FC). De même, la contrainte à la traction augmente, passant de 12 MPa pour du PE à 30 et 25,6 MPa pour un composite constitué respectivement de FC natif et de FC acylé.

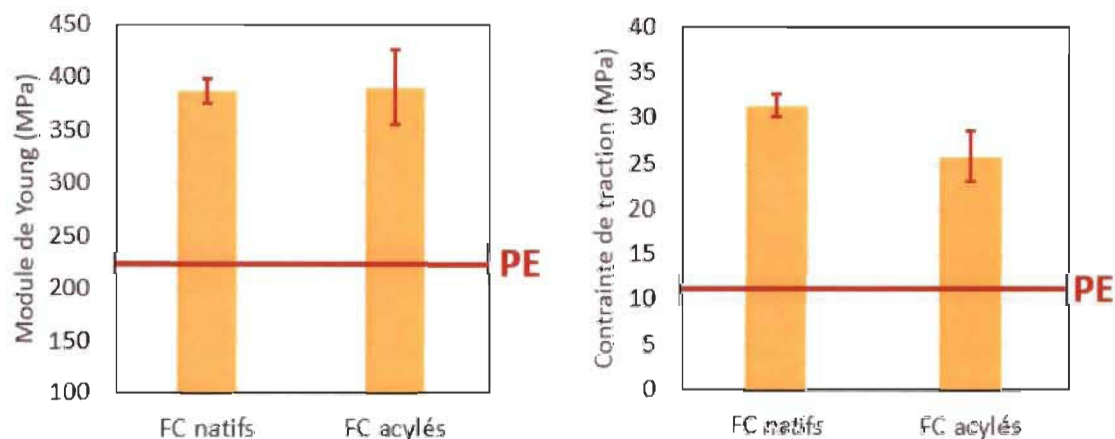


Figure 4.7 Propriétés mécaniques de composites à base de cellulose et du polyéthylène

L'effet de renfort mécanique étant démontré, il reste à définir le comportement à la rupture. Ce dernier est déterminé par le rapport entre tension et élongation (Figure 4.8). Le polyéthylène, pris isolément est ductile. Il possède un comportement plastique, se déformant fortement (jusqu'à 200 % de sa taille initiale) avant de se rompre sous l'effet d'une faible tension. L'incorporation de filaments de cellulose permet de donner un caractère fort et cassant : le composite absorbe alors une forte tension en se déformant peu avant de se briser.

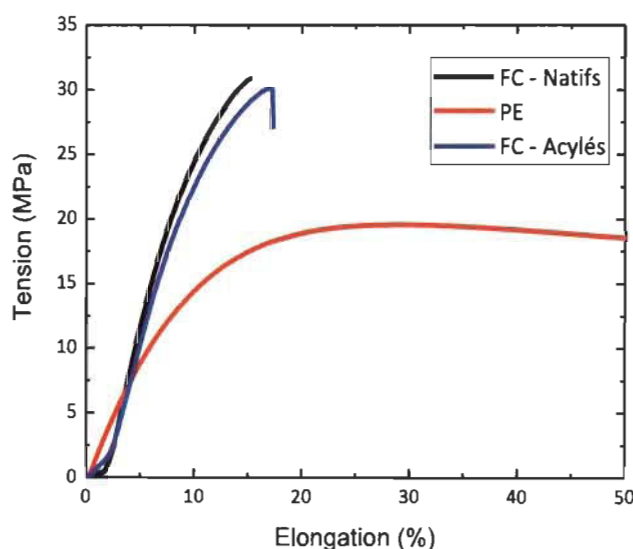


Figure 4.8 Rupture de composite avec de la cellulose acylée

4.1.6.2 Densité

La densité des composites résultants a également été étudiée (Tableau 4.5). L'incorporation de FC acylé induit une densité plus importante que pour son homologue avec cellulose native. Ce phénomène peut être expliqué par la proximité des énergies de surface entre cellulose et polyéthylène, suite au traitement permettant ainsi rapprochement et meilleure interconnexion de ces deux éléments.

Tableau 4.5 Densité d'un composite constitué de cellulose acylée par le chlorure oléique

Composite avec FC natifs	Composite avec FC acylé	Composite avec fibre de verre
0,94 g.cm ⁻³	1,015 g.cm ⁻³	1,5 g.cm ⁻³

Il est à noter que le composite final reste léger, notamment en comparaison d'un homologue constitué de fibre de verre. Cela est des plus intéressants en termes d'application, notamment en termes de manutention ou de transport.

4.1.6.3 Absorption d'eau

Enfin, la capacité d'absorption d'eau a également été étudiée (Figure 4.9). Ici, les résultats se sont relevés être des plus surprenants. En effet, les composites constitués de cellulose traitée présentent une plus forte absorption d'eau que leurs homologues constitués de cellulose native. Pour exemple, après seulement deux jours d'absorption d'eau, un composite composé de 20 % massique de FC traité absorbe plus de 3,2 % d'eau contre 1,8 % pour un composite formé de cellulose native.

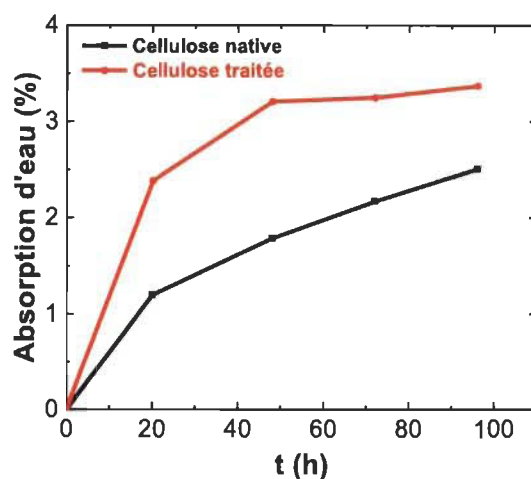


Figure 4.9 Absorption d'eau des composites

Il y a donc augmentation de l'absorption d'eau suite au traitement de la cellulose, et ce, malgré l'augmentation de l'angle de contact de cette dernière. L'hypothèse la plus crédible pour expliquer ce phénomène est liée à l'hydrolyse acide des filaments de cellulose. Pour rappel, la réaction d'acylation employée a comme sous-produit la formation d'acide chlorhydrique. Ce dernier aura tôt fait de réagir sur les parties amorphes de la cellulose et de provoquer leur dégradation, au moins partielle. Cela provoquera la formation de fragments de filaments de cellulose et augmentera donc la surface d'échange de cette dernière avec son milieu. Pour confirmer ou infirmer l'hypothèse sur l'effet de dégradation de la cellulose, les filaments ont été visualisés.

4.1.6.4 MEB

Des clichés par MEB (Microscopie Électronique à Balayage) des filaments natifs et traités ont été réalisés (Figure 4.10 et Figure 4.11). Ces derniers permettent de mettre en évidence un effet de fragmentation de la cellulose suite au traitement par le chlorure d'acide gras.

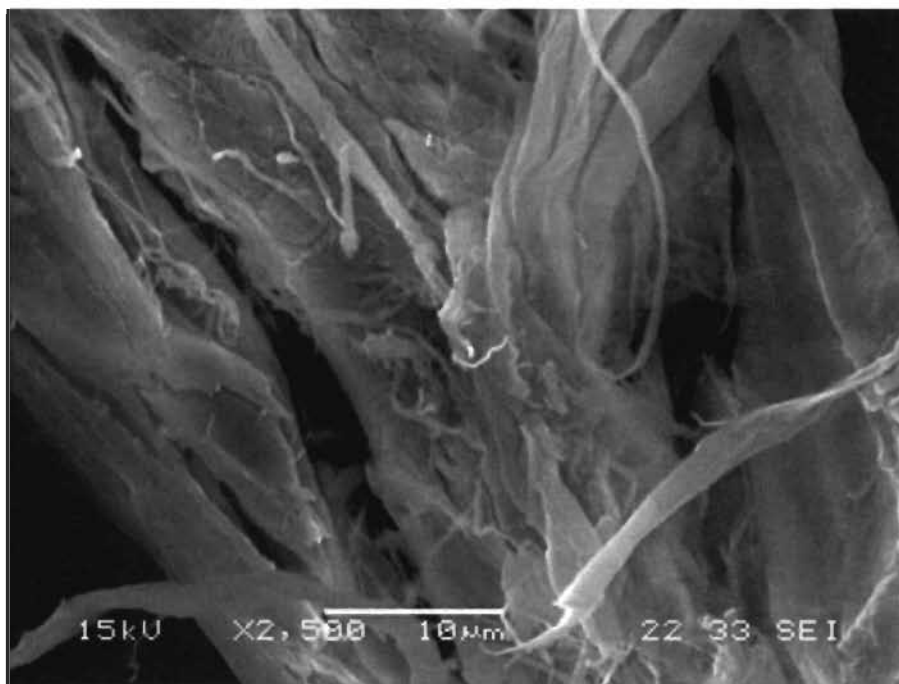


Figure 4.10 Filaments natifs observés au MEB

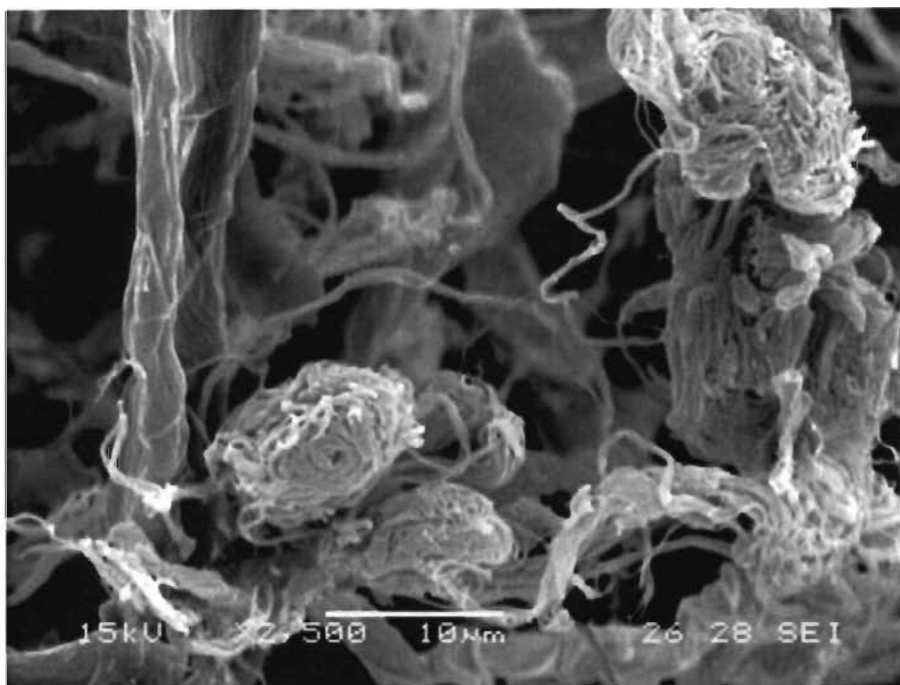


Figure 4.11 Filaments traités observés au MEB

La fragmentation de la cellulose change la morphologie des filaments, ce qui favorise la création de microcavités au sein des filaments, augmentant ainsi la surface d'échanges de la cellulose avec son environnement et donc avec l'eau. Ceci explique par la même occasion l'augmentation fulgurante de l'absorption d'eau par les composites constitués de cellulose ainsi traitée.

L'hypothèse de la dégradation acide de la cellulose est donc validée. Afin de quantifier cette dernière, la morphologie des filaments a été étudiée de manière plus précise.

4.1.6.5 FQA

L'analyse FQA (ou son homologue français, AQF, Analyseur de Qualité des Fibres) des filaments de cellulose a été réalisée. Cependant, les filaments ont dû être prétraités de manière à retirer les acides gras fixés sur la cellulose. En effet, la FQA mesure la longueur des fibres après leurs dispersions au sein du solvant d'analyse. Sans dispersion, l'appareil va mesurer la longueur de multiples amas de filaments, qui ne sauraient être représentatifs de la longueur réelle d'un filament. Hors, la FQA employée disperse les filaments dans

l'eau. Les fibres acylées y restent en agglomérats, leur caractéristique hydrophobe leur interdisant toute dispersion. Il n'est donc pas possible d'effectuer de comparaison pertinente entre filaments natifs et modifiés. Pour contrer ce phénomène, l'ensemble des filaments acylés ou non, ont subi une saponification avant ladite analyse. Pour cela, les filaments ont été immergés dans une solution de soude pendant 24 heures avant d'être lavés abondamment à l'eau et à l'éthanol sur Büchner.

L'analyse FQA met en évidence une augmentation de la longueur des filaments traités (tableau 4.6).

Tableau 4.6 Résultat de la FQA des filaments acylés

	Filaments natifs	Filaments modifiés
Longueur pondérée (mm)	0,341	0,612
Taux de fines (%)	73,16	61,72

Pour autant, il est impossible que le traitement, surtout après sa neutralisation par saponification, provoque un allongement des fibres. A l'inverse, les filaments devraient apparaître comme étant plus court suite à la dégradation acide.

Ce phénomène peut être expliqué par la diminution du taux de fines. Avec la disparition des filaments les plus courts, il est normal que la longueur moyenne pondérée augmente. Cette diminution peut être expliquée par l'hydrolyse acide et l'élimination des fines lors des étapes opératoires (pour exemple, les filaments ont été trop fins pour être retenu lors des filtrations sur Büchner).

Bien que l'acylation de la cellulose ait été conduite avec succès, les résultats sont plutôt mitigés. Si le traitement ne provoque pas de pertes des propriétés mécaniques de la cellulose au sein des composites, il augmente fortement la quantité d'eau absorbable par ces derniers. Et pour cause, la réaction d'un chlorure d'acide sur de la cellulose produit de l'acide chlorhydrique. Celui-ci a tôt fait de réagir avec cette dernière, provoquant alors sa dégradation et l'augmentation de sa surface spécifique.

Ils existent différentes possibilités pour contrer ce phénomène. Il est possible d'employer des solvants de réaction de type pyridine, de manière à piéger l'acide dès sa formation. Une autre voie consisterait à réaliser la réaction sous vide de manière à vaporiser l'acide chlorhydrique, dès sa formation (ce dernier ayant une température d'ébullition de 48°C). En d'autres termes, il serait nécessaire de complexifier le milieu réactionnel pour s'assurer que la réaction provoque le minimum d'effet délétère. Il n'y a donc aucun potentiel vert de ladite réaction.

Pour cette raison, une autre approche a été étudiée, approche qui veut présenter un coût moindre, aussi bien en termes environnemental qu'économique.

4.2 Traitement par une huile végétale

4.2.1 Choix de l'huile végétale

Une huile végétale est un corps gras extrait d'une plante oléagineuse, c'est-à-dire d'une plante dont les graines, noix ou fruits contiennent des lipides. Ces lipides sont eux-mêmes majoritairement constitués d'acide gras, molécules présentant une fonction acide carboxylique couplée à une longue chaîne carbonée. Les acides gras, au sein d'une huile végétale, sont sous forme de triglycérides, c'est-à-dire liés par une liaison ester à une molécule de glycérol. Le choix de l'huile s'est porté sur l'huile de canola (ou huile de colza). Cette huile est constituée de 61 % d'acide gras mono-insaturé de type oléique. De plus, 94 % des acides gras de cette huile possèdent une chaîne carbonée de 18 carbones et ne varient que par le nombre d'insaturations. En d'autres termes, cette huile possède une faible variété chimique, ce qui favorisera la compréhension des réactions et des résultats observés.

4.2.2 Traitement chimique

Chimiquement parlant, le but de la réaction est d'assurer la transestérification de la cellulose par attaque nucléophile de cette dernière sur l'acide gras (Figure 4.12) [30].

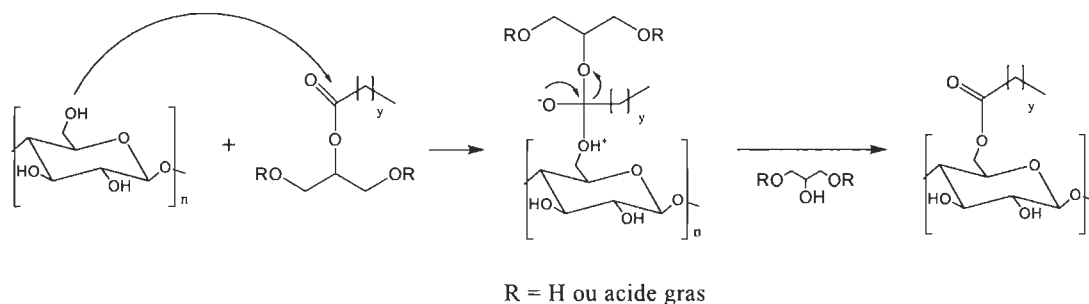


Figure 4.12 Transestérification de la cellulose par une huile végétale

La réaction est en elle-même des plus simples à réaliser. En effet, il suffit de mettre la cellulose en contact d'une solution de 20 % d'huile et de 80 % d'acétone. La masse d'huile à employer correspond à quatre fois la masse de cellulose à estérifier. L'emploi d'une quantité différente d'huile ou d'un autre ratio huile/acétone ne permet pas d'estérifier efficacement ou significativement la cellulose.

Au cours de cette étude, deux conditions de réaction ont été retenues :

- Chauffage à 130°C pendant 2 heures, conduisant à un DS faible, de l'ordre de 0,04
- Chauffage à 130°C pendant 4 heures, conduisant à un DS fort, de l'ordre de 0,4

À noter qu'un traitement thermique plus faible ne permet pas d'effectuer une substitution significative de la cellulose. Si le traitement est plus important, il y a un effet de dégradation de cette dernière, lui interdisant tout emploi comme agent de renforcement.

L'acétone, ici employée comme solvant de réaction, a comme unique but d'assurer la meilleure interpénétration de l'huile au sein de la cellulose. Des essais ont également été conduits en la remplaçant par de l'éthanol. Cependant, les huiles n'y sont pas parfaitement solubles. Cela provoque une dispersion non uniforme de l'huile et donc, entraîne un traitement non homogène de la cellulose.

4.2.3 Caractérisation de la cellulose

4.2.3.1 Analyse IR

La cellulose ainsi traitée a été caractérisée à l'aide de l'IR. Le spectre montre, comme pour l'acylation par le chlorure d'acide, la modification des bandes carbonées à 2935 et 2850 cm^{-1} , ainsi que l'apparition d'une bande carbonyle à 1740 cm^{-1} , laissant présager du succès de la réaction (Figure 4.9). Il est également à constater que l'intensité de bandes liées à l'acide gras augmente avec le taux de substitution de la cellulose.

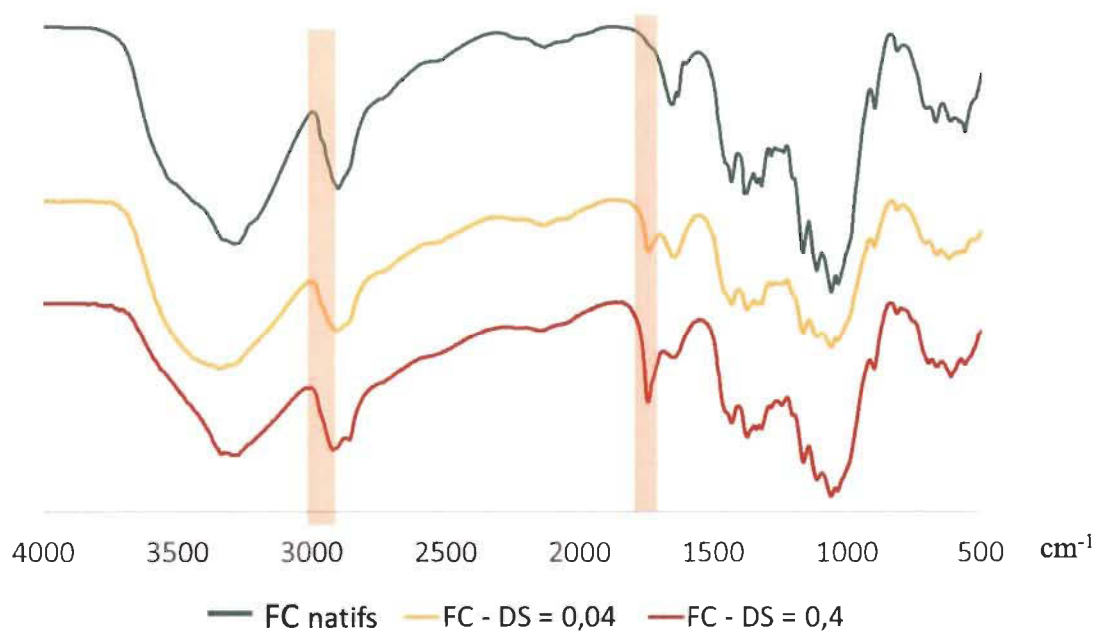


Figure 4.13 Spectre IR de la cellulose estérifiée (*orange : bandes significatives, voir tableau 4.2*)

4.2.3.2 Analyse RMN

La cellulose a également été caractérisée par RMN du carbone solide (Figure 4.14).

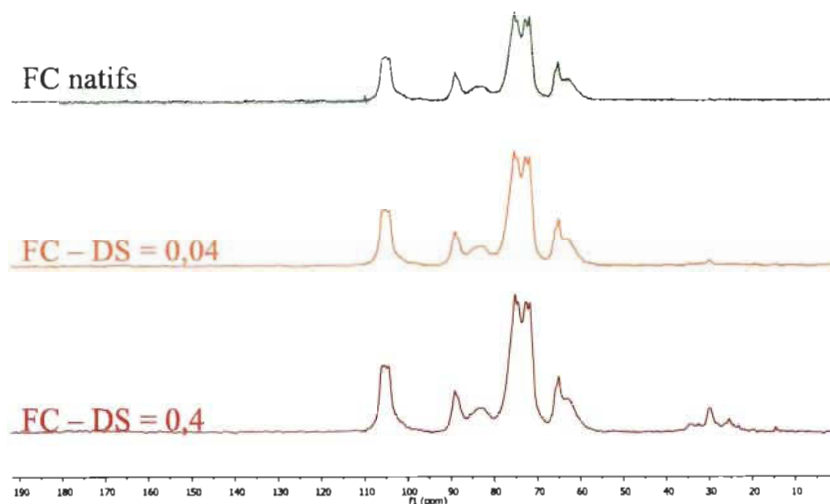


Figure 4.14 Spectre RMN de la cellulose native et estérifiée

Les pics liés à la cellulose native ont été déterminés (Tableau 4.7).

Tableau 4.7 Intégration RMN de la cellulose native

Déplacements chimiques (ppm)	Carbones
107 – 102	C1 de la cellulose
90 – 82	C4 de la cellulose
76 - 69	C2, C3, C5 de la cellulose
66 - 59	C6 de la cellulose

Chaque carbone de la cellulose n'intègre pas sur un déplacement chimique précis. Ce phénomène est lié à l'état semi-cristallin de la cellulose. En effet, parties amorphes et cristallines n'intègrent pas à la même valeur, expliquant ainsi que chaque carbone possède une plage d'intégration [31].

Suite à la modification chimique, plusieurs pics apparaissent entre 10 et 40 ppm. Ces derniers sont liés aux carbones primaires portés par l'acide gras. De plus, l'intensité desdits pics augmente, bel et bien, avec le taux de substitution de la cellulose (Figure 4.11).

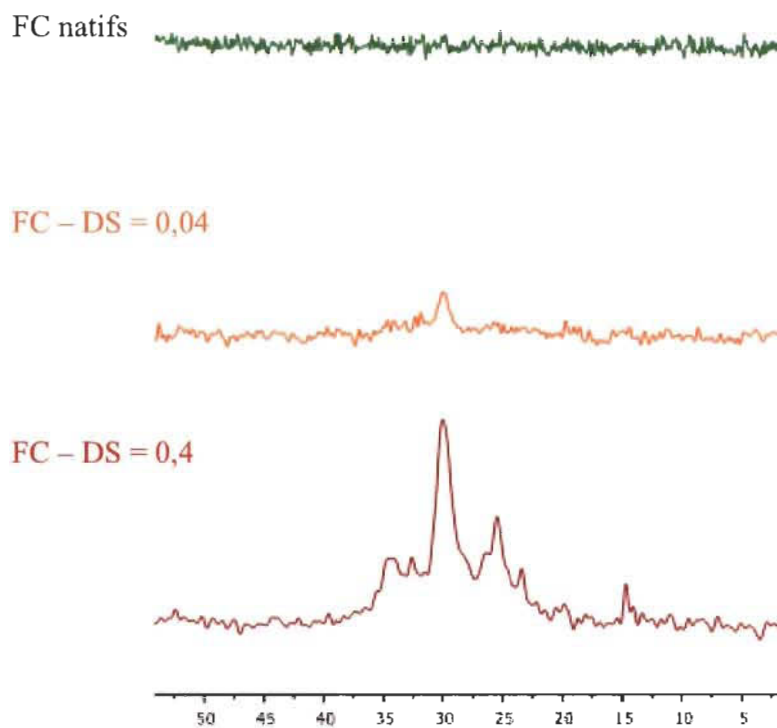


Figure 4.15 Grossissement du spectre RMN - zone des carbones primaires

La cellulose est donc bel et bien chimiquement modifiée. Encore reste-t-il à déterminer si ses propriétés physico-chimiques sont changées.

4.2.3.3 Angle de contact

L'angle de contact évolue de manière analogue au traitement avec le chlorure d'acide, à savoir qu'il augmente suite au traitement (Tableau 4.8).

Tableau 4.8 Angle de contact de la cellulose acylée par le chlorure oléique

Angle de contact cellulose native	Angle de contact cellulose modifiée DS = 0,04	Angle de contact cellulose modifiée DS = 0,4
58°	80°	90°

4.2.3.4 Énergie de surface

Pour rappel, deux éléments possédant des énergies de surface proches sont compatibles. Le traitement par l'huile permet de diminuer l'énergie de surface des filaments (Tableau 4.9). Il permet ainsi de tendre vers le niveau d'énergie du polyéthylène. Il y a donc bel et bien un effet de compatibilité du traitement.

Tableau 4.9 Énergie de surface de la cellulose traitée par une huile végétale

cellulose native	cellulose modifiée DS = 0,04	cellulose modifiée DS = 0,4	Polyéthylène
45,49 mJ/m ²	29,84 mJ/m ²	22,63 mJ/m ²	24,1 mJ/m ²

4.2.3.5 MEB

Le MEB permet d'expliquer l'augmentation de l'angle de contact, la diminution de l'énergie de surface et affirme, par la même occasion, le succès du traitement (Figure 4.16 et Figure 4.17). Les images obtenues montrent que l'huile, et donc les acides gras, recouvrent la cellulose. A noter également que le taux de filaments fins semble inférieur, suite au traitement.

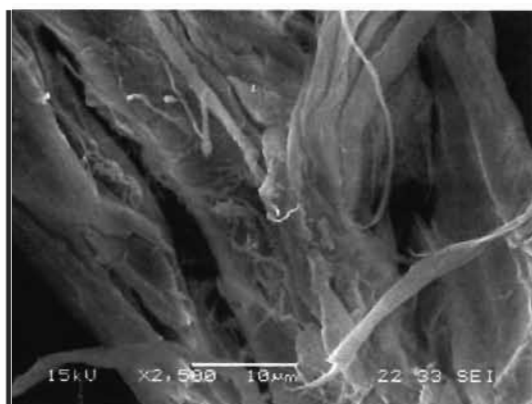


Figure 4.16 Filaments de cellulose natifs observés au MEB

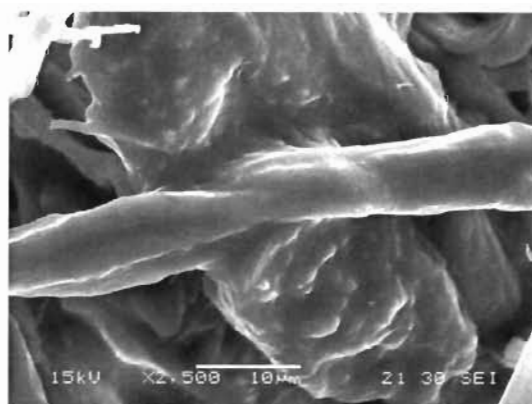


Figure 4.17 Filaments de cellulose modifiés (DS = 0,4) observés au MEB

4.2.3.6 FQA

La FQA des filaments a été réalisée, le but étant de définir si le traitement réalisé provoque la dégradation desdits filaments (Tableau 4.10). Les filaments modifiés qui ont été testés correspondent à ceux obtenus par le traitement le plus drastique (130°C pendant 4 heures). Comme pour le cas de l'acylation par les chlorures, les filaments ont subi une saponification.

Tableau 4.10 Résultat de la FQA des filaments estérifiés

	Filaments natifs	Filaments modifiés
Longueur pondérée (mm)	0,341	0,332
Taux de fines (%)	73,16	72,49

Les caractéristiques des filaments sont sensiblement analogues. Il peut cependant être remarqué une légère diminution de la longueur pondérée, suite au traitement. Il y a donc dégradation partielle de la cellulose. Cependant, cette dernière reste peu significative et ne doit pas influencer, outre mesure, les propriétés des composites.

4.2.4 Caractérisation des composites

4.2.4.1 Effet du degré de substitution de la cellulose au sein des composites

Afin d'évaluer l'effet de la substitution de la cellulose, des composites à hauteur de 20 % massique de cellulose modifiée et de 80 % de polyéthylène ont été réalisés. Les propriétés de ces derniers ont été étudiées.

4.2.4.2 Propriétés mécaniques

Le traitement par l'huile provoque une diminution des propriétés mécaniques (Figure 4.18). Plus la cellulose est substituée et plus le composite final présente de faibles propriétés mécaniques. La diminution desdites propriétés est telle qu'un matériau constitué exclusivement de polyéthylène présente de meilleures propriétés qu'un composite constitué de la cellulose la plus substituée.

Il a déjà été démontré que la dégradation des filaments est peu significative suite au traitement. La diminution des propriétés mécaniques ne peut donc s'expliquer que par l'encombrement dû aux substituant de la cellulose. Ces derniers provoquent la disruption des liaisons hydrogènes de la cellulose, expliquant ainsi la diminution des propriétés mécaniques.

Le comportement à la rupture doit donc lui aussi être modifié. En effet, le rapport entre tension et élongation montre un gain de ductilité des composites constitués de cellulose modifiée. Plus la modification de cette dernière est importante et plus le composite est ductile, présentant dès lors une déformation plastique importante ainsi qu'une faible force de tension (Figure 4.19).

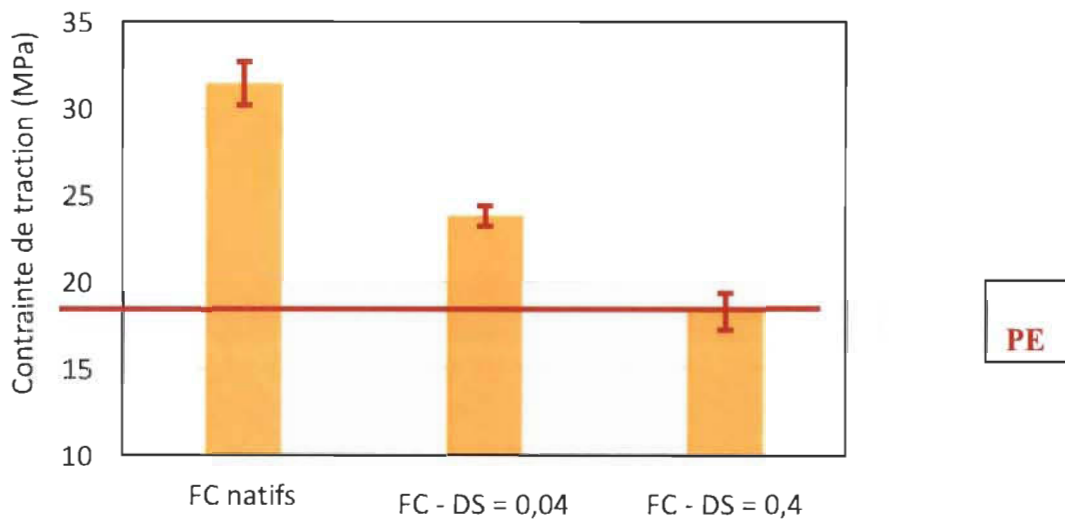
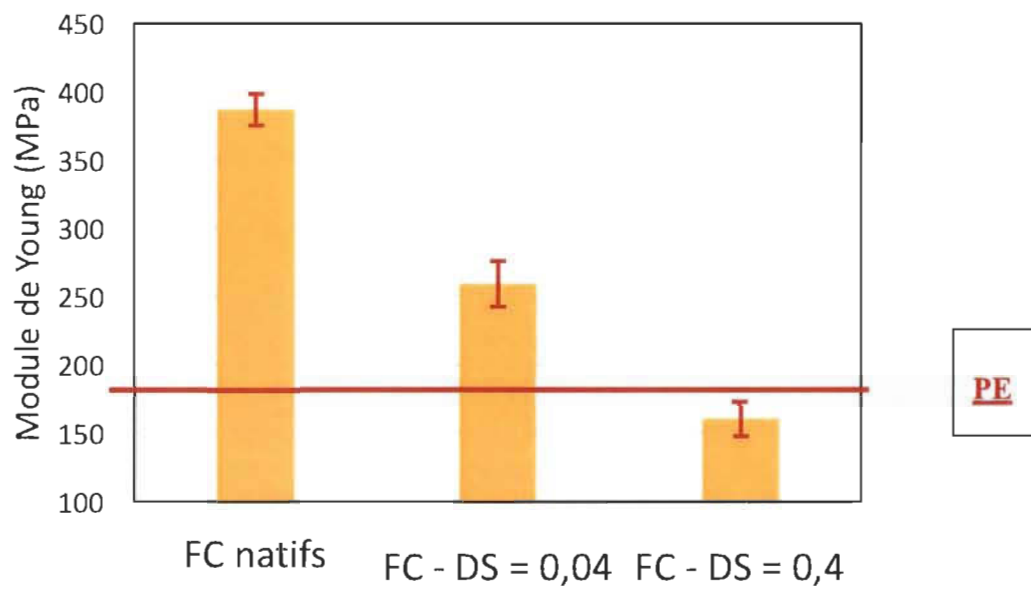


Figure 4.18 Propriétés mécaniques des composites selon le DS de la cellulose

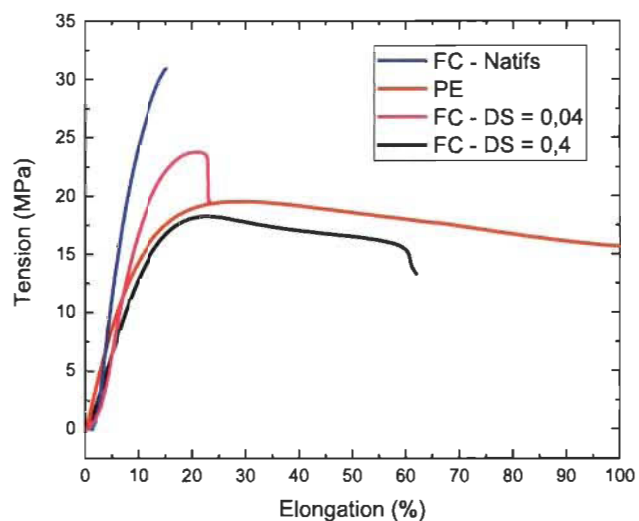


Figure 4.19 Comportement à la rupture des composites selon le DS de la cellulose

4.2.4.3 Densité

Comme pour le cas de l'acylation par le chlorure d'acide, la densité du composite augmente suite à la modification de la cellulose, preuve supplémentaire du gain d'affinité entre matrice et agent de renforcement (Figure 4.20). Ce phénomène est d'autant plus important que la cellulose est substituée.

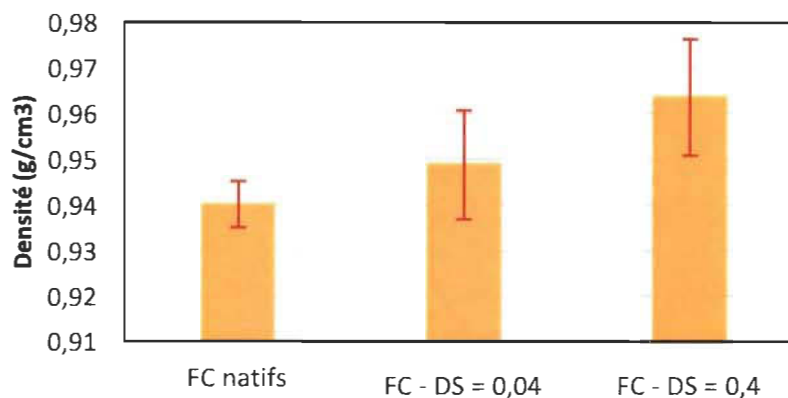


Figure 4.20 Densité des composites selon le DS de la cellulose

4.2.4.4 Absorption d'eau

Plus la cellulose est substituée et moins le composite absorbe d'eau (Figure 4.21). Cette diminution est d'autant plus forte que la cellulose est substituée.

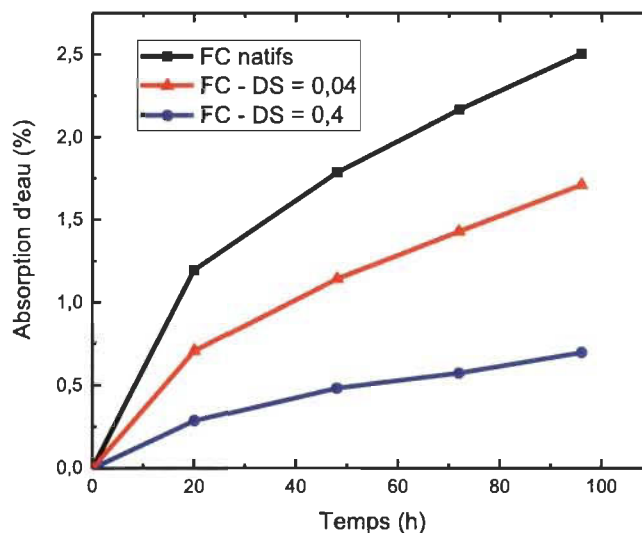


Figure 4.21 Absorption de composite selon le DS de la cellulose

4.2.4.5 MEB

Le faible taux d'absorption d'eau ainsi que le maintien des propriétés mécaniques peuvent être expliqués par la visualisation des composites. En effet, les images MEB suivantes permettent de comparer l'allure des filaments natifs et modifiés (DS=0,4), au sein de la matrice (respectivement Figure 4.22 et Figure 4.23). Pour le cas où la cellulose a été modifiée, il est comparativement bien plus difficile de distinguer les filaments de la matrice, le traitement leur donnant des caractéristiques proches. Il est facilement concevable que l'eau éprouve la plus grande difficulté à dépasser le revêtement huileux de la cellulose et ne peut donc pas interagir avec cette dernière.

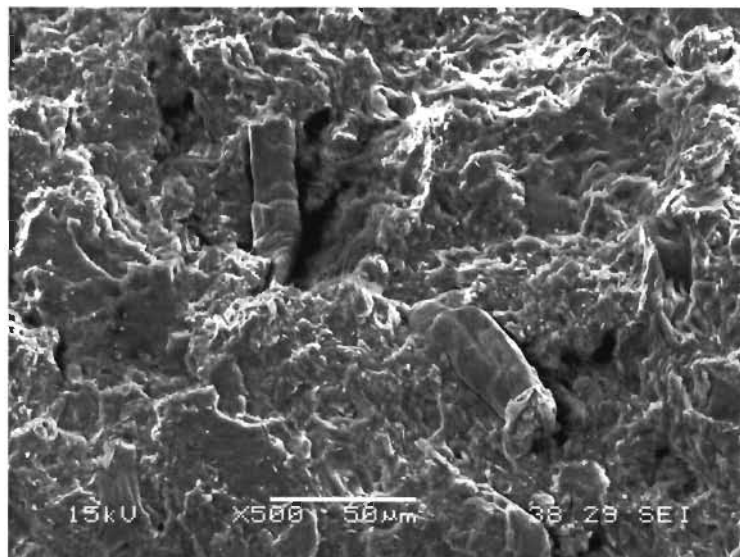


Figure 4.22 Filaments de cellulose natifs au sein d'une matrice de PE observés au MEB

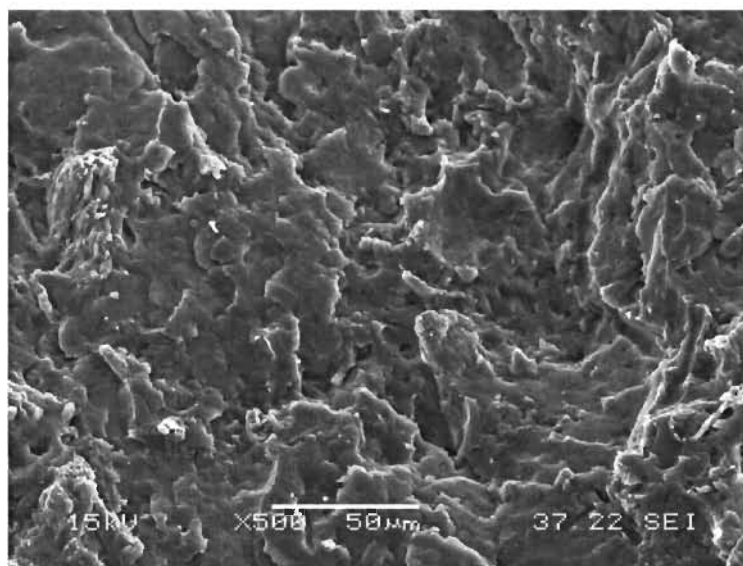


Figure 4.23 Filaments de cellulose traités au sein d'une matrice de PE observés au MEB

De plus, bien que cela ne soit qu'indicatif, ces clichés démontrent la compatibilité accrue de la cellulose envers la matrice suite au traitement.

L'absorption d'eau étant diminuée, il est des plus intéressants de connaître la tenue des composites dans le temps. En effet, l'altération des propriétés mécaniques devrait se révéler être moindre, étant donné qu'ils absorbent de plus faibles quantités d'eau.

4.2.4.6 Test de trempage

Les composites ont été immergés dans l'eau, pendant cinq jours, puis ont été mécaniquement testés. Un composite constitué de cellulose native voit ces propriétés mécaniques drastiquement diminuées après un tel traitement (Figure 4.24). Ainsi, son module de Young diminue, passant de 386,36 MPa à 266,54 MPa (facteur de réduction de 1,45) se rapproche ainsi du module de Young du polyéthylène, ce dernier étant de 216,64 MPa. À l'inverse, les composites constitués de cellulose modifiée voient leurs propriétés mécaniques faiblement diminuées, si ce n'est même se maintenir. Le traitement a donc un effet positif sur la résistance à l'eau des composites.

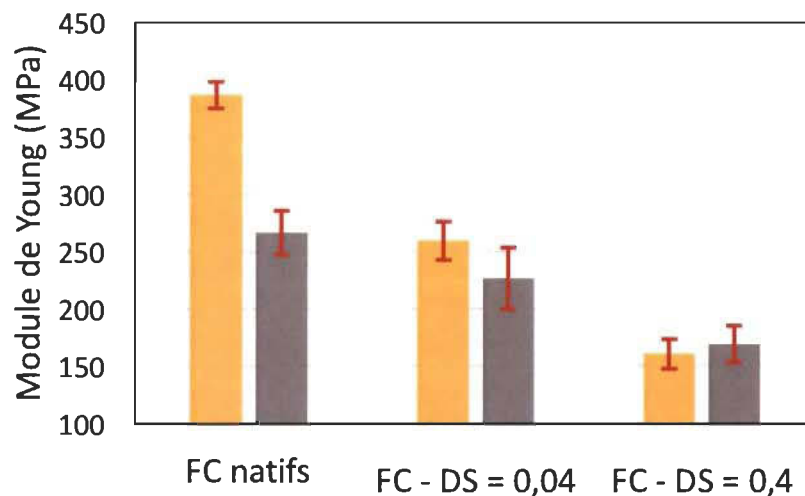


Figure 4.24 Module de Young selon le trempage de composites variant par le DS de la cellulose (*jaune : avant trempage, gris : après trempage*)

4.2.5 Effets du taux de cellulose au sein des composites

L'étude sur les composites a été poussée, le but étant de comprendre au mieux l'effet de renforcement de la cellulose modifiée. Pour cela, différents taux d'incorporation de cellulose (10, 20 et 30 %) ont été testés. Aucun composite n'a été réalisé avec une quantité plus importante de cellulose.

Il a déjà été démontré que la cellulose trop fortement substituée provoque une forte diminution des propriétés mécaniques. Les composites qui s'ensuivent ont donc été réalisés avec de la cellulose faiblement substituée (DS de l'ordre de 0,04), de manière à obtenir les meilleures propriétés mécaniques tout en gardant l'effet hydrophobe lié au traitement.

4.2.5.1 Densité

La densité des composites a été étudiée. Cette dernière est directement corrélée au taux de cellulose : il y a augmentation de la densité avec la charge en filament (Figure 4.25).

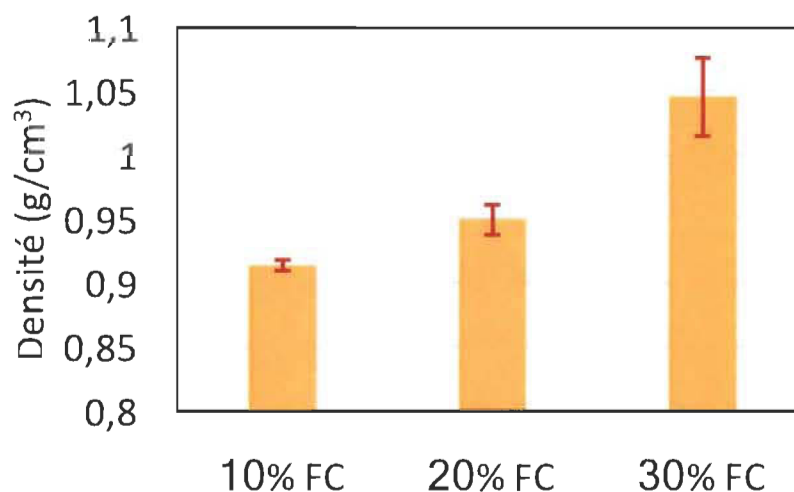


Figure 4.25 Densité des composites selon le taux de cellulose

Les composites ont également été mécaniquement testés, permettant ainsi de déterminer le module de Young ainsi que la contrainte à la traction de ces derniers.

4.2.5.2 Propriétés mécaniques

L'effet de renforcement sur le module de Young semble exponentiel (Figure 4.26). En effet, un taux de 10 ou 20 % de cellulose conduit à l'obtention de composites présentant des propriétés mécaniques analogues. Pour autant, l'incorporation de cellulose jusqu'à un total de 30 % permet d'obtenir un effet de renforcement des plus significatifs. Le module de Young, alors de l'ordre de 250 MPa, augmente à plus de 370 MPa.

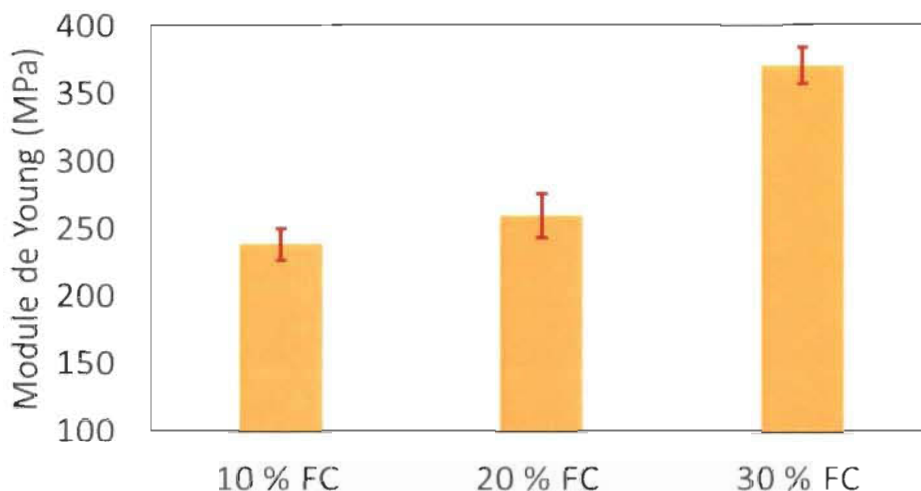


Figure 4.26 Module de Young des composites selon le taux de cellulose

Ces propos ne concernent cependant que le module de Young. En effet, l'effet de renforcement, quant à la contrainte à la traction, se veut plus linéaire (Figure 4.27). Cette dernière est de 21,62 pour un composite avec 10 % de filaments de cellulose et augmente d'environ 2,2 MPa par tranche de 10 % de filaments, atteignant ainsi jusqu'à 26,1 MPa pour un composite constitué à 30 % desdits filaments.

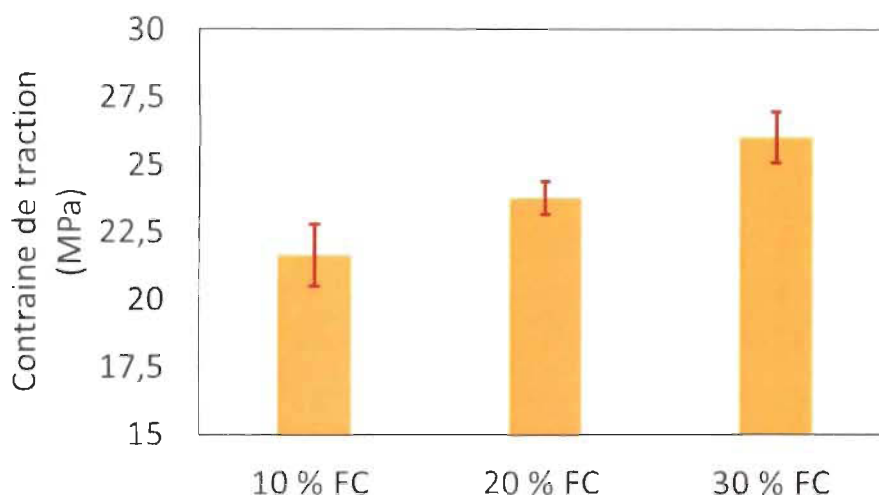


Figure 4.27 Contraîne de traction des composites selon le taux de cellulose

Il est à noter que l'augmentation de la charge en fibres permet d'améliorer les propriétés mécaniques des composites et donc de contrer l'effet de diminution de renforcement des filaments, suite à la modification chimique (Figure 4.28). Pour exemple, un composite constitué de 30 % de filaments modifiés avec un DS de 0,04 et un composite constitué de 20 % de filaments natifs présentent des modules de Young sensiblement analogues.

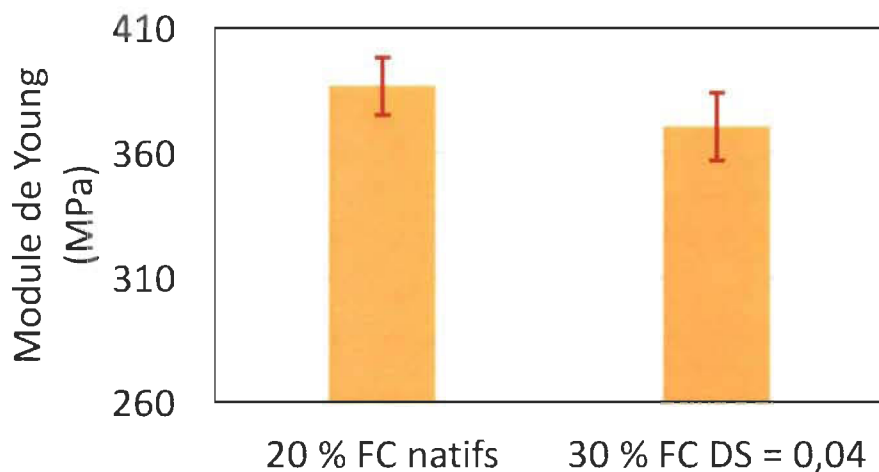


Figure 4.28 Comparaison du module de Young de deux composites variant par le taux et la modification de la cellulose

Le comportement à la rupture a été étudié (Figure 4.29). Un faible taux de filaments favorise le caractère ductile du composite. À l'inverse, un fort taux de filaments conduit à l'obtention d'un composite fort et peu déformable.

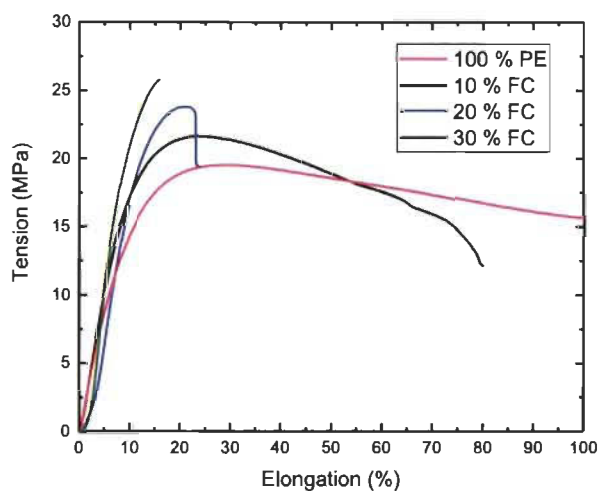


Figure 4.29 Comportement à la rupture des composites selon le taux de cellulose modifiée (DS=0,04)

4.2.5.3 Absorption d'eau

Enfin, l'absorption d'eau a été étudié (Figure 4.30). De manière peu surprenante, plus un composite est constitué de cellulose et plus ce dernier absorbe de l'eau.

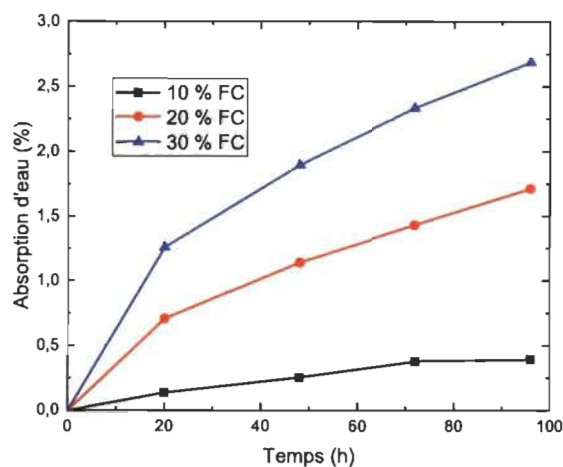


Figure 4.30 Absorption d'eau selon le taux de cellulose au sein de composites

Il est également à remarquer que d'un composite constitué de 30 % de filaments modifiés et d'un composite constitué de 20 % de filaments natifs présente une absorption d'eau analogue (Figure 4.31).

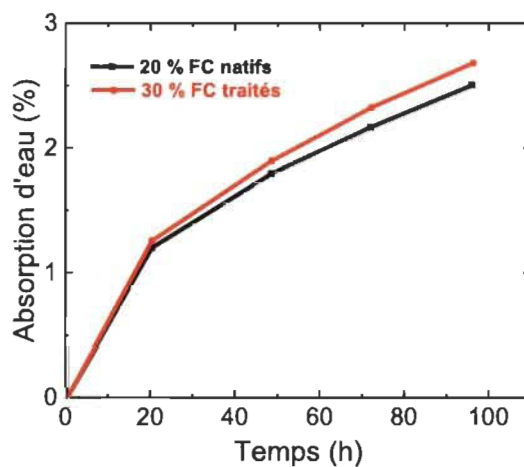


Figure 4.31 Comparaison de l'absorption d'eau d'un composites constitués de cellulose native ou modifié

Le traitement de la cellulose, par une huile végétale, a été réalisé avec succès. La réaction présente l'avantage d'être des plus simples à réaliser et à contrôler. La cellulose qui en résulte présente un caractère hydrophobe exacerbé ainsi qu'une meilleure affinité avec le polyéthylène. Son incorporation, au sein de composites, révèle que les filaments de cellulose perdent en propriétés mécaniques selon la prégnance du traitement. La perte de propriétés mécaniques peut cependant être contrée par l'emploi d'une plus grande quantité de filaments de cellulose. Il est surtout à noter que les composites résultants présentent une résistance à l'eau améliorée.

Chapitre 5 - Conclusions

Ce présent document traite de l'amélioration de l'hydrophobicité de la cellulose ainsi que de l'incorporation de cette dernière, au sein d'une matrice de polyéthylène. Le but est l'obtention de composites celluloses présentant une résistance à l'eau. Ils doivent notamment en absorber le moins possible et leurs propriétés mécaniques ne doivent pas être altérées. Le choix du traitement s'est porté sur les acides gras, molécules amphiphiles pouvant réagir sur la cellulose et exacerber son côté hydrophobe. Deux traitements ont ainsi été considérés.

Le premier met en jeu un chlorure d'acide. Un catalyseur de type diiode a été ajouté à la réaction, les chlorures à longues chaînes ne possédant pas une réactivité suffisante pour assurer l'acylation effective de la cellulose. Ce système réactionnel permet une substitution efficace de la cellulose, la réaction tendant à être totale tout en étant réalisée à température ambiante et en moins de trente minutes. Les filaments de cellulose ainsi obtenus présentent une capacité de renforcement analogue aux filaments non traités. Les filaments montrent également un gain d'hydrophobicité, l'angle de contact augmentant de 58 à 90° suite au traitement. Pour autant, les composites constitués de cellulose modifiée absorbent près de 3,3% d'eau contre 2,5% pour leurs homologues constitués de cellulose native. Et pour cause, une simple observation au MEB démontre que la cellulose est dégradée et possède une surface spécifique augmentée. Bien que cette méthode d'acylation soit efficace, elle ne répond pas aux objectifs de ce projet de recherche.

Un second traitement a donc été étudié. Se voulant plus vert, celui-ci met en jeu une huile végétale ainsi que de l'acétone. Un simple traitement thermique permet d'obtenir un effet d'enrobage de la cellulose, exacerbant par la même occasion son côté hydrophobe. L'angle de contact augmente ainsi de 58 jusqu'à 90° après traitement. Les composites obtenus en suivant cette méthode présentent un module de Young de 330 MPa et une absorption d'eau de 1,6%. En comparaison, les composites constitués de filaments de cellulose natifs possèdent un module de Young de 370 MPa et absorbe 2,5% d'eau. Le traitement provoque donc une diminution des propriétés mécaniques mais confère une résistance accrue à l'eau, permettant ainsi d'assurer le maintien des propriétés mécaniques

suite au mouillage là où un composite constitué de cellulose native voyait ces propriétés mécaniques être divisées par 1,5.

L'étude du taux de cellulose introduit au sein du composite démontre qu'il est possible de contrer l'affaiblissement des propriétés de la cellulose suite à son traitement en incorporant une quantité plus importante. Pour autant, l'incorporation de plus de cellulose augmente la capacité du composite à absorber l'eau. Le gain d'hydrophobicité lié au traitement permet de contrer ce phénomène. Ainsi, un composite constitué de 30 % de cellulose modifiée ($DS=0,04$) présente les mêmes propriétés mécaniques et le même taux d'absorption d'eau qu'un composite constitué de 20% de filaments natifs. L'avantage qui en résulte est l'utilisation moindre de polyéthylène au profit de la cellulose. Le composite final se veut donc plus vert.

La suite logique serait de chercher une autre voie de modification de la cellulose. Voie qui assurerait la compatibilité entre matrice et agent de renforcement tout en améliorant la résistance à l'eau et assurant le maintien des propriétés mécaniques. Il restera également à comparer ces traitements et à définir leur compétitivité, aussi bien en terme économique qu'environnemental.

Bibliographie

- [1] Statistique 2012. Site Copacel [En ligne] <http://www.copacel.fr/media/document/fichier/statistiquesl2011web.pdf>
- [2] Filocell. Site Filocell [En ligne] <http://filocell.com/>
- [3] Pluscomposites. Site [En ligne] <http://www.pluscomposites.eu/publications>
- [4] J.-P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz. *Introduction à la science des matériaux, Presses polytechniques et universitaires romandes*, Université de Lausanne, 2008.
- [5] CompositesWorld. Site compositesworld [En ligne] <http://www.composites-world.com/articles/biocomposites-update-beyond-eco-branding>
- [6] P.-A. Faugeras. *Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier*, Université du Québec à Trois-Rivières, 2012.
- [7] S. Mohanty, S.K. Nayak, S.K. Verma, S.S. Tripathy. "Effect of MAPP as a Coupling Agent on the Performance of Jute-PP Composites", Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 23, p. 625–637, 2004.
- [8] L. Dányádi, J. Móczó, B. Pukánszky. "Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 41, p. 199–206, 2010.
- [9] S. Iwamoto, S. Yamamoto, S.-H. Lee, T. Endo. "Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 59, p. 26–29, 2014.
- [10] W. Qiu, F. Zhang, T. Endo, T. Hirotsu. "Isocyanate as a compatibilizing agent on the properties of highly crystalline cellulose/polypropylene composites", Journal of Materials Science, Vol. 40, p. 3607–3614, 2005.
- [11] O. Faruk, A.K. Bledzki, H.-P. Fink, M. Sain. "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010", Progress in Polymer Science, Vol. 37, p. 1552–1596, 2012.

- [12] Z. Zheng, X. Tang, M. Shi, G. Zhou. "A study of the influence of controlled corona treatment on UHMWPE fibres in reinforced vinylester composites", Polymer International, Vol 52, p. 1833–1838, 2003.
- [13] M. Ragoubi, D. Bienaimé, S. Molina, B. George, A. Merlin. "Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made there-of", Industrial Crops and Products, Vol. 31, p. 344–349, 2010.
- [14] S. Marais, F. Gouanvé, A. Bonnesoeur, J. Grenet, F. Poncin-Epaillard, C. Morvan, M. Métayer. "Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 36, p. 975–986, 2005.
- [15] E. Sinha, S. Panigrahi. "Effect of Plasma Treatment on Structure, Wettability of Jute Fiber and Flexural Strength of its Composite", Journal of Composite Materials, Vol. 43, p. 1791–1802, 2009.
- [16] S. Berlioz. *Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant Application aux matériaux nanocomposites*, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [17] E. Sjöholm, K. Gustafsson, B. Eriksson, W. Brown, A. Colmsjö. "Aggregation of cellulose in lithium chloride/N, N-dimethylacetamide", Carbohydrate Polymers, Vol. 41, p. 153–161, 2000.
- [18] Mercerized Cotton. Site fiberarts [en ligne] <http://fiberarts.org/design/articles/mercerized.html>
- [19] T. Huber, J. Müssig, O. Curnow, S. Pang, S. Bickerton, M.P. Staiger. "A critical review of all-cellulose composites", Journal of Materials Science, Vol. 47, p. 1171–1186, 2012.
- [20] A.K. Bledzki. "The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites", eXPRESS Polymer Letters, Vol. 2, p. 413–422, 2008.

- [21] A. Memmi, R. Granet, Y. Champavier, P. Krausz. "A highly efficient, solvent-free and energy-effective method of cellulose acetylation", E-Polymers, Vol. 5, p. 885–889, 2005.
- [22] R. Ernest-Saunders, J.J. Pawlak, J.M. Lee. "Properties of surface acetylated microfibrillated cellulose relative to intra- and inter-fibril bonding", Cellulose, Vol. 21, p. 1541–1552, 2014.
- [23] M.K. Thakur, R.K. Gupta, V.K. Thakur. "Surface modification of cellulose using silane coupling agent", Carbohydrate Polymers, Vol. 111, p. 849–855, 2014.
- [24] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne, A. Gandini. 2005. "Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: Effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose-thermoset composites", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 98, p. 974–984.
- [25] S. Ifuku, H. Yano. "Effect of a silane coupling agent on the mechanical properties of a microfibrillated cellulose composite", International Journal of Biological Macromolecules, Vol.74, p. 428–432, 2015.
- [26] M. Abdelmouleh, S. Boufi, A. ben Salah, M.N. Belgacem, A. Gandini. "Interaction of silane coupling agents with cellulose", Langmuir, Vol. 18, p. 3203–3208, 2002.
- [27] F.Y. Huang, Y. Yu, X.J. Wu. "Characterization and Properties of Cellulose Oleate", Advanced Materials Research, Vol.197, p. 1306–1309, 2011.
- [28] S. Berlioz, S. Molina-Boisseau, Y. Nishiyama, L. Heux. "Gas-Phase Surface Esterification of Cellulose Microfibrils and Whiskers", Biomacromolecules, Vol. 10, p. 2144–2151, 2009.
- [29] M. Fumagalli, F. Sanchez, S.M. Boisseau, L. Heux. "Gas-phase esterification of cellulose nanocrystal aerogels for colloidal dispersion in apolar solvents", Soft Matter, Vol. 9, p. 11309–11317, 2013.

- [30] P. Uschanov, L.-S. Johansson, S.L. Maunu, J. Laine. "Heterogeneous modification of various celluloses with fatty acids", Cellulose, Vol. 18, p. 393–404, 2011.
- [31] L. Cao, U.T. Bornscheuer, R.D. Schmid. "Lipase-catalyzed solid-phase synthesis of sugar esters Influence of immobilization on productivity and stability of the enzyme", Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, Vol. 6, p. 279–285, 1999.
- [32] C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, A. Gandini, L. Martin, I. Mondragon. "Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties", Composites Science and Technology, Vol. 68, p. 3358–3364, 2008.
- [33] Laurent LAVOISIER. *Oeuvres de Lavoisier Tome premier Traité élémentaire de chimie*, 1864.
- [34] Choix des matériaux propriétés mécaniques. STI2D et236 [En ligne].
http://www.xr6805.fr/sti2d/courses/0data/et232_pack/STI2D_et236_proprietes_mecaniques.pdf.
- [35] T.A. Dankovich, Y.-L. Hsieh. "Surface modification of cellulose with plant triglycerides for hydrophobicity", Cellulose, Vol. 14, p. 469–480, 2007.
- [36] S. Berlioz, S. Molina-Boisseau, Y. Nishiyama, L. Heux. "Gas-Phase Surface Esterification of Cellulose Microfibrils and Whiskers", Biomacromolecules, Vol. 10, p. 2144–2151, 2009.